



论文

$\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的电阻率双峰和低温电阻率反常现象

吕庆, 郑远平, 向晖, 李国庆*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: gqli@swu.edu.cn

收稿日期: 2010-11-10; 接受日期: 2011-05-16

国家自然科学基金(批准号: 51071132)、重庆市自然科学基金(编号: CSTC2009BB8102)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2009C193)资助项目

摘要 用固相反应法制备了二元稀土掺杂的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多晶庞磁电阻块材. X 射线衍射分析表明在 1200°C 烧结的样品具有立方对称的晶格结构. 热磁曲线显示材料在低温处于自旋冰状态. 自旋冰的熔点随着外磁场的增大而降低. 在磁场达到 40 kOe 时, 自旋冻结现象消失. 材料的居里温度为 ~250 K, 但室温磁化曲线中出现由微弱不均匀晶格畸变造成的寄生铁磁性行为. 电阻率-温度曲线出现双峰现象. 在居里温度附近出现的电阻率峰由晶体的本征特性贡献, 在低于居里温度的 ~190 K 附近出现的电阻率峰由界面隧穿效应贡献. 电阻率在 ~40 K 附近出现极小值. 经过曲线拟合证实, 其行为与近藤效应相似. 研究结果较为全面地分析了单相多晶 CMR 材料的基本磁电相关特性.

关键词 二元稀土掺杂 Mn 氧化物, 电阻率双峰现象, 自旋冻结, 类近藤效应, 寄生铁磁性

PACS: 75.47.Gk, 75.50.Lk, 71.30.+h, 75.30.Mb, 72.25.Mk

用三价的稀土元素(Ln)对锰氧化物 AMnO_3 的 A 位进行掺杂(其中 A 为二价的碱土元素), 形成的具有类钙钛矿结构的 $\text{Ln}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ 化合物, 会因为 Mn 出现 +3 和 +4 混合价而在磁有序转变温度附近出现庞磁电阻(Colossal Magnetoresistance, CMR)效应^[1-3]. 因为磁电阻材料可以用于读出磁信号, 20 多年来一直吸引着众多科学工作者的注意. Zener^[4]曾经用变价 Mn 离子的双交换作用模型对这类化合物的磁性和磁相关输运特性进行解释. 但是, 越来越深入的研究表明, 这类材料中所包含的物理现象相当丰富, 只考虑双交换作用, 即使是定性的解释也经常是失败的. 比如,

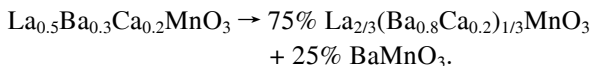
仅凭自旋相关的双交换作用并不能在理论上重现在高温顺磁相时出现的高电阻率^[5], 也不能解释铁磁性和绝缘性(这里所说的“绝缘性”, 是指材料的电阻率随温度上升而下降的特性, 电阻率不一定很高)的共存^[6]. 这类化合物中包含复杂的载流子、晶格、自旋和轨道之间的相互作用. 为了解释它们的行为, 又考虑了自旋-晶格相互作用^[7], 自发电子相分离^[8,9], 出现类似格里菲斯相等观点^[10,11]. 一般认为, 载流子局域化形成的磁性极化子是出现庞磁电阻效应的关键^[7]. 但到目前为止, 仍然不能对这类化合物的基态性质和庞磁电阻效应给出满意的解释. 为了澄清锰氧化

引用格式: 吕庆, 郑远平, 向晖, 等. $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的电阻率双峰和低温电阻率反常现象. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 832-844

Lü Q, Zheng Y P, Xiang H, et al. Double metal-insulator transitions and low-temperature resistivity minimum in $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 832-844, doi: 10.1360/132010-1070

物中真正引起庞磁电阻效应的物理机制,近年来人们的注意力越来越多集中于这类材料在低温环境中的电学和磁学性质^[12~16],因为低温时电子和晶格的相互作用大大减弱而库仑相关效应变得明显,输运特性有可能能够反映出这类强关联电子系统的内在物理机制.

