

In 替代 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 体系巨磁电阻效应的研究^{*}

徐明祥 焦正宽

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(1997 年 10 月 5 日收到; 1997 年 12 月 1 日收到修改稿)

采用固态反应法制备了 In 替代的 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.15$) 体系. 通过测量其零场和 1.6 T 磁场下样品的电阻-温度关系以及一定温度下磁电阻率与磁场的关系, 发现随 In^{3+} 替代量的增加其磁电阻峰和电阻峰均向低温方向移动, 同时巨磁电阻效应减弱, 磁电阻峰也展宽. 这是由于 In^{3+} 替代量的变化, 引起体系中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例及磁矩的变化, 导致磁性结构发生相应的变化, 从而削弱了 Mn 离子之间 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 的双交换作用而造成的.

PACC: 7570; 7215

1 引 言

巨磁电阻效应(GMR)首先在反铁磁耦合的 Fe/Cr 多层膜中发现^[1], 其机理归结于传导电子的自旋相关散射效应^[2]. 而有关锰氧化物, 如 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ ($R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等) 体系的薄膜、单晶、多晶块体的巨磁电阻效应的研究却是近几年的事^[3-7]. 研究表明, $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)\text{MnO}_3$ 是一种类钙钛矿结构(ABO_3), 即 La, R 离子占据 A 位, 而 Mn 离子占据 B 位, 当 x 在 1/3 左右时, 在 Neel 温度以下, 在 ab 面内是铁磁性有序, 在 c 方向上却是反铁磁有序, 故其具有类似于铁磁性金属/非磁性金属多层膜的内禀反铁磁耦合行为^[8]. 若将磁电阻率(magnetoresistance ratio, 简写 MR)定义为: $\text{MR} = [\rho(0) - \rho(H)] / \rho(0)$, 其中 $\rho(H)$ 和 $\rho(0)$ 分别是有外场和无外场时的电阻率, 则锰氧化物 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)\text{MnO}_3$ 体系的磁电阻率 MR 远大于金属多层膜或颗粒复合膜中的磁电阻率^[3-7]. 故这种效应在磁记录、磁探测及传感器方面均具有很大的潜在应用价值, 因此, 近几年来受到了极大重视. 根据 Zener 的双交换机制, 一定比例的 Mn^{4+} 使系统呈现铁磁性, 而此类化合物中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 混合价态的存在是导致其金属性导电和巨磁电阻效应的主要原因^[9,10]. 目前, 人们着重通过对 A 位离子进行替换, 改变 A 位离子的平均半径 $\langle r_A \rangle$, 研究其对样品的磁转变温度 T_c 、电阻率、磁电阻率与温度依赖关系中的电阻率峰值和磁电阻率峰值及它们峰值处所对应的温度影响^[11-13]. 而对 B 位(即 Mn 离子)的替换研究则较少.

^{*} 浙江省自然科学基金资助的课题.

本文通过改变(La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃ 体系 B 位中 In 的含量,从而改变系统内 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的比例,以及通过零场和 1.6 T 外场下样品电阻率的测量.发现其电阻率、磁电阻率与温度依赖关系中的电阻率峰值和磁电阻率峰值都相应地发生变化,且峰值处所对应的温度也改变.作者认为这是由于 In 的替代使 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的比例发生变化,从而导致磁性结构发生相应的变化引起的,同时外场亦使得磁性结构发生变化,从而引起样品电性能发生相应的变化.

2 实验方法

采用固相反应法制备了(La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃(x=0.00,0.10,0.15)系列样品.将分析纯的 La₂O₃, CaCO₃, MnO₂, In₂O₃ 粉末按化学计量比充分混合研磨后,多次在 1000 ℃ 空气中预烧 20 h.然后研磨,压成 φ20 mm 的薄片,再于 1350 ℃ 空气中烧结 14 h 后随炉自然冷却至室温,最后在 1000 ℃ 的氧气氛下退火 20 h.

使用配有 Cu(Kα)靶的 RIGAKU 型转靶 X 射线衍射仪进行室温样品粉末 X 射线衍射.采用直流四引线法测量样品电阻率.

3 实验结果

(La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃(x=0.00,0.10,0.15)系列样品的室温粉末 X 射线衍射分析表明均为单一的立方相.

图 1 为不同 In³⁺ 含量的样品在零磁场和 1.6 T 下电阻率与温度的关系曲线.其电阻率峰值和对应的温度位置见表 1.

