

# La<sub>0.67</sub>Pb<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 的磁性及输运特性 \*

肖春涛<sup>1)</sup> 韩立安<sup>1)</sup> 薛德胜<sup>1)</sup> 赵俊慧<sup>1,2)</sup> H. Kunkel<sup>2)</sup> G. Williams<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室 , 兰州 730000 )

<sup>2)</sup>( Department of Physics and Astronomy , University of Manitoba , Canada , R3T 2N2 )

( 2002 年 3 月 26 日收到 2002 年 7 月 17 日收到修改稿 )

利用固相反应烧结法制备了 La<sub>0.67</sub>Pb<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 单相多晶样品。研究了其结构、磁性及输运特性。结果表明, 样品呈菱面相晶体结构, 空间群为 R3C, 居里温度 T<sub>C</sub>( = 353K ) 非常接近 T<sub>MI</sub>( = 360K )。在居里温度附近, 发生铁磁 - 顺磁转变, 导电特性由金属特征向半导体特征过渡。磁电阻在居里点达到极大值。当 H = 1.6T 时, 磁电阻的极大值为 14.5%。当 H = 0.8T 时, 磁电阻的极大值为 9%。输运性质表明, T < T<sub>MI</sub> 时, 低温区电阻率满足公式 ρ(T) = ρ<sub>0</sub> + ρT<sup>2.5</sup>。此输运机理是由磁流子散射造成的; 当 T > T<sub>MI</sub> 时, 符合极化子模型。

关键词 : 磁电阻, 输运特性, 磁极化子, 钙钛石

PACC : 7530V, 7220M

## 1. 引言

近年来, 掺杂钙钛石型锰氧化物 La<sub>1-x-y</sub>Re<sub>y</sub>T<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 由于有非常大的磁电阻效应而受到人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。最近人们一直致力于研究钙钛矿的磁性、输运特性以及磁有序和导电过程的相互作用。在 x ≈ 0.3 时, 此化合物呈现半金属铁磁行为, 它的导电过程伴随着能带自旋极化<sup>[4]</sup>, 因此人们可以利用电荷传输而不是极化来制成器件。然而 LaMnO<sub>3</sub> 是反铁磁绝缘体, 当二价碱土金属离子替代部分 La 时, 部分的 Mn<sup>3+</sup> 变成了 Mn<sup>4+</sup>, 由于 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 的双交换作用<sup>[5]</sup>, 使该体系呈现出丰富的物理内涵。当 0.1 < x < 0.5 时, La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度在 300K 左右<sup>[6]</sup>, 同时还表现出较大的磁电阻效应<sup>[7-9]</sup>, 因而在信息存储和传感器方面具有潜在的应用前景。这类材料的金属 - 绝缘体转变可以利用双交换作用来进行解释。而电 - 声相互作用和 Mn<sup>3+</sup> 能级的 Jahn-Teller 劈裂<sup>[10]</sup>的存在使人们通常利用极化子跃迁导电原理来解释其输运特性。鉴于 Pb 的熔点较低、二价离子半径较大, 有助于在较低的烧结温度下完成固相反应并产生适当的晶格畸变。本文报道了 Pb 掺杂钙钛石型锰氧化物的磁性和输运特性的研究。

结果。

## 2. 实验方法

采用固相反应烧结法制备了 La<sub>0.67</sub>Pb<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 多晶样品, 所用原料为 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, MnO<sub>2</sub>, 把这些原料按一定的化学计量比配料, 球磨 24h 使其均匀混合, 然后压片, 在 800℃ 预烧 24h, 再次球磨、压片, 然后在 1100℃ 下烧结 72h。用 X 射线衍射仪来分析样品的晶体结构。样品的电阻率用直流四端法测量, 测量时的最大磁场为 1.6T, 温度范围为 84—380K。用 Quantum Design PPMS 6000 型磁强计/磁化率仪测量了 5.2—400K 范围内的磁特性。