在对 CMR 机理的探索中, $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ 体系曾经受到关注^[17~22]. 因为理论上跳跃电子总数与跳跃位置总数相等,更容易形成电荷有序的反铁磁绝缘态(Antiferromagnetic Insulator, AFMI)^[23]. 研究发现,减小 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$,会加剧 Mn-O 八面体的倾斜,从而使得 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ 的键角更加偏离 180° ,比如 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ca^{2+} 半径较小,为 ~ 0.100 nm)的情况^[24]. 这会使得磁性的有序-无序转变温度和导电性的金属-绝缘(Metal-Insulator, M-I)转变温度显著下降. 而增大 $\langle r_A \rangle$,除了会导致上述两个转变温度升高,还能使 AFMI 态转变为金属性的铁磁态(Ferromagnetic Metal, FMM),比如用 Sr^{2+} (半径为 ~ 0.118 nm)部分取代 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中的 Ca^{2+} ,在 $x \geq 0.4$ 时形成 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ 的情况^[19]. 但是,用半径更大的 Ba^{2+} (半径为 ~ 0.135 nm)替代形成的 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_x\text{Ca}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ 会在 $x \geq 0.3$ 时出现相分离^[25]. 在 $x = 0.3$ 时,



还有实验结果证实,La 含量更少的 $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$ 也由 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 BaMnO_3 组成^[26],并且 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 具有立方对称结构而不是一些文献所说的菱面体对称结构^[27,28]. 这说明在 $1/3 \leq x \leq 1/2$ 范围, $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ 都有分离为 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 BaMnO_3 两相的倾向. 即立方对称的 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 是一个稳定相. 上述混合相中,只有 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 才伴随磁有序转变发生 M-I 转变,从而表现出 CMR 行为,而 BaMnO_3 总是高电阻率的绝缘体,对 CMR 无贡献. 相分离现象并不是个案, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 也出现过这种现象^[24]. 然而相当多的报道却声称 $\text{Ln}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ 在很宽的 x 范围内都是单相的^[27,28],尽管晶格结构可能是多层的^[29]. 一般认为,产生这种矛盾的根源在于材料合成工艺的差别. 没有产生相分离,是因为反应不彻底(比如烧结温度或时间不足)或反应环境有差异. 无相分离或者分离出来的少量相含量太低,不平衡的晶格应力就会使晶格结构畸变为菱面对称结构而不再

是立方对称结构. 比如, $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 在 La 掺杂较少时($x < 0.1$)虽然不会产生相分离,但是 Mori 用 La_2O_3 , SrCO_3 和 Mn_2O_3 作为原料,在 Ar 气氛中进行反应(烧结温度为 1250°C)后,产物具有立方对称结构,而将其放在空气中再加热到差不多同样的温度进行烧结,却会转变为菱面体对称结构^[30]. 这说明材料可以通过失 O 来释放晶格应力(这类材料中 O^{2-} 的半径最大,为 ~ 0.140 nm,所以晶格畸变程度对 O 位缺陷敏感). 如何在不失 O 的情况下获得稳定的立方对称结构单相,进而探索其 CMR 机理,就显得相当必要. 本文对 $\text{Ln}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 在 Ln 位进行了二元稀土元素掺杂,成功地在空气气氛中合成了具有立方对称结构的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 单相. 通过变温磁电阻测量,观察到电阻率双峰和低温极小值现象;在热磁曲线中看到自旋冻结行为;在室温磁化曲线中观察到寄生铁磁性行为. 根据这些结果,对 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的磁相关输运机理进行了讨论. 我们认为这些结果基本上反映了纯 CMR 相的性质.

