

Co 掺杂对铁磁金属 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 磁电阻影响机理

江 阔[†]

(西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010)

(2009 年 8 月 15 日收到; 2009 年 8 月 28 日收到修改稿)

通过对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y \leq 0.2$) 饱和磁矩和输运的测量, 研究了 Co 对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的磁电阻影响机制. 结果表明, 在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y \leq 0.2$) 中 Co^{3+} 离子是低自旋态. 由于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型的磁交换与 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子间双交换作用相比较弱, Curie 温度 T_C 附近的磁电阻随着 Co 掺杂量的增加而降低. 与此相反, 由于 Co^{2+} 离子与 e_g 巡游电子的反铁磁交换耦合作用, 低温区间的磁电阻随着 Co 掺杂量的增加而升高.

关键词: 低自旋, 磁电阻, 磁交换作用

PACC: 7530T, 7530E

1. 引 言

钙钛矿结构锰氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ (RE 为三价稀土元素, AE 为碱土金属元素) 有奇特的电磁性能, 当掺杂浓度在 $x = 0.2-0.4$ 之间时, 随温度升高可实现低温铁磁金属相 ($d\rho/dT > 0$) 到高温顺磁绝缘相 ($d\rho/dT < 0$) 的相转变^[1-3]. 外加磁场可以使铁磁 Curie 温度 T_C 附近的电阻率显著降低, 被称为庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 效应. Zener 双交换作用 (double exchange, DE), Jahn-Teller 效应和相分离 (phase separation) 理论能很好地解释这种现象^[4-7].

除了 La 位掺杂钙钛矿锰氧化物的 CMR 效应外, 由于铁磁金属性锰氧化物中 Mn 位掺杂能够显著提高磁电阻 (MR), 因此 Mn 位掺杂也成为人们普遍关注的热点^[8-12]. Mn 位掺杂 Cr, Fe, Co 和 Cu 元素的共同点是 T_C 下降和电阻率升高, 但掺杂元素不同影响效果也有明显区别. 在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_C = 374$ K) 中掺杂 10% 的 Fe ($T_C = 279$ K) 比掺杂相同量的 Cr ($T_C = 327$ K) 对铁磁性的影响更显著^[8]. 与此相类似, $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ($T_C \approx 280$ K) 比 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($T_C \approx 230$ K) 具有更强的铁磁性^[13].

在铁磁金属性 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ 中, Mn 位掺杂元

素不同对 MR 影响也不相同. 在铁磁金属性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中掺杂 Cr 和 Fe 元素虽然都能够显著提高 T_C 附近的 MR, 但掺杂 Fe 比 Cr 的效果更显著, 与此相比掺杂 Co 却显著地降低了 T_C 附近的 MR. 另一方面是对 MR 的温度特性影响不同. 掺杂 Cr, Fe 和 Cu 元素的锰氧化物 MR 对温度具有较强的敏感性^[8, 12], 而 Co 掺杂不仅能够显著提高 5—200 K 温度区间的 MR, 还能够有效地抑制其对温度的依赖性^[10].

在铁磁金属性 $\text{La}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ 中 Mn 位掺杂元素不同, 则其物理性能存在差别. 这有两个原因: 一是离子半径, 根据 Anderson-Hasegawa 理论^[5] 以及 Zhang 和 Yuan 等^[14-16] 关于 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ 薄膜中的应力对 Mn—O—Mn 键长及键角和磁电性能影响的研究, 随掺入离子的半径不同, Mn—O—M 和 Mn—O—Mn 的键角及键长的变化也不同, 从而材料的电磁性能也不同; 二是离子的电子构型, 根据双交换和超交换作用原理以及 Hund 规则, 有未成对电子或自旋量子数 S 高 (或同格点 Hund 耦合能高) 的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}$ 比没有未成对电子或 S 低时超交换作用强. 由于 Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0, S = 3/2$), 低自旋 Fe^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^0, S = 1/2$), Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0, S = 0$), Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1, S = 1/2$) 和 Cu^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^3, S = 1/2$) 的电子构型不同, 因此材料中的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ($M = \text{Cr},$

[†] E-mail: jiangkuo@swust.edu.cn

Fe,Co,Ni 和 Cu)类型的磁交换作用强弱也不同.此外,在铁磁金属性锰氧化物中,Mn 位掺杂离子有未成对 e_g 电子(Jahn-Teller 离子),Jahn-Teller 效应不能忽略.这些因素共同支配着 Mn 位掺杂锰氧化物的物理性质.