表 1 (La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃ 样品的物理参量

x	电阻率峰值/Ω·cm		电阻率峰值处温度/K	
	ρ(0) _{max} (H=0 T)	ρ(H) _{max} (H=1.6 T)	T _p (H=0 T)	T _m (H=1.6 T)
0.00	8.93×10 ⁻²	7.59×10 ⁻²	272.2	293.6
0.10	14.12×10 ⁻¹	10.38×10 ⁻¹	213.6	226.3
0.15	27.70×10 ⁻¹	20.00×10 ⁻¹	167.5	179.9

由图 1 和表 1 可见,随 In³⁺ 替代量的增加,样品在零场和 1.6 T 下,电阻率峰值均增加,其峰值对应的温度均逐渐移向低温区,呈现出 ρ(0)_{max}, ρ(H)_{max} 分别随 T_p, T_m 的减小而增大;相同 In³⁺ 含量的样品在 1.6 T 外场下与零场下相比,其电阻率降低,电阻率峰值处温度向高温偏移(T_m> T_p).

图 2 为(La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃(x=0.00,0.10,0.15)系列样品的磁电阻率与温度关系.由图 2 可知,随 In³⁺ 替代量的增加,样品的磁电阻率 MR 峰值降低;其磁电阻率峰值处对应的温度逐渐移向低温区;另外随 In³⁺ 含量的增加,样品磁电阻率峰也逐渐展宽.

图 3 为 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.10, 0.15$) 系列样品分别在各自的 T_m 处的磁电阻率与外场的依赖关系. 由图 3 可见, 相同外场 H 下, 随 In^{3+} 替代量的增加, 样品在各自 T_m 处的磁电阻率 MR 值逐渐增加. 在本实验所加最大外场 1.6 T 时, 样品 MR 值未达饱和状态.

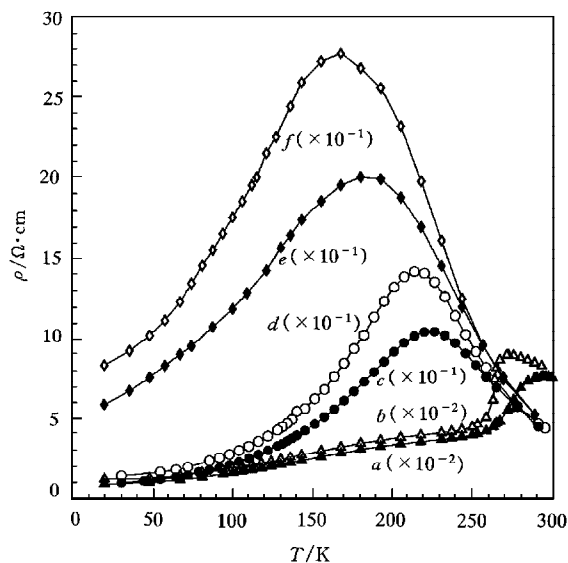


图 1 零磁场和 1.6 T 下 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 系列样品的电阻率与温度的关系曲线 曲线 a 为 $x=0.00$, $H=1.6 \text{ T}$; 曲线 b 为 $x=0.00$, $H=0 \text{ T}$; 曲线 c 为 $x=0.10$, $H=1.6 \text{ T}$; 曲线 d 为 $x=0.10$, $H=0 \text{ T}$; 曲线 e 为 $x=0.15$, $H=1.6 \text{ T}$; 曲线 f 为 $x=0.15$, $H=0 \text{ T}$

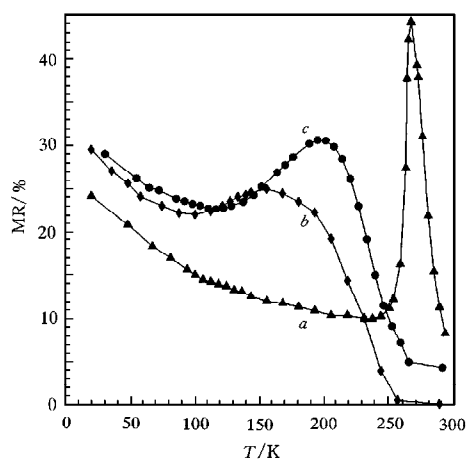


图 2 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 系列样品的磁电阻率与温度的关系 外磁场为 1.6 T . 曲线 a 为 $x=0.00$; 曲线 b 为 $x=0.15$; 曲线 c 为 $x=0.10$