1 实验

$\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 块材样品采用标准的固相反应法合成. 所用原料为分析纯的 La_2O_3 , Nd_2O_3 , BaO 和 MnCO_3 固体粉末. 根据化学组分的需要,用精确到 10^{-4} g 的分析天平称量原料的质量,配成总质量约为 150 g 的原料. 将原料混合,经过 24 h 的研磨后,装入自然干燥的坩埚,置于功率为 1500 W 的箱式电阻炉中进行预烧. 预烧时原料被加温至 900°C ,保温 48 h 后在炉内自然冷却. 将经过预烧的配料重新研磨 24 h,使其固体颗粒充分破碎. 再用小型压片机压制成直径为 12 mm、厚约 2 mm 的圆片,放入炉中升温至 1200°C 烧结 48 h,制成多晶陶瓷性样品. 重复研磨、压片和烧结过程,得到烧结时间不同的样品. 用 $\text{D}_{\text{max}}\text{-III A}$ 型 X 射线衍射谱仪(X-ray Diffraction, XRD, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线源,波长 0.15406 nm)分析样品的晶体结构,用 BHV55 型振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM, 分辨能力为 2×10^{-6} emu ($1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$),磁场范围为 ± 10 kOe. ($1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \approx 79.5775 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)测量样品的磁性和电输运特性. 电阻测量采用标准的四引线法. 热磁曲线和强磁场中的电输运特性用超导量子干涉仪(Superconductive Quantum Interference Device, SQUID)测得

(测试温区从 4.2 K 到接近室温, 磁场范围为 ± 60 kOe).

2 结果与讨论

为了对比材料的晶体结构, 也为了确认固相反应进行的程度, 用 2θ 模式测量了 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱, 结果见图 1. 烧结时间分别为 48 h (曲线 1), 96 h (曲线 2) 和 144 h (曲线 3). 为了对比, 也测量了烧结 144 h 的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品, 结果见曲线 4. 烧结温度都是 1200°C . $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的谱线和 Mori 获得的立方对称钙钛矿结构^[30]完全一致. 谱峰指数都能够进行标定, 没有观察到其他相的衍射峰, 表明 Nd 的掺入有效地减弱了 Mn-O 八面体的倾斜. 烧结时间对结构没有太大的影响. 晶格常数为 $a = \sim 0.39073$ nm. La^{3+} 和 Nd^{3+} 的半径分别为 ~ 0.1032 和 ~ 0.0983 nm. Nd 的加入使得 Ln 位的平均离子半径减小到了合适的程度, 晶格畸变应力得到缓解, 从而形成了立方对称结构而不是菱面体对称结构. 而 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱中却明显存在额外的谱线 (曲线 4), 没有形成单纯的立方对称相. 如果在 1250°C 进行烧结, $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品会熔化; 而在 1100°C 和 1150°C 烧结, XRD 谱都没有区别. 这

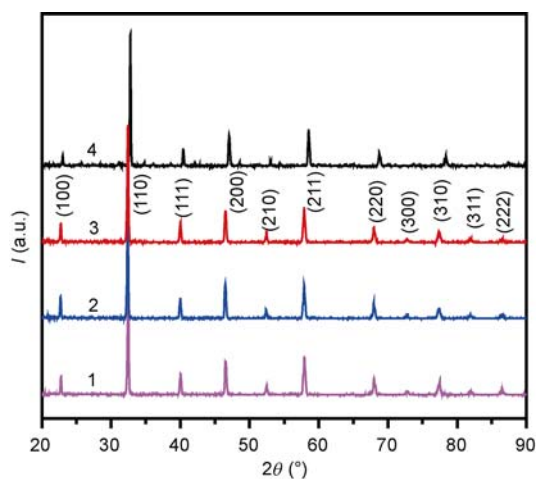


图 1 在 1200°C 进行烧结的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的 XRD 谱

$\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 烧结了 48 h (曲线 1), 96 h (曲线 2), 144 h (曲线 3); $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 烧结了 144 h (曲线 4)

Figure 1 XRD profiles of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sintered at 1200°C . $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ sintered for 48 h (curve 1), 96 h (curve 2), 144 h (curve 3) and $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sintered for 144 h (curve 4).

表明 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 没有形成立方对称单相的原因, 不在于烧结温度不足. 因为是在空气中烧结, O 位缺陷因素也被排除. 所以应该是 Ca^{2+} 半径比 Ba^{2+} 半径小造成的. $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的谱线中能够和 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的谱线对应的谱峰都向高角度方向移动, 表明平均原子间距变小.

