

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) 中的 输运机制与 CMR 效应研究^{*}

彭振生^{1,2}, 郭焕银², 蔡之让², 童伟¹

(1. 中国科技大学结构分析开放实验室, 安徽 合肥 230026;

2. 宿州学院物理系; 安徽 宿州 234000)

摘 要: 研究了 Mn 位掺 Cr 体系 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) 的庞磁电阻 (CMR), 发现 Mn 位掺 Cr 时零场电阻率曲线出现附加峰, 随着 Cr 含量的增加, 起始电阻率峰值逐渐减弱, 附加峰急剧上升。在磁场作用下, 两个电阻率峰值被强烈压缩, 导致 CMR 效应中出现双峰, 并且 CMR 效应的温区大大拓宽, 从低温到接近室温。这个结果表明: Mn 位元素替代是调整 CMR 效应的有效方法。

关键词: 庞磁电阻; 输运机制; 宽温区 CMR; 元素替代

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 04-0044-04

过去几年中, 对显示出巨磁阻 (CMR) 的混合价锰氧化物 $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (Ln 是稀土元素, A 是 Ca、Sr 或 Ba) 做了大量的工作^[1-3]。这些材料的一个突出特征是金属—绝缘体转变与铁磁—顺磁转变相伴发生。早期工作已揭示出由 $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ 网络产生的双交换作用对输运与磁性的密切关系的意义^[4,5]。然而, 最近的深入研究发现仅仅用双交换模型还不能充分解释这些锰氧化物中出现的现象的丰富变化。相反, 由于 Mn^{3+} 离子相联系的 Jahn-Teller 效应引起的电子—声子强耦合已被提出来^[6-8], 有越来越多的证据支持这些化合物中电子—声子强耦合的存在^[9]。而且, 这些混合价锰氧化物的电荷、自旋与晶格间相互作用的复杂性质现已确认并得到广泛的讨论。

当前对 CMR 材料的研究已集中于应用。为此, 材料需要被设计成: 低磁场下就有较大的磁阻 (MR), 同时 CMR 效应要有适当温区。不幸的是, $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ 的 CMR 只出现在居里温度 T_c 的附近区域且需要加强磁场 (几个特斯拉), 与应用标准相差甚远。最近通过 Mn 位元素替代和离子注入的方法取得了一些进展^[10-13]。发现在 Mn 位用特定元素掺杂能大大增强 CMR 机制有关的线索外, 对 Mn 位元素替代的效应也加强了研究, 目的是要探索新材料。Young 等研究了 Cr 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 输运性质及 CMR 效应的影响^[14]。发现电阻率和磁电阻均出现双峰特性, 并且当掺杂浓度 $x = 0.1 \sim 0.2$

时, CMR 效应从最低温一直延续到了 300 K 以上, 可以称得上一种“全温区”CMR 材料。我们估计, 这种宽温区的 CMR 效应, 是 Mn 位 Cr 掺杂引起的。为了验证我们的看法, 研究了 Cr 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 输运性质及 CMR 效应的影响。本文报道了 Mn 位 Cr^{3+} 离子替代对 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ CMR 效应的影响。实验结果显示出带有双凸起的特别 CMR 行为, 并证明 Mn 位 Cr 掺杂在大大扩展 CMR 效应温区方面是一个有效的应用途径。

1 实验方法

为研究磁性离子对 Mn 位部分替代的影响, 采用标准的固相反应法制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3$) 系列多晶样品。理想配比的 La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 经研磨混合均匀后, 首先在 800 °C 预烧 12 h, 研磨后在 1 000 °C 和 1 200 °C 分别预烧 12 h; 最后, 研磨后的混合物被压片成型, 在 1 350 °C 烧结 24 h, 随炉冷却到室温, 切割成薄的长方形块状样品。

样品的粉末 X 射线衍射在 Rigaku D_{max} TA 衍射仪上用高强度的 Cu K α 射线进行, 用以检查样品的结构变化和相的纯度。零场和磁场下 ($H = 0\text{T}, 1\text{T}, 3\text{T}, 6\text{T}$) 的电阻率用标准的四引线法测量, 外加磁场方面与电流方面垂直, 测量所用的电流根据被测样品阻值大小, 维持在 1 ~ 10 mA 之间某一值, 以满足所需的灵敏度。

* 收稿日期: 2003-11-11

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (19934003); 国家重点基础研究发展规划资助项目 (001CB610604)

