

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) 系统 低温下的电阻极小值现象及其起因

李 广 汤 萍 孙 霞 姜 勇 陈 岳 王 胜 黄 真 袁松柳

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

(1998 年 6 月 10 日收到; 1998 年 8 月 6 日收到修改稿)

实验研究了 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0$ 和 0.15) 样品在温度远低于居里温度时的电阻随温度的变化行为. 发现未加磁场时, Cu 掺杂样品在低温下表现出电阻极小值行为. 这一极小值现象在外加磁场后消失. 基于 Kondo 理论, 对实验观察进行了讨论, 并作了定量的理论与实验的比较.

PACC: 7210; 7520

1 引 言

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 是第一个被发现同时具有铁磁和金属导电性质的锰基氧化物材料^[1], 早在 50 年代对其磁和导电性质就已进行了较全面的实验研究^[2]. 母体化合物 LaMnO_3 为反铁磁绝缘体, 随着二价离子 (Ca^{2+}) 在 La^{3+} 离子位置上的部分掺杂, 当掺杂量在 $0.2 < x < 0.5$ 之间时, 系统变成铁磁性金属. 这一铁磁和金属导电共存现象物理上通常基于 Zener 提出的双交换机制^[2]予以解释. 按照这一机制, 掺杂使部分 Mn^{3+} 离子变成 Mn^{4+} 离子, 铁磁和金属导电行为正是由于系统中同时存在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子所致.

自 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系统发现至今, 已过去了 40 多年. 这一系统再度成为材料科学和凝聚态物理研究的前沿性研究对象, 在一定程度上是因为在这一系统中观察到所谓的巨磁电阻效应^[3], 即磁场引起电阻大幅度下降. 这一效应不仅具有巨大的潜在应用前景, 而且具有十分重要的基础科学研究意义. 目前关于该效应的研究大都集中在如下两个方面: 一是关于机理, 虽然已发展了众多的物理模型, 如极化子^[4]以及磁场诱发品格结构相变^[5]等, 但相对于双交换模型, 这些模型在解释实验现象时仍缺少足够的说服力. 另一是关于材料本身的探索, 这方面的研究大都通过掺杂而得以进行, 通过在 Ca^{2+} 离子位置上用 Ba^{2+} , Sr^{2+} 等二价离子替代, 或者在 La^{3+} 离子位置上用其他稀土离子替代, 使得具有巨磁电阻效应的家族成员越来越多. 掺杂引起了系统的磁和输运等性质发生大的改变, 究其起因, 一般认为是由于掺杂引起双交换作用的改变所致, 但双交换是如何被改变的目前并不十分清楚. 本文试图通过研究 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0.15$) 系统在温度远低于 T_C 时电阻随温度的变化行为对这一问题进行探讨.

2 实 验

采用名义组分为 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x=0$ 和 0.15) 的样品. 样品用固态反应法制备, 其制备工艺已另文报道^[6]. 通过 X 射线衍射分析样品的结构, 结果如图 1 所示. 可以看到, 相对于未掺 Cu 的样品, 既没有衍射峰消失, 也没有新衍射峰出现, 表明 Cu 掺杂未引起样品原先结构的改变. 进一步分析表明, 所有的衍射峰均可按照立方钙钛矿结构进行指标化, 意味着这样制备的样品具有非常好的单相性结构. 通过指标化分析, 得到晶胞参数. 对 $x=0$ 的样品, $a=0.3856\text{ nm}$, 对 $x=0.15$ 的样品, $a=0.3858\text{ nm}$.

