

# Mn 位上 Cu 掺杂对 La-Ca-Mn-O 系统 液氮温度磁电阻效应的影响

孙霞 汤萍 黄真 陈岳 李广 陈治友 刘智明 袁松柳

(中国科学院合肥等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(1997 年 11 月 17 日收到; 1997 年 12 月 22 日收到修改稿)

实验研究了 Mn 位上 Cu 掺杂对  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  单相块材液氮温度磁电阻效应的影响. 结果表明, 在最佳掺杂 ( $x \approx 0.15$ ) 的情况下, 样品表现出非常明显的磁电阻效应, 且磁电阻的主要变化发生在 1 T 以下的低磁场下; 当磁场增加到 6 T 时, 该样品的磁电阻效应比高达约  $5 \times 10^4\%$ , 相对于偏离最佳掺杂的样品, 提高了近三个数量级.

PACC: 7215; 7530; 7550

## 1 引 言

强关联电子系统中的载流子动力学一直是一个基础的科学问题. 对其研究再度成为当今凝聚态物理学和材料科学领域中的前沿研究课题, 在一定程度是因为近年来发现的高温超导<sup>[1-3]</sup>和巨磁电阻<sup>[4-9]</sup>这两大既具有重要基础研究价值又极富应用前景的效应. 这两大效应都是在含有稀土的 3d 过渡金属氧化物 RE-B-M-O (其中 RE 为三价稀土离子, B 为二价碱土离子, M 为 Cu 或 Mn) 中发现的. 尽管这两大效应具有完全不同的物理行为, 但在起因上存在着一定的相似性. 众多的相似性图象中, 最为引人注目的是这两大效应均与 3d 过渡金属离子的混合价密切相关. 其母体 RE-M-O 为典型的绝缘体化合物, 通过用  $\text{B}^{2+}$  离子部分替代  $\text{RE}^{3+}$  离子后, 系统中的 3d 金属离子表现为混合价, 即  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  (在高温超导体中) 和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  (在巨磁电阻材料中). 混合价的出现在  $e_g$  轨道上引入了空穴, 从而引起电、磁等性质方面的变化并伴随着高温超导电性和巨磁电阻效应的出现.

为了研究 3d 过渡金属离子这一非常独特的性质, 最近我们以立方钙钛矿结构的  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  作为母体化合物, 在保持晶体结构不变的前提下, 用  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) 离子部分替代 Mn 离子, 成功地实现了 Mn 和 Cu 的共存. 进一步的实验表明, 未掺 Cu 的样品中主要作用来自于  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  之间的双交换作用, 这正如 Zener<sup>[10]</sup> 在 50 年代所提出的那样. 而在 Mn 位上进行 Cu 离子的部分替代后, 除了这一双交换作用外, 还引进了一种新的相互作用机理, 即 Cu-Mn 离子间的相互作用. 伴随着这一相互作用机理的引进, 系统在电和磁等性质方面发生很大的变化, 如零场 R-T 曲线上在低温时显示出一新的电阻转变现象、低温下的顺磁共振谱出现两个新的共振信号等. 在本文中, 我们报道 Mn 位上 Cu 替代

对 La-Ca-Mn-O 系统液氮温度时的磁电阻效应的影响. 结果表明, 适当的 Cu 掺杂可致系统磁电阻效应的实质性提高, 且磁电阻的主要变化发生在 1 T 以下的低磁场下.

## 2 样品制备与实验

样品制备用的是固态反应法. 按名义组分  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  进行配料, 所用的原材料为高纯的  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  粉末. 配好后的粉末经充分混合并研磨后在约 1000 °C 的温度下进行预处理. 预处理后的粉末经研磨、压片后放在约 1200 °C 的电阻炉中进行第一次高温烧结. 第一次烧结的样品经再次研磨、混合并压片后, 在约 1100 °C 的温度下进行第二次高温烧结. 在此之后, 直接对第二次烧结的样品在约 1400 °C 的温度下进行第三次高温处理, 并缓慢降至室温.