作者简介: 彭振生 (1948 年生), 男, 副教授; E-mail: pengzs.szsz@163.com

2 结果与讨论

所有样品的 XRD 图如图 1, 证明所有样品都是单相的立方结构并且 Cr 替代直至 $x=0.15$ 也没有引入明显的结构变化。

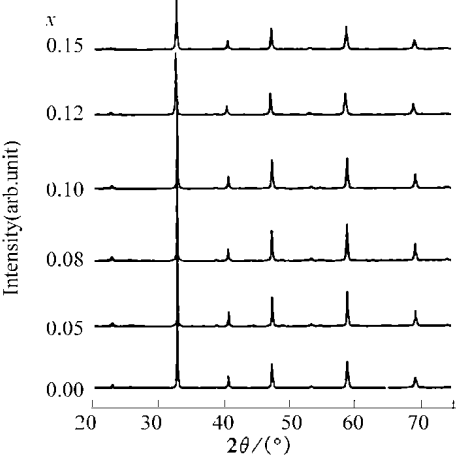


图 1 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)

在零场和几个特斯拉磁场下的电阻率 ρ 与温度的函数关系如图 2 所示。

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 的零场电阻率在 T_c 附近出现了一个陡峭的峰, 这反映了其金属—绝缘体转变的特性, 与以前的广泛报道一致。然而, 随着 Cr 掺杂的增加, T_c 附近的原始电阻率峰减弱了, 且附加的凸起在较低温度出现了。因此, 样品 $x=0.05, 0.08$ 和 0.10 的 $R(T)$ 曲线显示出双凸起特征。样品 $x=0.12$ 原来的峰已微弱得合并在大增强的附加凸起中了。最后, 当 x 达到 0.15 时, 虽然 $R(T)$ 曲线的双弯曲特征仍然明显, 但绝缘体—金属转变消失了。我们注意到, $R(T)$ 曲线也出现在 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0.07$ 和 0.10)^[11] 与 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($y=0.10$) 中^[15]。从这些一致的结果中可得出, 电阻率的这种双凸起特征是 Cr 掺杂固有的, 它来源于 Cr 元素的关键作用。另外, 从图 2 可见, 外加磁场把电阻率的两个凸起大大压缩了。而且, 外加磁场使原来的峰向高温方向移动, 而附加凸起的位置几乎与外场无关 (虽然其强度被外场大大削弱了)。有无磁场时电阻率的这种不寻常特征导致 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 特别的 CMR 效应。

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系统 ($x=0.0, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$ 和 0.15) 的 MR 效应与温度的关

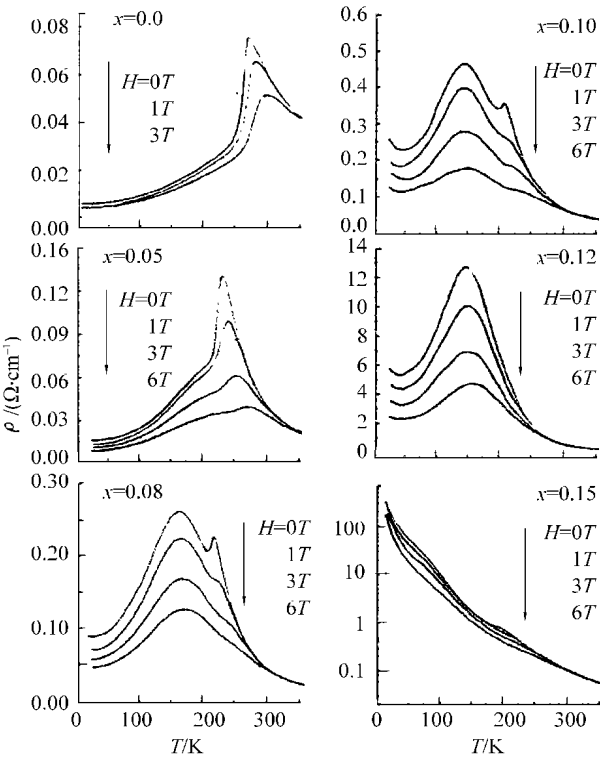


图 2 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 $\rho-T$ 曲线

Fig. 2 The resistivity of $T-\rho$ under zero field and magnetic field for $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)

