

镧系收缩对 $(\text{La}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 纳米粉体结构和电输运性质的影响

何宁^{1,2}, 李庆伦², 祁阳², 张彩碯²

1. 中国医科大学基础医学院, 沈阳 110001
2. 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819

摘要 用溶胶-凝胶法制备了系列掺杂 $(\text{La}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 纳米级晶体。对于所制备系列样品在同一实验条件下的测试发现, 在 La 位被其他镧系元素部分替代后, 平均晶格常数和容差因子也存在类似镧系收缩的单方向变化: 随着替代原子 Ln 原子序数的增加, 平均晶格常数 a 呈减少趋势, 平均晶格常数 b 基本未发生变化, 而平均晶格常数 c 总体来说略呈减少趋势; 容差因子 t 在 0.925~0.918 之间逐渐减少, 但体系仍保持钙钛矿结构。不同掺杂元素样品表面形貌和电输运行为差异很大, 各样品颗粒粒度分布在 30~800nm 范围, 转变温度在 82~194K 范围。铈组 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 掺杂样品的转变温度未呈现单一某一方向的变化, 而钇组 (Gd, Dy, Ho, Er) 掺杂样品的金属-绝缘体转变温度随着原子序数的增加而增高, 此变化方向的单一性与镧系收缩单一性相协调。

关键词 镧系收缩; 溶胶-凝胶法; 纳米晶体; 等量掺杂

中图分类号 O482.54, TB34

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.09.001

Impact of Lanthanide Contraction on the Structure and Electric Transport Properties of the Nano Powder by Doping with $(\text{La}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

HE Ning^{1,2}, LI Qinglun², QI Yang², ZHANG Caipei²

1. College of Basic Medical Science, China Medical University, Shenyang 110001, China
2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract A series of doping $(\text{La}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (Ln represents La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, and Er, respectively) nanometer level crystals were prepared by using the sol-gel method with the same experiment conditions. It is shown that the average lattice constant and tolerance factor varies monotonically with the increase of atomic number of doping elements for the series of samples, the average lattice constant a is gradually decreased, the average lattice constant b is essentially unchanged, and the average lattice constant c is slightly reduced in general; tolerance factor t is gradually reduced in the range between 0.925 and 0.918, however with the lanthanide contraction of samples, the system remains the perovskite structure. For samples with different doping elements, there is a big discrepancy in the surface morphology and electric transport properties of samples; the distribution of each particle sizes is from 30nm to 800nm and the transition temperature is from 82K to 194K. At zero field, the transition temperature for the cerium-team (La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Eu) doping samples does not exhibit a monotonic changes, while its behavior changes from metallic state to insulated state with the increase of atomic number; and transition temperature for the yttrium-team (Gd, Dy, Ho, and Er) doping samples increases with the increase of atomic number and is in accordance with the monotony of lanthanide contraction.

Keywords lanthanide contraction; sol-gel technique; nanocrystalline; equal doping

收稿日期: 2012-12-01; 修回日期: 2013-02-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10874022)

作者简介: 何宁, 博士研究生, 研究方向为钙钛矿结构锰氧化物的结构和性质, 电子信箱: hn_8369@163.com

0 引言

镧系收缩是指从镧到镱随着原子序数的增加,它们的原子半径、离子半径均逐渐减小的现象^[1]。在 ABO₃ 型锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ 中, R_{1-x}A_x 占据钙钛矿结构的 A 位, 镧系稀土离子 R 的半径变化必然引起 A 位平均离子半径变化, 从而由 A、B 位离子半径的差异变化引起相邻层间的不匹配程度改变, 产生应力作用效果的变化。这种变化由容差因子 (tolerance factor)

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

的变化呈现^[2], 用于表述在锰氧化物 R_{1-x}A_xMnO₃ 钙钛矿结构的畸变程度并作为对材料物理性能产生影响程度的参量, 这里 r_A, r_B, r_O 分别为 A、B 和 O 位的平均离子半径。

