

多自旋态离子 Co 替代诱导 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 体系的输运反常*

於乾英 张金仓† 贾蓉蓉 敬 超 曹世勋

(上海大学物理系, 上海 200444)

(2007 年 5 月 17 日收到, 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

利用具有多自旋态的 Co 离子进行 Mn 位替代, 制备了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品并研究了体系的结构和输运特性. 结果表明, 在替代范围内, 样品呈现很好的单相结构, 各晶格参数随替代量的增大而减小; Co 替代导致体系出现电输运反常, 具体表现为在居里温度 T_C 以下电阻-温度曲线的二次金属-绝缘转变(M-I)行为(双峰效应), 且随 Co 替代量的增大, 无论是高温峰还是低温峰, 其峰值温度均向低温区移动; 所不同的是, 对 Co 替代样品而言, 随外加磁场增加, 高温峰值温度 T_{PH} 向高温区移动, 而低温峰值温度 T_{PL} 则保持不变, 表现出磁场无关的特征. 相应的峰值电阻率对 Co 替代和外加磁场表现出很强的依赖关系, 随 Co 替代含量的增加, 各峰值电阻率增加, 而低温峰值电阻对 Co 替代更为敏感. 对照样品磁性测量结果, 证明高温峰对应于未替代体系的 M-I 转变, 低温峰对应的反常变化则与 Co^{3+} 离子替代 Mn^{4+} 后在体系中引入氧缺位和高的自旋态相关联.

关键词: Mn 位替代, 双峰现象, 自旋结构, 磁电阻效应

PACC: 7200, 7530E, 7130

1. 引 言

由于锰氧化物庞磁电阻材料所表现出的极富应用前景的超大磁电阻(CMR)效应, 在基础研究和信息存储、读写等实际应用方面都具有重大的意义, 成为当前凝聚态物理和材料学科领域前沿性研究课题之一. 对具有庞磁电阻(CMR)效应的钙钛矿结构锰氧化物 $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (Ln = 稀土离子; A = 二价碱土金属离子)体系, 人们通过在 Ln 位和 Mn 位替代不同尺寸和价态的离子来研究其结构和电磁特性等的变化, 从而在理解和澄清该强关联体系物理机制方面起到了重要作用^[1-4]. 对 Ln 位替代来说, 一是采用二价碱土金属离子和稀土离子, 使得体系出现 Mn^{4+} 离子而产生 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 双交换(DE)作用, 二是通过改变 Ln 位离子的平均半径调节 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的键长和键角从而影响 DE 作用^[5-7]; 而对 Mn 位替代而言, 通常采用 Cu, Cr, Al, Ti 等二、三、四价金属元素替代^[8-14], 涉及的因素多而情况复杂. 例

如, 对替代元素与 Mn 离子尺寸不匹配而导致晶格畸变度的改变^[7], 替代后将产生反铁磁团簇^[8], 或造成 Mn 离子电子结构的改变^[10], 或 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例的变化对双交换作用的影响等等^[9], 从而使得 Mn 位替代呈现出极其丰富而有趣的物理图像. 因此, 通过对 Mn 位替代的研究是揭示该类材料物理机理的有效途径之一. 基于 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 是一种高度自旋极化的强关联体系, 其体系的自旋结构对物理性能和机理具有重要的决定性作用. 本文选取具有多种自旋态的过渡金属元素 Co, 它与 Mn 离子半径相近并具有多种价态, 选用它进行 Mn 位替代对探讨双交换作用和 CMR 机理等问题, 具有特殊作用和意义. 我们系统研究了 Co 替代 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列多晶样品的结构、磁性和输运行为, 结果证明 Co 的多自旋态替代诱导 Mn 位的磁无序和不均匀的铁磁(FM)和反铁磁(AFM)团簇, 发现随 Co 替代导致体系出现电输运反常的二次金属-绝缘转变(M-I)行为(双峰效应), 研究了 Co 含量和磁场对这种反常的双峰效应的影响规律, 讨论了 Co 离子

* 国家自然科学基金(批准号: 310574087, 10774097)和上海市重点学科(批准号: T0104)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jzhang@staff.shu.edu.cn

的多自旋态与双峰效应之间的关联,为 CMR 体系物理机理的理解提供了一定的实验证据.

