

# $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的磁性及输运特性<sup>\*</sup>

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  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  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  $R\bar{3}C$ , 居里温度  $T_C$  ( $= 353\text{K}$ ) 非常接近  $T_M$  ( $= 360\text{K}$ ). 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  $H = 1.6\text{T}$  时, 磁电阻的极大值为 14.5%; 当  $H = 0.8\text{T}$  时, 磁电阻的极大值为 9%. 输运性质表明,  $T < T_M$  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  $T > T_M$  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  $\text{La}_{1-x-y}\text{Re}_y\text{T}_x\text{MnO}_3$  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  $x \approx 0.3$  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  $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{Mn}^{3+}$  变成了  $\text{Mn}^{4+}$ , 由于  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  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,  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  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  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  多晶样品, 所用原料为  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , 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  $800^\circ\text{C}$  预烧 24h. 再次球磨、压片, 然后在  $1100^\circ\text{C}$  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 FULL-PROF<sup>[11]</sup> 程序根据 Rietveld 法可得空间群为  $R\bar{3}C$ , 晶体参数为  $a = b = 0.5511\text{nm}$ ,  $c = 1.3341\text{nm}$ ,  $\beta = 119.54^\circ$ , 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—

<sup>\*</sup> 高等学校重点实验室访问学者基金资助的课题.

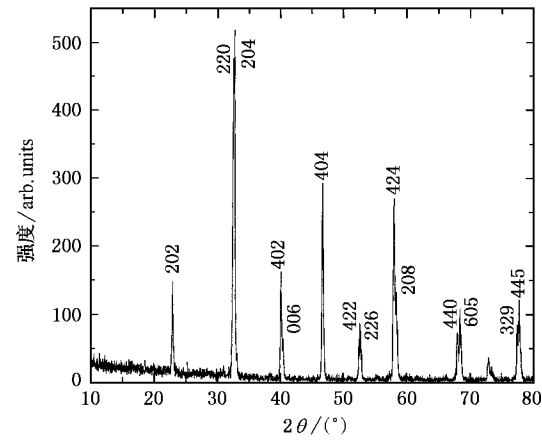


图 1  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  的室温 x 射线图谱

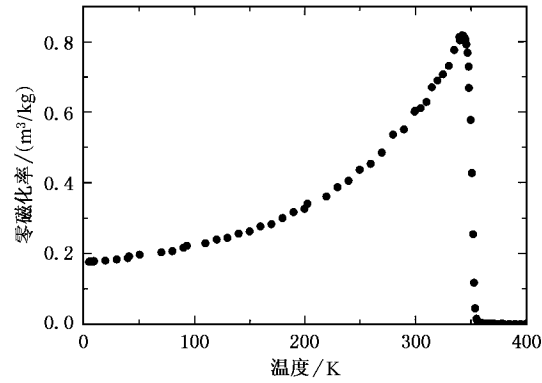


图 2 零直流场起始磁化率与温度的变化关系

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,  $342\text{K} < T < T_{\text{C}} (= 353\text{K})$  时, 零直流场起始磁化率随着温度的增加而急剧减小, 当  $T > T_{\text{C}}$  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  $T > T_{\text{C}}$  时,  $M(T)$  急剧减小, 同样呈现从铁磁向顺磁过渡的趋势. 当  $T < T_{\text{C}}$  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  $T_{\text{C}}$  (此系统中最大团簇对应的温度<sup>[12]</sup>). 当  $T < T_{\text{C}}$  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