在钙钛矿结构锰氧化物中, La_{1-x}Ca_xMnO₃ 表现出显著的庞磁电阻效应, 居里温度较低, 有相对复杂的相图。特别是 x=1/3 特定掺杂浓度, 由于所呈现的最显著的庞磁电阻效应及其他如电荷/轨道有序等丰富的物理特性, 很多研究工作都在此基础上进行。迄今为止, 人们已经做了大量的工作^[3-21]。研究内容很多偏重于对于这种 ABO₃ 型氧化物 A 位离子的掺杂变化, 特别是镧系稀土元素对 A 位掺杂的 (La_{1-x}Ln_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 和 (La_{1-x}Ln_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 型镧系稀土钙钛矿结构氧化物的研究占很大比例^[3,6-11]; 此外, 还研究 B 位离子的掺杂变化和 A 位、B 位离子的双掺杂变化及其他实验条件对合成材料的结构和物理特性的影响, 材料的制备方法多为传统的固态反应方法和溶胶-凝胶方法。大多研究集中在离子不同量掺杂对母体材料结构和某一方面物理性能的影响, 目前关于某一离子不同掺杂量的纵向研究比较多, 而对材料在相同条件不同离子掺杂的横向对比研究很少。本文对比分析镧系各离子在 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) 材料中 x=0.2 配比下的结构并予以表征, 用溶胶凝胶方法合成了该系列样品, 研究镧系收缩和镧系离子磁矩变化对样品体系结构和表现形貌的影响及电输运性质的变化。

1 实验材料和方法

采用溶胶-凝胶方法制备 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 系列粉体。以分析纯 Ln 的硝酸盐或氧化物、CaCO₃、MnCO₃ 为反应物, 柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O) 为络合剂制备前驱溶液, 制备过程中涉及的 10 个镧系元素, 在实验室条件下既容易得到其硝酸盐又可以得到其氧化物, 如 La(NO₃)₃ 和 La₂O₃, 实验表明分别用两种分析纯原料制备出的 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品完全一致; 各样品的制备过程和工艺条件与文献[12]完全相同, 实验样品烧结温度 927°C, 柠檬酸配比 Z=1, 烧结时间 16h。所有样品在完全相同的实验条件下得到。利用 Rigaku-D/max-γA 型 X 射线衍射仪 (Cu·Kα) 分析样品的结构变化和相的纯度, 表面形貌用原子力显微镜 (AFM) 观察, 用四引线方法零场下测量系列实验样品的电阻 R 与温度 T 的关系。

2 实验结果与讨论

2.1 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品的 X 射线衍射分析

对于 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 体系样品进行了 2θ 角从 20°~90° 的 X 射线衍射 (XRD) 测量, 通过与相同条件下制备的单稀土配方 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品及其标准 PDF 卡片对比确定。在本实验条件下, 各晶面相应的衍射峰锐细, 样品结晶良好; 在仪器所能探测到的精度范围内, 无其他杂相呈现; 随着替代元素 Ln 的原子序数增加, X 射线衍射峰向 2θ 角增加方向有微小偏移, 这是由于镧系 3 价离子半径 Ln³⁺ 随着原子序数的增加而呈近似线性减小, 即镧系收缩, 当 Ln³⁺ 离子代替 La³⁺ 离子进入晶格时, 晶格发生畸变引起平均晶格常数降低所致, 表明 Ln³⁺ 离子替代了 La³⁺ 离子在晶格中的位置。利用 XRD 衍射数据, 对各替代元素 Ln 的 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品平均晶格常数 (a, b, c) 进行测算, 合并各 Ln³⁺ 离子在此体系中的容差因子 t, 得到系列样品的 a, b, c, t 随原子序数的变化如图 1、图 2 所示。结果表明, 在 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 体系中, 随着替代原子 Ln 原子序数的增加, 平均晶格常数 a 呈减少的趋势, 平均晶格常数 b 基本未发生变化, 而平均晶格常数 c 总的来说略呈减少趋势; 容差因子 t 在 0.925~0.918 之间逐渐减少但体

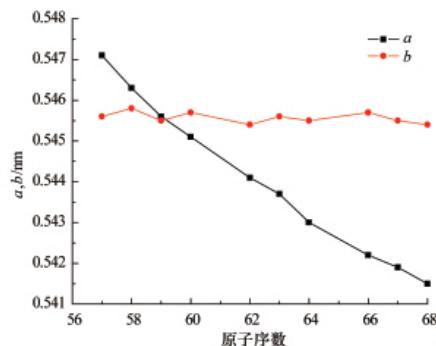


图 1 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 体系平均晶格常数 a、b 随原子序数的变化

Fig. 1 Lattice constant a and b of (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ changing with the atomic number

