

$\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶体系中的小极化子性质

马玉彬[†]

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2008 年 11 月 27 日收到, 2008 年 12 月 16 日收到修改稿)

采用基于柠檬酸体系的溶胶-凝胶法制备了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列的多晶块材, 同时还用脉冲激光沉积技术(PLD)在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上外延生长了同一系列的薄膜, 系统研究了它们的晶格结构和电输运行为. 多晶和薄膜样品都具有正交晶格结构, 电输运行为在居里温度 T_C 以上的高温顺磁相都很好地符合了绝热小极化子模型. 用绝热小极化子模型对两者的电阻率温度曲线进行拟合, 多晶和薄膜样品的拟合结果在定性上是一致的. 随着 Ca 掺杂量的增加, 极化子跳迁能 E_{hop} 变大, ρ_0 先减小后增大. 实验结果说明, 只要多晶样品制备的质量好, 缺陷、晶界的影响可以大大降低, 多晶样品的电输运行为也能表现出本征的小极化子性质.

关键词: $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$, 绝热小极化子模型, 双交换作用, Jahn-Teller 晶格畸变

PACC: 7130, 7138, 7200, 7290

1. 引言

近年来, 在具有 ABO_3 钙钛矿结构的掺杂稀土锰氧化物 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R 为稀土元素, A 为二价碱土金属) 中发现了庞磁电阻 (CMR) 效应. 由于该效应包含着极其丰富的物理现象和深刻的物理内容, 同时又在存储器以及磁传感技术方面存在着潜在的巨大应用价值, 因而引起了人们的高度重视^[1-6]. 这类氧化物材料在发生顺磁铁磁 (PM-FM) 相变的同时, 总是伴随发生绝缘金属 (IM) 相变, 从而使其电阻率温度曲线在居里温度 T_C 附近出现一个峰值^[2], 并且其峰值电阻率及所在温度 T_p 可受 A 位离子掺杂^[3]、外加磁场^[2] 或流体静压力^[7] 等的调制. 目前, 用 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 离子的双交换作用 (DE) (double exchange)^[8-10] 和 Jahn-Teller 晶格畸变^[1] 解释 CMR 效应的观点已被人们广泛接受. 氧同位素交换的实验表明^[11, 12], CMR 材料中存在着强烈的电声相互作用.

现在, 人们常用绝热小极化子模型 (adiabatic small-polaron model) 和变程跃迁模型 (variable-range hopping model) 来描述 CMR 材料在温度 T_C 以上的高温顺磁相的电输运行为^[13]. 已有大量实验支持小极化子的存在, 例如对外延薄膜或单晶样品的电

阻^[14-16]、Seebeck 系数^[17, 18]、Hall 效应^[19, 20]、光电发射谱和 X 射线发射吸收谱^[21] 等的测量. 而很多 CMR 多晶块材样品 (特别是用高温固相反应法制备的) 很薄的或是没有经过退火处理的薄膜, 则支持变程跃迁模型^[13, 22, 23]. Ziese 等人发现^[13], 质量较好的外延薄膜在高温顺磁相满足绝热小极化子模型 (不满足变程跃迁模型), 而质量较差的薄膜和在 Si 衬底上生长的多晶薄膜满足变程跃迁模型 (不满足绝热小极化子模型). 因此, 他们认为绝热小极化子行为是 CMR 材料在高温顺磁相的本征性质, 而变程跃迁行为是非本征的, 它是由缺陷、晶粒边界或是隧穿效应等原因引起的.

我们采用基于柠檬酸体系的溶胶-凝胶法制备了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶块材, 采用脉冲激光沉积技术在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上外延生长了同一系列的薄膜. 系统研究了多晶块材和外延薄膜的晶格结构和电输运行为, 实验结果表明两者在定性上是一致的, 所有的样品都具有正交结构, 在高温顺磁相都很好地符合了绝热小极化子模型. 这说明多晶样品只要制备的质量好, 同样可以表现出本征的小极化子电输运行为.