2. 样品和实验

实验所用样品均采用传统的固相反应法制备,按名义组分 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) 进行配料,所用的原材料为分析纯的 La_2O_3 , CaCO_3 , Co_2O_3 和 MnO_2 粉末,按名义组分进行精确配比,经充分混合和研磨均匀后,在 1000°C 温度下预烧 12 h,然后将得到的粉末再次充分研磨,在 16 MPa 压力下压成直径为 13 mm、厚度约 1.5 mm 的小圆片,在 1200°C 电阻炉中进行 12 h 的烧结,经再次研磨、混合、压片后,在 1350°C 下烧结 24 h,最终缓慢降至室温.样品的结构分析利用日本理学公司生产的 18KWD/max-2500 型粉末 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射). 输运性质测量采用标准的四引线方法,在美国 Quantum Design 公司的 PPMS-9T 物性测量系统上完成. 温度测试范围为 1.8—300 K, 温度测量精度为 0.01 K, 电压测试精度为 20 nV. 实验结果具有很好的重复性.

3. 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 XRD 结构分析的实验结果. 可以看到,在整个替代范围内所有样品都具有典型的钙钛矿结构 ($Pbnm$ 空间群),没有观察到额外的衍射峰,表明 Co 离子已进入 Mn 位,且没有引起明显的第二相出现,样品具有很好的单相性. 为了进一步考察样品结构特征的变化,从 XRD 实验数据出发,利用 JADE 程序计算了晶格参数 a , b 和 c . 图 2 给出了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的晶格参数 a , b , $c/\sqrt{2}$ 和晶胞体积 $V (= a \times b \times c)$ 随 Co 替代浓度 x 的变化关系. 从图 2 中可以得出:随替代量的增大,晶格参数总体上呈减小趋势. $x \leq 0.05$ 样品均呈现为正交 O' 相 ($c/\sqrt{2} < a < b$), 随替代含量增加,对 $x \geq 0.1$ 样品呈现出四方结构 ($c/\sqrt{2} < a = b$), 与 Kamakar 等人对 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) 体系研究的结果相类似^[14]. 而且,在整个替代范围内,晶胞体积 V 单调减小,这主要是由于替代离子 Co^{3+} 的半径 (0.0525 nm) 小于 Mn^{3+} 半径 (0.0645 nm) 和

Mn^{4+} 半径 (0.053 nm) 而引起的^[15]. 说明在本实验的 Co 替代范围内,样品质量具有高度的可靠性和良好的单相结构特征.

