

钙钛矿结构 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的庞磁电阻性质

段 莹 谈国太 戴守愚 陈正豪 周岳亮 吕惠宾

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

(2002 年 7 月 2 日收到 2002 年 12 月 6 日收到修改稿)

一种新的钙钛矿结构的庞磁电阻氧化物 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 已用固态反应方法制成,通过超导量子干涉器件(SQUID)装置测量研究了它的电输运性质和磁性质。 x 射线光电子能谱分析证明,该氧化物中 Sb 的价态是 +5 价,因此该氧化物是一种新的电子掺杂型庞磁电阻材料。

关键词: 钙钛矿结构, $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$, 电子掺杂, 庞磁电阻

PACC: 7530V, 7550L

1. 引言

空穴掺杂的稀土锰氧化物 $R\text{MnO}_3$ (R 代表稀土元素)材料,其来源于自旋电荷耦合的电磁输运性质以及它的潜在应用前景,吸引了大批研究者的兴趣^[1-4]。母体材料 $R\text{MnO}_3$ 是 A 型反铁磁绝缘体, Mn^{3+} 的磁矩形成了层间反铁磁结构。 Mn^{3+} 的电子配置为 $3d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$, 其中三个 t_{2g} 电子形成 $3/2$ 自旋的局域态, e_g 电子为巡游电子还是局域电子,要看它的自旋与 t_{2g} 电子的相对取向。用二价阳离子例如 Ca, Sr, Ba, Pb 等部分替代这些化合物中的稀土离子,就会获得空穴掺杂的化合物。这些化合物例如 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在低温下显示了顺磁-铁磁转变和与之相关的金属-绝缘体转变(MIT)以及大的负磁电阻效应。这种奇特的性质一般由 Zener 的双交换(DE)模型^[5] 和 Jahn-Teller 畸变^[6] 来解释。按照 DE 模型, 电子通过 O^{2-} 在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 间跳跃, 电子跳跃概率正比于 $\cos(\theta/2)^{\gamma}$ (θ 为键角)。目前已有的报道中 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 是这种化合物中用四价 Ce 而非二价阳离子部分取代三价 La 的 n 型导电化合物。这种化合物的研究自 1997 年以来吸引了印度、美国、韩国、德国、英国等国家的学者,而且已经与掺杂二价元素的 p 型导电 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 组合,成功制成了 p-n 结器件^[8,9]。据报道, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 显示了类似 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 铁磁性和相关的 MIT 及大的负磁电阻效应。为了解释这种行为, Mandal 和 Das^[10] 论证了 Ce 以类似于 CeO_2 的 Ce^{4+} 状态存在,所以母体中掺杂

的是电子而不是空穴。按照这个图像,这种化合物中的双交换是在 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子对间进行的。Mitra 等^[11] 也论证了 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 的 MIT 性质及铁磁性是由于 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 间的双交换作用,而且双交换机制对于母体中的电子掺杂或空穴掺杂是对称的^[12]。李荫远^[13] 早已指出,在过渡族金属的混合价系统中,二价与三价离子间存在着双交换相互作用。因此电子掺杂庞磁电阻化合物的研究是固体物理学的一个重要分支;同时,在应用上,如果将这种 n 型材料薄膜与已知的 p 型材料组合,就能制成具有庞磁电阻特性的 p-n 结器件,开辟一个磁电集成的新应用领域,制备出新的磁输出器件,提高输出速度与存储密度。

在本文中,我们首次报道了一种新的电子掺杂型锰氧化物 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的制备工艺及其电磁特性的研究。用固态反应法制备的这种化合物的体材料通过 x 射线衍射检测为单相, 电阻-温度($R-T$)曲线显示其转变温度 T_p 约为 227 K, 这种化合物低温下显示铁磁性及铁磁转变温度附近的 MIT, 并且显示了大的负磁电阻效应。在 5 T 的磁场下样品的磁电阻比率为 60%, 大于相同磁场下 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 的磁电阻^[10]。