样品结构通过 X 射线衍射进行分析. 不掺 Cu 的样品, 主要的衍射峰非常尖锐, 且所有的衍射峰均可以按照  $a=b=c=0.7715\text{ nm}$  立方钙钛矿结构进行指标化. 对掺 Cu 样品的结构分析表明, 掺 Cu 既未引起衍射峰的消失也未引起新的衍射峰的出现, 而且对每一个衍射峰, 掺 Cu 和不掺 Cu 的样品都在同一位置. 这表明, Cu 的掺杂不仅保持着原来样品的单相性, 而且连其晶胞参数也未改变. 值得一提的是,  $\text{Cu}^{2+}$  的离子半径比  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径要小得多, 如果  $\text{Cu}^{2+}$  离子占据在其他离子位置上, 理应引起系统晶胞参数变小; 另一方面,  $\text{Cu}^{2+}$  离子半径相对其他金属离子更接近于 Mn 离子的离子半径. 结构分析所给出的结论, 即 Cu 的掺杂未引起系统的晶胞参数的改变, 使得我们有理由认为, 所掺的 Cu 是占据在 Mn 离子而不是在其他离子的位置上.

电阻测量采用的是标准的四引线法, 磁场由水冷磁体提供. 为避免热电势效应, 每一点数据均是在正、反电流测量后平均得到的. 所有的测量和数据采集均用计算机控制并完成.

## 3 实验结果及讨论

有关 La-Ca-Mn-O 系统的电阻随温度的变化将在另文报道<sup>[10]</sup>. 主要的结论是: 对未掺 Cu 的样品, 实验显示与文献中普遍报道相类似的结果: 样品在高温时呈半导体特征, 当温度降到  $T_{\text{SOM}}$  ( $\sim 260\text{ K}$ ) 时, 发生由顺磁半导体到铁磁性金属的转变. 在 Mn 位上掺 Cu 后, 随着 Cu 含量的增加, 系统在  $T_{\text{SOM}}$  以下的金属性逐渐被抑制, 继而在温度  $T = T_{\text{SOC}}$  时  $R$ - $T$  曲线出现一个新的转变. 这里的  $T_{\text{SOM}}$  和  $T_{\text{SOC}}$  分别被解释为 Mn 离子和 Cu 离子的自旋有序转变温度. 对  $x=0.1$  的样品,  $T_{\text{SOC}}$  约为 170 K, 而对于  $x=0.15$  的样品该转变温度约为 80 K.

值得一提的是, 所研究的样品在  $T_{\text{SOC}}$  附近有非常强的热弛豫和磁弛豫效应. 为使得所研究的问题变得简单化, 我们这里仅研究液氮温度时的磁电阻效应, 而且, 所有的样品都是从室温开始在零场下冷却到液氮温度, 然后在升场的过程中进行磁电阻曲线的测量. 图 1 是  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  系列样品磁电阻变化的实验曲线. 为了在不同的样品之间进行比较, 所有的样品都用相应的零场下电阻  $R(0)$  进行了归一化. 对  $x=0, 0.1, 0.15$ ,

0.2 和 0.3 五个样品, 液氮温度零场下的电阻  $R(0)$  分别为 4.65 m $\Omega$ , 58.85 m $\Omega$ , 1.22 k $\Omega$ , 2.52 k $\Omega$ , 1.27 M $\Omega$ .