2. 实验方法

我们采用基于柠檬酸体系的溶胶-凝胶法制备

[†] E-mail: Mayubinl@sina.com

了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列的多晶块材^[24]. 具体步骤是, 首先按目标产物中各元素的摩尔计量比, 称取一定量分析纯的 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 并加入金属离子总摩尔数 2 倍量的柠檬酸作为络合剂和凝胶剂, 充分搅拌均匀后得到澄清的前驱体溶液. 将溶液加热蒸干, 得到透明的凝胶, 继续加热凝胶开始分解燃烧, 最后形成疏松的黑色灰状粉末. 将此粉末在 600°C 加热 2 h 除去多余的碳, 研磨后用高压模具压成硬块, 再切割成约 $10\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ (长 \times 宽 \times 厚) 左右的细长条, 接着放入高温炉在空气氛围下 1250°C 烧结 24 h, 然后随炉冷却, 所得块材密实并且较硬.

为了将多晶块材的实验结果和外延薄膜进行对比, 我们还利用上面得到的粉末制备了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列的靶, 并采用 PLD 技术^[25] 在 $\text{SrTiO}_3(100)$ 衬底上外延生长了同一系列的薄膜, 衬底温度 $T_s = 790^\circ\text{C}$, 沉积过程中氧气压强 30 Pa, 沉积时间 12 min, 激光能量密度 2 J/cm^2 , 脉冲频率 6 Hz, 沉积完成后在 0.5 atm ($1\text{ atm} = 1.01325 \times 10^5\text{ Pa}$) 氧压下在 790°C 原位退火 10 min.

我们在 Rigaku Dmax/2400 X 射线衍射仪上(用高强度的 $\text{Cu-K}\alpha_1$ 射线), 对样品的粉末进行了 2θ 扫描. 我们将多晶块材和薄膜样品放入真空变温系统中, 测量了样品的电阻率温度曲线, 电阻测量采用标准的四引线法.

3. 实验结果和讨论

3.1. XRD 结构分析

我们对 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列的多晶粉末样品做了 X 射线衍射的 2θ 扫描, 图 1 给出了样品的结果. 从图上可以看出, 所有样品的峰形相似, 谱线都很尖锐, 这说明样品中的晶粒生长良好. 我们通过软件 PCPDFWIN 搜索了 pdf-2 电子卡片, 从中找到了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.67$) 的两个 pdf 卡片, 并将它们和实验结果进行比对, 发现两者符合得很好, 我们的样品都表现出很好的单相, 属正交 (orthorhombic) 结构, 空间对称群为 $Pbnm$. 对于没有 pdf 卡片对应的样品, 我们计算了 A 位离子平均半径, 根据文献 [26] 中的结构相图, 推测样品也应该为正交结构. Jirák 等人^[27] 和 Pollert 等人^[28]

的结构研究表明, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 是正交结构, Tomioka 等人^[29] 和 Yoshizawa 等人^[30] 研究了 $\text{Pr}_{1-y}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_y\text{MnO}_3$ ($x = 0.35, 0.45$) 样品, 发现除了 $\text{Pr}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ 是正交结构、 $Imma$ 对称外, 其他样品都可以用正交结构、 $Pbnm$ 对称性进行指标化. 根据 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 pdf 卡片, 我们在图 1 中给出了各个峰的晶面指数. 我们用软件 PowderX^[31-33] 对原始 XRD 数据进行了平滑、 $K_{\alpha 2}$ 扣除(采用 Dong 方法), 所有样品都可以用正交结构指标化. 然后, 我们用最小二乘法拟合求得样品的晶格参数, 见表 1. 从表 1 上可以看出, 随着 Ca 掺杂量的增加, 晶格常数和晶胞体积总体上表现出减小的趋势, 这是因为 Ca^{2+} 的离子半径 (1.18 \AA) 比 Sr^{2+} 的离子半径 (1.31 \AA) 要小, 随着 Ca^{2+} 离子不断地替代 Sr^{2+} 离子, A 位的平均离子半径逐渐变小, 晶胞收缩, 从而导致晶格常数和晶胞体积的减小. 同时, A 位平均离子半径变小导致容忍因子减小, 晶格畸变加强, 也造成了晶格常数和晶胞体积的减小.

