

# 钙钛矿型稀土锰氧化物 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中 Mn 位的 Ti 替代效应\*

李润伟<sup>1)</sup> 王志宏<sup>1)</sup> 陈 新<sup>1)2)</sup> 沈保根<sup>1)</sup>

1)(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心磁学国家重点实验室,北京 100080)

2)(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(1999 年 6 月 10 日收到;1999 年 7 月 29 日收到修改稿)

研究了钙钛矿型锰氧化物  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) 的结构、磁性和输运性质. 发现 Ti 替代 Mn 强烈地抑制了  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  的铁磁性和金属电导, 并极大地提高了磁电阻值. 在低掺杂情况下 ( $x \leq 0.04$ ), 1% 的 Mn 被 Ti 替代, 居里温度  $T_C$  和金属-绝缘体转变温度  $T_p$  分别平均下降了 31 和 26.5 K. 当  $x = 0.06$  时, 铁磁态过渡为团簇玻璃态, 并在  $x = 0.20$  时完全变为自旋玻璃态. 指出由于 Ti 的掺入而引起的磁稀释作用以及局域晶格畸变是产生上述结果的主要原因.

PACC: 7530E; 7200

## 1 引 言

由于巨磁电阻效应在磁传感和磁存储等诸多领域具有广泛的应用前景, 近些年来, 越来越多的人开始致力于钙钛矿型锰氧化物  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  等,  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等) 的研究<sup>[1-4]</sup>. 起初, 人们主要通过稀土位的替代来调整 Mn—O—Mn 键角和 Mn—O 键长, 控制双交换作用和超交换作用间的竞争, 以图改变氧化物的磁性和输运性质. 后来人们认识到, Mn 位的替代对交换作用的影响更为直接. 到目前为止, 人们已经在化合物  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  的 Mn 位上做了多种过渡金属离子的替代<sup>[5-11]</sup>. 其基本规律为随替代量的增加, 居里温度  $T_C$  和金属-绝缘体转变温度  $T_p$  降低, 电阻值和磁电阻值增大, 磁电阻峰位向低温移动. 值得指出的是, 被替代的是  $\text{Mn}^{3+}$  还是  $\text{Mn}^{4+}$  对磁性和输运性质的影响不同. 如果  $\text{Mn}^{3+}$  被替代, 电子载流子 ( $e_g$  电子) 浓度被减小的同时 Jahn-Teller 效应也被降低, 而  $\text{Mn}^{4+}$  被替代则直接降低了空穴载流子的浓度. 人们所用的替代元素离子替代的大多都是  $\text{Mn}^{3+}$ , 替代  $\text{Mn}^{4+}$  离子的工作却很少. Taguchi 等<sup>[11]</sup> 较早地研究了  $\text{Ti}^{4+}$  替代的  $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  的输运性质. 后来, Sun 等<sup>[9]</sup> 研究了  $\text{Ge}^{4+}$  替代对  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  的磁性和输运性质的影响. 因而, 进一步研究  $\text{Mn}^{4+}$  位上的替代效应无疑

\* 国家自然科学基金(批准号:59702011 和 59525101)和国家重点基础研究发展规划(批准号:G1998061300)资助的课题.

对澄清庞磁电阻 (CMR) 效应的物理起源是很有必要的. 基于此, 本文系统地研究了  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  中  $\text{Mn}^{4+}$  位上的  $\text{Ti}^{4+}$  替代效应.

## 2 实验方法

利用传统的高温固相反应法制备了系列多晶样品  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (LCMTO,  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30$ ), 将纯度为 99.9% 以上的  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  粉末按化学计量比充分研磨混合后, 1000 °C 预烧 24 h, 然后再次充分研磨、压片, 在空气中 1300 °C 烧结 48 h, 然后随炉冷却至室温. 用 Rikagu 型转靶 X 射线衍射仪检测样品的单相性并获得晶格参数. 磁性测量用 SQUID 磁强计完成. 电阻测量采用标准的四端引线法, 电流平行磁场方向. 磁电阻定义为  $\text{MR} = [R(0) - R(H)]/R(0) \times 100\%$ , 其中  $R(0)$  和  $R(H)$  分别为零场和加场时的电阻值.