前期研究发现 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.3$) 中掺杂适量 Co,不仅能显著提高 5—200 K 温度范围内的 MR,还能有效抑制 MR 对温度的依赖性.本文的主要目的是通过深入研究 Co 掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.4$) 的饱和磁矩及输运特性的影响,揭示其对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 MR 影响的物理机制.

2. 实验方法

使用高纯度 ($>99.9\%$) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料引入所需要的 La,Sr,Co 和 Mn 元素.样品制备方法和过程与文献[10]一致,制备成分为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0,0.05,0.10,0.15$ 和 0.2) 及 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ ($x=0.3$ 和 0.4) 的多晶体材料样品.

使用日本理光公司生产的 18 kW D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(采用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线)对样品的晶体结构进行表征.采用超导量子干涉仪(SQUID)和物理性能测量系统(PPMS-9)测量样品温度为 5 K 时的饱和磁矩及 5—350 K 温度区间的电阻,其中电阻测量采用标准四引线法.

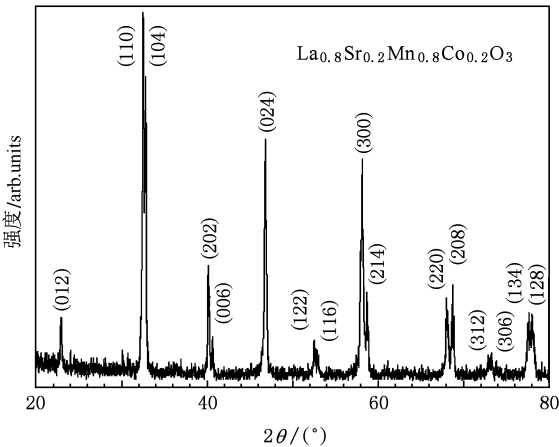


图1 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品的 XRD 图谱

3. 结果与讨论

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示.由图可见,无多余衍射峰出现,表明样品具有很好的单相性.利用 DICV92 程序进行结构分析,表明样品的晶体结构为菱面体对称结构 [Rhombohedral, $R\bar{3}c$, $Z=2$],而 $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 是正交结构(Pnma, $Z=4$)^[17],因此 Sr 掺杂导致 $\text{LaMn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 由正交到菱面体的结构相转变,与 Sr 掺杂 LaMnO_3 (Pnma, $Z=4$) 的晶体结构相转变类似^[18].其他样品 X 射线衍射谱与此相同,图中未给出.