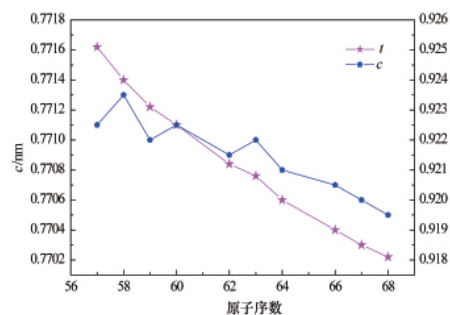


图 2 (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 体系平均晶格常数 c 和容差因子 t 随原子序数变化

Fig. 2 Lattice constant c and tolerance factor t of (La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ changing with the atomic number

系仍保持钙钛矿结构。总体看,在 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系中,平均晶格常数和容差因子也存在镧系收缩。

2.2 原子力显微镜表现形貌

图 3 为 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系 Ln=La,Ce,Pr,Nd,Sm,

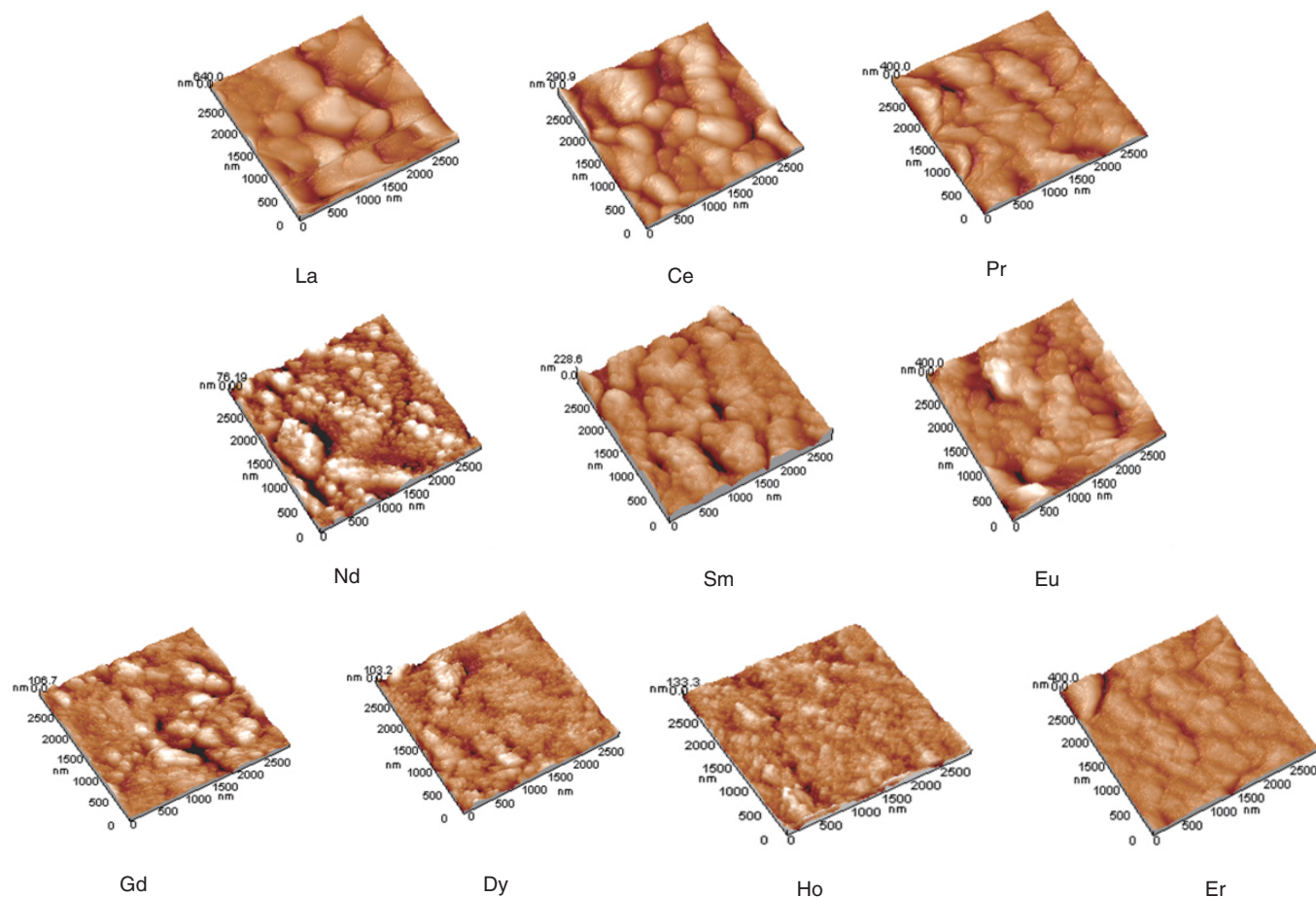


图 3 不同掺杂元素 Ln 系列样品 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的原子力显微镜图像

Fig. 3 AFM images of $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ samples (Ln represents La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, and Er, respectively)

Eu, Gd, Dy, Ho, Er 元素的原子力显微镜照片。可以看出,各样品颗粒粒度较均匀,颗粒尺寸分布在 30~800nm 范围,放大观察可以看到其中有部分颗粒出现融合现象,这是烧结温度较高所致;随着掺杂元素 Ln 原子序数的增加,不同掺杂元素样品表面形貌差异很大,掺杂 Gd, Ho, Dy 样品颗粒粒度尺寸明显小于其他元素掺杂样品的颗粒粒度,是否与钇组元素(Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)具有较大的离子磁矩有关,以及大磁矩离子掺杂进入晶格对结晶过程中晶粒的大小和颗粒粒度产生如何影响,尚需进一步的理论和实验研究。表 1 给出了 Ln 掺杂 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系中不同掺杂镧系元素的原子序数、A 位离子的平均半径和相应样品的平均颗粒粒度及晶粒度,表中样品晶粒度由样品的 XRD 数据利用 Scherrer 公式计算得到。已有实验表明,平均晶粒尺寸和颗粒尺寸对样品输运性质影响明显,减少样品的颗粒尺寸导致所有样品的电阻率急剧增加;某个物理现象会随着颗粒尺寸的减少而消失^[1]。为此,本文将对于各个不同元素掺杂情况对比样品的

粒度,在零场下考查样品的电输运性能。

表 1 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系 A 位离子的平均离子半径和平均颗粒尺寸

Table 1 Mean radius of A-site ions and the average particle radius for $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