2. 样品制备及表征

通过传统的固态反应法制备 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSbMO) 体材料。首先将 La_2O_3 , MnCO_3 , Sb_2O_3 粉末按所需比例混合, 在研钵中充分研磨, 以使混合充分

均匀,成型后,分别在650~900℃的空气中预烧,然后在1100℃烧结39 h,随炉冷却到室温。在每个温度烧结前都要进行研磨。

制备出样品的x射线衍射(XRD)结果如图1所示,表明烧结的体材料是单相的畸变钙钛矿结构。此结构可由TREOR90程序指标化为六角形结构,所有的峰均被指标化,由25°到45°的放大图形可见,没有观察到未被指标化的小杂峰,说明样品确实为单相。室温下其晶格常数分别为 $a = b = 0.55203\text{ nm}$, $c = 0.66748\text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。样品的化学成分用ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy)方法检测,测量误差小于2%,测量结果表明样品与化学配比相符。另外,我们通过能量色散谱(EDS)对样品的定量分析也表明样品的成分接近预想值(图2)。文献[14]用相同的方法对样品组分进行了进一步的验证。

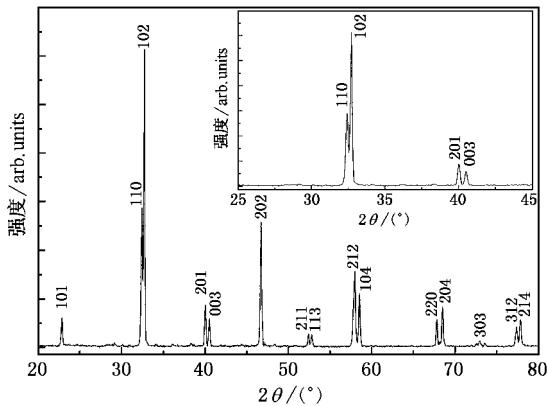


图1 LSbMO的x射线衍射谱

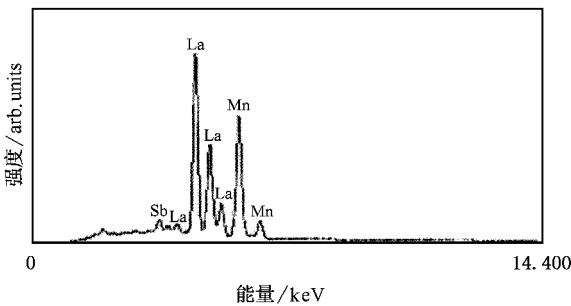


图2 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的EDS(0—14.00 keV) La, Sb 和 Mn 原子的百分比为 37.49:3.72:58.79

材料的电输运性质是用标准四引线法测量的。图3给出 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 体材料在不同磁场下电阻-温度的关系。在零场下,低温端显示金属特性

($d\rho/dT > 0$)高温端显示半导体特性($d\rho/dT < 0$)。电阻的峰值温度为 $T_p \approx 227\text{ K}$,在该温度发生金属-半导体转变。与零场相比,在磁场中,电阻减小,磁场越大,电阻减小的越多,同时峰值向高温方向移动(在0,1,5 T三个磁场下,相应的 T_p 值分别为227,229,241 K),由此可见,该材料具有巨大的负磁电阻效应。庞磁电阻比率对温度的依赖性如图4所示。由图4可见,在5 T磁场下 $|\text{MR}|_{\max} = |(R_{(H)} - R_{(0)})|/R_{(0)} \approx 60\%$ 。最大值温度 $T_m \approx 217\text{ K}$,它略低于电阻的峰值温度 T_p 。

