

Dy 和 Yb 部分替代 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中的 La 的影响 *

刘宜华 张汝贞 黄宝歆

(山东大学物理学院和晶体材料国家重点实验室)

摘 要 用 Dy 和 Yb 部分替代 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中的 La 使材料的居里温度单调下降. 掺 Dy 使材料的相变温度单调下降, 峰值电阻率迅速增大, 磁电阻比急剧增大. 掺入 13% (原子分数) 的 Dy 可使材料的最大磁电阻比增大近 40 倍. 而掺 Yb 对磁电阻的影响要小得多. 用自旋团簇理论可以解释庞磁电阻的形成.

关键词 稀土掺杂锰氧化物 庞磁电阻 自旋团簇 晶格效应

分类号 O482

文章编号 1005-3093(2002)06-0565-05

SUBSTITUTION EFFECTS OF Dy AND Yb FOR La IN $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

LIU Yihua** ZHANG Ruzhen HUANG Baoxin

(Department of Physics and State Key Laboratory of Crystal Materials,
Shandong University, Jinan 250100)

* Supported by the Special Funds for The Major State Basic Research Projects
G19980613010. Manuscript received Mar 8, 2002; in revised form Aug 30, 2002.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0531)8377035-8119,
E-mail:yhliu@sdu.edu.cn

ABSTRACT La in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ has been partially substituted by Dy and Yb. With increasing doping amounts of Dy and Yb, the Curie temperature decreases monotonically. When La is substituted by Dy, the transition temperature decreases monotonically, the peak resistivity increases rapidly, while the magnetoresistance ratio (MR) increases dramatically. The substitution of 13% (atomic fraction) Dy for La increases the MR ratio by almost 40 times. The influence of doping Yb on the MR is very small. The mechanism of colossal MR (CMR) can be explained in terms of spin clusters.

KEY WORDS rare-earth doped manganic oxides, CMR, spin clusters, lattice effect

在稀土掺杂锰氧化物中, 庞磁电阻 (CMR) 效应的发现引起人们的关注^[1~3]. 有人认为, 产生 CMR 的根源是双交换作用和 Jahn-Teller 效应^[4], 但是 Nagaev 认为, Jahn-Teller 效应不是产生 CMR 的根源^[5], CMR 与影响材料局域磁性的磁性杂质的相互作用有关. Wagner 等人认为^[6], CMR 效应是电荷载流子在自旋团簇间的自旋相关跳跃过程. 人们广泛研究了对二价碱土离子和稀土离子的替代效应^[7], 对双稀土离子的替代也有不少研究^[8]. 本文研究重稀土元素 Dy

* 国家重点研究发展规划资助项目 G19980613010 和国家科技部资助项目.

2002 年 3 月 8 日收到初稿; 2002 年 8 月 30 日收到修改稿.

本文联系人: 刘宜华, 济南市 250100, 山东大学物理学院

和 Yb 部分替代 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中的 La 对材料性质的影响.

1 实验方法

材料的原子配比为 $(\text{La}_{1-x}\text{RE}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (原子分数, 下同), RE=Dy 或 Yb, x 为 5% ~ 13%, 取值间隔为 2%. 将 La_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , CaCO_3 , MnCO_3 按化学计量摩尔比充分混合、研磨, 并压片成型, 在 900 °C 下在空气中预烧 10 h, 然后在 1400 °C 下, 在空气中烧结 10 h 后随炉冷却. 共制备出 11 种不同成分的样品. 用振动样品磁强计测量样品的磁性和磁电阻效应, 最高磁场为 1 T, 温度在 77~300 K 之间连续可调. 用超导量子干涉器件 (SQUID) 磁强计测量样品的电性和磁电阻, 温度变化范围为 5~300 K, 磁场范围为 0~5 T. 在 10 mT 的低磁场下测量各样品的 M 随 T 的变化关系. 样品的尺寸约为 6 mm×2 mm×2 mm. 采用标准四引线法测量样品的电阻, 测量磁场与电流方向平行. 用 X 射线衍射测定材料的晶体结构.