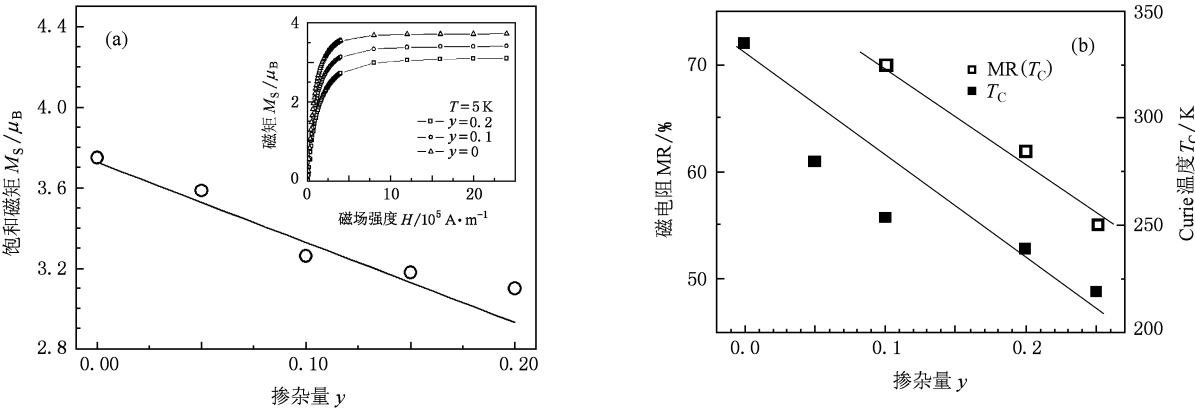


图2 样品的饱和磁矩 M_s 和磁电阻 MR 随掺杂量 y 的变化关系 (a) 温度为 5 K 时样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0-0.2$) 的饱和磁矩 M_s 与掺杂量 y 之间的关系曲线(○符号是 M_s 数据,细实线为线性拟合曲线,插图是部分样品的磁化曲线), (b) Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 T_c 及其在磁场强度为 5.6×10^6 A/m 时的 MR (符号■和□分别指 T_c 和 MR, $y \leq 0.2$ 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 样品, $y=0.25$ 为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 样品)^[10]

图 2(a) 是 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0-0.2$) 系列样品在温度为 5 K 时的饱和磁矩 M_s 与掺杂量 y 的关系, 插图给出了部分样品的磁化曲线. 由图 2(a) 插图所示的磁化曲线可知该系列样品都呈现铁磁特性, 各样品的饱和磁矩 M_s 随 Co 掺杂量 y 的增加而减小, M_s 与 y 之间线性拟合关系式为 $M_s \approx 3.75(1-y)\mu_B$. 这表明 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0-0.2$) 体系的磁矩主要来源于 Mn 离子的贡献, 而基本与 Co 离子无关. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 和 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子均为高自旋态 ($\text{Mn}^{3+}: t_{2g}^3 e_g^1, S=2; \text{Mn}^{4+}: t_{2g}^3 e_g^0, S=3/2$)^[18, 19], 空气环境高温热处理的 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 中的 O 非常接近化学计量^[17, 20], 而且 Co 离子在 $\text{LaMn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 中为 Co^{2+} - Co^{3+} 混合价态^[21]. 因此判断 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0-0.2$) 样品中的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子是高自旋态, Co 主要是以低自旋的 Co^{3+} 离子 ($t_{2g}^6 e_g^0, S=0$) 形式存在, 而 Co^{2+} 离子含量相对较少, M_s 主要来源于 Mn^{3+} - Mn^{4+} 离子间的 DE 作用.

由图 2(b) 可以看到, 随着 Co 掺杂量增加 T_C 明显降低, 这与 Cr, Fe, Cu 和 Ti 元素掺杂铁磁金属锰氧化物相类似^[8-12]. 这种 Mn 位掺杂铁磁金属锰氧化物铁磁性降低的现象与多种相互作用的存在有关. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 系统中存在 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ 的超交换相互作用^[17, 20], 因此在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0-0.2$) 系统中, 除了 Mn^{3+} - Mn^{4+} 离子间的 DE 作用外, 还有上述超交换的共同作用. 而由于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ ($T_C \approx 230$ K) 和 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ ($T_C \approx 150$ K) 的超交换作用比 Mn^{3+} - Mn^{4+} 离子间的 DE 作用 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的 T_C 为 371 K) 弱^[18, 19], 而且掺杂元素占据 Mn^{3+} 离子位, 使 DE 作用减弱^[22-24], 因此 Co 掺杂导致系统的 T_C 降低. 另一方面, 这也意味着 Co 掺杂铁磁金属性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ T_C 附近的 MR 可能与 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 超交换及 Mn^{3+} - Mn^{4+} 离子间 DE 作用有关, 而低温区间的 MR 与 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ 超交换作用有关.