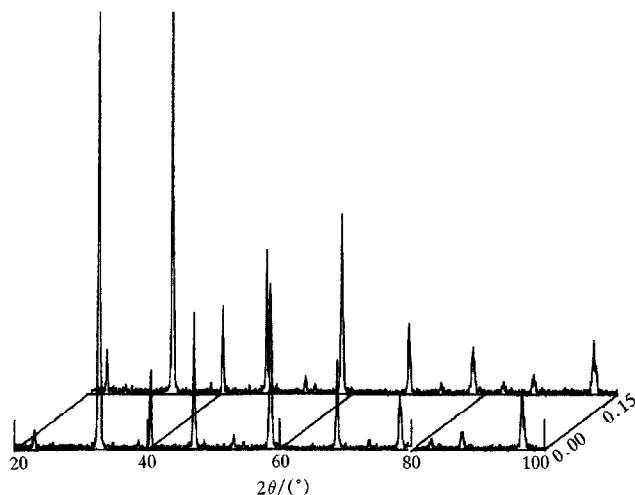


图 1 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 体系 X 射线衍射图

电阻用标准的四端引线法测量, 磁场由超导磁体提供. 校正过的碳玻璃温度计作为测温元件. 测量过程中, 为消除热电势, 每一点数据均是在对正、反电流下测得的数据进行平均后得到的. 所有的测量由计算机控制和采集. 考虑到所研究的样品具有强的热弛豫效应, 样品电阻随温度的变化均在降温过程中进行测量.

3 结果与讨论

图 2 给出 $x=0$ 和 0.15 样品未加磁场下的电阻随温度的变化. 可以看到, 未掺 Cu 的样品显示与文献报道相类似的行为^[3]: 在高温端, 样品表现为半导体特性. 随温度降低, 样品在 T_C ($\sim 260\text{ K}$) 处发生由半导体到金属的转变. 在温度远低于 T_C 时, 样品表现为典型的金属导电行为. 而对于掺 Cu 样品, 相对于未掺 Cu 样品, 在行为上是类似的, 但半导体到金属的转变被抑制到低得多的温区, 且 T_C 处的电阻峰值实质性增大, 这往往与巨磁电阻效应比(MR)的实质性增大相关联. 图 3(a) 给出掺 Cu 样品在 6 T 磁场下的电阻随温度的变化. 如果定义 MR 为

$$\text{MR}(\%) = [R(T, 0) - R(T, H)] / R(T, H) \times 100\%,$$

则可得该样品在 6T 磁场下 MR 值随温度的变化, 结果如图 3(b) 所示. 可以看到, 在 T_C ($\sim 82\text{ K}$) 附近, 该样品的 MR 值高达 $\sim 9 \times 10^4\%$, 相对于相同条件下制备的未掺 Cu 样品, MR 值提高了近三个数量级.