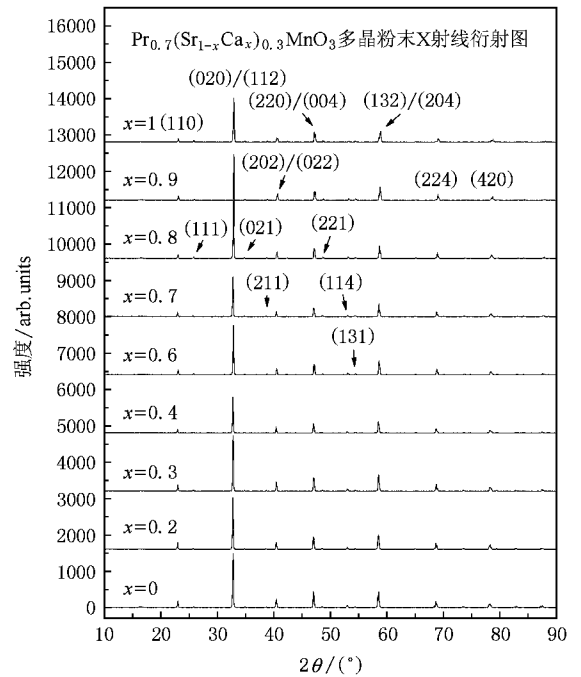


图 1 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶粉末的 X 射线衍射 2θ 扫描图

图 2 给出了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.7, 1$) 外延薄膜的 2θ 扫描结果, 表明我们的薄膜具有很好的外延性质. 插图给出了 (002) 峰的情况, 可以看出随着 Ca 掺杂量的加大, (002) 峰向高角度方向移动. 用布拉格方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算得到 $x = 0, 0.7, 1$ 样品的面间晶格常数分别为 5.4491 \AA , 5.4274

\AA 5.4167 \AA 晶格常数逐渐减小,这和相应的粉末 XRD 的结果趋势是一致的.同时和相应的粉末数据相比,薄膜的面间晶格常数(c 轴)要小一些.

表1 最小二乘法拟合的 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶粉末系列的晶格常数和晶胞体积

x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V_{\text{cell}}/\text{\AA}^3$
0	5.465	5.4581	7.724	230.39
0.2	5.465	5.4667	7.7191	230.61
0.3	5.4599	5.4632	7.7169	230.18
0.4	5.4636	5.4654	7.7224	230.6
0.6	5.4551	5.4543	7.7084	229.35
0.7	5.4654	5.4564	7.71	229.92
0.8	5.4471	5.4469	7.7034	228.56
0.9	5.4433	5.4382	7.6803	227.35
1.0	5.4671	5.4303	7.6739	227.82

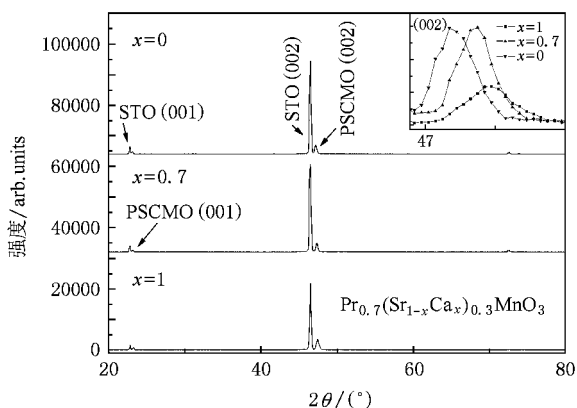


图2 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 外延薄膜的 X 射线衍射 2θ 扫描图

3.2. 电输运行行为中的绝热小极化子性质

3.2.1. 电阻率温度曲线

我们测量了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列样品的电阻率温度曲线,图3是多晶块材的结果,为了做比对我们还在图4中给出了相应系列的外延薄膜的结果.实验结果显示,多晶块材的电输运行行为在定性上与薄膜是一致的,两者在掺杂量 $x=0-0.8$ 时都出现了绝缘金属相变,且随着 Ca 掺杂量的不断增加,块材和薄膜的电阻率不断变大,而电阻率峰值温度 T_p 逐步下降,直至 $x=0.9,1$ 的最后两个样品绝缘金属相变完全消失.这主要是因为随着 Ca 掺杂量地不断增加, A 位平均离子半径不断减小,容忍因子也不断减小,越来越偏离 1,导致 MnO_6 八面体的倾斜加剧,因而 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键的键角减小,

更加偏离 180° , $\text{Mn}-\text{O}$ 键平均键长增大,从而使锰离子的 e_g 轨道和氧离子的 $2p$ 轨道的杂化程度降低, e_g 能带的单电子有效带宽减小,这可用一个近似的经验公式说明^[34]: $W \propto \cos(\omega) / d_{\text{Mn-O}}^{3.5}$, 其中 W 为 e_g 能带的带宽, $\omega = (\pi - \theta_{\text{Mn-O-Mn}}) / 2$, 显然随着 Ca 掺杂量的增大, W 逐渐减小,而 $T_c \propto W$, 所以 T_c 下降,电阻率峰值温度 T_p 也相应的下降,直至绝缘金属转变完全消失.