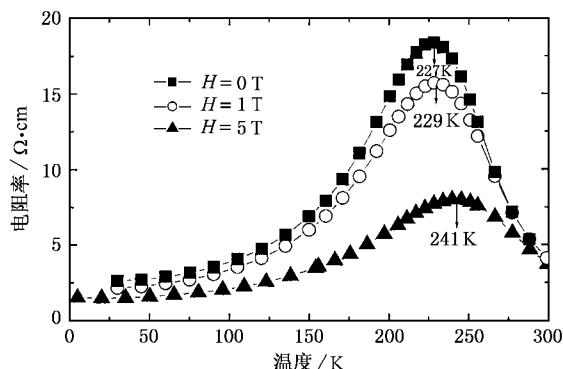


图3 不同磁场下LSbMO的电阻-温度曲线

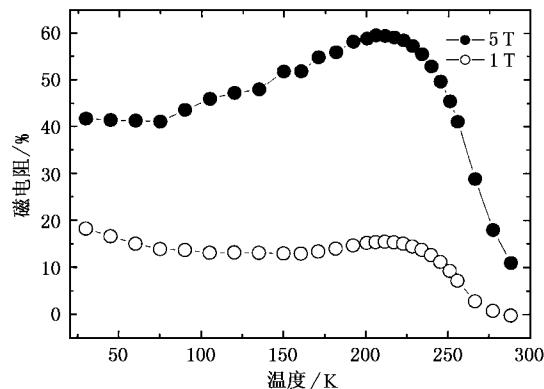


图4 在1和5 T磁场下磁电阻比率随温度的变化

磁化强度与温度的关系曲线如图5所示。在居里温度 T_C (约为225 K)发生顺磁到铁磁的转变。与大多数庞磁电阻材料一样,发生顺磁-铁磁转变的同时伴随半导体金属的相变。两个相变温度 T_C 与 T_p 很接近,但不完全一致。这反映了锰氧化物材料的内在性质。

为了探查 $\text{La}_{1-x}\text{Sb}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.10$)中锰的化合价,我们在温度为5 K的条件下,测量了样品磁化强度随磁场的变化,其中磁场强度的范围为0—

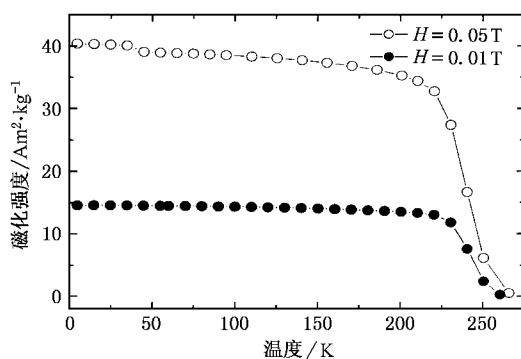


图 5 在 0.01 和 0.05 T 磁场下 LaSbMO 的磁化强度-温度关系曲线

5 T. 如图 6 所示 $x = 0.05$ 的样品磁化强度在 5 T 磁场下已达到饱和, $x = 0.1$ 的样品接近饱和. 并且, 两个样品的饱和磁化强度分别为 $4.1\mu_{\text{B}}$ ($x = 0.05$) 和 $4.6\mu_{\text{B}}$ ($x = 0.10$). 如果体系中锑离子的化合价是 +5 价, 则掺入一个 Sb, 会有两个 Mn 离子变价. 所以对 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 混合价态的体系而言, 理论上, 饱和磁化强度为 $M_{\text{S1}} = 4\mu_{\text{B}} \times 0.9 + 5\mu_{\text{B}} \times 0.1 = 4.1\mu_{\text{B}}$ ($x = 0.05$), $M_{\text{S2}} = 4\mu_{\text{B}} \times 0.8 + 5\mu_{\text{B}} \times 0.2 = 4.2\mu_{\text{B}}$ ($x = 0.10$); 实验值和理论值接近. 而 Mn^{4+} 的饱和磁化强度理论上只有 $3\mu_{\text{B}}$, 这说明体系中锰的价态应该是 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} , 而不可能是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的混合价态.