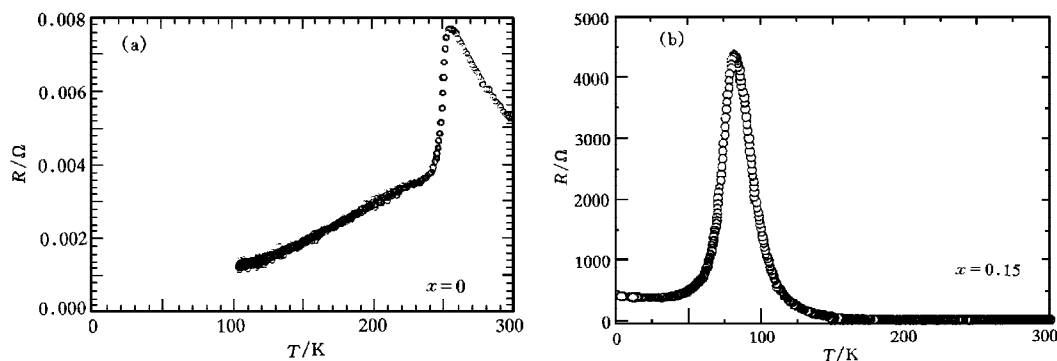


图 2 零磁场下 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 系统的电阻温度关系

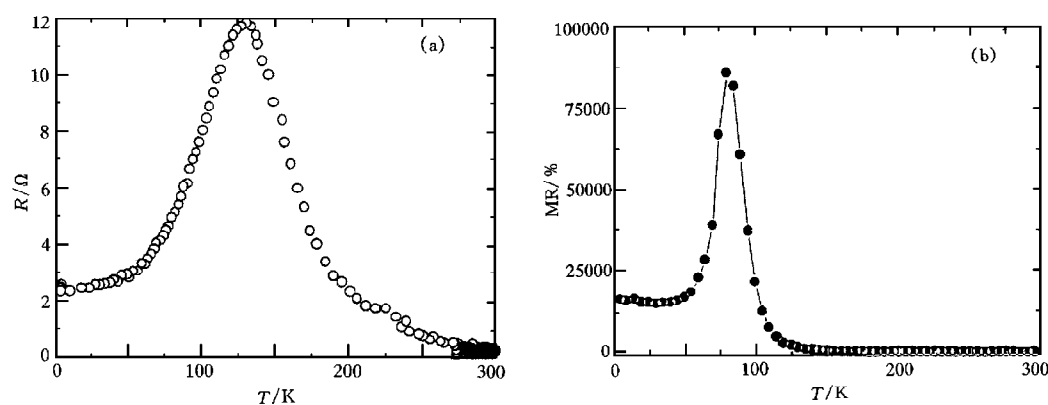


图 3 6T 磁场下 $x=0.15$ 样品电阻(a)和磁电阻效应比(b)随温度的变化关系

伴随着 Mn 位上 Cu 的掺杂, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 系统的 T_C 明显降低, T_C 处的电阻值和相应的 MR 值大大增加. 类似的现象在其他体系如 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3$)^[7] 以及 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ^[8] 中也曾被普遍观察到. 基于这些研究, 人们发现^[8], 尽管不同的样品, 其制备工艺明显不同, 但在系统的 T_C 以及 T_C 处的电阻峰值和相应的 MR 值之间存在着不变的关联性, 即 (1) $R_{\max}/R(300\text{K})$ 随 T_C 降低而增大, (2) T_C 处的 MR 值随 T_C 降低而大幅度增大, 这里的 $R_{\max}$ 和 $R(300\text{K})$ 分别为 T_C 处和室温时的电阻值. 这样的关联性一般认为是由于掺杂引起双交换作用的改变, 从而使得系统的 T_C 降低, 并伴随着相应的电阻峰值和 MR 值增大. 然而, 双交换作用是如何改变的, 物理上并不十分清楚. 为此本文仔细考察了 Cu 掺杂的样品在温度远低于 T_C 温区范围内电阻随温

度的变化行为. 在这一温区, 一般认为系统应表现为金属导电行为, 倘若如此, 则样品电阻应随温度降低而降低. 然而, 仔细分析会发现, 在很低温度下, 样品电阻并不是随温度降低而降低, 而是随温度降低而增大. 为清楚看到这一点, 我们将零磁场下在 $x=0.15$ 样品上测得的低温实验数据进行放大后重新示于图 4(a). 可以看到, 金属导电特征仅仅在温度高于某一临界温度 ($\sim 25\text{K}$) 才得以保持, 当温度低于这一温度时, 样品的电阻不是随温度降低而减小, 而是随温度降低而增大. 这意味着, 该样品在 $\sim 25\text{K}$ 附近出现电阻极小值现象. 进一步的实验表明, 低温下的电阻极小值行为在外加磁场下消失. 作为例子, 图 4(b) 示出该样品在 6T 磁场下测得的低温区电阻随温度的变化. 可以看到, 在整个所感兴趣的温区内, 样品的电阻随温度下降而减小.