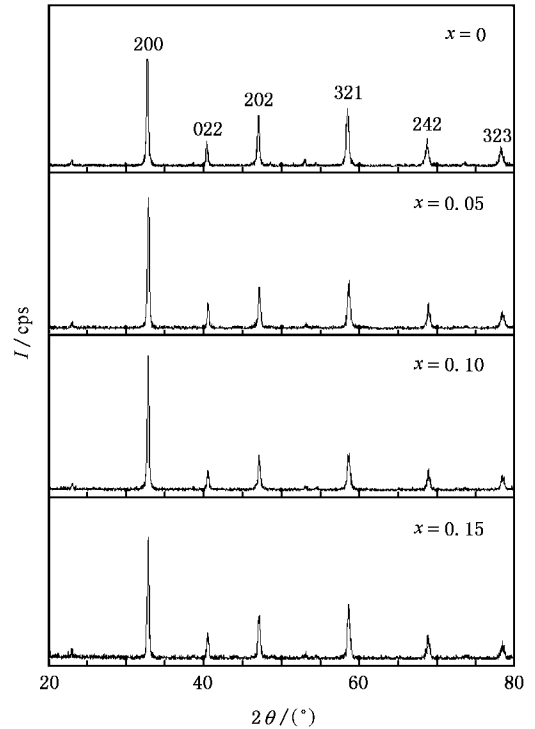


图 1 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 XRD 结构分析的实验结果

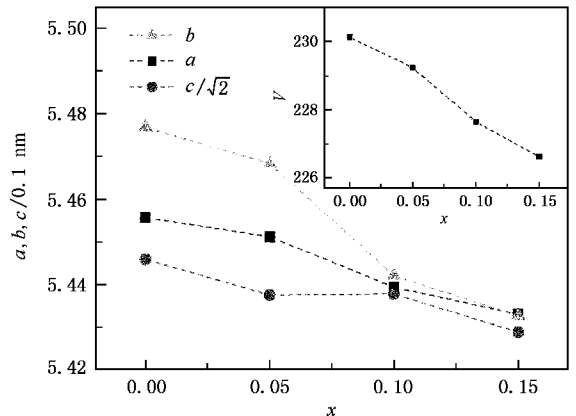


图 2 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品晶格参数 a , b , $c/\sqrt{2}$ 和晶胞体积 $V (= a \times b \times c)$ 随 Co 替代浓度 x 的变化关系

为研究 Co 替代对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 体系输运行为的影响,我们测量了样品在零场和外加 3 T 磁场下的电阻率随温度的变化曲线 (图 3). 可以看到,对于未替代 $x = 0$ 样品,具有典型的 CMR 效应,绝缘—金属转变 (M—I) 特征温度 $T_p \approx$

260 K, 在外加 3.0 T 磁场后, 电阻率下降表现出明显的负的磁电阻效应, 这些结果与该类体系的一般实验结果具有很好的一致性^[12,16,17], 从运输结果证明了实验样品的高度可靠性. 有趣的是, 从图 3 中可以看出, 在本实验所有的 Co 替代范围内, 在各电阻曲

线上呈现出两个 M—I 转变峰, 即双峰效应. 这种运输上反常的双峰效应是与 Co 替代含量密切相关的. 可以看到, 随着 Co 替代值 x 的增大, 各样品两个 M—I 转变峰均向低温区移动; 在外加磁场下, 所有样品的两个转变峰的电率与零场相比, 均有不同