从图 1 可以看到, 磁场引起的电阻变化明显地伴随着 Cu 的掺杂而表现出不同的行为. 通过对不同样品的磁电阻曲线进行比较后, 我们可以得到如下的几个重要结果: 1) 如果我们用磁电阻变化的程度来表征样品的掺杂量是否为最佳值, 则由实验可以得到, 最佳掺杂量在  $x \approx 0.15$  附近. 偏离最佳掺杂时, 无论是在欠掺杂区域还是在过掺杂区域, 电阻与磁场的依赖关系都很弱. 在最佳掺杂区, 电阻随着场的增加而剧烈地减小, 例如对  $x = 0.15$  的样品, 当磁场从零增加到 6 T 时, 相应的电阻值从 1.22 k $\Omega$  降低到 2.25  $\Omega$ , 变化了近三个数量级; 而对于不掺 Cu 的样品, 相应的变化仅仅从 4.65 m $\Omega$  降低到 2.95 m $\Omega$ . 2) 对所有的样品, 似乎存在着一个临界场. 在低于这一临界场时, 电阻随着磁场的变化是非线性的; 而在高于这一临界场时, 磁电阻的变化基本上表现为线性行为. 而且, 这一临界场随着 Cu 含量的增加而增加. 3) 欠掺杂区和过掺杂区的磁电阻行为有明显的不同. 在欠掺杂区,  $R/R(0)$ - $H$  曲线略呈下凹; 而在过掺杂区,  $R/R(0)$ - $H$  曲线则呈上凸. 上面已提到, 对  $x = 0.15$  的样品,  $T_{\text{SOC}}$  约为 80 K, 而对于过掺杂的样品,  $T_{\text{SOC}}$  低于液氮温度. 亦即对过掺杂的样品, 液氮温度磁电阻实际上是在 Cu 离子处于顺磁情况下测得的, 而对于欠掺杂样品的磁电阻是在 Cu 离子处于磁有序状态下测得的. 因此, 过掺杂和欠掺杂区显示出不同的磁电阻行为是在预料之中的.

为了定量地表征样品的磁电阻效应的大小, 我们定义磁电阻效应比 MR 作为

$$\text{MR} = [R(0) - R(H)] / R(H),$$

这里的  $R(0)$  和  $R(H)$  分别为零场和外加磁场时的电阻值. 根据这一定义, 我们可以从图 1 所示的实验数据计算出不同含量的 Cu 掺杂样品的磁电阻效应比随外加磁场的变化, 其结果如图 2 所示. 在图 3(a) 中, 我们给出了样品在 6 T 的外加磁场下的磁电阻效应比随

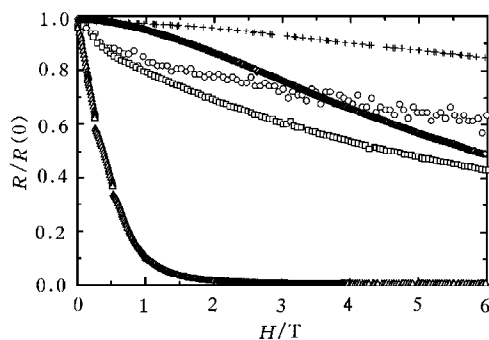


图 1  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  单相样品液氮温度时的电阻随外加磁场的变化 图中的曲线对应于样品:  $x = 0(\circ), 0.10(\square), 0.15(\triangle), 0.20(\diamond)$  和  $0.30(+)$

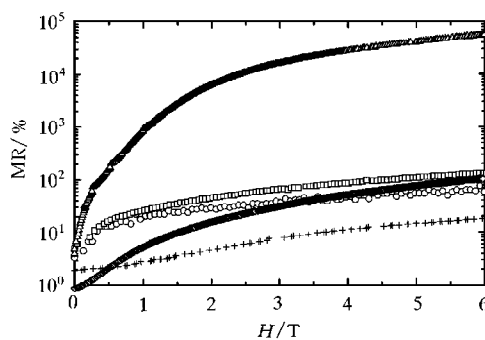


图 2 由图 1 所示的实验结果计算出的磁电阻效应比随外加磁场的变化 图中的曲线对应于样品:  $x = 0(\circ), 0.10(\square), 0.15(\triangle), 0.20(\diamond)$  和  $0.30(+)$

Cu 掺杂量的变化行为. 可以看到, 在偏离最佳掺杂的情况下, 磁电阻效应比随掺杂量的变化呈弱的关系; 而在最佳掺杂区, 磁电阻效应比非常剧烈地得以增加. 对  $x = 0.15$  的样