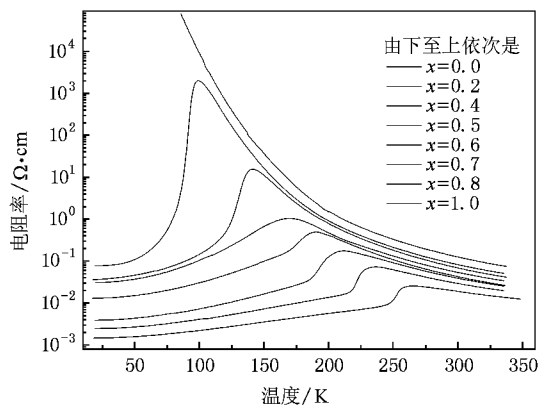


图3 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶块材的电阻率温度曲线

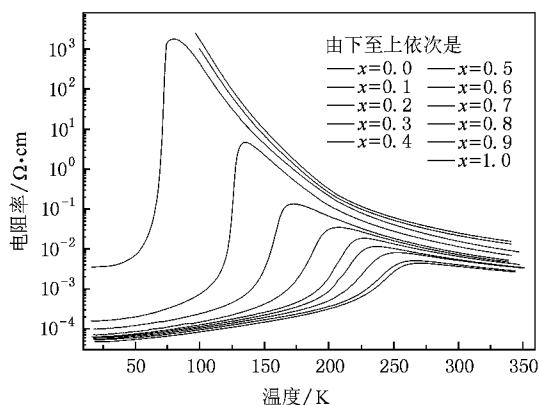


图4 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列外延薄膜的电阻率温度曲线

图3中 $x=0,0.1$ 的多晶块材样品,在温度 T_p 以下其电阻率下降了约一个数量级,而 $x=0.8$ 的样品电阻率下降了4个多数量级,绝缘金属转变温度范围也较窄,说明多晶样品是均匀的,晶粒生长是良好的.图4中 $x=0,0.1$ 的外延薄膜样品,在温度 T_p 以下其电阻率下降了约2个数量级,而 $x=0.8$ 的样品下降了约6个数量级,转变温度范围也较窄,说明是很好的外延薄膜.另外,多晶样品的电阻率比相应的薄膜样品要大(但差值在一个数量

级之内),这可能是由于晶界、缺陷等原因或是多晶块材压的不够紧密所致.

3.2.2. 两种模型的拟合

人们常用以下二个模型来描述 CMR 材料在高温 T_c 以上的高温顺磁相的电输运行为,这就是绝热小极化子模型和变程跃迁模型.当极化子的尺寸(即晶格扭曲的范围)小于或等于晶格常数时,称为小极化子.所谓绝热,是指小极化子的移动速度比晶格离子的振动速度大得多.在高温时,小极化子是局域的,它需要通过热激活的方式才能在格点间发生跃迁.此时若忽略极化子之间的相互作用,则其电阻率满足公式^[17]

$$\rho = \frac{ha}{x(1-x)e^2 T_0} T \exp\left(\frac{\epsilon_0 + W_H - J}{k_B T}\right) = \rho_0 T \exp\left[\frac{E_{hop}}{k_B T}\right], \quad (1)$$

其中 E_{hop} 是小极化子的跳迁能.如果取纵坐标为 $\ln(\rho/T)$,取横坐标为 $1000/T$,则(1)式在图中将表现为一条直线,直线的斜率对应于 E_{hop} .变程跃迁模型描述了无序系统中迁移率边以下带尾态之间的跃迁,这些带尾态是定域的,但仍能够吸收低能量的声子,遂穿到相距较远而能量相差又较小的其他定域态中.由于这种跃迁中最可几跳跃步长随温度的降低而增大,故称之为变程跃迁.变程跃迁模型中电阻率满足公式^[13]

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right]. \quad (2)$$

同理如果取纵坐标为 $\ln\rho$,取横坐标为 $T^{-0.25}$,则(2)式在图中将表现为一条直线.