2 结果与讨论

X 射线衍射结果表明, 所有样品都是单相的, 具有钙钛矿型立方结构. 随着 Yb 掺杂量的增加, 样品的晶格常数 a 从 0.3865 nm 单调下降到 0.3854 nm, 其中的最大变化量为 0.28%; 对于掺 Dy 样品, 其晶格常数略有增加 (表 1).

表 1 样品的主要参量

Table 1 Selected parameters of the samples

X/%	$(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$				$(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$			
	a/nm	T_C /K	T_P /K	$\rho_P/\Omega\text{cm}$	a/nm	T_C /K	T_P /K	$\rho_P/\Omega\text{cm}$
0	0.3865	268	267	4.75	0.3865	268	267	4.75
5	0.3875	175	186	22.7	0.3863	191	198	24.0
7	0.3866	158	174	42.2	0.3863	145	168	57.2
9	0.3871	142	151	73.4	0.3858	127	160	18.4
11	0.3873	117	133	92.0	0.3856	119	172	41.5
13	0.3871	90	115	252	0.3854	113	142	43.1

Note: a , T_C , T_P and ρ_P are the lattice constant, the Curie temperature, the transition temperature on warming trace, the peak resistivity at T_P , respectively

由图 1 可以看出, 在居里点以下所有材料都为铁磁性, 掺杂降低了居里温度 T_C , 对 M 的影响比较小. 表 1 中给出了全部样品的 T_C 值. 掺 Dy 和掺 Yb 对 T_C 的影响是类似的, 随掺杂量增加, T_C 都单调下降 (表 1). 在图 2(a) 中有一个金属-半导体相变温度 T_P , 在 T_P 时 ρ 达到最大值 (ρ_P). 在不加磁场时, 在降温 and 升温过程中 $\rho-T$ 关系有明显的不同, 即样品存在严重的热滞后性. 降温时的 ρ_P 是升温时 ρ_P 的 2.5 倍, 而 T_P 降低了 17 K. 在 5 T 磁场的作下, 材料电阻率大幅度下降, 其相变温度 T_P 提高到 150 K, ρ_P 下降到 22.8 $\Omega\cdot\text{cm}$. 同时 ρ 的热滞后性消失. 由图 2(b) 可见, 降温时, 在 $T=94$ K 下磁电阻比达到 7887% 的最大值; 而在升温时, 在 $T=105$ K 时磁电阻的最大值为 1771%. 对于未掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品, 在无磁场作用时, 在 267 K 的相变温度下峰值电阻率只有 4.75 $\Omega\cdot\text{cm}$. 在 5 T 磁场下, 在 $T=267$ K 时最大磁电阻比只有

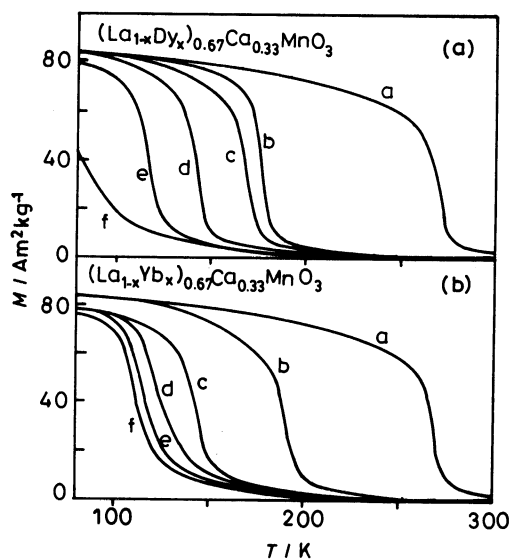


图 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 和 $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的磁化强度与温度的关系

Fig.1 Dependences of magnetization M for $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (a) and $(\text{La}_{1-x}\text{Yb}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (b) on the temperature T , Letters on the curves indicate the values of x : a 0, b 0.05, c 0.07, d 0.09, e 0.11, f 0.13

