

# Cu 掺杂 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 体系的磁转变 和导电行为研究\*

高 曹世勋† 李文娟 康保娟 袁淑娟 张金仓

(上海大学物理系, 上海 200444)

(2006 年 1 月 17 日收到, 2006 年 2 月 27 日收到修改稿)

系统研究了  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 体系的磁转变和导电行为. 结果表明, 在  $\text{LaMnO}_3$  反铁磁母体中掺杂极少量的 Cu ( $x=0.05$ ) 使该体系在 157 K 左右出现强的铁磁转变. 随着 Cu 掺杂浓度的增加, 居里温度逐渐降低, 而铁磁性则是先增强后减弱. 与磁性相对应, 样品的电阻率随着 Cu 掺杂浓度的增加表现出先减小后增大的特征, 并且在整个测量温区内始终呈现绝缘体型导电行为——从顺磁绝缘体到铁磁绝缘体. 体系的导电行为在低掺杂 ( $x \leq 0.10$ ) 时符合 Mott VRH (Variable Range Hopping) 模型, 较高掺杂时, 又转而满足热激活模型. 表明随着掺杂浓度的增加, 由于 Cu 对 Mn-O-Mn 双交换作用和磁结构的影响, 导致  $e_g$  电子的输运由 VRH 模型的势垒作用占主导地位转变为热激活模型的能隙起主导作用.

关键词:  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , 导电行为, 磁特性

PACC: 7530E, 7220, 7550P

## 1. 引 言

钙钛矿结构锰氧化物的庞磁电阻 (CMR) 效应被发现以来, 关于其输运机理和 CMR 效应的机理研究一直是凝聚态物理和材料物理领域的研究热点之一<sup>[1-11]</sup>. 该体系的母体氧化物  $\text{LaMnO}_3$  由于具有超交换的反铁磁相互作用, 呈现典型的钙钛矿结构反铁磁有序. 其中的锰离子以 +3 价形式存在, 当用二价的碱土金属元素 (Ca, Sr, Ba 等) 部分地替代三价的 La 后, 由于化合价的平衡, 等量的  $\text{Mn}^{3+}$  将被转化为  $\text{Mn}^{4+}$ , 形成所谓的掺杂锰氧化物. 该类锰氧化物在居里温度  $T_c$  附近呈现顺磁-铁磁 (PM-FM) 转变和绝缘体-金属 (I-M) 转变等物理现象<sup>[12-16]</sup>. 这种金属型电导和铁磁行为的出现通常用  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  间的双交换作用<sup>[12]</sup> 和 Jahn-Teller 畸变<sup>[17-19]</sup> 来解释. 根据双交换作用模型,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  同时存在的混合价态是影响钙钛矿结构锰氧化物的电输运性质和磁特性的重要因素. 以前人们所进行的大量研究工作主要集

中在对此类氧化物 A 位离子的替代方面<sup>[20, 21]</sup>; 而另外一个简单有效的途径就是直接对处于 B 位的磁性元素 Mn 进行不同价态的定量替代, 同样也可以产生  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的混合价态. 如 Hebert 等<sup>[22]</sup> 用不同价态的金属元素 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  等) 替代 Mn 后, 发现对于等量的替代, 随着替代元素价态的降低, 样品内能够激发出更多的  $\text{Mn}^{4+}$  离子, 更加有利于双交换的进行. 样品的铁磁性逐渐增强. Wang 等<sup>[23]</sup> 则报道了在  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  体系中, 掺入的 Cu 存在 +2 和 +3 两种价态, 并且随着 Cu 的掺杂浓度的增加,  $\text{Cu}^{2+}$  的比例逐渐增大, 样品的居里温度  $T_c$  逐渐降低, 这是由于 Cu 的掺入将最佳配比的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  中长程的铁磁有序分割为小块的铁磁团簇, 阻碍了双交换的进行. 另外, Pi 等<sup>[24, 25]</sup> 研究的  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  体系中也有类似的报道.