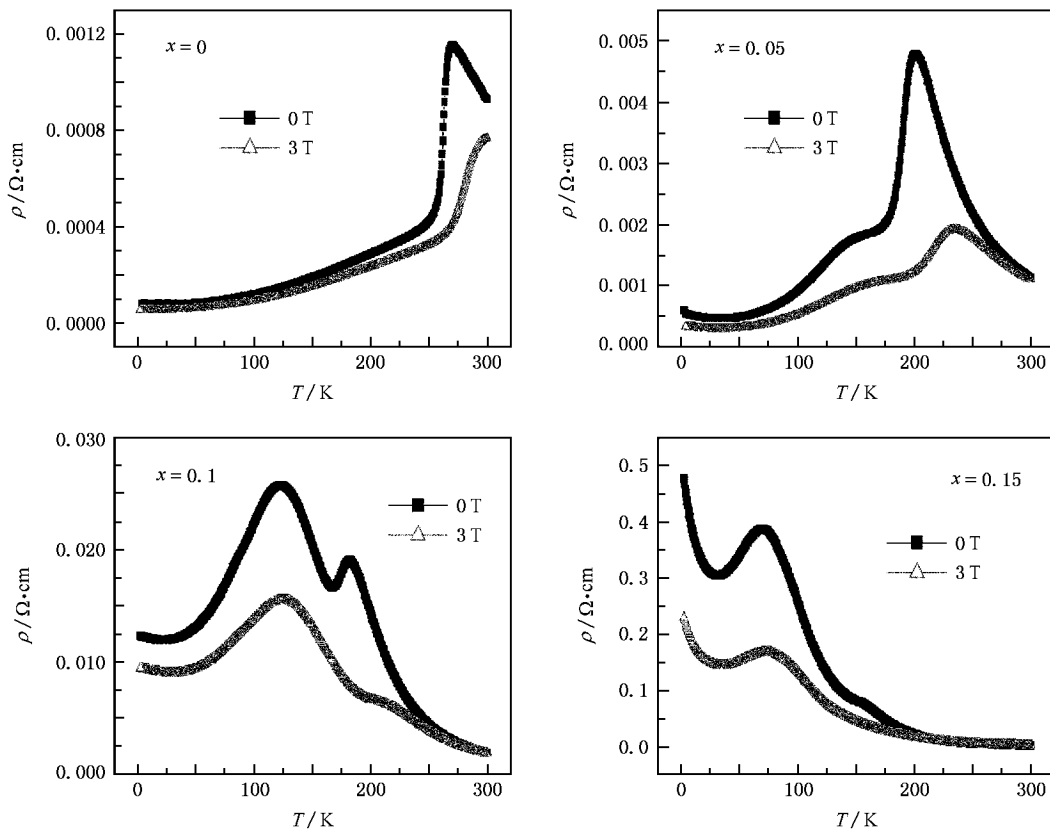


图 3 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品在零场和外加 3T 磁场下的电阻率随温度的变化曲线

程度的降低, 即整体上均表现为负的磁电阻效应.

为了给出比较明晰的物理图景, 在图 4 中直接给出了无外加磁场 ($H = 0\text{T}$) 和在外加 $H = 3.0\text{T}$ 磁场下, 所对应的两个 M—I 转变峰温度 T_p 和相应的峰值电阻率 ρ_p 随 Co 含量的变化关系. 可以明显看到, 就 M—I 的双转变峰值温度 T_p 而言, 首先, 从图 4(a) 可以看到, 无论是在零场还是在外加 3 T 的磁场背景下, 高温峰值温度 T_{MH} 和低温峰值温度 T_{ML} 随替代量 x 的增大均向低温区移动; 其次, 对存在 Co 替代情况下, 高温峰值温度 T_{MH} 和低温峰值温度 T_{ML} 对外加磁场则表现出完全不同的变化行为, 具体表现为高温峰对应的 M—I 转变温度 T_{MH} 在外加磁场诱导下向高温区移动, 在实验所给定的 3.0 T 外场下, M—I 转变温度的移动量 ΔT_{MH} 约达 20 K ($\Delta T_{MH} = T_{MH}(3\text{T}) - T_{MH}(0\text{T})$), 而且, 这一移动量

无论是对未替代的样品 ($x = 0$), 还是对存在 Co 替代的情况, 在本实验所给定的 Co 替代范围内 ($0.05 \leq x \leq 0.15$), 在实验精度内均具有近乎相同的变化量 (增加 $\Delta T_{MH} \approx 20\text{K}$), 这一点说明在本实验的 Co 替代范围内, 除了 M—I 转变峰温度 T_{MH} 的值降低外, 高温 M—I 转变保持与未替代样品完全相同的物理行为; 第三, 在同样情况下, 低温峰所对应的 M—I 转变温度 T_{ML} 则几乎不受外磁场影响, 即 $\Delta T_{ML} = T_{ML}(3\text{T}) - T_{ML}(0\text{T}) \approx 0\text{K}$, 这种高温 M—I 转变峰值温度 T_{MH} 与低温区 M—I 转变峰值温度 T_{ML} 完全不同的磁场依赖关系, 可能表明, 高温 M—I 转变具有与未替代样品相同的双交换行为, 这些特征与已有研究和文献描述的 Mn 位 Fe, Cu, V, Cr, Ru 等掺杂导致的双峰现象结果类似^[17-22]. 目前为止, 关于这种双峰效应的物理机理上没有一个定论, 有