根据(1)(2)式,我们把 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶块材($x = 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0$)的电阻率温度曲线重新画在了图 5 和图 6 中.注意,图 5—8 中纵坐标取的都是对数坐标.图 5 中曲线的高温段在较大温度范围内表现出很好的线性,而图 6 中曲线高温段的线性不如图 5.为了能更好地看清楚,我们把 $x = 0.5$ 的数据单独取出,画在图 7,8 中,显然图 8 中曲线的高温段线性不如图 7.比较图 5—8 的结果,我们可以认为多晶样品的电输运行为在高温顺磁相更好地符合了绝热小极化子模型.

我们对 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶块材和外延薄膜的电阻率温度曲线采用绝热小极化子模型(1)式进行了数据拟合,拟合时数据范围选择从最

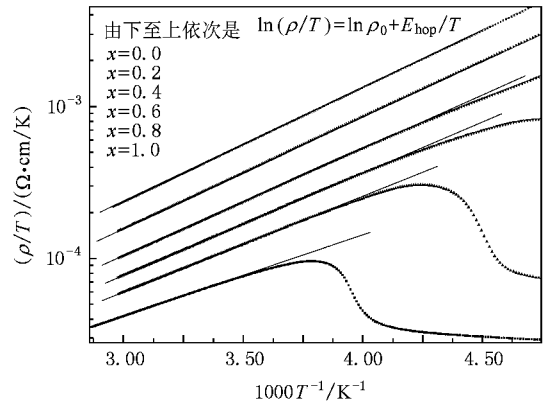


图 5 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶样品(绝热小极化子模型拟合)

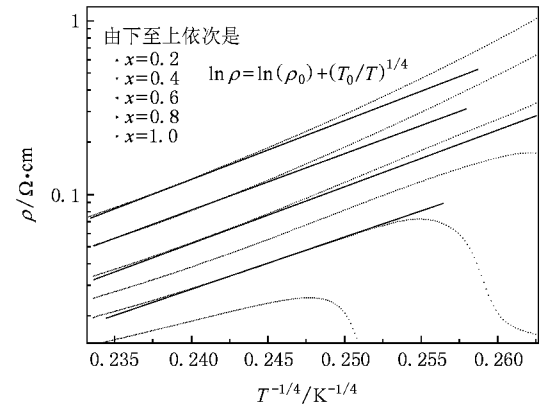


图 6 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶样品(变程跃迁模型)

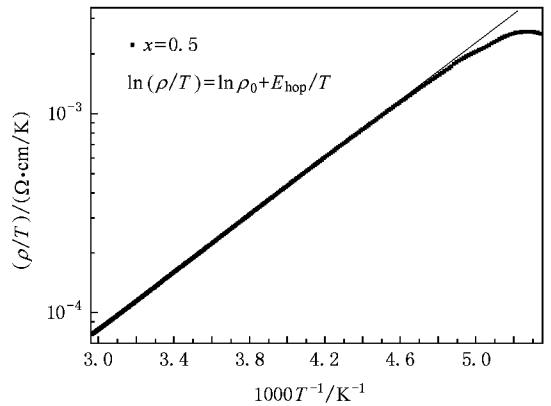


图 7 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$)多晶样品(绝热小极化子模型拟合)

高温处到温度 T_r 处. T_r 定义为电阻率温度曲线 $\ln\rho-T$ 的拐点处的温度($T_r > T_p$),这样得到的 T_r 非常接近于用磁化强度测得的居里温度 $T_c^{[13]}$.所有的

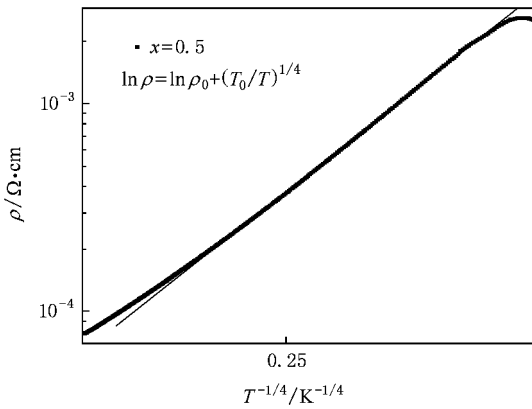


图8 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.5$)多晶样品(变程跃迁模型拟合)