本文利用 Cu 元素部分地替代  $\text{LaMnO}_3$  母体中的 Mn 后, 发现  $\text{LaMnO}_3$  对 Cu 的掺入极其敏感, 使样品的磁结构和导电行为都发生了很大的变化, 体系从顺磁绝缘体转变为铁磁绝缘体, 并给出了其可能

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574087, 50234020, 10504019), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20050280004), 上海市教育委员会曙光计划项目 (批准号: 03SG35), 上海市委重点基础研究项目 (批准号: 04JC14039) 和上海市重点学科建设项目 (批准号: T0104) 资助的课题.

† E-mail: sxcao@staff.shu.edu.cn

的物理机理.

## 2. 实验方法

实验所用  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 系列样品采用传统的固相反应法制备. 首先将  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末在  $700^\circ\text{C}$  环境中烘干 2h, 再将它与  $\text{MnO}_2, \text{CuO}$  粉末按照名义组分精确配比, 混合原料置于玛瑙研钵中进行充分研磨后, 在  $1000^\circ\text{C}$  进行第一次预烧, 保温 12h; 将得到的粉末再次充分研磨后, 在 12 MPa 压力下压成直径为 13.0 mm, 厚度约 1.5 mm 的小圆片, 在  $1200^\circ\text{C}$  进行第二次预烧, 保温 24h, 再经过研磨压片, 最后在  $1250^\circ\text{C}$  烧结 24h, 即得所需的系列样品. 所有的烧结过程均在空气气氛中进行, 升温速率小于  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ , 保温烧结后随炉冷却至室温. 样品的结构分析在日本理学公司生产的 18KW Dmax/-2500 型粉末 X 射线衍射仪 (Cu 靶  $K\alpha$  辐射) 上进行, 结果如图 1 所示, 所有样品具有典型的  $\text{ABO}_3$  正交结构, 对其进行指标化后, 没有发现额外的衍射峰, 表明样品具有良好的单相性. 样品的电阻率和磁性质测量利用美国 Q/D 公司生产的物性测量系统 (PPMS-9), 温度测量范围为 2 K—300 K, 磁场范围为 0—6.4 MA/m, 实验结果具有很好的重复性.

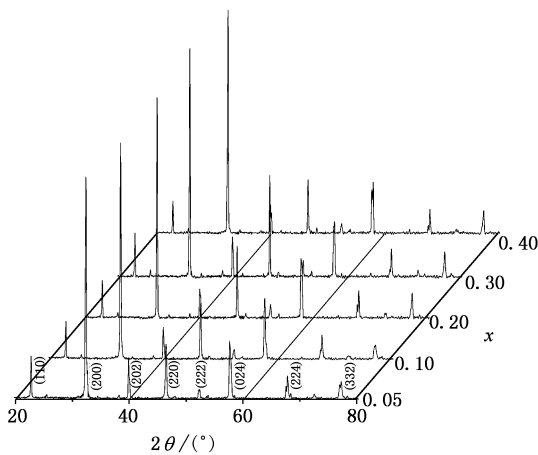


图 1  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 系列样品的 X 射线衍射图

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Cu 掺杂 $\text{LaMnO}_3$ 体系的磁特性

图 2 给出了体系样品在外磁场为 4.0 kA/m 时

的直流磁化强度随温度的变化曲线. 可以看出, Mn 位进行 Cu 替代使  $\text{LaMnO}_3$  母体的反铁磁转变为很强的铁磁性, 所有样品均出现 PM-FM 转变, 其居里温度随着 Cu 掺杂量的增加而逐渐降低 (如表 1 所示), 从  $x = 0.05$  时的 157 K 逐渐降至  $x = 0.40$  时的 23 K; 在较低掺杂 ( $x \leq 0.1$ ) 时, 随着掺杂浓度的增大, 样品在低温时的铁磁性逐渐增强, 到  $x = 0.1$  时磁性达到最强, 此后, 随着掺杂浓度的继续增大, Cu 掺杂对体系样品的铁磁性又表现出强烈的抑制作用, 饱和磁化强度逐渐减小, 直至  $T_C$  消失.