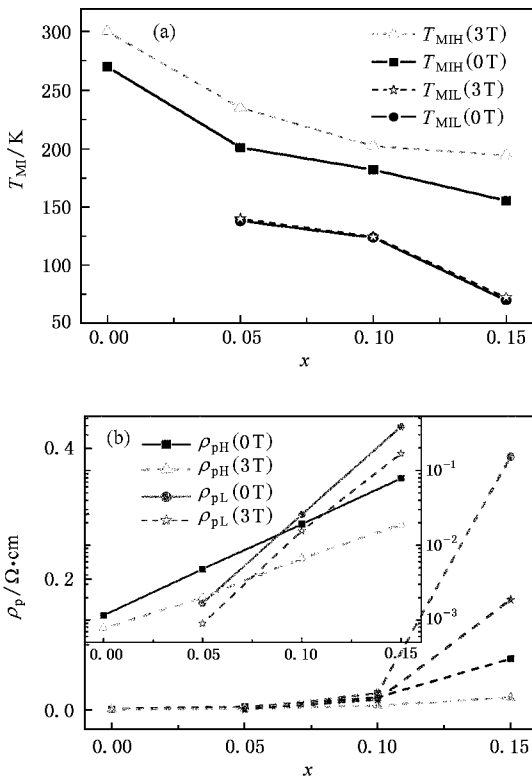


图4 实验样品在零场和外加3T磁场下双转变峰值温度 T_H 、 T_L 和峰值电阻率 ρ_H 、 ρ_L 随替代量的变化

些研究把此低温峰归因于一些外在的因素:如晶胞大小(GS)、氧空位等。如 Gencer 等人认为,在 Mn 位掺 V 有利于晶胞生长,使体系出现两相,从而致使不仅仅在电阻曲线上的双峰现象,并在磁化曲线上也出现两个转变温度^[23];也有报道表明出现双峰的晶胞尺寸小于 $1 \mu m$ 并且在磁电阻(MR)曲线上呈现单峰^[24]。我们的实验结果则是在电阻曲线上出现双峰现象。但从磁化曲线上看,仅有一个与电阻高温峰相对应的转变温度 T_c (图5)随着 Co 替代浓度的增加,电阻高温峰相对应的转变温度 T_c 向低温区移动。表明随着 Co 的掺入,破坏了最佳的磁耦合交换态。考虑到过渡金属元素 Co 具有 +2, +3 和 +4 多种价态及高、中、低多种自旋态,且不同价态和自旋态离子的磁性也不同,影响较为复杂。一方面,由于 Co 离子的 e_g 电子带宽小于 Mn 离子的,这样的能带结构决定了 Co 与 Mn 之间很难发生电子跃迁,不能产生好的双交换耦合,起到了阻塞 DE 通道的作用。从磁电阻 MR 曲线来看,与电阻曲线一样出现了双峰现象(图6)。可以看到,所有样品均表现出明显的 MR 效应,在 T_{MH} 温度附近出现 MR 峰。对应于零场电阻曲线出现双峰的样品,其 MR 也呈现出双峰现

象,即在高温区呈现一个主要的较为明显的 MR 峰,在低温区还有一个较平坦的 MR 峰,但对于 $x = 0.15$ 的样品,低温的 MR 峰反而突出并成为主角。在同一外场下,随着 Co 替代量的增大两个 MR 峰对应的温度均向低温移动,此规律也与 T_{MH} 和 T_{ML} 的移动规律相同。我们这些实验规律与其他文献报道非常一致^[16,19,25-27]。