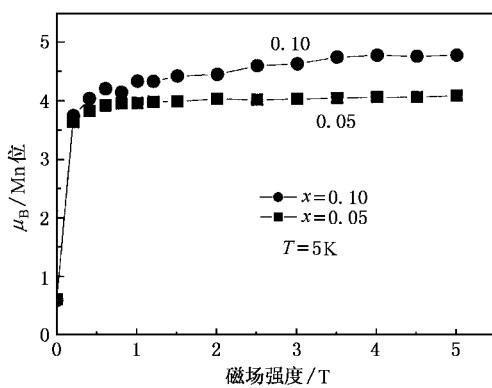


图 6 温度为 5 K 时, 磁化强度随磁场的变化 其中磁场范围为 0—5 T

传统上, 钙钛矿结构的庞磁电阻材料的电磁特性及有关相转变过程可以用双交换模型^[5]及 Jahn-Teller 畸变模型^[6]来进行定性描述. 在通常的锰化合物体系中, 锰可以有 Mn^{4+} , Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 三种价态. 文献[10]描述了 Mn^{4+} , Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 能级在畸变八

面体内的晶场劈裂的图像. 由于 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 在发生铁磁转变的同时发生了 MIT, 而它们的转变温度非常接近. 这种现象类似空穴掺杂的钙钛矿锰氧化物的特性, 因此可能可以用广义的双交换模型来解释 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的性质. 就像本文开始所提到的, 在二价阳离子掺杂的锰体系中, 锰离子以三价和四价混合价态存在, 但是稀土离子被四价或五价离子部分取代后, 就会有相应数量的 Mn^{3+} 转化成 Mn^{2+} . 如果锑以五价态存在的话, 体系中将是 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 的混合价态, 而不是 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} . 但应该注意到 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的体系中, Mn^{4+} 的 e_g 态没有电子, 总自旋为 $S = 3/2$; 而在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的体系中, Mn^{2+} 的 e_g 态有两个电子, 总自旋为 $S = 5/2$. 在双交换模型中, Mn^{3+} 的电子向 Mn^{4+} 跳跃时, 是向空的 e_g 态跳跃, 而如果双交换模型在 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的体系中依然成立的话, Mn^{2+} 的电子向 Mn^{3+} 跳跃时, e_g 态已经有一个电子. 并且根据文献[15]用局域自旋密度近似(LSDA)计算得到的 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} 的 3d 电子的态密度是不同的. 这就导致了电子跳跃方程中的波函数、哈密顿量在两个体系中是不同的. 所以当双交换模型应用于 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 的体系时, 必须进行相应的修正. 当然, 材料的内在性质一定还受其他因素的作用和影响, 例如: 掺杂浓度 x 、晶格结构^[16]、温度^[17]等. 因此需要进一步对材料性质随掺杂浓度的变化以及薄膜的制备工艺与物性的关系加以研究.

我们通过 X 射线光电子能谱(XPS)的测量对掺杂元素 Sb 的价态进行了确认. 图 7 给出锑的 XPS, 测量步长为 0.1 eV. 此处仅给出 Sb 3d 和 O 1s 的谱. 由于锑的 $3d_{5/2}$ 与氧的 1s 几乎重合, 所以只能测量锑的 $3d_{3/2}$ 能级. 由图 7 可知, 锑 $3d_{3/2}$ 峰位于 540.12 eV 处. 根据标准谱^[18], Sb_2O_3 , Sb_2O_5 的 $3d_{3/2}$ 分别位于 539.35 和 540.15 eV 处. 由图 7 实线可知, 539.35 eV 确实偏离了峰中心位置, 所以锑应该是 +5 价. 另一方面, 锑最常见价态是 +3 价和 +5 价, 而且如果锑的价态是 +3 价, 取代 La 的 +3 价, 将不会有多余载流子出现, 也不会导电, 所以可确定我们的新材料中的锑是 +5 价的. 由于磁性物质存在着内在磁场, 所以, 一般的霍耳效应方法不能确定其载流子类型^[19]. 以后的工作中我们将对其反常霍耳效应进行研究.