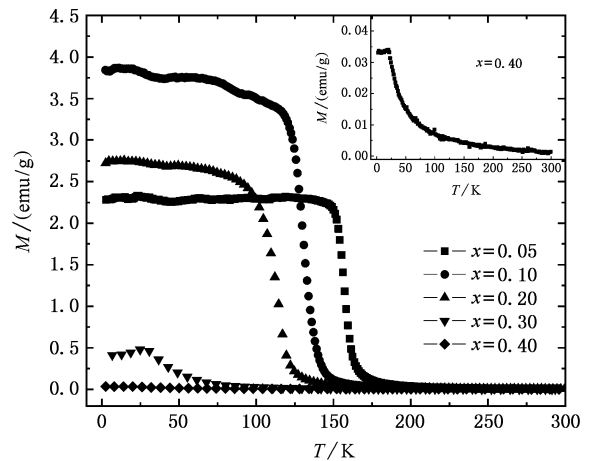


图 2 外磁场为 4.0 kA/m 时,  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 系列样品的磁化强度随温度的变化 (场冷). 插图为  $x = 0.40$  样品放大的磁化强度-温度曲线

表 1  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  体系的居里温度随掺杂浓度  $x$  的变化关系

$x$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
$T_C/\text{K}$	157	129	115	32	23

由此可见,  $\text{LaMnO}_3$  母体在 Mn 位进行 Cu 掺杂后, 强烈地影响了 Mn 离子之间的磁关联和交换相互作用, 改变了样品的磁结构. 在  $\text{LaMnO}_3$  母体中, Mn 离子以 +3 价形式存在,  $\text{Mn}^{3+}$  离子之间通过超交换作用呈现反铁磁有序. 而当掺入非磁性元素 Cu 以后, 大部分 Cu 以 +3 价形式存在, 但也有少量 Cu 处于 +2 价<sup>[23, 26, 27]</sup>. 于是  $\text{Cu}^{2+}$  的存在使样品中等量的  $\text{Mn}^{3+}$  转变成  $\text{Mn}^{4+}$ , 导致 Mn 的混合价态的产生, 为双交换提供了条件. 因此,  $x = 0.05$  掺杂样品较之未掺杂时表现出很强的铁磁性, 并且随着掺杂浓度的增大, 样品的铁磁性迅速增强, 表明在此过程中样品内部的双交换作用是占主导地位的. 另一方面, 当掺杂量继续增加, 其中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{3+}$  离子占据原来

Mn 离子的位置,在导致产生  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  混合价态和铁磁相互作用的同时,势必会破坏  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  间的双交换,引起  $e_g$  电子局域化,导致样品内部的双交换作用被削弱,所以  $T_C$  随 Cu 掺杂量的增加而逐渐降低,并且在掺杂达到一定浓度后铁磁相互作用开始减弱,而在较高浓度掺杂时,过量的 Cu 使低掺杂时形成的长程铁磁有序受到破坏,形成局部的铁磁团簇,致使双交换过程无法继续进行,故而铁磁转变消失.

### 3.2. Cu 掺杂 $LaMnO_3$ 体系的导电行为

我们测量得到了  $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$  体系在外加磁场分别为 0 和 6.4 MA/m 下的电阻率随温度的变化曲线,图 3 所示为它们在 50 K—150 K 范围内的比较.可以清楚地看到,与磁特性相对应,Cu 替代 Mn 后同样也使  $LaMnO_3$  母体的电输运性质产生了明显的变化.其中,  $x = 0.05$  样品的电阻率最大,随着 Cu 掺杂量的增大,样品电阻率逐渐减小,双交换作用逐渐增强,到  $x = 0.10$  时电阻率达到最小,继续增大  $x$  值(即 Cu 的含量)时,电阻率又转而呈现增大趋势,且电阻率增大的速率逐渐减缓,表明 Cu 的过量掺入影响了 Mn-O-Mn 双交换作用,阻碍了  $e_g$  载流子的迁移,到  $x = 0.40$  时,样品的磁阻效应已基本消失.因此,Cu 离子的掺入虽然在  $LaMnO_3$  母体中引进了  $Mn^{4+}$ ,为双交换提供了条件,一定程度上提高了材料的电导,但同时由于 Cu 离子存在于 Mn-O 链上,又有阻碍  $e_g$  载流子跳跃、抑制双交换进行的趋势.当铜的掺杂量超过 0.10 时,这种作用更加明显.