除了转变温度以外,在 M-I 转变处峰值电阻率的变化也将是很有意义的。从图 4(b) 给出的这种反常运输双峰效应中所对应电阻率峰值的变化关系中可以看到,随着 Co 替代量 x 的增加,在线性坐标中,低替代区没有看到明显的变化,直至高替代含量($x \geq 0.1$),各电阻率急剧增大。有意义的是,当我们改变电阻率坐标 ρ_p 为对数表示时,其 $\ln \rho_p$ - x 曲线表现为很好的线性行为 $\ln \rho_p \propto kx$,即电阻率-温度关系可定性表示为 $\rho_p = \rho_{p0} e^{kx}$ 的形式,比例系数 k 是由对数坐标下直线斜率所决定的。值得注意的是,在 $\ln \rho_p$ - x 直线中,高温峰和低温峰的峰值电阻率具有完全不同的变化斜率,高温峰直线变化缓慢(斜率 k_H 较小),而低温峰所对应的直线变化较陡峭(斜率 k_L 较大),即 $k_H \leq k_L$ 。这一点与 Co 替代的密切关联性,告诉我们这一异常特征应取决于替代物 Co 离子的某些本征特性,包括离子半径、价态、3d 电子的配位和自旋结构等,这些特性都会对 CMR 特性和机理产生影响。对高温电阻峰,已有的研究基本达成一致认识,一般可以在双交换模型基础上加以解释。高温电阻峰 ρ_{MH} 的温度 T_{MH} 对应于 PM-FM 转变的居里温度 T_c ,即在 T_c 温度附近出现顺磁绝缘体(PM-I)向铁磁金属行为(FM-M)的转变。在高温区,由于 Mn 离子自旋的无序排列,体系在宏观上体现为顺磁性;随着温度的降低,在 T_c 附近,样品中的 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子开始出现自旋平行排列,磁化强度迅速增加,宏观上出现顺磁-铁磁转变。根据双交换作用机理,在这种情况下,lg 电子可以在自旋平行排列的 Mn^{3+}/Mn^{4+} 离子之间跃迁,故样品表现为由半导体型向金属型转变的导电行为,即对应于电阻曲线上出现了 T_{MH} 。也就是说,一方面,从空穴掺杂锰氧化物 CMR 物理机理上看,主要是由于这类体系中存在的 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 键的双交换(DE)作用,使得在锰氧化物中呈现诸多独特的物理特性。当 Co 离子部分替代 Mn 离子后,会在体系中 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 键的基础上,形成多种磁相关的自旋交换通道,包括 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 和 $Co^{3+}-O^{2-}-Co^{4+}$ 等铁磁性 DE

通道, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$, $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 等系列铁磁(FM)性和反铁磁(AFM)性的超交换(SE)作用通道^[17-22]. 从而在本实验所给定的低 Co 替代体系中,在 DE 作用占优势(这一点从高温峰可以明显看到)的情况下,仍存在 DE 和 SE 两种相互作用机理的竞争,从而使得 Co 掺杂表现出极其丰富的物理现象.这也正是选用 Co 离子来进行 Mn 位替代对理解锰氧化物体系的物理机理提供有益线索的关键所在.

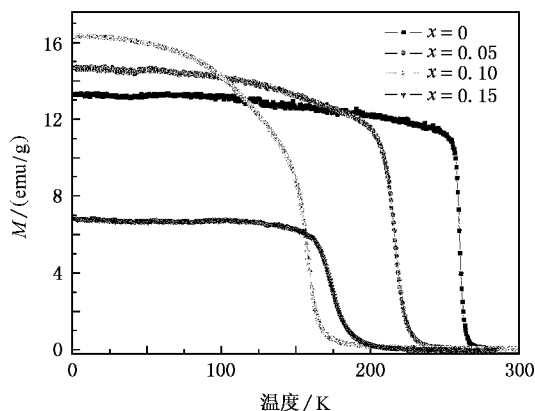


图5 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品磁化强度随温度的变化曲线(测量磁场 $H = 1000\text{e}$)

对低温峰所对应的直线变化较陡峭(斜率 k_L 较大),即 $k_H \leq k_L$,可从 Co 替代 Mn^{4+} 后所产生的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 键给以解释.由 Co^{3+} 占据 Mn^{4+} 位后所形成的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 键,破坏 DE 双交换,导致体系 T_C 降低,电阻率增大,从而使得 CMR 效应增强;同时由于 Co^{3+} 占据 Mn^{4+} 位后价态的变化,根据电荷平衡的要求,产生阴离子 O 缺位,按照 Ritter 等人的研究^[28],氧空位导致出现低温峰并随着空缺增大此峰向低温区移动,说明 Co 以 +3 价进入晶位所产生的这种氧空位将导致了第二峰的产生.这样一来,由于低温峰是由 O 缺位造成的,故不受外加磁场的影响,即正是本实验中低温峰值温度 T_{ML} 不受外磁场而变化的主要原因.由于这里的低温峰是 Co 替代 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 后所产生的,根据 Co 的多自旋结构, Co^{3+} 的自旋为 $S = 2$,高于 Mn^{4+} 的自旋 $S = 3/2$,这可能是低温峰所对应的直线斜率 k_L 较大,即

$k_L \geq k_H$ 的主要原因之一.