由图 2(b) 还可以看到, Co 掺杂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ T_C 附近的 MR 也随 Co 掺杂量的增加而显著下降, 与 M_s 的变化相对应. 而掺杂 Cr, Fe 和 Cu 元素却能显著提高铁磁金属性锰氧化物 T_C 附近的 MR^[8, 11]. Cr, Fe 和 Ni 等元素掺杂与 Co 不同的是,

Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0, S=3/2$), Fe^{3+} ($t_{2g}^5 e_g^0, S=1/2$) 和 Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1, S=1/2$) 离子的电子构型与 Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0, S=0$) 离子不同, 因此在 Cr, Fe 和 Ni 等元素掺杂的系统中除了 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 超交换作用外, 还可能存在 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}$ 和 $\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}$ ($M=\text{Cr}, \text{Fe}$ 和 Ni) 超交换作用及 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型的磁交换作用^[13, 17, 20]. 尽管低自旋的 Co^{3+} ($0.545 \text{ \AA}$ ($\text{\AA}=0.1 \text{ nm}$)) 与 Ni^{3+} ($0.56 \text{ \AA}$) 离子半径相差很小, 但 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ ($T_C \approx 280 \text{ K}$) 的铁磁性比 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ ($T_C \approx 230 \text{ K}$) 更强. 用非磁性的 Al 取代 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$ 中的 Mn 和 Ni 使其 T_C 显著下降, 取代 10% 的 Mn (降低 36%) 比取代相同量的 Ni (降低 19%) 对其 T_C 的影响更显著, 而用 Al 取代 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 中的 Co 则对其 T_C 几乎没有影响^[13]. 因此, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型的磁交换作用的强弱是影响 Mn 位掺杂 $\text{LaMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ T_C 高低的主要

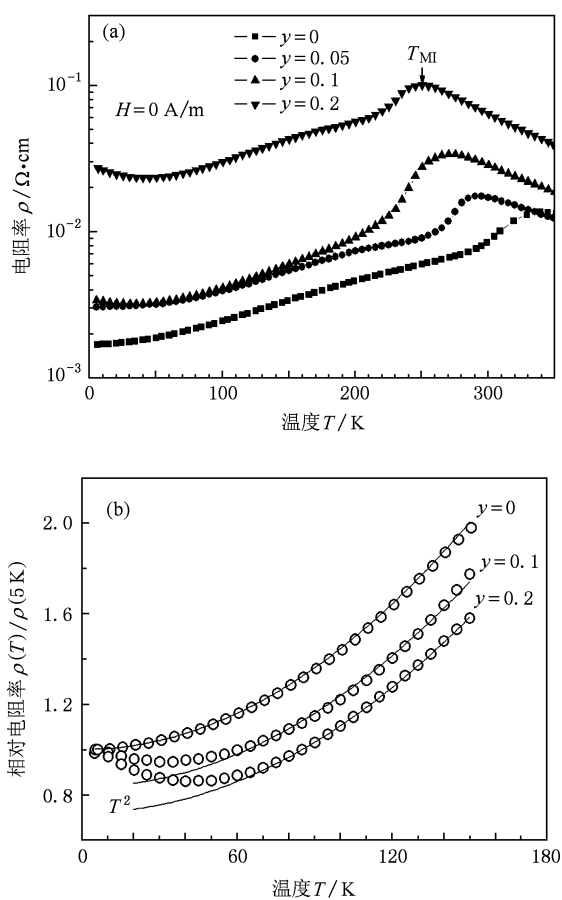


图 3 样品的电阻率 ρ 和相对电阻率 $\rho(T)/\rho$ 与温度 T 的关系 (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y=0, 0.05, 0.1$ 和 0.2) 样品的电阻率 ρ 与温度 T 的关系曲线, (b) 部分样品的相对电阻率 $\rho(T)/\rho$ (5 K) 与温度 T 及其 T^2 拟合的关系曲线