掺杂元素	原子序数	平均离子半径/pm	平均颗粒度/nm	平均晶粒度/nm
La	57	106	610	60
Ce	58	103	260	62
Pr	59	101	350	46
Nd	60	99	65	30
Sm	62	96	190	47
Eu	63	95	190	54
Gd	64	93	45	23
Dy	66	90	55	34
Ho	67	89	70	35
Er	68	88	420	52

2.3 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 零场条件下的 $R-T$ 关系

图 4 为由四引线方法在样品尺寸、四电极相对样品位置相同、其他实验条件和参数完全一致的条件下,当温度 T 由 300K 下降到 10K 时测量得到的铈组 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 6 个样品的电阻-温度关系。在铈组的 6 个样品中,表现上看,铈组的前 3 个样品 (Ln=La, Ce, Pr) 有较好的金属光泽,而后 3 个样品 (Ln=Nd, Sm, Eu) 相对较暗。图 4 的 $R-T$ 曲线也证实了铈组的前 3 个样品有较好的金属性;在室温区和低温区各样品的曲线基本重合,对于 20% 替代元素的掺杂,使得各样品在转变温度附近的行为发生了很大改变;不同替代元素样品的峰值电阻最大相差 2300% 多,转变温度也存在很大变化。按镧系收缩规律, Ln^{3+} 离子半径随原子序数的增加呈单一方向的变化,而样品转变温度和峰值电阻变化均未呈现单一方向的变化,表明样品电输运性能除了受 A 位平均离子半径变化的影响,还受其他条件的制约。目前,对类钙钛矿结构锰氧化物的导电机制人们建立了诸多模式 (如大极化子输运、小极化子隧穿、可变程跃迁等),并利用不同的输运模式对实验曲线进行拟合。对于 $(La_{1-x}Ln_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 化合物, Wu 等^[13]发现对于 Ln=Pr 的薄膜,基于有效介质模型的计算和实验得到的输运性质有很大的区别;对于 Ln=Eu 的情况,同样是固态反应法制备的样品,对于 $x=0.21$ 含量存在两个明显的顺磁区域,在高温区满足可变程跃迁模式,在相对较低温区满足自旋和晶格极化子结合模式^[14];代国红等^[15]对其导电机制的解释不是按温度范围区分,他们认为, $x=0.05, 0.10$ 含量符合可变程跃迁模式,而对于 $x=0.15, 0.20$ 可解释为晶格极化子与自旋极化子共存模式。同样,对于 $(La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 体系,为考查各种含量 Sm 掺杂样品的输运本质,刘宁等^[16]对 $x=0.20$ 的样品,分别用热激活模型、小极化子绝热跃迁模型和可变程跃迁模型拟合了其零场电阻率实验曲线,发现可变程跃迁模型最为合理。一方面 Sm 掺杂造成 Mn—O—Mn 团簇的形成,形成可变程跃迁环境的不均匀分布无规磁势和库伦势;另一方面载流子局域化,电子在团簇之间变程跳跃。由此不难看到,钙钛矿结构锰氧化物组成及合成方法的变化赋予此类化合物丰富的物理内涵。就 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 系列镧