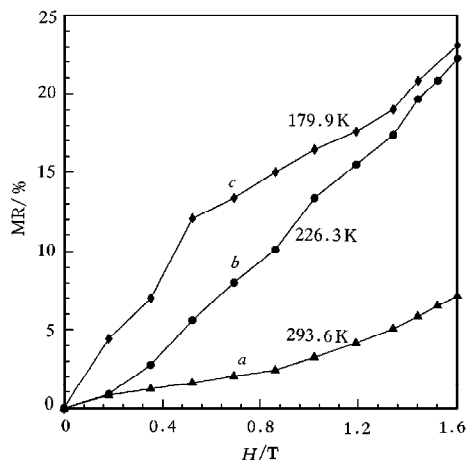


图 3 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 系列样品在各自 T_m 处的磁电阻率与外磁场的依赖关系 曲线 a 为 $x=0.00$; 曲线 b 为 $x=0.10$; 曲线 c 为 $x=0.15$

4 讨 论

通过双交换耦合理论对样品铁磁特性与电性能的联系^[9,14,15],可合理解释上述现象.其中混合的 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 是导致样品金属导电性和铁磁性的关键.

设 La 的价态为 3+, Ca 为 2+, In 为 3+, O 为 2-, 则(La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃ 中 Mn 的平均价态由下式给出^[16]:

V = (10 - 6x)/(3 - 2x). (1)

利用 In³⁺ (s=0), Mn³⁺ (s=4/2), 和 Mn⁴⁺ (s=3/2) 计算出样品的饱和磁化强度为

M_s(0) = (7 - V)(3 - 2x)/3 (μ_B/f.u.). (2)

计算中只考虑了离子的自旋磁矩. 计算结果和图 2 中的 MR 峰值及对应的温度 T_s 如表 2 所列.

表 2 (La_{2/3}Ca_{1/3})(Mn_{(3-2x)/3}In_{2x/3})O₃ (x=0.00,0.10,0.15)体系的 Mn 的平均价态、饱和磁化强度、MR 效应和 T_s

样品	n = Mn ³⁺ /Mn ⁴⁺	Mn 平均 价态 V	饱和磁化强度 M _s (0)/(μ _B /f.u.)	MR 峰值	MR 峰值温度 T _s /K
(La _{2/3} Ca _{1/3})MnO ₃	2.0	3.3333	3.6667	44.2%	266.8
(La _{2/3} Ca _{1/3})(Mn _{2.8/3} In _{0.2/3})O ₃	1.8	3.3571	3.4000	30.5%	194.6
(La _{2/3} Ca _{1/3})(Mn _{2.7/3} In _{0.3/3})O ₃	1.7	3.3703	3.2667	24.9%	155.2

样品的导电机理可归结于 Zener 的双交换作用模型(DE)^[9]: Mn⁴⁺ 离子有三个局域电子(3t_{2g}), 而 Mn³⁺ 离子有三个局域电子(3t_{2g})及一个巡游电子(e_g), 三个局域电子形成 s=3/2 的局域自旋. 同一格点上 s=3/2 局域自旋与巡游电子有强 Hund 耦合, 使它们有相同的自旋方向, 相邻局域自旋之间通过 O²⁻ 形成反铁磁超交换作用. 巡游电子则在 Mn³⁺, Mn⁴⁺ 之间通过 O²⁻ 进行跃迁, 其跃迁率正比于 cos(θ/2), θ 为相邻锰离子局域自旋方向之间的夹角. Mn³⁺-O-Mn⁴⁺ 双交换作用的强弱则与其键长及键角的大小有关.

从图 1 零磁场和 1.6 T 下样品的电阻率与温度关系的曲线中可见, 在零磁场和 1.6 T 下, 在样品的电阻率峰值 T_p 及 T_m 上下, 电阻率与温度的关系具有全然不同的特性, 即当 T< T_p 及 T< T_m 时, 呈现类金属行为(dρ/dT>0); 当 T> T_p 及 T> T_m 时, 显示类绝缘体的受激发输运特性, 满足:

ρ(T) = ρ_{max} exp(E_a/k_B T),

其中 ρ_{max}为样品的电阻率峰值(列于表 1); 而 E_a 为激发能, 其大小随 Mn⁴⁺ 含量的增加而减小^[17]. In³⁺ 替代量的增加使得样品中 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的比例减小, Mn⁴⁺ 含量增加使 E_a 减小, 另外使得参与导电的巡游电子数浓度也相应减少, 从而使材料的电阻率在相同的温度下随 In³⁺ 替代量的增加而增加.

外场的作用使得相邻锰离子的 t_{2g}局域电子的自旋排列方向趋于平行, 则参与双交换作用的巡游电子由于自旋散射的减小而易于迁移^[18]. 故在一定温度下, 相同 In³⁺ 含量的

样品在 1.6 T 外场作用时,其电阻率 $\rho(H)$ 比零场下的电阻率 $\rho(0)$ 要低.另外外场的作用有利于反铁磁状态向铁磁状态转变,从而使得样品在有外场时的磁转变温度要高于零场下的磁转变温度.故同一样品在 1.6 T 外场作用时,其电阻率峰值处温度 T_m 高于零场下的电阻率峰值处温度 T_p .