## 3. 实验结果与讨论

图 1 为该样品的室温 X 射线谱。结果表明, 样品为单相, 晶体结构为菱面相晶体结构。由 FULLPROF<sup>[11]</sup>程序根据 Rietveld 法可得空间群为 R3C, 晶体参数为 a = b = 0.5511nm, c = 1.3341nm, β = 119.54°, 由公差因子可得, t = 0.9915, 表明此晶体具有良好的稳定性。

样品的零直流场起始磁化率与温度( 5.2—

\* 高等学校重点实验室访问学者基金资助的课题。

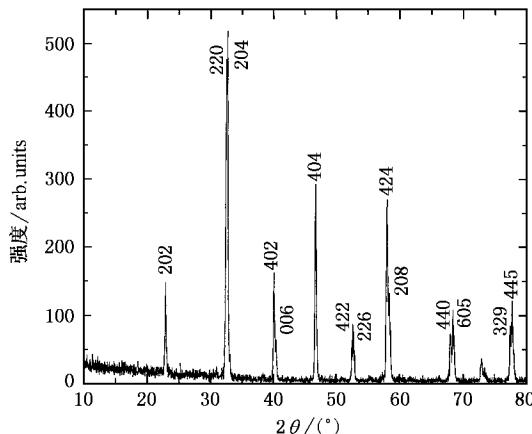
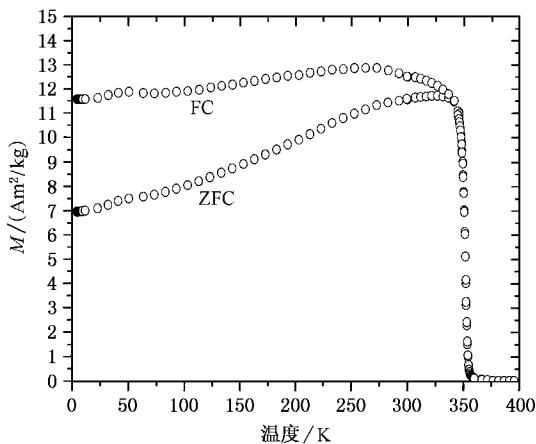
图 1  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  的室温 x 射线图谱

图 3 ZFC 和 FC 磁化强度曲线

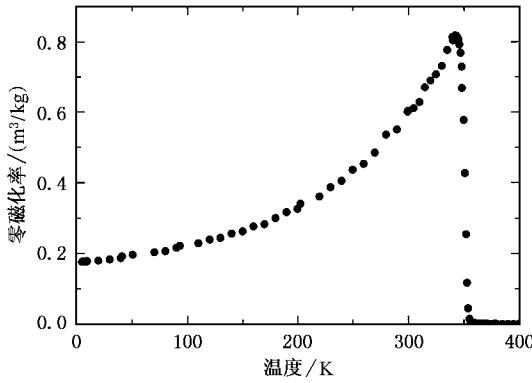
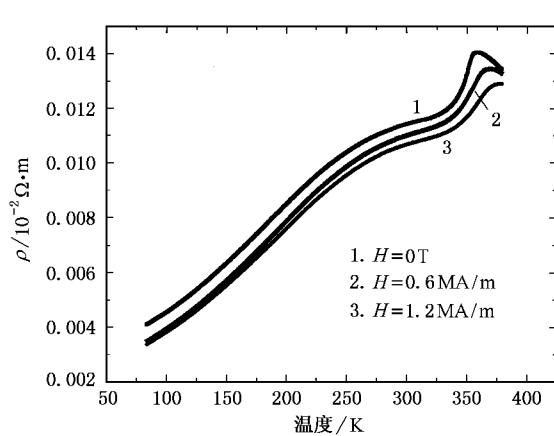


图 2 零直流场起始磁化率与温度的变化关系

400K) 的变化关系见图 2. 当  $5.2\text{K} < T < 342\text{K}$ , 零直流场起始磁化率随着温度的增加而增加, 当  $T = 342\text{K}$  时, 零直流场起始磁化率达到峰值,  $342\text{K} < T < T_c(=353\text{K})$  时, 零直流场起始磁化率随着温度的增加而急剧减小, 当  $T > T_c$  时, 样品的零直流场起始磁化率趋于零, 呈现出铁磁态向顺磁态的转变.