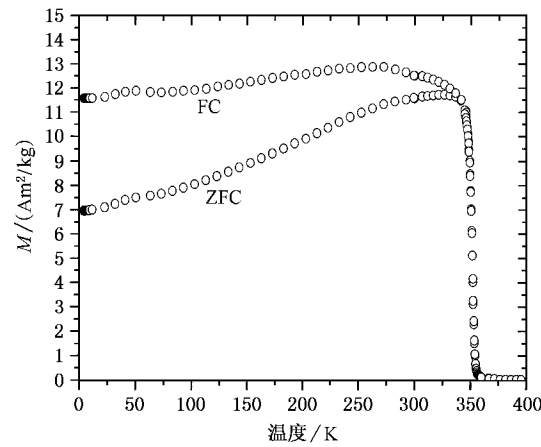


图 3 ZFC 和 FC 磁化强度曲线

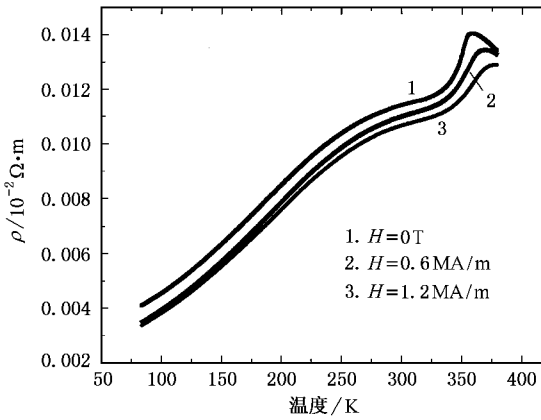


图 4 电阻率与温度及磁场 ( $H = 0, 0.6, 1.2\text{MA/m}$ ) 的变化关系

们定义  $T_{\text{M}} (= 360\text{K})$  为电阻率  $\rho$  最大时对应的温度值. 从图 4 可以看出, 当  $T > T_{\text{M}}$  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  $T < T_{\text{M}}$  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  $T_{\text{C}}$  接近  $T_{\text{M}}$  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>:  $\rho = \rho_0 \exp\{T_0[1 - (M/M_s)^2]T^{1/4}\}$ , 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