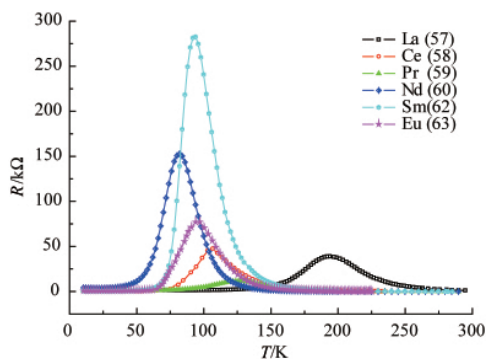


图 4 轻稀土元素 (铈组) 的电阻-温度关系

Fig. 4 Temperature vs resistivity for $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (Ln represents La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Eu)

系稀土锰氧化物而言,无论在高温区域还是低温区域,电输运性质都无法在某一输运机制或混合机制下建立起一个完好的拟合。对其深一层次的研究还需进一步的理论发展支撑。铈组的各替代元素在零场条件下相应的金属-绝缘体转变温度及峰值电阻值列于表 2。

表 2 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系 A 位离子的平均离子半径、磁矩和零场转变温度

Table 2 Mean radius of A-site ions, magnetic moment and transition temperature at zero field for $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$

元素	Ln^{3+} 离子半径/ μm	磁矩/ μB	零场转变温度/K	峰值电阻/ $k\Omega$
La	106	0	194	39
Ce	103	2.40	116	47
Pr	101	3.60	126	11.7
Nd	99	3.62	82	150
Sm	96	1.54	94	282
Eu	95	3.61	96	77
Gd	93	8.0	66	154000
Dy	90	10.5	116	5.4
Ho	89	10.5	129	8.8
Er	88	9.5	152	11.4

图 5 是重稀土元素 (钇组) 中 Gd, Dy, Ho, Er 离子掺杂的 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 样品的电阻-温度关系曲线, 钇组样品的实验条件与铈组的完全相同。由于 $(La_{0.8}Gd_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的峰值电阻 (表 2) 远大于铈组其他样品的峰值电阻, 虽然此峰值电阻很大, 但仍处于测量系统允许的范围, 电流输出在测量过程中保持恒定, 保证了测量的准确性, 样品的 $R-T$ 关系在右上角插图中; 在考查的钇组 4 个样品中, 其掺杂离子磁矩明显大于铈组各离子, 初步判断, 钇组样品的电输运性能受钇组内 A 位平均离子半径改变产生的影响应相对更小。从图 5 给出的实验结果看, 钇组 4 个样品的金属-绝缘体转变温度是随着原子序数的增加不断升高的, 这一变化方向的单一性与镧系收缩的单一性相协调; 掺 Gd 样品峰值电阻呈现高电阻数值, 掺 Dy, Ho, Er 3 个样品的峰值电阻随原子序数的增加而显著变大。在钙钛矿结构锰氧化物的研究中, 对于 $(La_{1-x}Ln_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 型化合物的报导相对较多, 有 Dy 和 Er 等掺杂情况; 而对锰氧化物, 尤其对重稀土磁性离子掺杂的 $(La_{1-x}Ln_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 型化合物的输运性质报导很少, 只有关于 Dy, Tb 和 Y 掺杂后材料磁电性质的少量报导。对于镧系钇组离子, 由于镧系收缩效应, 与 La^{3+} 的离子半径相差较大, 且大部分有着很高的离子磁矩^[1], 这些具有高磁矩的离子进入晶格将使得掺杂效应更为显著。实验研究表明^[17, 18], 钇组离子进入晶格, 会使 Mn—O—Mn 产生更大的畸变, Mn—O—Mn 键角降低, 体系出现自旋玻璃态。因而, 有理由认为, 对于 $x=0.2$ 含量掺杂, 晶格中存在大量无序自旋玻璃团簇; 当掺杂离子的磁矩足够大时, 离子半径的降低会使得晶格畸变的程度更大, 团簇尺寸降低。大量无序自旋玻璃团簇的存在和团簇尺寸随原子序数变化可解释转