系如图 3 所示, 其中 MR 定义为:

$$\text{MR} = 100 \times \frac{\rho(0) - \rho(H)}{\rho(H)}$$

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 的 CMR 正如所料, 主要发生在 T_c 附近。然而, CMR 的温区被 Cr 掺杂极大地扩展了。与零场电阻率的双凸起相对应, MR 也显示出双峰。随着 Cr 含量的增加, 原来的 MR 峰减弱了, 而 MR 附加峰增强了。MR 双峰的共存导致 CMR 存在于从最低温到近室温的广阔温区内, 对掺杂量为 x 在 0.10 附近的情况尤其如此。这种特别的 CMR 行为在如此广阔的 CMR 效应温区方面对实际应用是有益的, 并为之提供了重要信息; 同时证明 Mn 位元素替代是调整 CMR 效应的一个有效方法。

由 Cr 掺杂引起的复杂输运行为和特别 CMR 效应是令人困惑的, 还未得到很好的理解。电阻率的双凸起特征暗示着可能有两种相互竞争的效应支配着 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 的输运过程。众所周知, $\text{La}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ 的双交换铁磁性为 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 之间的载流子输运提供了通道。然而, 当 Cr^{3+} 离子被引入晶格时, 通过 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$ 可以产生一个竞争通道。由于 Cr^{3+} 和 Mn^{4+} 离子有相同的电子组态 ($t_{2g}^3e_g^0$), 所以双交换作用能通过 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-$

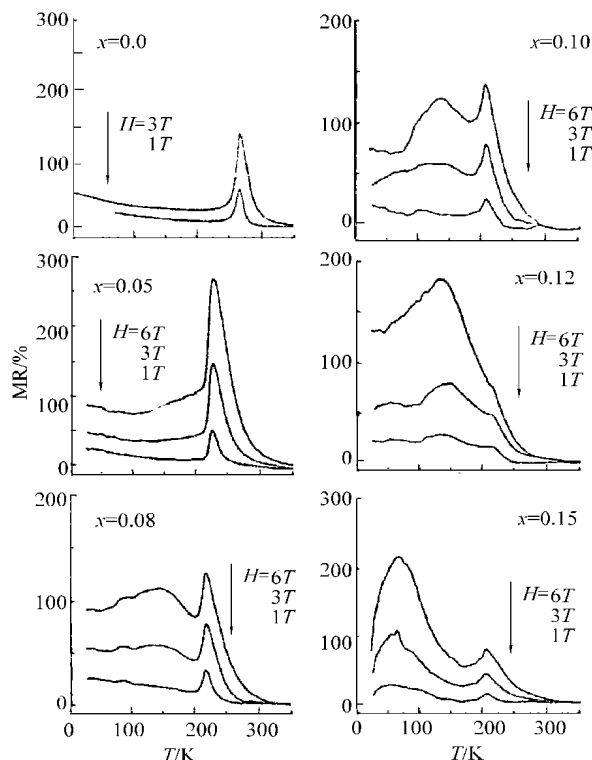


图 3 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)

系列样品的 MR—T 曲线

Fig. 3 The temperature dependence of magnetoresistance MR for $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.15$)

Cr^{3+} 发生。事实上,很早就曾报道 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 相互作用是铁磁性的。但似乎仍不能确定铁磁性是来自超交换作用还是来自双交换作用。最近发现^[11], T_c 对于 Cr 替代是不敏感的,这也说明 Cr^{3+} 离子不像其他元素,它并不明显破坏双交换作用。从图 3 可见,由 Cr 替代引起的 MR 附加峰随 Cr 含量的增加而持续增强。我们认为这可能是 Mn^{3+} 与 Cr^{3+} 之间双交换作用的间接证据,因为超交换铁磁性通常并不产生 CMR 效应。如果这是事实,那么载流子将会有两个运行通道: $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 。特别的输运行为与 CMR 效应可能是这两个通道共存与竞争的结果。值得一提的是, Cohen 等人最近在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的 Cr 离子注入研究中提出了类似的观点^[13]。

4 结 论

本文研究了 Mn 位替体系 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) 的磁输运性质,发现 Mn 位 Cr 替代在输运行为和 CMR 效应上引起了以双凸起为特征的反常。对于掺杂量为 x 在 0.10 附近的情况,CMR 效应温区被大大扩展为从最低温到近室温的范围。这些结果证明 Mn 位元素替代是调整 CMR 效应的一个有效途径。

参考文献:

- [1] HELMOLT R von, WECKER J, HOLZAPFEL B, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71: 2331—2333.
- [2] JIN S, TIEFEL T H, McCORMACK M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La—Ca—Mn—O films[J]. Science, 1994, 264: 413—415.
- [3] GONG G Q, CANEDY C L, XIAN G, et al. Colossal magnetoresistance of 1 000 000 fold magnitude achieved in the antiferromagnetic phase of $[\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{MnO}_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 1783—1785.
- [4] ZENER C. Interaction between the d-shells in the transition metals(II). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure[J]. Phys Rev, 1951, 82: 403—405.
- [5] ANDERSON P W, HASEGAWA H. Considerations on double exchange[J]. Phys Rev, 1955, 100: 675—681.
- [6] MILLIS J, LITTLEWOOD P B, SHRAIMAN B I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 5144—5147.
- [7] HWANG H Y, CHEONG S W, RADAELLI P G, et al. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 [J]. Phys Rev Lett, 1995, 77: 914.
- [8] ZHOU J S, GOODENOUGH J B. Phonon-assisted double exchange in perovskite manganites[J]. Phys Rev Lett, 1998, 80: 2665—2668.
- [9] ZHAO G M. Giant oxygen isotope shift in the magnetoresistive perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$ [J]. Nature, 1996, 381: 676—678.
- [10] CAI J W, WANG C, SHEN B G, et al. Colossal magnetoresistance of spin-glass perovskite $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 1727—1729.
- [11] MAOGNAN F, DAMAY A, BARMABÉ C, et al. The effect of Mn-site doping on the magnetotransport properties of CMR manganites[J]. Phil Trans R Soc Lond (A), 1998, 356: 1635—1659.
- [12] SUN Y, XU X J, ZHANG Y H. Double-exchange ferromagnetism and magnetoresistance in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.3$) [J]. Appl Phys Lett (submitted), 2000, 77: 1005.
- [13] COHEN L F, De SILVA P S I P N, MALDE N, et al. Reentrant metal-insulator-type transition induced by high fluence chromium ion implantation of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 1005—1007.
- [14] SUN Y, TONG W, ZHANG Y H. Tuning colossal magnetoresistance response by Cr substitution in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.3$) [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 643.
- [15] RAVEAU B, MAIGNAN A, MARTIN C. Insulator-metal transition induced by Cr and Co doping in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ [J]. J Solid State Chem, 1997, 130: 162.

(下转第 49 页)

- [2] 张明艳, 陆贵增, 欧阳钢锋, 等. 叔丁基甲醚与二甲苯异构体的过量摩尔体积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(3): 33—36.
- [3] OUYANG G F, HUANG Z Q, OU J M. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with 2-propanol or 2-methyl-2-propanol at 298.15 K[J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 195—197.
- [4] LIDE D R, MILNE G W A. CRC handbook of data on common organic compounds[M]. CRC Press Inc, 1995.
- [5] Thermodynamic Research Center. TRC databases for chemistry and engineering thermodynamic tables[M]. Taxes, Taxes A & M University System, 1998.
- [6] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [7] BETTIN H, SPIEWECK F. Die dichte des wassers als funktion der temperatur nach einfuehrung der internationalen temperaturskala von 1990[J]. PTB-Mitt. 1990, 100: 195—196.
- [8] RIDLICH O, KISTER A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. Ind Eng Chem, 1948, 40: 345—348.

Excess Molar Volumes of *o*-, *m*-, *p*-Xylene with Octamethylcyclotetrasiloxane at 298.15 K

OUYANG Gang feng, LU Gui zeng, PAN Chuan rong, YANG Yang yi, HUANG Zhong qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Densities for binary mixtures of octamethylcyclotetrasiloxane with *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene respectively were determined at 298.15 K, and their excess molar volumes were derived. It was showed that the excess molar volumes V^E are negative for these three binary systems, and the V^E values are in the order of *m*-xylene > *p*-xylene > *o*-xylene.

Key words: excess molar volume; xylene; octamethylcyclotetrasiloxane

(上接第 46 页)

The Research of Transport Mechanism and CMR Effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$)

PENG Zhen sheng^{1,2}, GUO Huan yin², CAI Zhi rang², TONG Wei¹

(1. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Physics, Suzhou College, Suzhou AnHui 234000, China)

Abstract: To report the extraordinary colossal magnetoresistance (CMR) behavior in Mn site doped system $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$). It was found that the substitution with Cr on Mn sites introduces an additional bump in zero field resistivity curve. With increasing Cr content, this additional bump grows up drastically while the original resistivity peak associated with magnetic order transition diminishes gradually. Under applied magnetic field, both bumps of resistivity are deeply compressed, which leads to the appearance of double peak in CMR response. As a result, the temperature range of CMR response is significantly broadened, from the lowest to near room temperature. These results prove that Mn site element substitution could be a potent way in tuning CMR response.

Key words: colossal magnetoresistance; transport mechanism; CMR of wide temperature range; element substitution