## 3 结果及讨论

粉末 X 射线衍射结果表明, 所有样品均为立方结构的单相化合物. 由于  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径 (0.0605 nm) 比  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径 (0.054 nm) 大得多, 晶胞体积  $v$  和晶胞常数  $a$  ( $a = b = c$ ) 随 Ti 含量的增加而明显增大, 如图 1 所示.

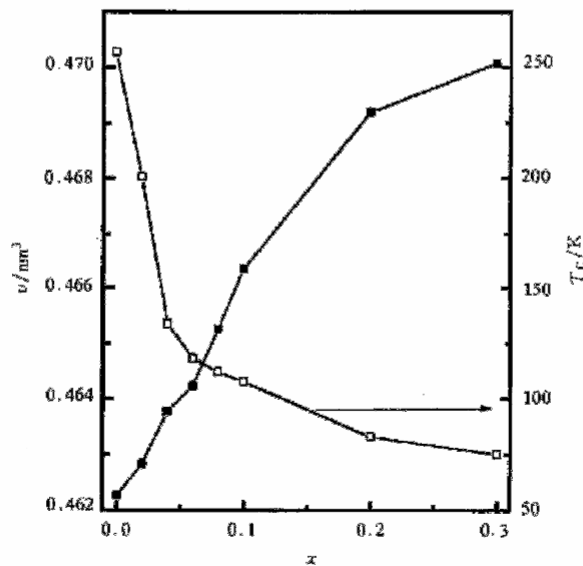


图 1 居里温度  $T_c$  和晶胞体积  $v$  随 Ti 含量  $x$  的变化

图 2 为化合物 LCMTO 在  $\mu_0 H = 0.1$  T 下测得的热磁曲线. 可以看到, 少量 4 价 Mn 位上的 Ti 替代对该化合物的铁磁性产生了强烈的抑制作用. 对于  $x = 0.04$  的样品,  $T_c$  已从  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  的 257 K 下降到 133 K, 下降了 124 K, 相当于 1% 的 Mn 被 Ti 替代

使  $T_C$  下降 31 K. 文献[9]报道了 1% 的 Mn 被  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Ge}^{4+}$  替代时,  $T_C$  分别下降了 22 和 28 K. 可见, 等量的 Ti 替代对铁磁性的抑制作用比  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ge}^{4+}$  替代的情况更加显著. 有趣的是在低掺杂情况下 ( $x \leq 0.04$ ),  $T_C$  随替代量的变化很快, 但当  $x > 0.04$  时,  $T_C$  随替代量的变化趋于平缓(见图 1). 当  $x = 0.06$  时, 开始出现团簇玻璃磁行为, 即低温下零场

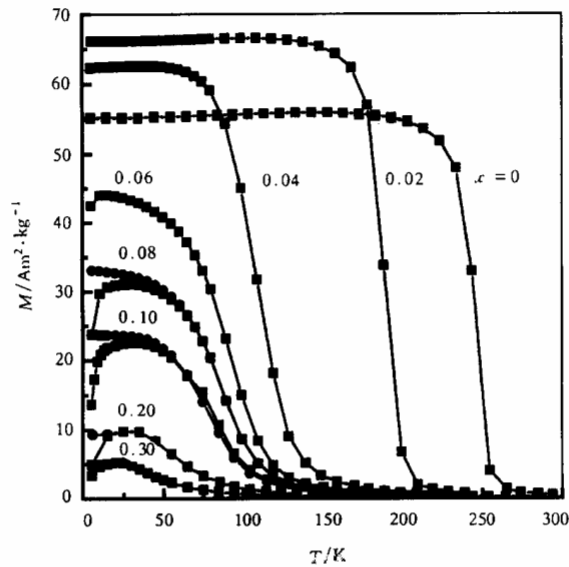


图 2 LCMTO ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) 在  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  下的热磁曲线 ■ 为 ZFC, ● 为 FC