图 3 为外场  $H_{\text{app}} = 4\text{kA/m}$  时, 样品的零场冷却(ZFC)和磁场冷却(FC)磁化强度曲线. ZFC 曲线在居里温度点附近时达到极大值. 随着温度的增加, 当  $T > T_c$  时,  $M(T)$  急剧减小, 同样呈现从铁磁向顺磁过渡的趋势. 当  $T < T_c$  时, 磁化强度的值的减小可能来自于非共线效应. 居里温度非常接近截止温度  $T_b$ (此系统中最大团簇对应的温度<sup>[12]</sup>). 当  $T < T_c$  时, ZFC 磁化强度曲线很明显与 FC 曲线不重合, 这是一种典型的团簇玻璃<sup>[13]</sup>特征.

图 4 为  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  电阻率与温度(84—380K)及磁场( $H = 0, 0.6, 1.2\text{MA/m}$ )的变化关系. 我

图 4 电阻率与温度及磁场( $H = 0, 0.6, 1.2\text{MA/m}$ )的变化关系

们定义  $T_{\text{MI}} (= 360\text{K})$  为电阻率  $\rho$  最大时对应的温度值. 从图 4 可以看出, 当  $T > T_{\text{MI}}$  时,  $\rho$  随着温度  $T$  的增加而减小, 样品呈现半导体特征( $d\rho/dT < 0$ ); 当  $T < T_{\text{MI}}$  时,  $\rho$  随着温度  $T$  的增加而增加, 样品突然转变为金属性传输( $d\rho/dT > 0$ ). 对于钙钛矿锰氧化物, 由其输运特性可知, 当  $T_c$  接近  $T_{\text{MI}}$  时, 随着温度的降低, 此材料由顺磁绝缘态向铁磁金属态过渡<sup>[14, 15]</sup>. Viret 等人发现电阻率与磁场满足如下关系式<sup>[16]</sup>:  $\rho = \rho_0 \exp\left\{T_0\left[1 - (M/M_s)^2\right]^{1/4}\right\}$ , 其中  $M = M_s \cos\theta_{ij}$  为局域磁化强度,  $M_s$  为饱和磁化强度, 由此可得  $\rho$  随着  $H$  的增大而减小.

为了研究  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  的磁电阻特性, 我们绘制了  $MR-T$  曲线, 见图 5. 磁电阻的定义为  $MR = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0) \times 100\%$ , 其中  $\rho(H)$  和  $\rho(0)$  分别代表磁场为  $H$  和 0 时的电阻率. 从图 5 很清楚可得,  $H$  增大时,  $MR$  增大. 在居里点附近, 磁电阻达到