变温度随着原子序数的增加不断升高的实验结果。彭振生等^[19]关于 Er 掺杂情况下相变区是 PM 相的小极化子与 FM 相单磁子两种输运性质共存的结论支持上述对团簇变小的推论。钇组测量元素的离子半径、磁矩、转变温度和峰值电阻见表 2。

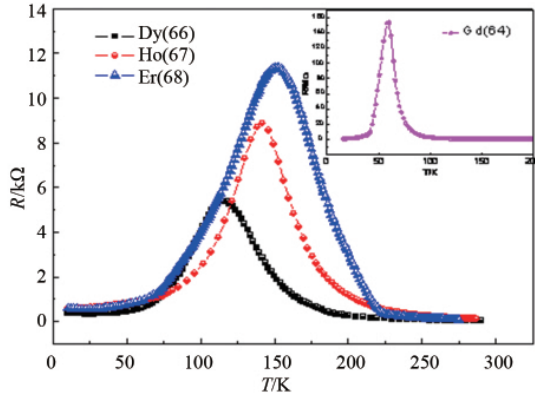


图 5 重稀土元素(钇组)的电阻-温度关系

Fig. 5 Temperature vs resistivity for $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (Ln represents Gd, Dy, Ho, and Er)

3 实验结论

本文对比分析了镧系各离子在 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 材料中 $x=0.2$ 配比下的结构并予以表征, 使用溶胶凝胶方法合成了该系列样品, 研究了镧系收缩和镧系离子磁矩变化对结构和表现形貌的影响, 以及电输运性质变化, 得到结果如下:

(1) 在 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系中, 平均晶格常数和容差因子存在着类似镧系收缩的单方向变化。随着替代原子 Ln 按原子序数增加, 平均晶格常数 a 呈减少的趋势, 平均晶格常数 b 基本未发生变化, 而平均晶格常数 c 总的来说略呈减少; 容差因子 t 在 0.925~0.918 之间逐渐减少但体系仍保持钙钛矿结构。

(2) 原子力显微镜观察发现, $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系各样品颗粒粒度较均匀, 颗粒尺寸分布在 50~800nm 范围, 但随着掺杂元素 Ln 原子序数的增加, 不同掺杂元素样品表面性貌差异很大。

(3) 20% 替代元素的掺杂, 使得 $(La_{0.8}Ln_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系在转变温度附近的行为发生了很大改变; 转变温度也相差很大。铈组 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) 掺杂样品的转变温度未呈现单一某一方向的变化, 而钇组 (Gd, Dy, Ho, Er) 掺杂样品的金属-绝缘体转变温度随着原子序数的增加不断升高, 这一变化方向的单一性与镧系收缩的单一性相协调。

参考文献 (References)

- [1] 李梅, 柳志刚, 吴锦秀, 等. 稀土元素及其分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 22-34.
Li Mei, Liu Zhaogang, Wu Jinxiu, et al. Rare earth element and its analytical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 22-34.
- [2] Goldschmidt V M. Geochemistry [M]. Oxford: Oxford University Press, 1958.