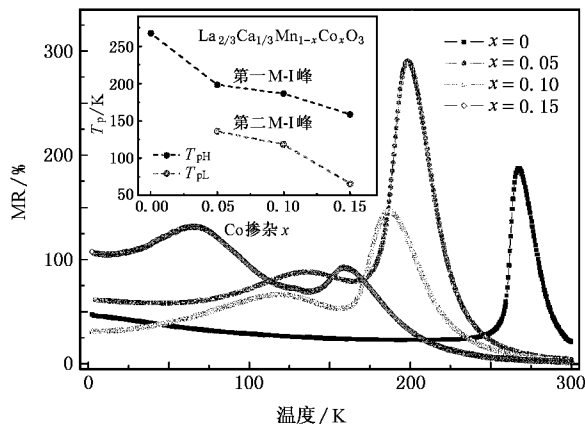


图6 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品磁电阻 ($H = 3\text{T}$) 随温度变化的曲线

4. 结 论

系统研究了多自旋态 Co 离子替代的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 体系的结构和输运行为.结果表明,样品具有很好的单相正交 O' 相,晶格参数随替代量的增大呈减小趋势,晶胞体积单调减少.所有样品都呈现顺磁(PM)向铁磁(FM)的转变,样品的铁磁转变居里温度 T_C 随替代量的增加而降低.随 Co 替代导致体系出现电输运反常,具体表现为在居里温度 T_C 以下电阻-温度曲线的二次金属-绝缘转变(M-I)行为(双峰效应),且随 Co 替代量的增大,无论是高温峰还是低温峰,其峰值温度均向低温区移动;所不同的是,对 Co 替代样品而言,随外加磁场增加,高温峰值温度 T_{MH} 向高温区移动,而低温峰值温度 T_{ML} 则保持不变,表现出磁场无关的特征.相应的峰值电阻率对 Co 替代和外加磁场表现出很强的依赖关系,随 Co 替代含量的增加,各峰值电阻率增加,而低温峰值电阻对 Co 替代更为敏感;对照样品磁特性测量结果,证明高温峰对应于未替代体系的 M-I 转变,低温峰对应的反常变化则与 Co^{3+} 离子替代 Mn^{4+} 后在体系中引入氧缺位和高的自旋态相关联.探讨了 Co 离子的多自旋态与双峰效应之间的关联,为 CMR 体系物理机制的理解提供了一定的实验证据.