拟合结果都在表2中,拟合结果表明多晶块材和外延薄膜都很好的符合了绝热小极化子模型,两者的数据是接近的,在定性上是一致的.从表2中可以看出,多晶块材和薄膜的极化子跳迁能 E_{hop} 都随着Ca掺杂量的增加而变大.这是因为随着Ca掺杂量的增加,A位平均离子半径减小,Jahn-Teller晶格畸变加剧,导致载流子的进一步局域化,热激活跳迁更加困难,因而跳迁能 E_{hop} 变大.多晶块材的 E_{hop} 要比薄膜大一些,这可能和多晶样品的缺陷、晶界有关.对于 $x=0-0.6$ 的薄膜样品, ρ_0 随着Ca掺杂量的增加而减小.由(1)式可知 $\rho_0 = \frac{\hbar a}{x(1-x)e^2 T_0}$ x 是极化子浓度,可假定为二价离子

的掺杂比例($x=0.3$), $T_0(\propto \omega_0, \omega_0$ 为纵光学声子频率)不变,则 $\rho_0 \propto a$ (a 为跳迁距离),一般认为小极化子跳迁为最近邻跳迁,因此可将 a 近似看成是晶格常数,所以此时 ρ_0 近似正比于晶格常数.根据XRD数据,Ca的掺杂将导致晶格常数减小,因而 ρ_0 也将减小,这和拟合数据是一致的.但对于 $x=0.7-1$ 的薄膜, ρ_0 却随着Ca掺杂量的加大(晶格常数继续减小)而增大,这可能和跃迁距离以及跃迁机理的变化有关.多晶样品的 ρ_0 相对要混乱一些,但是总体上粗略的显示出和薄膜一样的规律.另外,多晶块材和外延薄膜的 T_p 有一定的差值(但在定性上是一致的),这可能和氧含量有关^[35].

以前的实验,一般是在单晶或外延薄膜上有小极化子性质,而在多晶样品中有变程跃迁性质.Ziese等人^[13]曾将质量较好的外延薄膜与质量不好的薄膜以及Si衬底上生长的多晶薄膜进行了对比,发现前者符合小极化子模型,而后两者符合变程跃迁模型.他们认为,小极化子性质是CMR材料的本征属性,而变程跃迁性质是非本征的,它是由缺陷、晶粒边界或是隧穿效应等原因引起的.现在我们用溶胶-凝胶法制备的多晶样品电输运行为也表现出很好的绝热小极化子性质,这进一步说明小极化子性质是本征的.同时也说明,样品的制备工艺对样品的性能有很大的影响.只要多晶样品制备的质量好,缺陷、晶界的影响可以大大降低,样品的电输运行为也能表现出本征的小极化子性质.

表2 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列多晶块材和外延薄膜绝热小极化子模型拟合的数据结果

x	多晶 T_p/K	多晶 T_r/K	多晶 $E_{\text{hop}}/\text{meV}$	多晶 ρ_0 $(\Omega \cdot \text{cm}/\text{K} \cdot 10^{-6})$	薄膜 T_p/K	薄膜 T_r/K	薄膜 $E_{\text{hop}}/\text{meV}$	薄膜 ρ_0 $(\Omega \cdot \text{cm}/\text{K} \cdot 10^{-6})$
0	265.7	295	106.6	1.025	270.6	300.3	93.3	0.332
0.1	249.7	273.4	128.1	0.704	267	298.6	99.4	0.286
0.2	235.5	255	135.2	0.807	253	279	105.9	0.284
0.3	219	239	139.3	0.605	237	260.8	110.7	0.248
0.4	206.5	221	141.7	0.473	227	248.1	117.3	0.233
0.5	190	209.2	142.9	0.698	207.3	233.7	126.2	0.183
0.6	167.4	182	145.5	0.612	173	198.7	131.6	0.165
0.7	141.7	157.8	146.1	0.676	133.8	155.8	138.8	0.178
0.8	117.8	133	146.8	0.839	78	105	138.8	0.259
0.9	0	0	150.9	0.712	0	0	139.3	0.330
1	0	0	150.3	0.776	0	0	140.0	0.373