品, MR 值高达  $5.4 \times 10^4\%$ , 比偏离最佳掺杂的样品(约 60%)高出了近三个数量级。

巨磁电阻材料的应用前景已被人们普遍肯定. 然而, 从应用角度而言, 下列两点是非常重要的. 一是希望巨磁电阻效应出现在尽可能低的磁场下; 二是希望巨磁电阻效应在稳定的环境温度中得以观察, 中间温度由于涉及到控温而给技术上带来复杂性, 因此室温或者液氮温度环境应该是最佳的选择. 从这两点考虑, 我们的样品显示出非常诱人的应用前景. 正如图 1 和图 2 所示, 对最佳掺杂的样品, 磁电阻的主要变化发生在 1 T 以下的磁场下. 在图 3(b)中我们给出了液氮温度、1 T 磁场下的磁电阻效应比随 Cu 掺杂量的变化, 其变化趋势基本上类似于 6 T 磁场下的变化. 在最佳掺杂时, 1 T 磁场下磁电阻效应比高达  $10^3\%$ , 相对于偏离最佳掺杂的情况, 提高了近两个数量级。

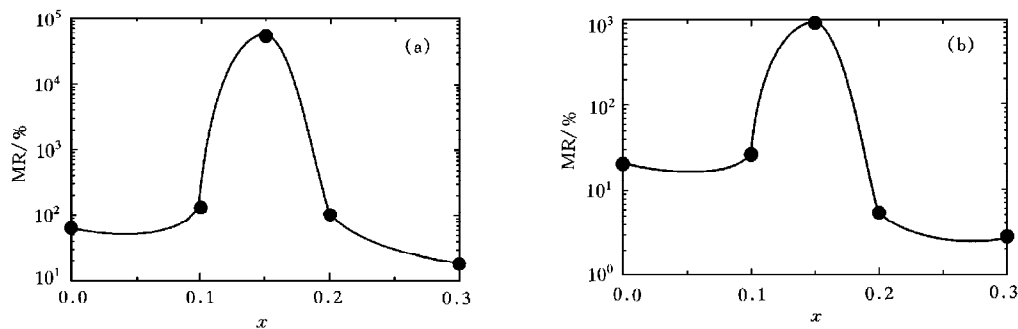


图 3  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  样品在液氮温度时的磁电阻效应比随 Cu 掺杂量的变化

(a) 为  $H=6\text{ T}$ ,  $T=77\text{ K}$ ; (b) 为  $H=1\text{ T}$ ,  $T=77\text{ K}$ . ● 为实验点

## 4 结 论

我们从实验的角度, 探讨了 Mn 位上 Cu 的替代对  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_y$  系统液氮温度磁电阻效应的影响. 结果表明, 适当的 Cu 掺杂明显有利于该系统的磁电阻效应的改善. 特别是在 1 T 以下的低磁场下观察到高达  $10^3\%$  的磁电阻效应, 从应用角度看, 这是非常诱人的。

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B64**(1986), 189.
- [2] M. K. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [3] Z. X. Zhao *et al.*, *Ke Xue Tong Bao*, **32**(1987), 412 (in Chinese).
- [4] R. von Helmolt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2331.
- [5] K. Chahara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1990.
- [6] S. Jin *et al.*, *Science*, **264**(1994), 413.
- [7] M. McCormack *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 3045.
- [8] G. C. Xiong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1689.
- [9] Y. Moritomo *et al.*, *Nature*, **380**(1996), 141.
- [10] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403.

# INFLUENCE OF Cu DOPING IN Mn SITES OF La-Ca-Mn-O SYSTEM ON MAGNETORESISTANCE EFFECT AT LIQUID NITROGEN

SUN XIA TANG PING HUANG ZHEN CHEN YUE  
LI GUANG CHEN ZHI-YOU LIU ZHI-MING YUAN SONG-LIU

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

(Received 17 November 1997; revised manuscript received 22 December 1997)

## ABSTRACT

We studied the influence of Cu doping in Mn sites of single phase bulk materials  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$  on their magnetoresistance effect at liquid nitrogen in experiment. We find that, for the best doped sample ( $x \approx 0.15$ ), it shows great magnetoresistance effect clearly. Moreover, the main variation of the magnetoresistance is under the field below 1 T. The MR ratio rises up to  $\sim 5 \times 10^4\%$  when the field is increased to 6 T. It increases three orders of magnitude compared with samples deviated from the best doping.

PACC: 7215; 7530; 7550