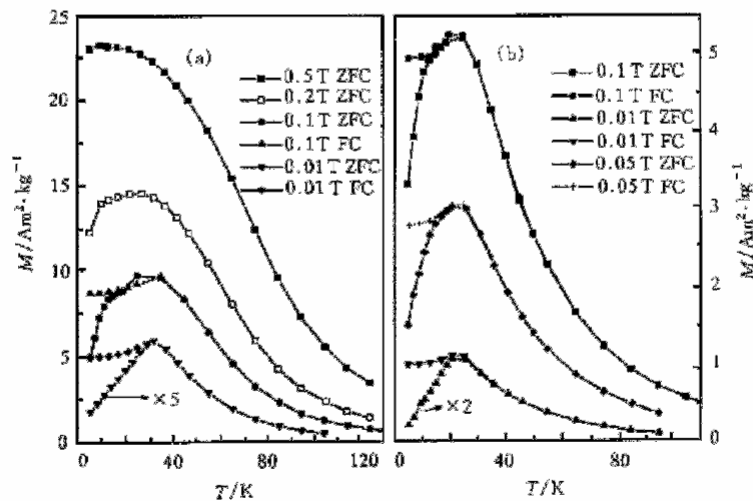


图 3  $x = 0.20$  (a) 和  $x = 0.30$  (b) 在不同  $\mu_0 H$  下的热磁曲线

降温(ZFC)和带场降温(FC)的热磁曲线不再一致, 但温度较高时却重合很好.  $x = 0.20$  时, 磁性相已完全过渡为自旋玻璃态. 图 3 为  $x = 0.20$  (a) 和  $0.30$  (b) 样品在不同磁场下的

热磁曲线. 不难看出, 随磁场的增加, 自旋冻结温度  $T_f$  降低.  $x = 0.20$  的样品在  $\mu_0 H = 0.5$  T 下, 自旋玻璃态演变为铁磁态.  $x = 0.20$  和  $x = 0.30$  两个样品的自旋冻结温度  $T_f$  分别为 32 和 23 K, 可见,  $T_f$  随 Ti 含量的增加而降低.

图 4 为 LCMTO 系列样品温度为 5 K 时的磁化曲线, 对于  $x = 0, 0.02, 0.04$  的样品, 在  $\mu_0 H = 0.5$  T 时磁矩趋于饱和, 而其他样品, 直到  $\mu_0 H = 7$  T 尚不能达到饱和. 图 4 内插图 of LCMTO 系列样品温度为 5 K,  $\mu_0 H = 6.5$  T 时, 分子磁矩随 Ti 替代量的变化.  $x = 0, 0.02, 0.04$  三个样品的分子磁矩随 Ti 替代量的增加而线性下降, 但在  $x = 0.06$  处分子磁矩发生了陡变. 比较图 2 和图 4 可以发现, 分子磁矩的陡变和团簇玻璃态的出现相对应, 这是由于随着 Ti 含量的增加, 铁磁性双交换作用被削弱, 反铁磁超交换作用相应得到增强. 反铁磁超交换作用和铁磁交换作用之间强烈的竞争导致了团簇玻璃态的出现. 反铁磁团簇内部的超交换作用抑制了磁矩在磁场作用下的转动, 导致了分子磁矩在团簇玻璃态相界处发生陡变.