用 SQUID 在温度为 10 K 时测量了 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品 (烧结时间为 144 h, 反应比较充分) 的磁化曲线, 结果见图 2 (只有按 $0 \rightarrow 40$ kOe $\rightarrow 0$ 顺序施加正向磁场的两段曲线). 可以看出, 材料具有铁磁性 (Ferromagnetism, FM). 磁场上升和磁场下降的曲线基本重合, 磁滞回线面积不大, 表现出良好的软磁性. 这说明晶粒尺寸足够大, 晶界没有对磁性产生明显的影响. 因此测量的磁性应该基本上能反映 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 晶体的特性.

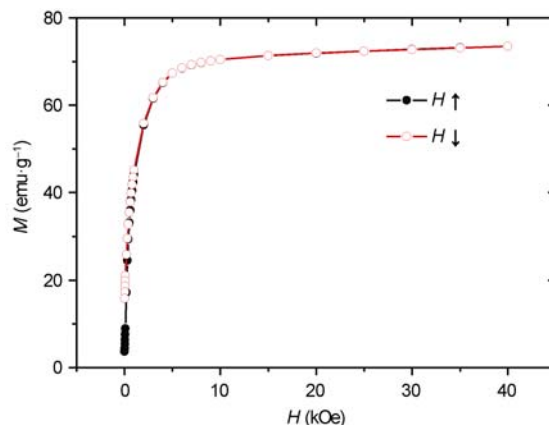


图 2 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品在温度为 10 K 时测量的磁化曲线

Figure 2 Magnetization curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ measured at 10 K.

用 SQUID 测量 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品 (烧结时间为 144 h) 的热磁曲线 (磁化强度 (M)-温度 (T) 关系), 结果见图 3. 为了使曲线尽可能地反映热消磁后的自发磁化状态信息, 测量过程中只施加了 13 Oe 的微弱磁场. 按图中箭头表示, 测试过程分为两个阶段. 首先, 不加外磁场降温到低温极限 ($T = \sim 4.2$ K), 再施加恒定的磁场 (13 Oe), 然后边升温边测量 (图中给出的 M 是比磁化强度, 即单位质量的磁矩), 直到材料转变为顺磁 (Paramagnetism, PM) 相 (转变温度为 ~ 250 K), 得到零场冷却曲线 (Zero Field Cooling, ZFC). 得到 ZFC 之后, 维持外加磁场不变 (13 Oe), 降低温度继续

进行测试, 直到温度达到低温极限, 得到场冷却曲线 (Field Cooling, FC). ZFC 和 FC 在高温区重合, 因为材料都处于 PM 状态, M 很小. 但在材料内建立起自发磁有序的低温区, ZFC 与 FC 明显不同. 区别于图 2 所示的 FM 性质, 在 ZFC 中, 随着 T 上升, M 增大. 我们认为这是反铁磁性 (Antiferromagnetism, AFM) 的贡献, 因为结合 FC 在极低温区的表现 (随后讨论), 可以排除是 FM 的贡献. 在特征温度 $T = T_f$ 处, M 达到一最大值 M_{zm} . 随后 M 开始下降, 表现出 FM 特征. T_f 为 AFM-FM 转变温度. 在接近另一特征温度 $T = T_c$ 时, M 迅速下降到很小, 表明材料的磁结构转变为高温顺磁相. T_c 为 FM-PM 转变温度. 而在 FC 曲线中, 从顺磁状态出发, M 在 T 低于 T_c 后, 迅速跳跃增大, 并超过 M_{zm} , 然后随着 T 的下降继续缓慢上升. 这是建立 FM 有序过程的典型特征. M 缓慢上升的趋势一直维持到 T 靠近低温极限. 在极低温区, 随着 T 的下降, M 有减小的趋势, 说明材料中确实存在 AFM 作用. FC 曲线在极低温度的行为确认了 ZFC 体现的是 AFM 特征而非 FM 特征.