因素,而且对 Ni 的影响比 Co 更强. 铁磁金属性的锰氧化物 Mn 位掺杂不同元素也有类似的现象. Co 掺杂 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$) 与 Ni 掺杂相比对其 T_c 降低的影响更显著 ($x = 0.2$ 时,前者降低了 52%,后者为 35%)^[23]. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c \approx 374$ K) 中掺杂 10% 的 Cr ($T_c \approx 327$ K) 比掺杂相同量的 Fe ($T_c \approx 279$ K) 对 T_c 的影响要弱^[8]. 这些现象表明, Mn 位掺杂锰氧化物中的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 磁交换作用的强弱是影响系统铁磁性的主要原因. 另一方面,这也意味着 Mn 位掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ T_c 附近的 MR 也与 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{M}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型磁交换作用的强弱有关. 因此 Co 与 Cr, Fe 和 Cu 等元素对 T_c 附近的 MR 影响不同可归结为 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型的磁交换作用相对较弱.

由图 3(a) 可以看到, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0-0.2$) 系列样品的电阻率和金属-绝缘体转变温度 T_{MI} (电阻率极大值对应的温度) 随着 Co 掺杂量 y 的增加分别升高和降低. 由图 3(b) 可以看到, $y = 0.1$ 和 $y = 0.2$ 样品在低温出现电阻极小值, 对应的温度 T_0 分别为 30 K 和 40 K, 在 $T < T_0$ 温度区间电阻温度系数 $d\rho/dT < 0$, 具有绝缘体输运特性. $y = 0, 0.1$ 和 0.2 样品的电阻率 ρ 与温度 T 分别在 5—150 K, 60—150 K 和 70—150 K 温度区间满足 $\rho \sim T^2$ 的关系, 表明其在该温度区间具有金属特性, 电阻率主要来源于“电子-电子”之间的散射^[18]. 同时也表明系统的铁磁性主要来源于 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子间的 DE 作用. 由于低自旋态的 Co^{3+} 离子不是 Jahn-Teller 离子, $\text{Mn}^{4+}-\text{O}-\text{Co}^{2+}$ 超交换作用较弱 (T_c 低), 因此 Co 掺杂导致的低温区间金属到绝缘体的相转变与 Co^{2+} 磁性离子有关.

由图 4(a) 可见, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ ($x = 0.3$ 和 0.4) 两个样品都在 50 K 出现了电阻率极小值, 与 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品相比提高了 10 K. 因此低温区间金属到绝缘体的相转变来源于 Co 掺杂, 而不是晶界处的自旋散射效应^[25]. 由图 4(b) 可见, 在 5—50 K 温度区间电阻率与温度满足 $\rho(T) \sim \ln T$ 关系, 与 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}_3$ 相类似^[12], 这表明低温的相转变及电阻极小值的出现源于 Kondo 散射效应. 根据 Heisenberg 模型, 由于低自旋 Co^{3+} 离子是非磁性 ($S = 0$), 与近邻高自旋的 Mn^{3+} 或 Mn^{4+} 离子间没有磁交换作用, 因此 Kondo 效应可归结于 Co^{2+} 磁性离子与 e_g 巡游电子之间的反铁磁交