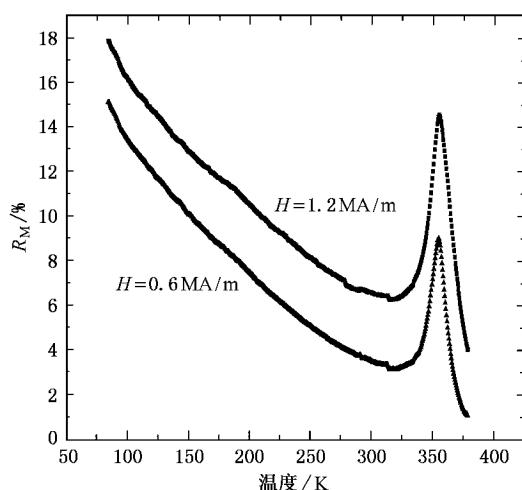
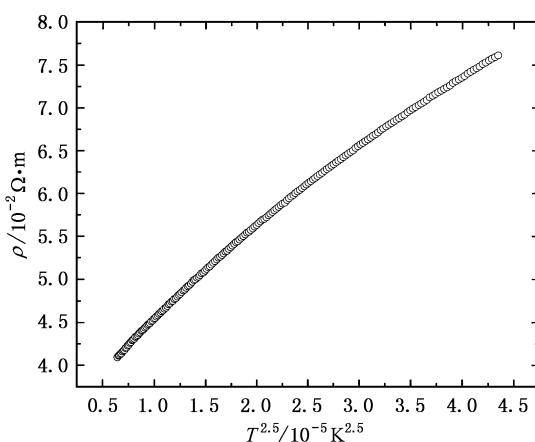
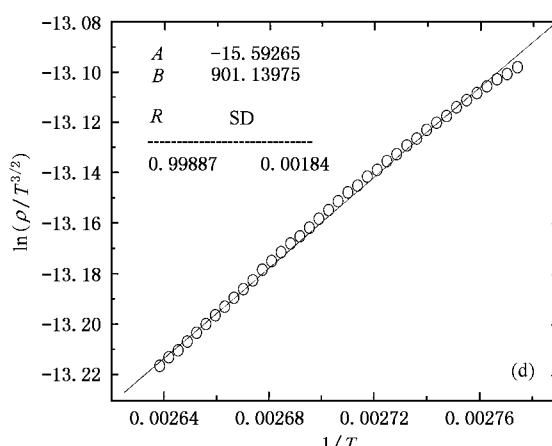
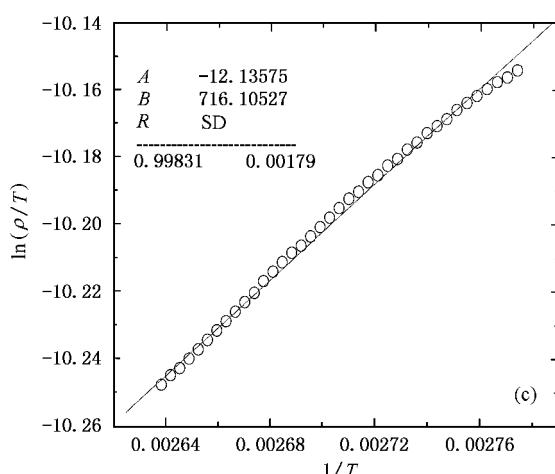
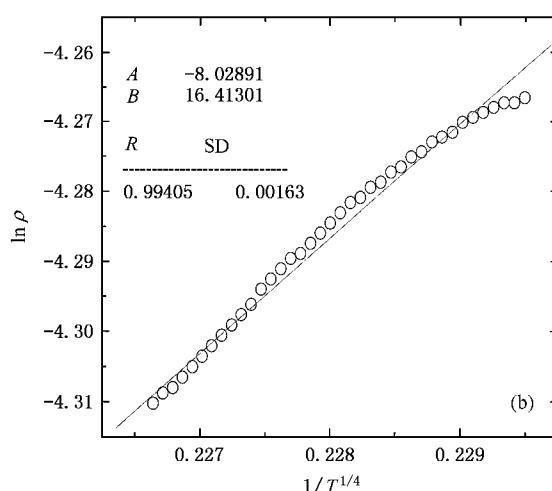
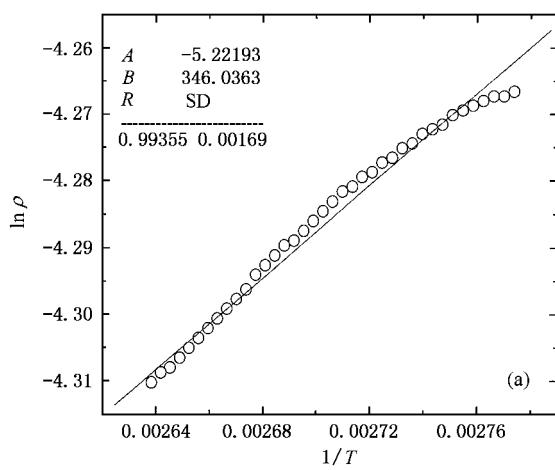
图 5  $H = 0.6\text{MA/m}$  和  $H = 1.2\text{MA/m}$  的  $MR$  曲线图 6  $T < T_{\text{MI}}$  时的  $\rho - T^{2.5}$  曲线