- [1] Jin S , Tiefel J H , McCormack M , Fastnacht R A , Ramesh R , Chen L H 1994 *Science* **264** 413
- [2] Jeffrey S G , Hiskes R , DiCarolis S , Beasley M R , Geballe T H 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14434
- [3] Mathieu R , A Kahoshi D , Asamitsu A , Tomika Y , Tokura Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 227202
- [4] Ahn K H , Lookman T , Bishop A R 2004 *Nature (London)* **428** 401
- [5] Ravindranath V , Ramachandrarao M S , Rangarajan G , Lu Y , Klein J , Klingeler R , Uhlenbruck S , Büchner B , Gross R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184434
- [6] Kang B J , Cao S X , Wang X Y , Li L W , Li W F , Liu F , Cao G X , Yu L M , Jing C , Zhang J C 2004 *Acta Phys. Sin.* **54** 902 (in Chinese) [康保娟、曹世勋、王新燕、李领伟、黎文峰、刘芬、曹桂新、郁黎明、敬超、张金仓 2004 物理学报 **54** 902]
- [7] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [8] Ghosh K , Ogale S B , Ramesh R , Greene R L , Venkatesan T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 533
- [9] Cai J W , Wang C , Shen B J , Zhao J G , Zhan W S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1727
- [10] Damay F , Maignan A , Martin C , Raveau B 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1485
- [11] Song H , Kim W , Kwon S , Kang J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3398
- [12] Gayathry N , Raychaudhuri A K , Tiwary S K , Gundakaram R , Anthony A , Tiwary S K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1345
- [13] Gao T , Cao S X , Li W J , Kang B J , Yuan S J , Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3692 (in Chinese) [高、曹世勋、李文娟、康保娟、袁淑娟、张金仓 2006 物理学报 **55** 3692]
- [14] Kamakar S , Taran S , Chaudhuri B K 2006 *Phys. Rev. B* **74** 104407
- [15] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. , Sect. A : Cryst. Phys. , Diff. , Theor. Gen. Crystallogr.* **32** 751
- [16] Rivadulla F , Lopez-Quintela M A , Hueso L E , Sande P , Rivas J , Sanchez R D 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5678
- [17] Zhang R L , Song W H , Ma Y H , Yang J , Zhao B C , Dai J M , Sun Y P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224418
- [18] Seetha Lakshmi L , Sridharan V , Nalarayan D V *et al* 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **257** 195
- [19] Li B H , Xianyu W X , Wan X , Zhang J , Shen B G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1366 (in Chinese) [李宝河、鲜于文旭、万欣、张健、沈保根 2000 物理学报 **49** 1366]
- [20] Li W J , Zhao B C , Ang R , Song W H , Sun Y P , Zhang Y H 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **302** 473
- [21] Kolat V S , Gencer H , Atalay S 2006 *Physica B* **371** 199
- [22] Xiao X , Yuan S L , Wang Y Q *et al* 2007 *Solid State Commun.* **141** 348
- [23] Gencer H , Kolat V S , Atalay S 2006 *J. Alloys Compd.* **422** 40
- [24] Malavasi L , Mozzati M C , Azzoni C B , Chiodelli G , Flor G 2002 *Solid State Commun.* **123** 321
- [25] Seetha Lakshmi L , Sridharan V *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **279** 41
- [26] Sun Y , Xu X J , Zhang Y H 2000 *Phys. Rev. B* **63** 054404
- [27] Peng Z S , Tang Y G , Yan G Q , Guo H Y , Mao Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1707 (in Chinese) [彭振生、唐永刚、严国清、郭焕银、毛强 2007 物理学报 **56** 1707]
- [28] Ritter C , Ibarra M R , De Teresa J M *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8902

Abnormal transport behavior in the multi-spin Co-doped $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganites^{*}

Yu Qian-Ying Zhang Jin-Cang[†] Jia Rong-Rong Jing Chao Cao Shi-Xun

(Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200444 , China)

(Received 17 May 2007 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

The spin structure and polarization characters are the dominant aspects in the physical properties of manganite systems with colossal magnetoresistance effect. In this paper, a series of Mn-site doping samples $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) have been prepared with Co ion which has multi-spin states. The structure and transport properties of this system have been systematically investigated. The results showed that all the samples show good single phase and the lattice parameters decrease with the increasing of doping concentration x . The abnormal transport properties are induced by Co doping. To be specific, the resistivity exhibits two metal-insulator (M-I) transitions (double peak effect). Both high temperature peak (T_{MH}) and low temperature peaks (T_{ML}) shift to low temperature end with increasing x . While the T_{MH} shifts to high temperature, the T_{ML} is almost unchanged under the external field. The corresponding peak values of resistivity show strong dependence on the external field and Co doping concentration x . All the peak values of resistivity increase with the increase of x , and the low temperature peak value seems more sensitive than the high temperature peak. Compared with the magnetization properties, it could be concluded that, the high temperature peak is related with the undoped M-I transition, and the abnormal behavior of low temperature peak has certain relationship with the oxygen vacancy and high spin state induced by Co^{3+} substituting Mn^{4+} in the present system.

Keywords : Mn site substitution, double maxima, spin structure, magnetoresistance

PACC : 7200, 7530E, 7130

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574087, 10774097) and Shanghai Leading Academic Disciplines Program (Grant No. T0104).

[†] Corresponding author, E-mail : jczhang@staff.shu.edu.cn