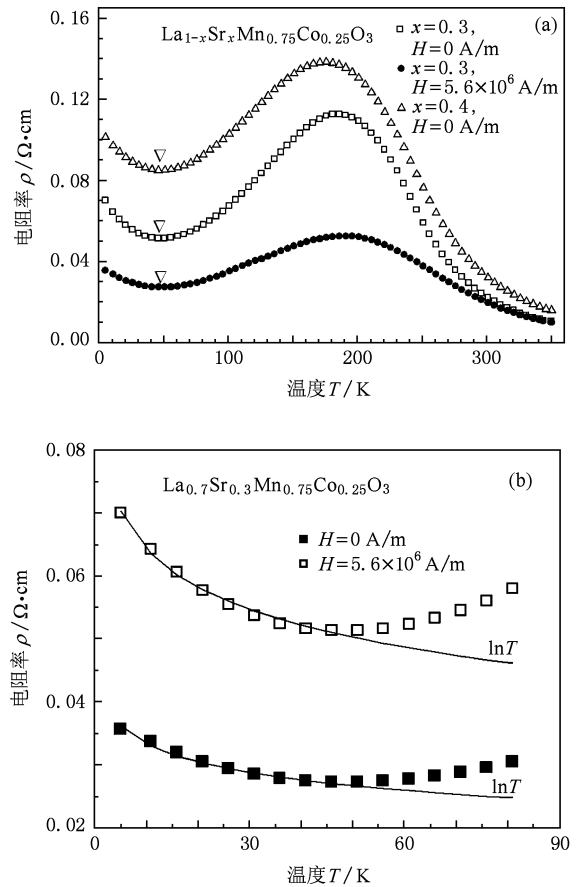


图4 样品的电阻率 ρ 与温度 T 的关系曲线 (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ ($x = 0.3$ 和 0.4) 样品, (b) 零场和 5.6×10^6 A/m 磁场下的 ρ 与 T 及 $\ln T$ 拟合关系曲线

换耦合.

下面通过对 Co 掺杂量与 T_0 和 MR 关系的研究, 揭示这种散射效应对低温 MR 的影响. 根据 Kondo 理论, 单个磁性杂质对电阻率的贡献为^[26]

$$\rho_{\text{imp}} = A + B \ln T, \quad (1)$$

B 是与传导电子和杂质交换的耦合常数 J 及 Fermi 能级态密度 g_F 相关的常数. $B > 0$ 或 $B < 0$ 分别表示传导电子与杂质之间为铁磁 ($J > 0$) 或反铁磁 ($J < 0$) 交换耦合.

Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2-0.4$) 的电阻率主要由 Co^{2+} 离子对 e_g 巡游电子的自旋散射和“电子-电子”散射两部分组成, 因此 $\rho(T) \sim T$ 关系式为

$$\rho(T) = \gamma(A + B \ln T) + (\rho_0 + \beta T^2). \quad (2)$$

当 $d\rho/dT = 0$ 时, 总电阻率达到极小值. 极小值对应的温度 T_0 为

$$T_0 = \left(-\frac{B}{2\beta} \right)^{1/2} \gamma^{1/2} \propto \gamma^{1/2}. \quad (3)$$

由于 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品在低温没有出现电阻极小值,因此该样品 $T_0 \rightarrow 0$ K. Co 掺杂量 y 与 T_0 之间的关系及根据(3)式拟合的结果如图 5 所示.

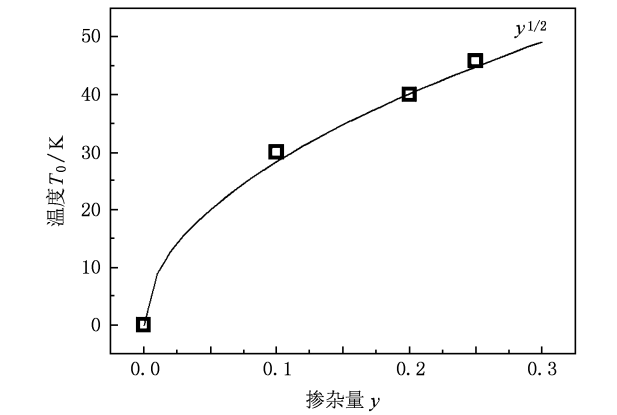


图 5 Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 T_0 与掺杂量 y 的关系曲线 ($y \leq 0.2$ 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 样品, $y = 0.25$ 为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 样品)

由图 5 可见,Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的低温区间电阻极小值对应的温度 T_0 随 Co 掺杂量 y 的增加而升高,二者之间关系与(3)式符合得非常好. 因此,基于 Kondo 理论能够很好地解释 Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的低温相转变.