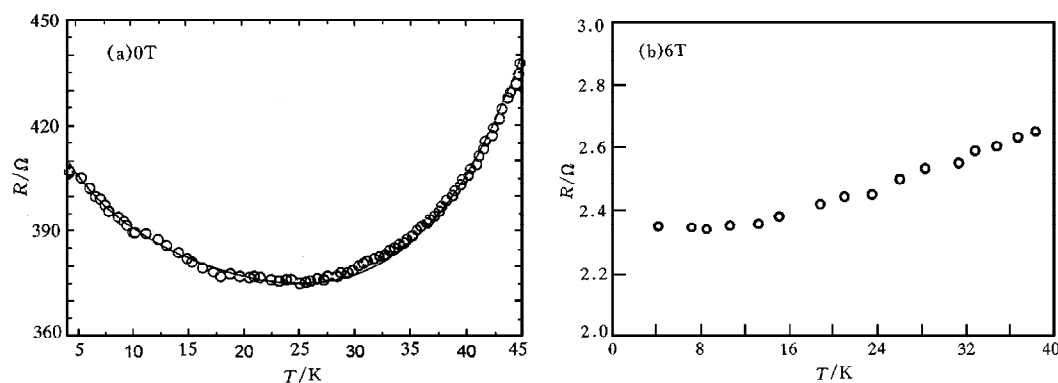


图 4 $x=0.15$ 样品低温区电阻随温度的变化 实线由(3)式计算得到, $T_{\min}=25\text{K}$, $R_{\min}=375\Omega$, $a_0=22\Omega$

低温下观察到的电阻极小值现象非常类似于以前在稀磁合金中所观察到的 Kondo 效应^[9]. 理论上这一效应通常被解释为是由于样品中含有 $3d$ 壳层不满的磁性杂质所致. 由于磁性杂质的存在, 周期性势场被破坏, 从而引起对传导电子的散射而增加电阻. 另一方面, 伴随着磁性杂质散射, 电子的自旋状态也发生改变. 考虑到这些效应, 理论上预言磁性杂质对电阻的贡献随温度降低而呈现对数型的增加规律, 即

$$R_m = a - b \ln T, \quad (1)$$

式中 a 和 b 分别为与温度无关的常数. 同时, 由于晶格对传导电子的散射而对电阻的贡献随温度降低而减小. 两者竞争的结果使得在某一温度出现电阻极小现象.

众所周知, 对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的比为 $2:1$. 从双交换的角度考虑, 这是最理想的比. 在这一择优比下, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的电子在温度远低于居里温度时可实现连续转移, 以至从 Mn^{3+} 离子上转移到 Mn^{4+} 离子上的电子看上去就像在常规金属材料中的传导电子. 当在 Mn 位上用 Cu^{2+} 离子进行部分替代后, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的相对比将偏离择优比, 即随 Cu^{2+} 离子的掺杂, Mn^{3+} 离子的相对数减少, 而 Mn^{4+} 离子的相对数增多. 考虑到化合价的平衡, 可以将掺杂后的组分写成如下形式: $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}[\text{Mn}_{0.37}^{3+}\text{Mn}_{0.185}^{4+}]\text{Mn}_{0.295}^{4+}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$. 其中中括号里面的部分保持着 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子间的择优比, 而多出的 Mn^{4+} 离子部分则视为磁性杂质. 很明显, 如果没有这多出来

的磁性杂质部分, 系统在低温下应当表现出金属导电特征. 但是, 由于这样的磁性杂质的引进, 它不仅破坏了周期性势场, 而且导致了导电电子的自旋态的改变. 亦即增加了额外的自旋散射, 从而使得样品电阻在很低温度下呈增大趋势, 如同在常规的稀磁合金中所见到的. 这样的解释可以通过外加磁场下测得的低温下电阻随温度的变化行为而得到进一步支持. 因为外加磁场可以迫使导电电子的自旋和磁性杂质所携带的局域自旋趋向于相同的取向, 从而减少磁性杂质离子对导电电子的自旋散射, 以致样品在低温下整个温区表现为金属导电特征.