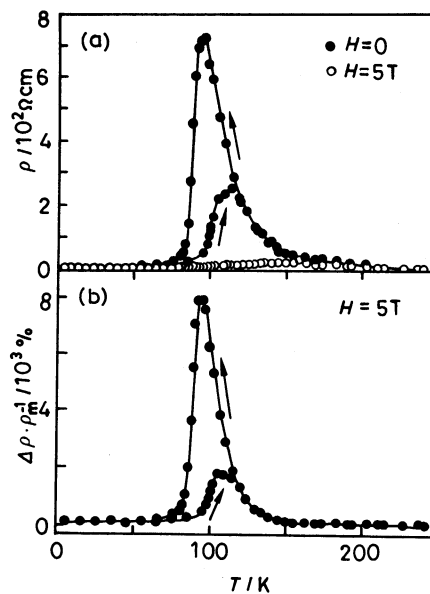


图 2 $(\text{La}_{0.87}\text{Dy}_{0.13})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的电阻率 ρ 和磁电阻比 $\Delta\rho/\rho_m$ 与温度 T 的关系

Fig.2 Relationship between resistivity ρ (a) and magnetoresistance ratio $\Delta\rho/\rho_m$ when $H=5\text{ T}$ (b) and temperature T for $(\text{La}_{0.87}\text{Dy}_{0.13})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (arrowhead express the direction of temperature change) $\bullet H=0$ and $\circ H=5\text{ T}$ in (a); $\Delta\rho=\rho_m-\rho_0$, ρ_0 is resistivity when $H=0$, ρ_m is resistivity when $H=5\text{ T}$ in (b)

200%. 掺入 13% 的 Dy 使降温时的峰值电阻率增大了 150 倍, 磁电阻比增大了近 40 倍. 在靠近相变温度时, 电阻率和磁电阻比都达到最大值, 当温度离开相变温度时它们都很快下降. 随掺 Dy 量增加这种温度关系增强.

在表 1 中, 随着掺 Dy 量的增加, T_p 单调下降, ρ_p 急剧增大. 同时, 随 x 增加, 热滞效应增强. 对掺 Yb 样品, 电阻率的变化规律有些不规则. 掺 Yb 样品不存在明显的热滞效应, 并且, 磁电阻的温度关系也不像掺 Dy 样品那样明显, 在相变温度以下, 随温度下降, 磁电阻比一般缓慢增加. 图 3 表明, 当掺 Dy 量大于 9% (原子分数) 时, $\Delta\rho/\rho_{1T}$ 急剧增大, 热滞效应也迅速增强. 当 $T=88\text{ K}$ 时, 随掺 Yb 量 x 增大 $\Delta\rho/\rho_{1T}$ 单调增加 (ρ_{1T} 是外加磁场为 1T 时材料的电阻率), 但是, 在所研究的成分范围内, 掺 Yb 对磁电阻产生的影响远远小于掺 Dy 的影响.

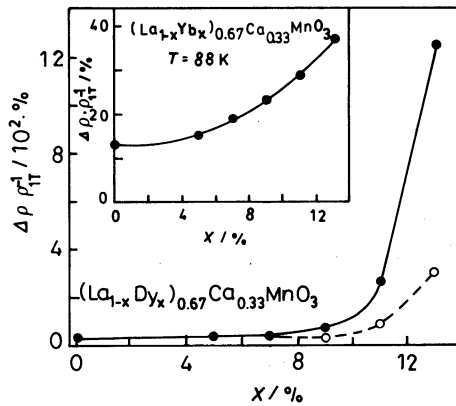


图 3 $(La_{1-x}Dy_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 和 $(La_{1-x}Yb_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的磁电阻比 $\Delta\rho/\rho_{1T}$ 随掺杂量 x 的变化关系

Fig.3 Magnetoresistance ratio $\Delta\rho/\rho_{1T}$ ($\Delta\rho$ ($\rho_0 - \rho_{1T}$)) versus doping content x for $(La_{1-x}Dy_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ and $(La_{1-x}Yb_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, ρ_{1T} is the resistivity of sample at $H=1$ T, \odot decrease of temperature; \ominus increase of temperature