为研究 Co 掺杂量与低温 MR 之间的关系,图 6 (a) 给出了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品零场和 5.6×10^6 A/m 磁场下低温电阻率 ρ 与温度 T 的变化关系. 由图可见,在 5.6×10^6 A/m 磁场下样品电阻率随温度降低而增大的趋势被减弱,但电阻率极小值对应的温度并没有因外加磁场而发生改变.

定义(1)式中 B 的相对变化量为 $100 \times (B_0 - B_H)/B_0$, B_0 和 B_H 分别指磁场强度为零和 5.6×10^6 A/m 时 B 的值. 温度为 5 K 时 MR 及 B 的相对变化量与 Co 掺杂量的变化关系如图 6(b) 所示. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品在磁场为零和 5.6×10^6 A/m 时的 B 值分别为 -2.2×10^{-3} 和 -1.3×10^{-3} , 相对变化量为 41%. 同样根据图 4(b), 计算 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 样品的 B 相对变化量为 52%, 与该温度的 MR 基本一致,表明低温 MR 主要源于 Co^{2+} 磁性离子对 e_g 巡游电子的自旋散射作用.

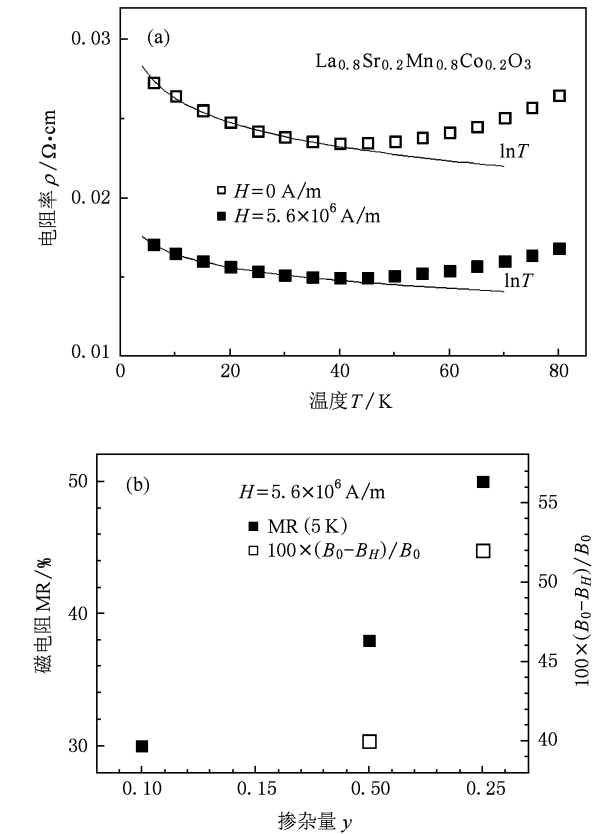


图 6 样品的低温电阻率 ρ 随温度的变化曲线与磁电阻 MR 与掺杂量 y 的关系 (a) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 样品零场和 5.6×10^6 A/m 磁场下低温电阻率 ρ 与温度 T 及 $\ln T$ 拟合的关系曲线, (b) Co 掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品在磁场强度为 5.6×10^6 A/m, 温度为 5 K 条件下的 MR^[10] 及 B 的相对变化量 $100 \times (B_0 - B_H)/B_0$ 与 Co 掺杂量 y 的关系曲线 ($y \leq 0.2$ 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 样品, $y = 0.25$ 为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_3$ 样品)

4. 结 论

我们采用磁性和输运测量,研究了 Co 掺杂对 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.2-0.4$) 的 MR 影响机制. 结果表明,Co 掺杂铁磁金属性 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 中的 Co^{3+} 离子以低自旋态形式存在,系统的铁磁性主要来源于 $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子间的 DE 作用. 由于低自旋态的 Co^{3+} 离子 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ 类型的磁交换作用较弱,导致系统的 T_C 及其附近的 MR 随 Co 掺杂量的增加而降低. 与 T_C 附近的 MR 相比,由于 Co^{2+} 磁性离子对 e_g 巡游电子的自旋散射效应,使低温 MR 得到增强.