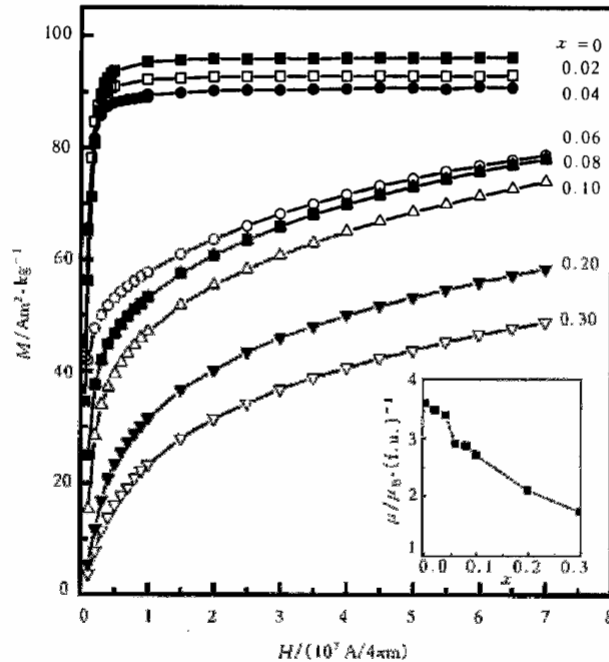


图 4 LCMTO ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) 在 5 K 下的磁化曲线. 内插图为温度为 5 K,  $\mu_0 H = 6.5$  T 时, 每分子式磁矩随 Ti 含量的变化

图 5 为 LCMTO ( $x = 0, 0.04, 0.10$ ) 样品的电阻和磁电阻随温度的变化关系. 对于  $x = 0.04$  的样品, 相应于居里温度的降低, 金属-绝缘体转变温度  $T_p$  由  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  的 164 K 降低到 58 K, 相当于 1% 的  $\text{Mn}^{4+}$  离子被  $\text{Ti}^{4+}$  替代,  $T_p$  下降了 26.5 K. 同时, 峰值电阻增加了 5 个数量级. 磁电阻在 60 K 以下可达 99% 以上, 并具有非常好的温度稳定性. 这在应用上非常有意义. 当  $x = 0.1$  时, 70 K 时电阻率可达  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以上, 而在室温却只有几个欧姆·厘米, 并一直为绝缘态. 与未替代样品相比可以看出, Ti 的替代对 LCMTO

系列样品的电输运性质产生了非常显著的影响.

在化合物  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  中,除了存在  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  间的铁磁双交换作用以外,还存在  $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  间的反铁磁超交换作用<sup>[12]</sup>.当  $0.20 < x \leq 0.50$  时,超交换作用弱于双交换作用而表现出明显的铁磁性.当  $0 \leq x \leq 0.20$  时,由于两种相互作用间强烈的竞争,体系表现出非常丰富的磁行为.以非磁性的  $\text{Ti}^{4+}$  ( $3d^0$ ) 部分地替代  $\text{Mn}^{4+}$  以后,由于磁稀释作用,  $\text{Ti}^{4+}$  破坏了 Mn-O 面内部分的双交换作用键  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ , 改变了  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的比例,并直接降低了空穴载流子的浓度,而且  $e_g$  电子并不能在  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$  间跳跃,双交换作用受到抑制.与此同时,由于  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径(0.0605 nm)比  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径(0.054 nm)大得多,  $\text{Ti}^{4+}$  替代  $\text{Mn}^{4+}$  必将引起较大的局域晶格畸变,降低晶体结构的对称性,使三重态的  $t_{2g}$  能级和二重态的  $e_g$  能级进一步分裂,从而  $\text{Mn}^{3+}$  能量较低的  $e_g$  能带与  $\text{O}_{2p}$  能带重叠的程度降低,  $e_g$  电子在  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$  间的跳跃积分减小.铁磁性的双交换作用进一步被削弱.综上所述,不难理解随着 Ti 替代量的增加,居里温度和金属-绝缘体转变温度降低,电阻率急剧上升.