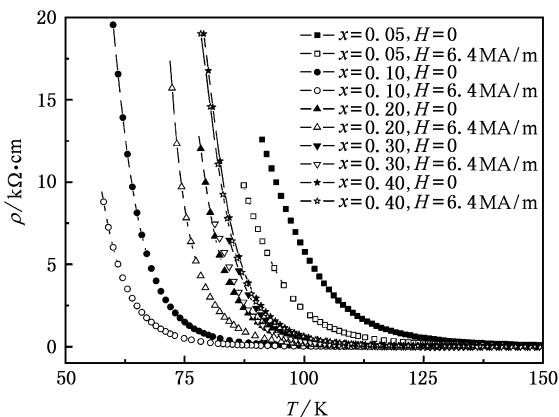


图 3  $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 系列多晶样品的电阻率  $\rho$  在外磁场为 0 和 6.4 MA/m 下随温度变化的曲线

有趣的是,在  $LaMnO_3$  母体中用 Cu 部分地替代

Mn 后会使其磁性产生很大的变化,所有样品出现 PM-FM 转变,但是在  $\rho-T$  曲线中却始终没有观察到绝缘体-金属(I-M)转变,而是由原来的顺磁绝缘体转变为铁磁绝缘体,这种导电行为与 A 位 La 的替代所表现出的实验结果是完全不同的<sup>[20]</sup>.对于这种特殊电导行为的解释人们已经提出了很多的理论模型,主要有以下四种:绝热极化子跳跃模型 [ $\rho = T \exp(-T_0/T)$ ];热激活模型 [ $\rho = \exp(-T_0/T)$ ];VRH 模型(the variable range hopping model) [ $\rho = \exp(-T_0/T)^{1/4}$ ]和极化子 VRH 模型( $\rho = T \exp[-T_0/(T + (T_0/T)^{1/4})]$ ).基于这四种模型,人们已经对 A 位掺杂的  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (R 代表稀土元素,A 为碱土金属元素)绝缘区域的输运特性做过许多相关的研究,很好地解释了此类钙钛矿结构锰氧化物在高温顺磁相的输运机理,而在低温铁磁区域,直到现在仍未能形成共识.

Gong 等<sup>[28]</sup>指出:在低温强铁磁区域,样品内不易形成极化子.所以,我们选用热激活模型和 VRH 模型来分别对图 3 中的结果进行拟合,以求获得一个更加合理的解释.所得结果如图 4 所示.

图 4(a)表明,在低掺杂( $x = 0.05$ )时,样品的导电行为符合 VRH 模型.图 4(b)–(c)是对  $x = 0.10$  的样品分别用 VRH 模型和热激活模型拟合结果的比较(箭头所指为  $T_C$  的位置).在整个温区范围内,以  $T_C$  为界电阻率曲线分为线性的两个部分,并且在  $T_C$  以下满足 VRH 模型,而在  $T_C$  以上的高温段则更好地满足热激活模型;到较高掺杂( $x > 0.10$ )时,样品的导电行为则符合热激活模型.这说明随着掺杂浓度的逐渐增大,样品内部的输运机理发生由 VRH 模型到热激活模型的转变.根据热激活模型,不同的 Mn 原子间存在一个阻碍  $e_g$  电子跳跃的能隙.在双交换模型中  $e_g$  电子的跳跃属于等能级的跳跃,不同的  $Mn^{4+}$  离子为  $e_g$  电子提供的跳跃平台是相同的,而当掺入 Cu 离子后,这个平衡便被打破,导致不同的 Mn 离子的能级发生变化,产生能隙,阻碍了  $e_g$  电子的跳跃,不能发生绝缘体—金属导电行为的转变.

根据以前的相关报道<sup>[23–27]</sup>,Cu 离子进入 Mn 位后,主要以 +2 和 +3 两种价态存在,而它们的离子半径满足  $R_{Cu^{2+}} > R_{Mn^{3+}} > R_{Mn^{4+}} > R_{Cu^{3+}}$ .所以,虽然 Cu 离子的平均半径与 Mn 离子的平均半径相差不大,但是由于  $R_{Cu^{2+}}$  比  $R_{Cu^{3+}}$  大得多,导致 Cu 离子