为了增强上述观点的说服力, 将在 Kondo 理论^[9]的基础上定量地考虑我们的实验结果. 按照这一理论, 样品电阻来自于两部分的共同贡献, 即自旋散射和晶格散射的贡献. 对自旋散射部分, Kondo 理论预言了如方程(1)所示的函数形式, 而对晶格散射部分, 我们可以假设它随温度的变化具有 T^5 规律, 总的电阻可以认为是两部分之和, 即

$$R = aT^5 + cR_0 - cR_1 \ln T. \quad (2)$$

方程(2)看上去有 4 个待定参数, 但实际上它们可以通过实验而得以关联, 最后只留下一个待定参数. 首先注意到出现在 $T = T_{\min}$ 处的电阻极小值应对应于 $dR/dT = 0$ 的情况, 由此得 $T_{\min} = (cR_1/5a)^{1/5}$. 将 $T = T_{\min}$ 代入方程(2), 得极小电阻值 $R_{\min}$: $R_{\min} = cR_1/5 + cR_0 - cR_1 \ln T_{\min}$. 将这些参数代入方程(2)并经过适当整理后, 可将方程(2)重新改写为

$$R = \frac{a_0}{5} \left(\frac{T}{T_{\min}} \right)^5 + R_{\min} - \frac{a_0}{5} (1 - 5 \ln T_{\min}) - a_0 \ln T, \quad (3)$$

式中 $a_0 = cR_1$. 由于 $T_{\min}$ 和 $R_{\min}$ 可由实验确定, 因此方程(3)实际上仅含一个拟合参数, 即 a_0 . 这里选取 $a_0 = 22 \Omega$, $T_{\min}$ 和 $R_{\min}$ 由实验定出, 分别为 $T_{\min} = 25 \text{ K}$ 和 $R_{\min} = 375 \Omega$. 基于这些参数, 可以根据方程(3)计算出该样品的低温电阻随温度的变化, 计算结果如图 4 (a) 实线所示. 可见, 尽管在上述计算中仅有一个拟合参数, 但计算的结果与实验有非常好的一致性. 这种一致性表明, 所研究的样品低温下的电阻确实来自于两部分的贡献, 即晶格对导电电子的散射和磁性杂质离子对电子自旋的散射.

总之, 我们从实验角度探讨了 Mn 基氧化物系统在温度远低于居里温度时的电阻随温度的变化行为. 实验结果表明, 掺 Cu 样品在低温下表现出类似于在常规的稀磁合金中所观察到的 Kondo 效应, 这一效应在外加磁场下消失. 我们认为, 伴随着掺杂, 磁性杂质引入样品中. 由于磁性杂质对传导电子自旋的散射, 导致样品电阻在很低的温度下呈现再增大的趋势.

- [1] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, *Physica*, **16**(1950), 337.
- [2] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403; J.B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 564.
- [3] S. Jin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 6929.
- [4] J.M.D. Coey, M. Viret, L. Ranno, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 3910.
- [5] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka *et al.*, *Nature*, **373**(1995), 407.
- [6] Sun Xia, Tang Ping, Huang Zhen *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 965 (in Chinese).
- [7] G.C. Xiong, Q. Li, H.L. Ju *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1689.
- [8] G. Turilli, F. Licci, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 13052.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Science Press, Beijing, 1979), pp. 608—609 (translation in Chinese).

LOW-TEMPERATURE RESISTANCE MINIMUM AND ITS ORIGIN IN $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0.15$) SYSTEM

LI GUANG TANG PING SUN XIA JIANG YONG
CHEN YUE WANG SHENG HUANG ZHEN YUAN SONG-LIU

(*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

(Received 10 June 1998; revised manuscript received 6 August 1998)

ABSTRACT

The temperature dependence of resistance in the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0$ and 0.15) system at temperatures much lower than Curie temperature has been experimentally studied. It is found that a resistance minimum obviously appears in the zero-field R - T curve of the Cu-doped sample. Such a resistance minimum disappears when a magnetic field is applied to the sample. Based on Kondo theory, a quantitative comparison between the theory and the experimental data has been presented. It is shown that the experimental observation can be well understood within the framework of Kondo theory.

PACC: 7210; 7520