由表 2 可见, In^{3+} 代替 Mn^{3+} 降低了 $n = \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例,减少了跃迁电子的数目.同时,由于 In^{3+} 的离子半径 (0.092 nm) 大于 Mn^{3+} 的离子半径 (0.070 nm),使得 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 的键长相应增长,并改变 Mn 离子的局域环境,从而削弱了 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 的双交换作用.故其 MR 峰值随 In 含量 x 的增加而减小,由 $x=0$ 的 44.2% 减小至 $x=0.15$ 的 24.9%.

随 Mn 平均价态的增加,样品饱和磁化强度减小,因而 Mn 离子之间的磁耦合常数 J_{ij} 亦减小,这使得磁转变温度向低温方向移动.而此类材料的磁电阻峰与电阻峰的位置与磁转变温度相联系^[14,15],因此,样品 $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 随 In 含量 x 的增加,其磁电阻峰和电阻峰温度位置移向低温方向.

一般认为^[19],磁电阻与外场间的关系类似于磁化强度与外场的依赖关系,在远离磁转变温度 T_c 时,磁化强度的增加源于磁畴相对于磁化方向的取向.而在 T_c 附近,磁畴对磁化强度的贡献变小,磁电阻主要源于自发磁化相对于外场取向的贡献.故随 In^{3+} 替代量的增加,样品在各自 T_m ($T_m \approx T_c$ ^[14,15]) 处磁电阻率 MR 值的逐渐增加,表明随 In^{3+} 替代量的增加,外场更易使得样品自旋排列的方向发生改变,其深层次原因有待进一步研究.

另外,当 Mn 部分被 In 替代后,样品的无序度增加,这导致交换耦合常数有一定的分布,磁性转变就处于一个较宽的温度范围中.作者认为这就是 In 替代后磁电阻峰变宽的原因.

5 结 论

1. $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ 体系随 In 含量 x 的变化,使其磁性结构、磁特性与电性能发生变化,从而导致体系电阻率峰值、磁电阻率(MR)峰值和对应的温度值都发生相应的改变.

2. 外场通过改变自旋排列的方向,导致样品磁性结构的改变,从而引起其电阻率及电阻率峰值处对应温度的变化.

- [1] M. N. Baibich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2472.
- [2] P. M. Levy, *Solid State Phys.*, **47**(1994), 367.
- [3] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1994), 2331.
- [4] H. L. Ju, C. Kwon, Q. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1995), 2108.
- [5] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **114**(1995), 297.
- [6] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 6143.
- [7] A. Unishibara, Y. Moritomo, T. Arima *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 14103.
- [8] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 545.

- [9] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403.
- [10] Ruan Yong-hong, Xu Zhu-an, Yu Wei-hua *et al.*, *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, **19**(1997)293.
- [11] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 914.
- [12] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **120**(1995), 204.
- [13] Lide M. Rodriguez-Martinez, J. Paul Attfield, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), R15622.
- [14] Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1990.
- [15] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6929.
- [16] R. von Helmolt, L. Haupt, K. Barner *et al.*, *Solid State Commun.*, **82**(1992), 693.
- [17] A. Gupta, T. R. McGuire, P. R. Duncombe *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 3494.
- [18] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara *et al.*, *Physica*, **C263**(1996), 544.
- [19] J. P. Jan, *Solid State Phys.*, **5**(1957), 1.

STUDY OF GIANT MAGNETORESISTANCE IN THE In-SUBSTITUTED $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ SYSTEM^{*}

XU MING-XIANG JIAO ZHENG-KUAN

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 5 October 1997; revised manuscript received 1 December 1997)

ABSTRACT

The In-substituted system, $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.10, 0.15$), was synthesized by solid-state reaction method. Its temperature dependence of electrical resistance and magnetoresistance ($H = 0, 1.6$ T) and field dependence of magnetoresistance were measured by the four-probe method. It was found that when x increases, both the peak of the electrical resistivity and the peak of magnetoresistance move to lower temperatures. However, the cusp is broadened by In-substitution. The authors suggested that the variation of the proportion of In^{3+} ions leads to the change of manganese valence and the magnetic moments, as well as magnetic structure of the $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-2x)/3}\text{In}_{2x/3})\text{O}_3$ system. Such phenomena weaken the ferromagnetic double exchange effect.

PACC: 7570; 7215

^{*} Project supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China.