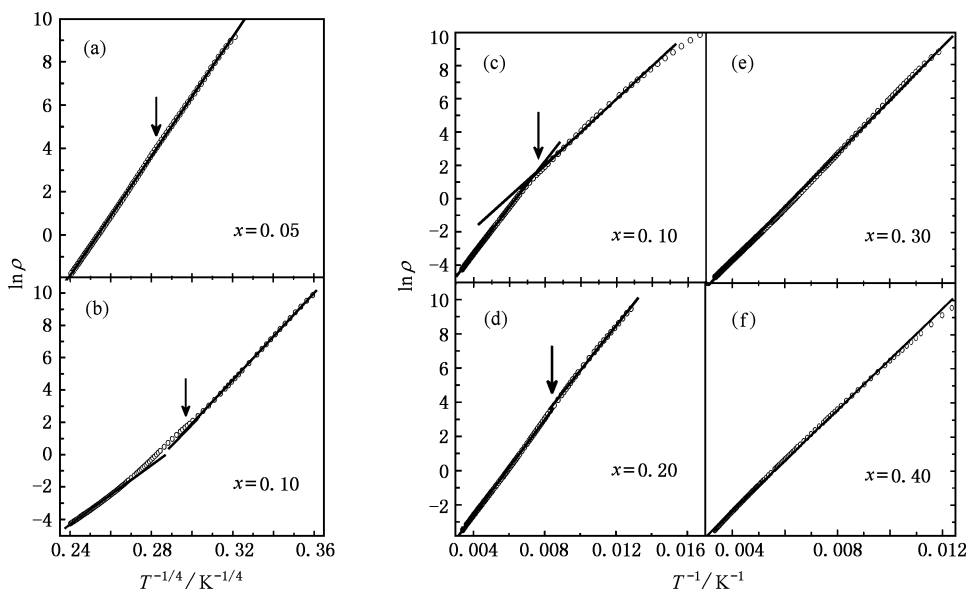


图4 将  $\rho$ - $T$  曲线分别用 VRH 模型和热激活模型拟和的结果

周围的  $\text{MnO}_6$  八面体背离  $\text{Cu}^{2+}$  而向着半径较小的  $\text{Cu}^{3+}$  的方向倾斜,产生了很强的 Jahn-Teller 畸变,进而影响到了  $\text{MnO}_6$  八面体中 Mn 离子的能级,使得 Cu 离子周围受畸变影响的  $\text{MnO}_6$  八面体中 Mn 离子的能级不同于远离 Cu 离子而未受畸变影响的  $\text{MnO}_6$  八面体中 Mn 离子的能级,二者之间产生一个能隙,阻碍了  $e_g$  电子的跳跃和双交换的进行,使体系的导电行为满足热激活模型.并且由于一个  $\text{Cu}^{2+}$  不仅仅影响一个,而是在其周围与之相邻的六个  $\text{MnO}_6$  八面体,所以尽管  $\text{Cu}^{2+}$  离子的量很少,但仍能产生很强的畸变效应.在低掺杂时,少量的 Cu 离子引发的 Jahn-Teller 畸变不足以在整体上产生上述效应,但同时由于产生的  $\text{Mn}^{4+}$  离子的量很少,并且总是出现在  $\text{Cu}^{2+}$  的周围,这时  $\text{Cu}^{3+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$  离子对于  $e_g$  载流子的势垒阻碍作用就显得尤为重要,导致样品同样显示绝缘体导电行为,满足 VRH 模型.

### 3.3. Cu 掺杂 $\text{LaMnO}_3$ 体系的磁阻效应

图 5 所示为所有样品的磁阻 ( $\text{MR} = (\rho_0 - \rho_H) / \rho_0 \times 100\%$ ) 随温度的变化曲线.对于  $x = 0.05, 0.10, 0.20$  的样品,MR 曲线中尖峰对应的温度与磁化曲线中得到的  $T_C$  一致,这也说明样品内的导电行为基于  $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$  间的双交换作用.在  $6.4 \text{ MA/m}$  外加磁场作用下,有更多的  $e_g$  电子受到激发而发生跳跃,参与双交换过程,增加了材料的电导,从而产生

磁阻效应.  $x = 0.10$  时,双交换作用最强,所以  $x = 0.10$  样品的磁阻效应最大.而到  $x = 0.4$  时,磁阻效应已减小至  $x = 0.10$  样品的  $1/6$  以下.而对于  $x = 0.30, 0.40$  的样品,因为电阻率测量未达到它们的居里温度 ( $32 \text{ K}$  和  $23 \text{ K}$ ),所以磁阻曲线中未出现峰值.