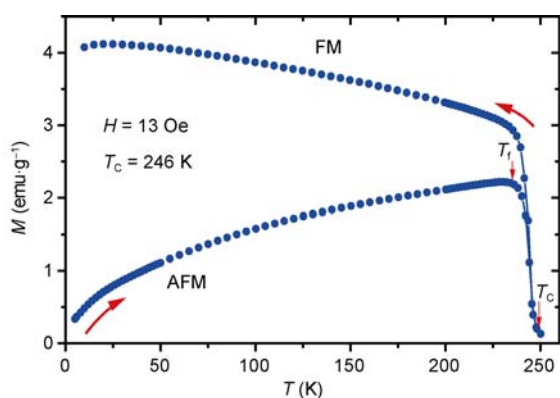


图 3 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品在 13 Oe 微弱磁场下的热磁曲线

Figure 3 Thermomagnetic curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ measured at 13 Oe.

ZFC 与 FC 中, M 的变化不可逆, 表明材料中存在 FM 和 AFM 的竞争. 零场降温时, AFM 作用会使处于 PM 状态的无序磁矩发生“冻结”, 形成玻璃态的“自旋冰”^[31], 峰值温度 T_f 就是自旋冻结温度. 最早在 Cu-Mn, Ni-Mn, Fe-Al 等合金中见过这种磁性^[32-34]. 一定成分范围内的此类合金中, 不同的原子对贡献铁磁性和反铁磁性两种交换作用, 混合在一起使材料呈现出 FM 和 AFM 的混合特征. Beck 等人^[35]将其

命名为“Mictomagnetism”, 即“混合磁性”. 其重要特征是在低温时, 不具有象 FM 和 AFM 或亚铁磁性那样的长程自旋有序排列, 而是由于 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 作用 (局域磁矩通过传导电子产生间接交换作用)^[36], 产生振荡式的交换磁场, 使得自旋紊乱排列并冻结. 自旋冰在无外场时对宏观磁性的贡献为零. 在随后的加场升温测试过程中, 当 $T < T_f$ 时, 施加的微弱磁场不足以克服冻结对自旋的束缚, 只是随着温度的升高, 热扰动加大, 冻结束缚逐渐变弱, M 的变化就表现出 AFM 行为. 从 $T = T_f$ 开始, 外磁场与热扰动的共同作用使偏离磁场方向的磁矩克服了冻结束缚的势垒, 转到与外磁场一致的方向, 形成 FM 排列. 随着温度的进一步升高, 热扰动又使磁矩偏离 FM 排列方向的旋进幅度加大, 引起宏观磁化强度逐渐下降. 到发生 FM $\rightarrow$ PM 相变时, 磁化强度突然下降, 磁有序彻底瓦解. 而带场降温测试过程中, 在温度下降到 $T = T_c$ 发生 PM $\rightarrow$ FM 相变时, 虽然外加磁场非常微弱, 但还是足以克服反铁磁作用, 使磁矩沿外场方向平行排列, 建立 FM 有序. 随后继续降温, 热扰动减弱, 磁矩偏离 FM 排列方向的旋进幅度也逐渐减小, M 呈现上升的趋势, 表现出 FM 行为. 不过当温度下降到接近于低温极限时, M 还是会转而下降, 表明这时候材料中存在的反铁磁作用又超过了外磁场和热扰动的共同作用, 表现出 AFM 行为.

在 ZFC 测试中, 破坏自旋冰中自旋的冻结, 可以依靠提高温度, 也应该可以依靠加大外磁场. 外磁场增大, 对自旋的作用力增强, 会降低使自旋克服冻结的束缚转向外场方向所需的热运动能量. 即应该出现随着外场增加, T_f (自旋冰的熔点) 单调地向低温方向移动甚至消失的现象. 分别在 10, 20 和 40 kOe 磁场下测量 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品 (烧结时间为 144 h) 的 ZFC, 结果见图 4. 图 4 的 M - T 曲线证实, 随着外磁场的增加, T_f 确实向低温方向移动. 在 40 kOe 的强磁场作用下, 自旋冻结现象消失, 材料表现出完全的铁磁性行为. 而 T_c 基本上在 250 K 附近不变 (实际上 T_c 略有升高, 是强磁场对磁矩的钉扎作用引起的). 这也说明图 3 中 ZFC 在温度低于 T_f 的行为确实是 AFM 作用引起的.