[1] Chabara K, Ohno T, Kasai M, Kozono Y 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1990

[2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H 1994 *Science* **264** 413

[3] Tokura Y, Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Fukukawa N 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 3931

[4] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403

[5] Anderson P W, Hasegawa H 1955 *Phys. Rev.* **100** 675

[6] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144

[7] Moreo A, Yunoki S, Dagotto E 1999 *Science* **283** 2034

[8] Li B H, Xianyu W X, Wan X, Zhang J, Shen B G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1366 (in Chinese) [李宝河、鲜于文旭、万欣、张健、沈保根 2000 物理学报 **49** 1366]

[9] Yu Q Y, Jia R R, Jing C, Cao S X, Zhang J C 2008 *Chinese J. Low Temp. Phys.* **30** 106 (in Chinese) [於乾英、贾蓉蓉、敬超、曹世勋、张金仓 2008 低温物理学报 **30** 106]

[10] Jiang K, Gong S K 2009 *Chin. Phys. B* **18** 3035

[11] Yuan S L, Yang Y P, Xia Z C, Liu L, Zhang G H, Feng W, Tang J, Zhang L J, Liu S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 172402

[12] Li G, Tang P, Sun X, Jiang Y, Chen Y, Wang S, Huang Z, Yuan S L 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 505 (in Chinese) [李广、汤萍、孙霞、姜勇、陈岳、王胜、黄真、袁松柳 1999 物理学报 **48** 505]

[13] Joseph Joly V L, Joy P A, Date S K, Gopinath C S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184416

[14] Zhang J, Tanaka H, Kanki T, Choi J H, Kawai T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184404

[15] Yuan Q S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 066401

[16] Jiang K, Li H F, Gong S K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1435 (in Chinese) [江阔、李合非、宫声凯 2006 物理学报 **55** 1435]

[17] Jonker G H 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 1424

[18] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, Asamitsu A, Kido G, Tokura Y 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103

[19] Joy P A, Kholam Y B, Date S K 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8608

[20] Goodenough J B, Wold A, Arnott R J, Menyuk N 1961 *Phys. Rev.* **124** 373

[21] Park J H, Cheong S W, Chen C T 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11072

[22] Blasco J, Garcia J, de Teresa J M, Ibarra M R, Perez J, Algarabel P A, Marquina C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 8905

[23] Rubinstein M, Gillespie D J, Snyder J E, Tritt T M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5412

[24] Ahn K H, Wu X W, Liu K, Chien C L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15299

[25] Xi L, Ge S H, Yang X L, Li C X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 260 (in Chinese) [席力、葛世慧、杨啸林、李成贤 2004 物理学报 **53** 260]

[26] Feng D, Jin G J 2003 *Condensed Matter Physics* (Vol. 1) (Beijing: Higher Education Press) p410 (in Chinese) [冯端、金国钧 2003 凝聚态物理学(上卷)(北京:高等教育出版社)第410页]

Mechanism of magnetoresistance impacted by Co doped in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ferromagnetic metallic

Jiang Kuo[†]

(*Department of Defence Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

(Received 15 August 2009; revised manuscript received 28 August 2009)

Abstract

Through measurement of saturation magnetic moment and transport of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y \leq 0.2$), the mechanism of magnetoresistance (MR) impacted by Co doping is investigated. The results show that Co^{3+} is in the low-spin state in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y \leq 0.2$). The magnetic exchange interactions of the type $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}$ is weaker than that of the double exchange interaction between $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$, and the magnetoresistance near the Curie temperature T_c decreases with the increase of Co concentration. On the contrary, low-temperature magnetoresistance increases with the increase of Co concentration owing to the antiferromagnetic exchange coupling between Co^{2+} and e_g itinerant electron.

Keywords: low-spin, magnetoresistance, magnetic exchange interaction

PACC: 7530T, 7550L

[†] E-mail: jiangkuo@swust.edu.cn