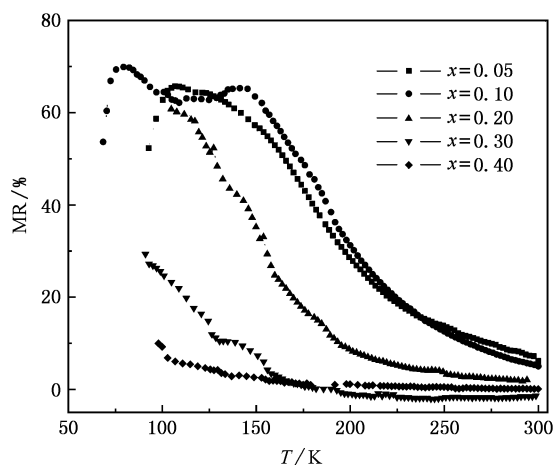


图5  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 体系在外磁场为  $6.4 \text{ MA/m}$  下的磁阻曲线

## 4. 结 论

系统研究了  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ ) 体系的磁特性和导电行为在不同 Cu 掺杂量时的变化.所有 Cu 掺杂样品都出现 PM-

FM 转变以及磁阻效应,在外加磁场为 0 和 6.4 MA/m 作用下均呈现绝缘体型导电行为.对电阻率-温度曲线进行模型拟和分析后发现:在低掺杂( $x \leq 0.1$ )时符合 VRH 模型,而在较高掺杂( $x \geq 0.1$ )时则符合热激活模型.这是由于掺杂后 Cu 离子对于  $e_g$  载流子的势垒作用和由 Cu 掺杂引起的 Jahn-teller 畸变造成的能隙这两个因素共同作用的结果.在较高掺杂

时,大量的 Cu 离子引起的 Jahn-Teller 畸变使 Cu 离子附近和远离 Cu 离子的  $MnO_6$  八面体中 Mn 离子的能级出现差异,阻碍了  $e_g$  电子的跳跃和迁移;而在较低掺杂时,少量的 Cu 离子引发的 Jahn-Teller 畸变不足以产生上述效应,这时 Cu 离子的势垒作用成为阻碍  $e_g$  载流子运输的主要原因,从而符合 VRH 模型.