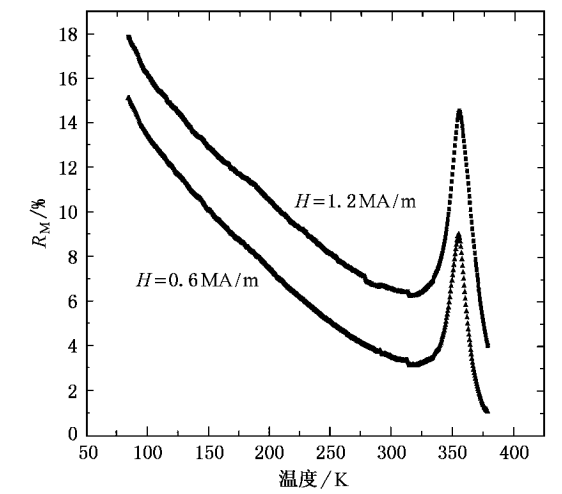


图5  $H = 0.6\text{MA/m}$  和  $H = 1.2\text{MA/m}$  的  $MR$  曲线

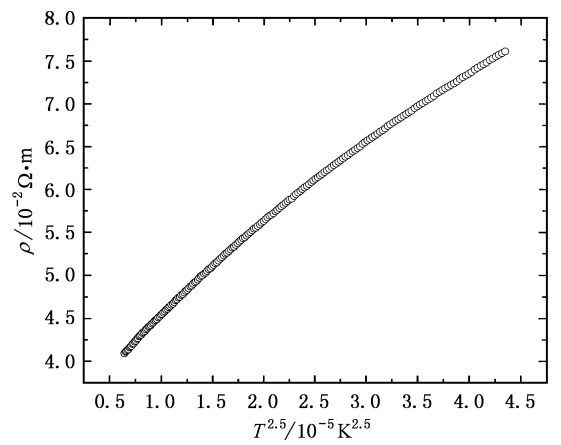


图6  $T < T_M$  时的  $\rho-T^{2.5}$  曲线

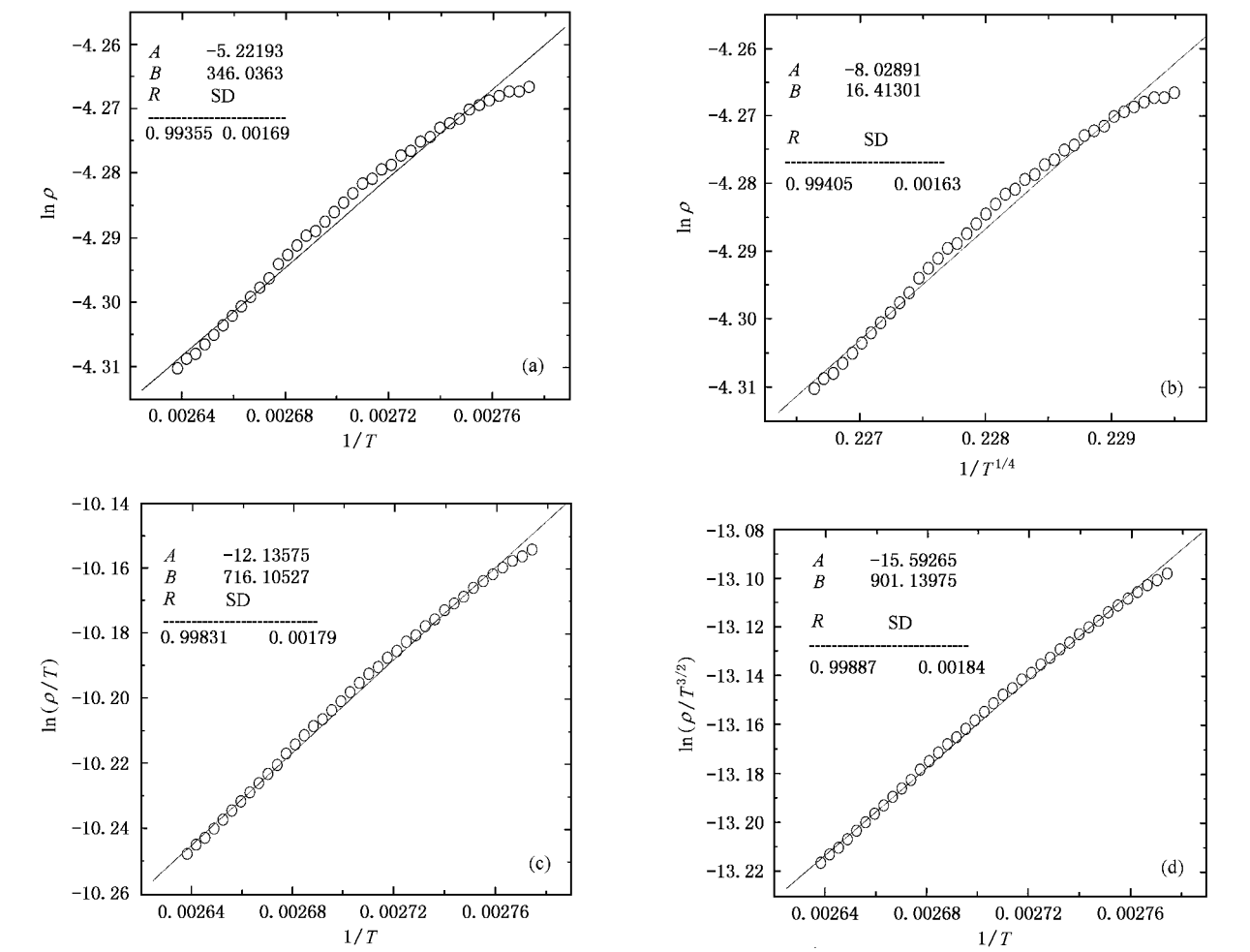


图7 (a)  $\ln \rho - 1/T$  曲线, Arrhenius 模型 (b)  $\ln(\rho) - 1/T^{1/4}$  曲线, VRH 模型 (c)  $\ln(\rho/T) - 1/T$  曲线, 绝热极化子模型 (d)  $\ln(\rho/T^{3/2}) - 1/T$  曲线, 非绝热极化子模型; 其中  $A, B$  分别为直线  $Y = A + B \times X$  的截距和斜率,  $R$  为线性关联系数,  $SD$  为标准偏差

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  $T > T_{\text{MI}}$  和  $T < T_{\text{MI}}$ . 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  $T < T_{\text{MI}}$  时,  $\rho(T)$  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  $T > T_{\text{MI}}$  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 (varying 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  $T > T_{\text{MI}}$  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  $T > T_{\text{MI}}$  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  $T_{\text{MI}} = 360 \text{ K}$  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,  $T < T_{\text{MI}}$  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  $T > T_{\text{MI}}$  时, 符合极化子模型.

- [1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnachr 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] Vonhelmolt R, Wecker J, Sammer K, Hampet L and Barnet K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 6925
- [9] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnachr 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. Mang. 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 Tersa 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  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  \*

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 rhombohedral ( $R3C$ ), and the Curie temperature is very close to  $T_M$  ( $=360\text{K}$ ). 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  $T<T_M$ , but agree with the polaron model when  $T>T_M$ . This phenomenon is due to the magnon-carrier scattering.

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

**PACC :** 7530V, 7220M

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