掺杂离子对材料性质的影响一般用离子的尺寸效应来解释^[7,8],在理想情况下, Mn-O-Mn 的键角应为 180° . 在 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 中当用离子尺寸较小的稀土离子替代尺寸较大的 La^{3+} 时,随替代量增加,稀土离子的平均半径减小,从而引起晶格畸变,使 Mn-O-Mn 的键角逐渐减小,使 Mn 离子相互靠近,从而改变了电子在 Mn 格点上的跳跃过程,改变了双交换作用,引起与之相关各物理量的变化^[8]. La^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Yb^{3+} 的离子半径分别为 0.1216 nm、0.1083 nm 和 0.1042 nm,随着 Dy 或 Yb 含量的增加,平均稀土离子半径逐渐减小,使 Mn 离子间距逐渐减小,从而使双交换作用减弱,导致材料的居里温度降低.但是,掺 Dy 使材料的相变温度单调下降,峰值电阻率迅速增加,磁电阻比急剧增大,电阻率和磁电阻的热滞效应增大; Yb^{3+} 的离子半径比 Dy^{3+} 小,按照尺寸效应,掺 Yb 应该显著影响输运特性,但是结果却不是这样.可见,稀土离子的尺寸效应不是影响材料输运特性的唯一因素.

3 结 论

Dy 和 Yb 对 La 的部分替代使 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的居里温度单调下降.用稀土离子的尺寸效应可以解释材料磁性的变化.掺 Dy 会使材料的相变温度单调下降,峰值电阻率迅速增加,磁电阻比急剧增大.掺入 13% 的 Dy 使材料的峰值电阻率提高 150 倍,在 5 T 的磁场下最大磁电阻比增大近 40 倍.稀土离子的尺寸效应不是影响材料输运特性的唯一因素.

参 考 文 献

- 1 C.Q.Gong, C.Canedy, G.Xiao, J.Z.Sun, A.Gupta, W.J.Gallagher, Colossal magnetoresistance of 1000000-fold magnitude achieved in the antiferromagnetic phase of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [J].Appl.Phys.Lett., **67**, 1783(1995)
- 2 D.K.Petrov, L.K.Elbaum, J.Z.Sun, C.Feild, P.R.Duncombe, Enhanced magnetoresistance in sintered granular manganite/insulator systems [J].Appl.Phys.Lett., **78**, 995(1999)
- 3 J.M.Liu, G.L.Yuan, H.Sang, Z.C.Wu, X.Y.Chen, Z.G.Liu, Y.W.Du, Q.Huang, C.K.Ong, Low-field magnetoresistance in nanosized $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ composites [J].Appl.Phys.Lett., **78**, 1110(2001)
- 4 F.Bridges, C.H.Booth, G.H.Kwei, J.J.Neumeier, G.A.Sawatzky, Temperature dependent changes of the Mn 3d and 4p bands near T_c in colossal magnetoresistance systems: XANES study of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [J].Phys.Rev.B, **61**, R9237(2000)
- 5 E.L.Nagaev, Colossal magnetoresistance without the Jahn-Teller effect [J].Phys.Lett.A, **239**, 321(1998)

-
- 6 P.Wagner, I.Gordon, L.Trappeniers, J.Vanacken, F.Herlach, V.Moshchalkov, Y.Bruynseraede, Spin dependent hopping and colossal negative magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.84}\text{MnO}_3$ films in fields up to 50 T [J].Phys.Rev.Lett., **81**, 3980(1998)
 - 7 B.Raveau, C.Martin, A.Maignan, What about the role of B elements in the CMR properties of ABO_3 perovskites [J].J.Alloys and Compounds, **275**, 461(1998)
 - 8 A.Barman, M.Ghosh, S.Biswas, S.K.De, S.Chatterjee, Charge ordered state and giant magnetoresistance in $\text{Pr}_{0.7}\text{R}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (R=Y, Dy, Gd, Sm, Nd) [J].J.Phys.:Condens.Matter., **10**, L199(1998)