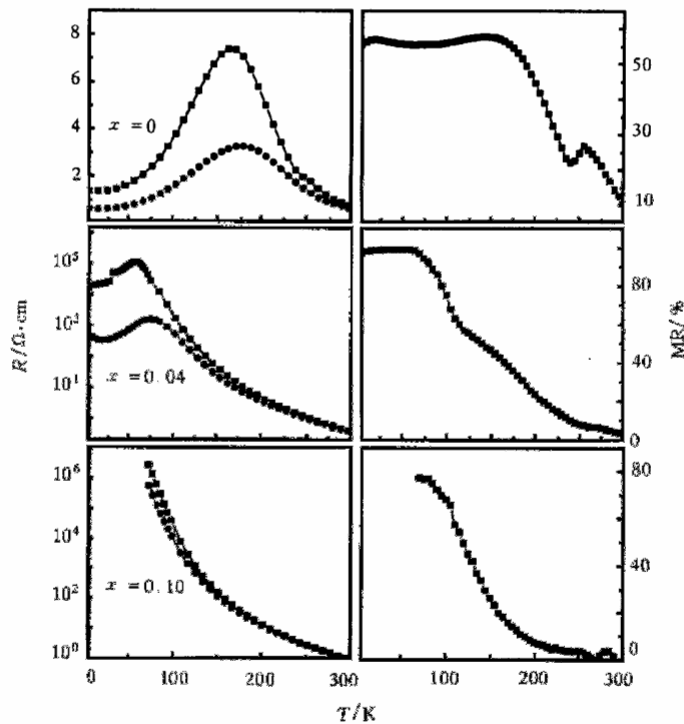


图5 LCMTO( $x=0, 0.04, 0.10$ )在  $\mu_0 H=0, 5$  T下,电阻率和微电阻随温度的变化关系 ■为  $\mu_0 H=0$  T, ●为  $\mu_0 H=5$  T

## 4 结 论

本文系统地研究了钙钛矿型锰氧化物  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  中 Mn 位的 Ti 替代效应,发现

Ti 替代所引入的磁稀释作用和局域晶格畸变双重地破坏了双交换作用, 强烈地抑制了铁磁性和金属电导, 极大地提高了低温磁电阻. 对于  $x = 0.04$  的样品, 60 K 时磁电阻可达 99% 以上, 并具有非常好的温度稳定性.

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack *et al.*, *Science*, **264**(1994), 413.
- [2] C. N. R. Rao, R. Mahesh, A. K. Raychaudhuri *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**(1998), 487.
- [3] G. M. Zhao, K. Conder, H. Keller *et al.*, *Nature*, **381**(1996), 676.
- [4] Q. Y. Lu, C. C. Chen, A. de Lozanne, *Science*, **276**(1997), 2006.
- [5] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 15299.
- [6] J. W. Cai, C. Wang, B. G. Shen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 1727.
- [7] Z. H. Wang, B. G. Shen, N. Tang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 5399.
- [8] K. Ghosh, S. B. Ogale, R. Ramesh *et al.*, *Phys. Rev.*, **B59**(1999), 533.
- [9] J. R. Sun, G. H. Rao, B. G. Shen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 2998.
- [10] 王志宏、蔡健旺、沈保根等, 物理学报, **48**(1999), 757 [Wang Zhi-hong, Cai Jian-wang, Shen Bao-gen *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 757(in Chinese)].
- [11] H. Taguchi, M. Sonoda, M. Nagao, *J. Solid State Chem.*, **126**(1996), 235.
- [12] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403.

## DOPING EFFECTS ARISING FROM THE SUBSTITUTION OF Ti FOR Mn IN THE PEROVSKITE COMPOUNDS $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ \*

LI RUN-WEI<sup>a)</sup> WANG ZHI-HONG<sup>a)</sup> CHEN XIN<sup>a)b)</sup> SHEN BAO-GEN<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>(State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

<sup>b)</sup>(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 29 July 1999)

### ABSTRACT

The magnetic and transport properties of compounds  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) have been investigated. The substitution of Ti for Mn suppresses the ferromagnetism and metal conduction and increases magnetoresistance dramatically. In the case of low doping ( $x \leq 0.04$ ), substituting Ti for 1% Mn lowers Curie temperature  $T_C$  and metal-insulator transition temperature  $T_p$  by about 31 and 26.5 K respectively. The magnetic spontaneous state becomes cluster glass state for the compound with  $x = 0.06$ , and turns into spin-glass state for the compound with  $x = 0.20$ . The magnetic dilution and the local lattice distortion due to the introduction of Ti are suggested to explain the experimental results.

**PACC:** 7530E; 7200

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59702011 and 59525101) and the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. G1998061300).