图 7 (a)  $\ln \rho - 1/T$  曲线 ,Arrhenius 模型 (b)  $\ln(\rho) - 1/T^{1/4}$  曲线 ,VRH 模型 (c)  $\ln(\rho/T) - 1/T$  曲线 , 绝热极化子模型 (d)  $\ln(\rho/T^{3/2}) - 1/T$  曲线 , 非绝热极化子模型 , 其中  $A, B$  分别为直线  $Y = A + B \times X$  的截距和斜率 ,  $R$  为线性关联系数 ,  $SD$  为标准偏差

极大。 $H = 1.2\text{mA/m}$  时, 极大磁电阻为 14.5%;  $H = 0.6\text{mA/m}$  时, 极大磁电阻为 9%。对于块体材料  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ , 在两个温度区域表现出明显的磁电阻效应。一个在铁磁转变温度附近的高温区, 另一个在低温区。由于在铁磁转变温度的高温区存在磁性极化子<sup>[17-19]</sup>, 所以在高温区磁电阻有一个很明显的变化; 关于低温区( $< 100\text{K}$ )磁电阻的增大, 我们认为在  $T \ll T_c$  时,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间的夹角变得更小, 所以电子很容易在  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间传输, 从而导致较大的磁电阻效应。

为了更好的理解  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  的输运特性, 我们将整个温度范围分为两个区域, 即  $T > T_{MI}$  和  $T < T_{MI}$ 。Schiffer 等人<sup>[20]</sup>在研究低温电阻率曲线后发现了一个半经验公式:  $\rho(T) = \rho_0 + \rho T^{2.5}$ 。其中  $\rho_0$  为由于磁畴和非化学计量等因素造成的电阻率,  $\rho T^{2.5}$  项为电子与电子的相互作用。当  $T < T_{MI}$  时,  $\rho(T) - T^{2.5}$  的曲线见图 6。此曲线基本上为一条直线。由图 6 可得, 在低温区其输运机理是磁流子散射, 此化合物实际上处于铁磁相。当  $T > T_{MI}$  时, 该样品的几种输运特性曲线见图 7(a)-(d)。其中(a)为 Arrhenius 模型, (b)为 VRH(varing range hopping)模型, (c)为极化子模型, (d)为非绝热极化子模型。由此图可得, 当  $T > T_{MI}$  时, 电阻率满足极化子模型而不满足 Arrhenius

和 VRH 模型。我们认为, 在块体钙钛矿多晶样品  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  中, 当  $T > T_{MI}$  时,  $e_g$  电子处于局域态, 从而使激活能增加。因此电子不能在高温区跃迁, 从而使极化子传输表现为主要的输运特性。

## 4. 结 论

1. 采用固相反应烧结法制备了  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  单相多晶样品, 室温 X 射线分析表明晶体结构为菱面相结构, 空间群为  $R3C$ 。

2. 零直流场起始磁化率结果表明, 此样品在居里点( $T = 353\text{K}$ )附近有急剧的变化, 由铁磁向顺磁转变。

3. 在  $T_{MI} = 360\text{K}$  附近,  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  由金属行为向半导体特征转变。电阻率  $\rho$  随着磁场的增大而减小。

4. 磁电阻的结果表明,  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  多晶样品在居里点附近达到极大值。当  $H = 1.2\text{MA/m}$  时, 磁电阻的极大值为 14.5%; 当  $H = 0.6\text{MA/m}$  时, 磁电阻的极大值为 9%。