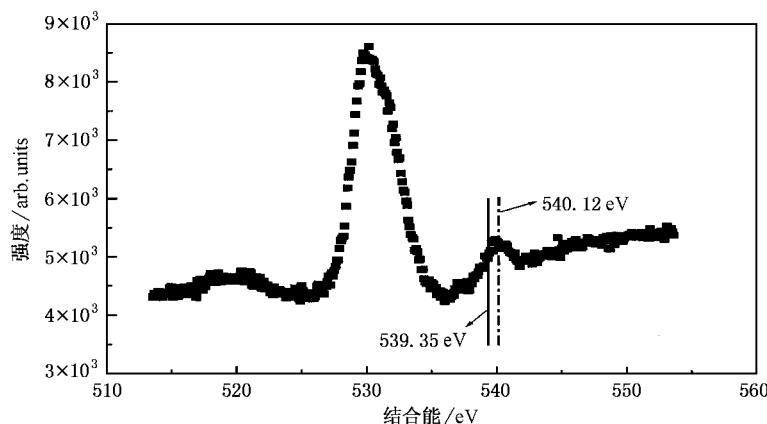


图7 锡 3d 的 XPS 谱

3. 结 论

我们采用固态反应的方法,在一定条件下,首次

制备出了单相的 $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 多晶材料。实际测量表明其具有典型的庞磁电阻性质。并且通过 XPS 谱的测量,判断锡是 +5 价。此种材料是一种电子导电的新型庞磁电阻材料。

- [1] Jin S , Tiefel T H , McCormack M et al 1994 *Science* **264** 413
- [2] Ramirez A P R 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 8171
- [3] Rao C N R , Mahesh R , Raychaudhuri A K et al 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 487
- [4] Cai J W , Zhao J G , Zhan W S et al 1997 *Progress in Physics* **17** 119 (in Chinese) [蔡建旺、赵见高、詹文山等 1997 物理学进展 **17** 119]
- [5] Clarence Z 1951 *Phys. Rev.* **82** 403 ; De Gennest P G 1960 *Phys. Rev.* **118** 141
- [6] Millis A J , Littlewood P B , Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [7] Saitoh T , Dessau D S , Moritomo Y et al 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1039
- [8] Mitra C , Raychaudhuri P , Kobernik G et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2408
- [9] Mitra C , Kobernik G , Dorr K et al 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7715
- [10] Mandal P , Das S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15073
- [11] Mitra C , Raychaudhuri P , John J et al 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 524
- [12] Raychaudhuri P , Mukherjee S , Nigam A K et al 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5718
- [13] Li Y Y , Li G D 1962 *Ferrite Physics* (Beijing Science Press) Chap 3 (in Chinese) [李荫远、李国栋 1962 铁氧体物理学 (北京 科学出版社) 第 3 章]
- [14] Li Z W , Morrisey A H , Jiang J Z 1999 *Phys. Rev. B* **60** 10284
- [15] Kang J S , Kim Y J , Lee B W et al 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 3779
- [16] Zhang F X , He D W , Zhang X Y et al 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 112 (in Chinese) [张富祥、贺端威、张湘义等 1998 物理学报 **47** 112]
- [17] Wu J , Cao Q Q , Gu K M et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 370 (in Chinese) [吴 坚、曹庆琪、谷坤明等 1999 物理学报 **48** 370]
- [18] Wagner C D , Riggs W M , Davis L E et al 1979 *Handbook of x-ray Photoelectron Spectroscopy* (Santa Barbara :Perkin-Elmer Corporation) p6509
- [19] Snyder G , Beasley M R , Geballe T H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4254 ; Jaime M , Hardner H T , Salamon M B et al 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 9

Colossal magnetoresistance effect in the perovskite-type $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ material

Duan Ping Tan Guo-Tai Dai Shou-Yu Chen Zheng-Hao Zhou Yue-Liang Lü Hui-Bin

(*Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 2 July 2002; revised manuscript received 6 December 2002)

Abstract

The colossal magnetoresistance oxide compound $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$ has been prepared by solid-state reaction method. The electrical transport and magnetic properties have been measured by superconducting quantum interference device magnetometer. The valence state of Sb is confirmed to be +5 through x-ray photoelectron spectroscopy so this compound is an electron-doped colossal magnetoresistance material.

Keywords : perovskite, $\text{La}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{MnO}_3$, electron-doped, colossal magnetoresistance

PACC : 7530V, 7550L