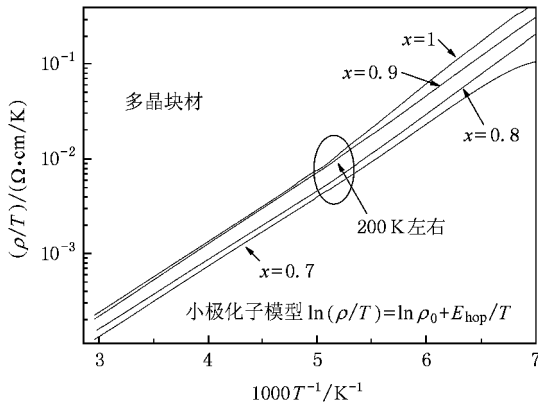


图9 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.7-1$) 的多晶块材曲线在 200 K 附近向上翘起

3.3. $x = 0.7-1$ 样品中的电荷有序

在图 9 的 $\rho/T-1000/T$ 图上, 当 Ca 的掺杂量 $x = 0.7-1$ 时多晶块材的曲线在顺磁区的低温段偏离原来的直线向上翘起 ($x = 0-0.6$ 的曲线在低温段向下弯曲, 这是发生绝缘金属相变导致的), 这一点在薄膜样品上表现的尤为明显 (未画出). 实验数据表明, 多晶块材和外延薄膜的曲线向上翘起的温度都在 200 K 附近. Tomioka 等人^[36]在 $\text{Pr}_{0.65}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.35}\text{MnO}_3$ 晶体中发现, $x = 0.7-1$ 的样品在 200 K—230 K 出现 charge ordering (CO), 同时电阻率急剧变大. Yoshizawa 等人^[37]用中子衍射研究了 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, 发现在 200 K 附近出现了 CO 的信号, 在尼尔温度 $T_N = 140$ K 进入反铁磁状态. Hejtma'nek 等人^[38]研究了 $\text{Pr}_{0.65}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x = 0.6$) 的单晶和陶瓷样品, 发现其低温时为铁磁金属, 约在 204 K

发生铁磁顺磁相变. Yoshizawa 等人^[30]用中子衍射研究了 $\text{Pr}_{0.65}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.35}\text{MnO}_3$ ($x = 0.7$ 和 0.5) 单晶样品, $x = 0.5$ 的样品在温度 215 K 以下出现铁磁金属态, $x = 0.7$ 的样品在 205 K 左右出现 CO, 在 170 K 左右出现倾角反铁磁, 在 80 K 左右出现金属电导, 继续降低温度则中子衍射信号中的 CO 和反铁磁分量减小, 而铁磁分量变大, 事实上铁磁信号分量在 175 K 时就出现了. 这说明 $x = 0.7$ 的样品在出现 CO 后存在着铁磁相和反铁磁相的竞争, 并出现了相分离. 综合考虑以上的实验结果, 我们认为 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.7-1$) 样品曲线在 200 K 附近向上翘起的原因可能是样品中出现了 CO 的小区域, 此时 CO 相和其他相共存, 导致电阻率变大.

4. 结 论

我们制备了 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 系列的多晶块材和外延薄膜, 系统研究了它们的晶格结构和电输运行为. 多晶和薄膜样品都具有正交晶格结构, 电输运行为在居里温度 T_C 以上的高温顺磁相都很好地符合了绝热小极化子模型. 用绝热小极化子模型对多晶块材和外延薄膜的电阻率温度曲线进行拟合, 两者的拟合结果在定性上是一致的. 随着 Ca 掺杂量的增加, 极化子跳迁能 E_{hop} 变大, ρ_0 先减小后增大. 实验结果说明, 只要多晶样品制备的质量好, 缺陷、晶界的影响可以大大降低, 多晶样品的电输运行为也能表现出本征的小极化子性质.

感谢北京大学物理系熊光成教授和连贵君老师的讨论和帮助.