- [ 1 ] Helmholt R V, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331
- [ 2 ] Hong C S, Kim W S, Hur N H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 092504
- [ 3 ] Pradhan A K, Roul B K, Wen J G, Ren Z F, Muralidhar M, Dutta P, Sahu D R, Mohanty S, Patro P K 2000 *Apl. Phys. Lett.* **76** 763
- [ 4 ] Yuan S L, Zhao W Y, Zhang G Q, Tu F, Peng G, Liu J, Yang Y P, Li G, Jiang Y, Zeng X Y, Tang C Q, Jin S Z 2000 *Apl. Phys. Lett.* **77** 4398
- [ 5 ] Jaime M, Lin P, Chun S H, Salamon M B, Dorsey P, Rubinstein M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 1028
- [ 6 ] Ravindranath V, Ramachandra Rao M S, Rangarajan G, Lu Y F, Klein J, Klingeler R, Uhlendruck S, Büchner B, Gross R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184434
- [ 7 ] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 2001 *Journal of Alloys and Compounds* **326** 27
- [ 8 ] Dagotto E, Hotta T, Moreo A 2001 *Physics Reports* **344** 1
- [ 9 ] Dai D S, Xiong G C, Wu S C 1997 *Progress in Physics* **17** 201 (in Chinese) [戴道生、熊光成、吴思诚 1997 物理学进展 **17** 201]
- [ 10 ] Kang B J, Cao S X, Wang X Y, Li L W, Li W F, Liu F, Cao G X, Yu L M, Jing C, Zhang J C 2004 *Acta. Phys. Sin.* **54** 902 (in Chinese) [康保娟、曹世勋、王新燕、李领伟、黎文峰、刘芬、曹桂新、郁黎明、敬超、张金仓 2004 物理学报 **54** 902]
- [ 11 ] Xiong C M, Sun J R, Wang D J, Liu G J, Zhang H W, Shen B G 2005 *Chin. Phys.* **14** 604
- [ 12 ] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [ 13 ] Archibald W, Zhou J S, Goodenough J B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14445
- [ 14 ] Millis A J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8434
- [ 15 ] Xiao C T, Han L A, Xue D S, Zhao J H, Kunkel H, Williams G 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1245 (in Chinese) [肖春涛、韩立安、薛德胜、赵俊慧、Kunkel H, Williams G 2003 物理学报 **52** 1245]
- [ 16 ] Wang J H, Yu Z, Liu G Q, Du Y W 2004 *China. Phys.* **13** 90
- [ 17 ] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
- [ 18 ] Millis A J, Shraiman B I, Mueller R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **77** 175
- [ 19 ] Lu Y, Li Q A, Di N L, Cheng Z H, Xue Y J, Zhang L, Chen N, Xiao H W, Zhang B S, Chen D F 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 2057 (in Chinese) [鲁毅、李庆安、邱乃力、成昭华、薛艳杰、张莉、陈娜、肖红文、张百生、陈东风 2003 物理学报 **52** 2057]
- [ 20 ] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, Marezio M, Batlogg B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
- [ 21 ] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese) [谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 379]
- [ 22 ] Hebert S, Martin C, Maignan A, Retoux R, Hervieu M, Nguyen N, Raveau B 2002 *Phys. Rev. B* **65** 104420
- [ 23 ] Wang K Y, Song W H, Dai J M, Ye S L, Wang S G, Fang J, Chen J L, Gao B J, Du J J, Sun Y P 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6263
- [ 24 ] Pi L, Zheng L, Zhang Y H 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8917
- [ 25 ] Pi L, Xu X J, Zhang Y H 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5667
- [ 26 ] Yuan S L, Jiang Y, Li G, Li J Q, Yang Y P, Zeng X Y, Tang P, Huang Z 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3211
- [ 27 ] Petrov A N, Zuev A Y, Tikchonova I L, Voromin V I 2000 *Solid State Ionics* **129** 179
- [ 28 ] Gong F, Tong W, Tan S, Zhang Y H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 174410

# Magnetic transition and conducting behavior of the Cu-doped $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ system<sup>\*</sup>

Gao Tian Cao Shi-Xun<sup>†</sup> Li Wen-Juan Kang Bao-Juan Yuan Shu-Juan Zhang Jin-Cang

( Department of Physics ,Shanghai University ,Shanghai 200444 , China )

( Received 17 January 2006 ; revised manuscript received 27 February 2006 )

## Abstract

The magnetic transition and conducting behaviors of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) system have been systematically studied. The results show that very small amount of Cu-doping ( $x = 0.05$ ) into the anti-ferromagnetic  $\text{LaMnO}_3$  matrix induces strong ferromagnetic transition below about 157K. The Curie temperature decreases gradually with the increase of Cu-doping content, while the magnetization increases firstly and then decreases. In accordance with the magnetic properties, the electrical resistivity decreases at low dopant ( $x \leq 0.10$ ) and then increases with the increase of Cu-doping content. All samples exhibit insulating conducting behavior in the whole temperature range: from a paramagnetic insulator to a ferromagnetic insulator. The conducting behavior of lower doped samples ( $x \leq 0.10$ ) is well fitted by the Mott Variable Range Hopping (VRH) model, and then favors to the thermoactivation model when  $0.10 \leq x \leq 0.40$ . With the increase of Cu-doping content, the influence of Cu ions on the double exchange interaction among the Mn-O-Mn chains and the magnetic structure results in that the  $e_g$  electron transport obeys the domination of potential barrier in the VRH model at lower doping and then favors the domination of energy gap in the thermal activation model at higher doping contents.

**Keywords** :  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , conducting behavior, magnetic properties

**PACC** : 7530E, 7220, 7550P

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10574087, 50234020, 10504019 ), the Special Research Foundation for the Doctoral Discipline of University ( Grant No. 20050280004 ), the " Shuguang " Project of the Education Committee of Shanghai ( Grant No. 03SG35 ), the Key Project of Science & Technology of Shanghai ( Grant No. 04JC14039 ), and the Shanghai Leading Academic Discipline Program ( Grant No. T0104 ).

<sup>†</sup> E-mail : sxcao@staff.shu.edu.cn