- [3] Zhang P X, Huang S J, Habermeier H U, et al. Raman spectra from isotope substituted $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ [J]. Physica C, 2001, 364/365: 637-651.
- [4] Rodriguez E E, Proffen Th, Llobet A, et al. Neutron diffractin study of average and local structure in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [J]. Physics Review B, 2005, 71(10): 104430-1-104430-9.
- [5] Sun B Z, He L L, Luo F, et al. Effects of A-site doping on microstructure and phase separation of $La_{0.3}RE_{0.2}Sr_{0.3}MnO_3$ (RE=Eu, Ho, Yb, Lu)[J]. Materials Letters, 2005, 59(12): 1507-1510.
- [6] Franck J P, Isaac I, Zhang G, et al. A study of the paramagnetic to ferromagnetic transition in the optimally doped CMR compound $La_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ and its dependence on oxygen mass [J]. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, 2002, 15 (6): 571-577.
- [7] Prokhorov V G, Komashko V A, Kaminsky G G. Magnetic and transport properties controlled by structural disorder in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films[J]. Low Temperature Physics, 2004, 30(9): 705-710.
- [8] Biswas A, Majeswari M, Srivastava R C, et al. Strain-driven charge-ordered state in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [J]. Physics Review B, 2001, 63(18), doi: 10.1103/PhysRevB68.37.Rt.
- [9] 涂峰, 夏正才, 张国庆, 等. 高阻相对 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 低场磁电阻效应的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 193-195.
Tu Feng, Xia Zhengcai, Zhang Guoqing, et al. Rare metal Materials and Engineering, 2004, 33(2): 193-195.
- [10] 蔡之让, 刘宁, 童伟, 等. 在 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 中保持 $Mn^{3+}:Mn^{4+}=2:1$ 的镁掺杂效应[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 62-68.
Cai Zhirang, Liu Ning, Tong Wei, et al. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(1): 62-68.
- [11] Sree D R, Cholleti S K, Fard S G, et al. Nanosize effects in Eu doped $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ perovskite[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(11), doi: 10.1063/1.3517830.
- [12] He N, Li Q L, Qi Y. Synthesized conditions and electromagnetic properties of $(La_{0.8}Ho_{0.2})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ manganite[J]. Journal of Northeastern University, 2012, 33(3): 377-380.
- [13] Wu T, Ogale S B, Shinde S R, et al. Substrate induced strain effects in epitaxial $La_{0.67-x}Pr_xCa_{0.33}MnO_3$ thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(5507), doi: 10.1063/1.1566090.
- [14] Reddy T G, Reddy P Y, Reddy V R, et al. On the coexistence of spin and lattice polarons in the $La_{0.67-x}Eu_xCa_{0.33}MnO_3$ CMR system [J]. Solid State Communications, 2005, 133(2): 77-81.
- [15] 代国红, 皮厚礼, 熊永红, 等. A 位 Eu 掺杂对 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 电输运的影响[J]. 低温物理学报, 2006, 28(4): 330-333.
Dai Guohong, Pi Houli, Xiong Yonghong, et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2006, 28(4): 330-333.
- [16] 刘宁, 童伟, 郭焕银, 等. $La_{0.67-x}Sm_xSr_{0.33}MnO_3$ ($x=0.40, 0.50, 0.60$) 体系的磁、电行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(3): 343-347.
Liu Ning, Tong Wei, Guo Huanyin, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(3): 343-347.
- [17] 蔡之让, 刘宁, 童伟, 等. Dy 的高掺杂对 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 体系磁电性质的影响[J]. 物理学报, 2005, 54(2): 920-929.
Cai Zhirang, Liu Ning, Tong Wei, et al. Acta Physica Sinica, 2005, 54(2): 920-929.
- [18] Zhang J C, Zhang Y F, Cao S X, et al. Effect of mean ion size and spatial spin disorders for $(La_{1-x}Y_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ manganites[J]. International Journal of Modern Physics B, 2004, 18(26): 3451-3464.
- [19] 彭振生, 刘宁, 徐素军, 等. Er 低掺杂 ($0.0 \leq x \leq 0.20$) 对 $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 输运行为的影响[J]. 低温物理学报, 2004, 26(2): 120-125.
Peng Zhensheng, Liu Ning, Xu Sujun, et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2004, 26(2): 120-125.

(责任编辑 马宇红, 朱宇)