[1] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
 [2] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
 [3] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, Marezio M, Batlogg B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
 [4] Roder H, Zang J, Bishop A R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1356
 [5] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
 [6] Dagotto E 2003 *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance* (New York: Springer) p9
 [7] Moritomo Y, Asamitsu A, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 16491
 [8] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82**
 [9] Anderson P W, Hasegawa H 1965 *Phys. Rev.* **100** 675

[10] de Gennes P G 1960 *Phys. Rev.* **118** 141
 [11] Zhao G M, Conder K, Keller H, Muller K A 1996 *Nature* **381** 676
 [12] Shengelaya A, Zhao G M, Keller H, Muller K A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 5296
 [13] Ziese M, Sritiwarawong C 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11519
 [14] De Teresa J M, Dorr K, Muller K H, Schultz L, Chakalova R I 1998 *Phys. Rev. B* **58** R5928
 [15] Jakob G, Westerburg W, Martin F, Adrian H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14966
 [16] Song X F, Lian G J, Xiong G C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 214427
 [17] Jaime M, Salamon M B, Rubinstein M, Treece R E, Horwitz J S, Chrisey D B 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11914

- [18] Jaime M , Salamon M B , Pettit K , Rubinstein M , Treece R E , Horwitz J S , Chrisey D B 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1576
- [19] Chun S H , Salamon M B , Han P D 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 5573
- [20] Jaime M , Hardner H T , Salamon M B , Rubinstein M , Dorsey P , Emin D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 951
- [21] Mannella N , Rosenhahn A , Booth C H , Marchesini S , Mun B S , Yang S H , Ibrahim K , Tomioka Y , Fadley C S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 166401
- [22] Coey J M D , Viret M , Ranno L , Ounadjela K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3910
- [23] Viret M , Ranno L , Coey J M D 1997 *Phys. Rev. B* **55** 8067
- [24] Chen X 2001 *S.M. Dissertation* (Beijing : Peking University) (in Chinese) 陈 省 2001 硕士学位论文 (北京 北京大学)
- [25] Willmott P R , Huber J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 315
- [26] Radaelli P G , Marezio M , Hwang H Y , Cheong S W 1996 *J. Solid State Chem.* **122** 444
- [27] Jirák Z , Krupička S , Šimša Z , Dlouhý M , Vratislav S 1985 *J. Magn. Magn. Mater.* **53** 153
- [28] Pollert E , Krupicka S , Kuzmicová E 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 1137
- [29] Tomioka Y , Tokura Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 104416
- [30] Yoshizawa H , Kajimoto R , Kawano H , Tomioka Y , Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** 2729
- [31] Dong C , Chen H , Wu F 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 168
- [32] Dong C 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 838
- [33] Dong C , Wu F , Chen H 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 850
- [34] Radaelli P G , Iannone G , Marezio M , Hwang H Y , Cheong S W , Jorgensen J D , Argyriou D N 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8265
- [35] Franck J P , Isaac I , Lawrie D D 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214412
- [36] Tomioka Y , Okuda T , Okimoto Y , Asamitsu A , Kuwahara H , Tokura Y 2001 *J. Alloys Compd.* **326** 27
- [37] Yoshizawa H , Kawano H , Tomioka Y , Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **52** R13145
- [38] Hejtmánek J , Jirák Z , Maryško M , Martin C , Maignan A , Tomioka Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7727

Small polaron property of polycrystalline $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ series

Ma Yu-Bin[†]

(School of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China)

(Received 27 November 2008 ; revised manuscript received 16 December 2008)

Abstract

We have synthesized polycrystalline bars of $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.1, \dots, 1$) with a sol-gel method using citrate as an agent, and grown epitaxial thin films of $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ on (100)-oriented substrates of SrTiO_3 (STO) by using pulsed laser deposition (PLD). We systemically investigated their lattice structures and electronic transport property. Both polycrystalline and film samples have orthorhombic lattice structure, and their electronic transport behaviors nicely follow an adiabatic small polaron model in high temperature paramagnetic phase when T is larger than the Curie temperature T_C . All resistivity data have been fitted by the small polaron model. The fitted results of polycrystalline samples qualitatively agree with that of corresponding film samples. With increasing contents of Ca, polaron hopping energy E_{hop} increases monotonically, and ρ_0 first decreases, then increases. The above results indicate that electronic transport property of high quality polycrystalline samples is less influenced by lattice defects and grain boundaries which are abundant in low quality samples, such that intrinsic small polaron transport behavior can appear in the former.

Keywords: $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$, adiabatic small-polaron model, double exchange interaction, Jahn-Teller lattice distortion

PACC: 7130, 7138, 7200, 7290

[†] E-mail: Mayubin@sina.com