5. 输运性质表明,  $T < T_{MI}$  时, 低温区电阻率满足公式  $\rho(T) = \rho_0 + \rho T^{2.5}$ 。此输运机理是由磁流子散射造成的; 当  $T > T_{MI}$  时, 符合极化子模型。

- 
- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnach R A, Ramesh R and Chen L H 1994 *Science* **264** 413
  - [2] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W and Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
  - [3] Zhu X R, Shen H L, Shen Q W, Li T and Zhou S C 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S40 (in Chinese) [祝向荣、沈鸿烈、沈勤我、李铁、邹世昌 1999 物理学报 **48** S40]
  - [4] Park J H et al 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1953
  - [5] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
  - [6] Searle C W and Wang S T 1970 *Can. J. Phys.* **48** 2023
  - [7] Kusters R M, Singketon J, Keen D A, McGreevy R and Hayes W 1989 *Physica B* **155** 362
  - [8] Vonholtmolt R, Wecker J, Sammer K, Hampel L and Barnet K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6925
  - [9] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnach R A, Ramesh R and Chen L H 1994 *Science* **264** 413
  - [10] Miller A J, Sharaiman B I and Mueller R 1996 *Phys. Rev. Letter.* **77** 175
  - [11] Wiles D B and Young R A 1981 *J. Appl. Crystallogr.* **14** 149
  - [12] Jackson T J, Palmer S B, Blythe H J and Halim A S 1996 *J. Magn. Mag. Mater.* **159** 269
  - [13] Mydosh J A 1993 in *Spin Glass: An Experimental Introduction* (Taylor and Francis London)
  - [14] Shreekala R et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2857
  - [15] Mahendiran R, Mahesh R, Roychudhuri A K, Rao C N R 1995 *J. Phys. D* **28** 1743
  - [16] Coey J M D, Viret M and von Molnar S 1999 *Adv. Phys.* **48** 167
  - [17] Oliver M R, Dimmock J Q, McWhorter A L and Read T B 1973 *Phys. Rev. B* **5** 1078
  - [18] Ju H L, Kwon C, Li Q, Greene R L and Venkate San T 1994 *App. Phys. Lett.* **65** 2108
  - [19] De Teresa J M, Ibarra M R et al 1997 *Nature* **38** 256
  - [20] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W and Chong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336

# Magnetic and transport properties of perovskite $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ <sup>\*</sup>

Xiao Chun-Tao<sup>1)</sup> Han Li-An<sup>1)</sup> Xue De-Sheng<sup>1)</sup> Zhao Jun-Hui<sup>1,2)</sup> H. Kunkel<sup>2)</sup> G. Williams<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>( Lanzhou University , Lanzhou 730000 ,China )

<sup>2)</sup>( Department of Physics and Astronomy , University of Manitoba , Canada , R3T2N2 )

( Received 26 March 2002 ; revised manuscript received 17 July 2002 )

## Abstract

Single-phase polycrystalline samples of  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  were prepared by conventional solid-state reaction method. The crystal structure and magnetic and transport properties are investigated. The structure revealed by the room temperature x-ray powder diffraction is rhombohedra(  $R3C$  ), and the Curie temperature is very close to  $T_{MI}$  ( = 360K ). At the Curie point , the magnetic properties show the transition from ferromagnetic to paramagnetic , and the conductivity changes from metal to semiconducting. The resistivity decreases with increasing magnetic field. Magnetoresistance reaches a maximum at the Curie point . The maximum magnetoresistance is 14.5% at  $H = 1.2\text{MA/m}$  , and 9% at  $H = 0.6\text{MA/m}$ . The transport results show that the transport data satisfy  $\rho(T) = \rho_0 + \rho T^{2.5}$  for  $T < T_{MI}$  , but agree with the polaron model when  $T > T_{MI}$  . This phenomenon is due to the magon-carrier scattering.

**Keywords** : magnetoresistance , transport properties , magnetic polarons , perovskite

**PACC** : 7530V , 7220M

\* Project supported by the Visiting Scholar Foundation of Key Laboratory in University.