$\text{La}(\text{Nd})\text{MnO}_3$ 和 BaMnO_3 均为 AFM 绝缘体, 其 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ ($\text{La}(\text{Nd})\text{MnO}_3$) 或 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ (BaMnO_3) 键上的两个磁矩相反排列, 因此磁性对键

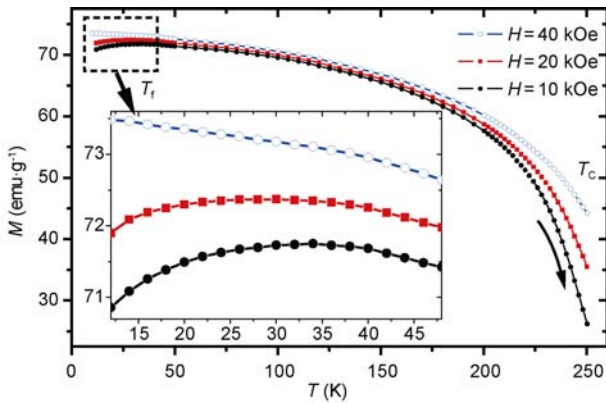


图4 在不同的磁场条件下测量 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 得到的 ZFC 热磁曲线

随着外磁场的增加, T_f 向低温方向移动. 磁场增加到 40 kOe, 自旋冻结现象消失

Figure 4 ZFC curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ measured at different fields. T_f moves toward lower temperature and disappears at 40 kOe.

角偏离 180° 敏感^[37]. 离子平均半径和烧结工艺等因素都可以影响 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 的键角. $\text{Ln}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ 体系中, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 键上两个 Mn 离子的化合价不同, O^{2-} 两侧的磁矩反平行排列, 净磁矩不为 0. 在 $x = [0.5, 0.8]$ 范围, $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的净磁矩之间表现出 FM 交换作用(实际上是 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 磁矩之间和 $\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 磁矩之间的双交换作用)使得氧化物成为 FM 导体, 其居里温度在 $x = 2/3$ 时达到最高^[38,39]. $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 键间表现为 FM 双交换作用, 剩余的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+}$ 键之间则表现出 AFM 超交换作用^[40]. 材料的磁性决定于两种磁性作用的竞争结果. 在 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中, 当温度低于 T_f 时, FM 团簇和 AFM 团簇在空间中随机冻结, 形成的自旋冰状态应该是一种磁性亚稳态^[31]. 基于这样的认识, Wang 等

人^[41]通过用 Fe 部分替换 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中的 Mn, 成功地对自旋冰的出现与消失进行了人工控制. Mn 被 Fe 替代后, 原来 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 键之间的 FM 双交换作用被切断, 从而抑制了体系的 FM 相互作用. 替换量 x 达到 0.08, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 由铁磁态进入自旋冰状态.

图 2 给出了低温磁化曲线, 显示 FM 特征, 饱和场为 ~ 10 kOe. 图 5(a)是用 VSM 在室温(~ 300 K, 高于 T_C)测量 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (烧结时间为 144 h)的 $M-H$ 曲线. 图 5(b)是图 5(a)在磁场为 0 附近($|H| \leq 1$ kOe)的放大图. 可以看出, 样品并没有表现出完全的 PM, 而是在低于 1 kOe 以下还存在微弱的 FM, 并伴随有磁滞现象(见图 5(b)). 这非常像寄生铁磁性(Parasitic Ferromagnetism)现象^[42]. 热磁曲线(见图 3)表明, 材料的磁转变温度为 250 K 左右, 在 300 K 材料应该进入顺磁状态. 热磁曲线在温度接近 T_C 时急剧下降, 说明晶粒尺寸是足够大的, 磁化行为与块材接近. 这排除了晶粒尺寸不均对寄生铁磁性有明显贡献的可能. 经过分析, 我们认为 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 中出现的寄生铁磁性应该是晶粒中仍然存在不均匀的晶格畸变造成的. 加入离子半径小的 Nd 能够缓解晶格畸变, 从而能够形成立方对称结构而不是菱面体对称结构. 但产生自旋冰的振荡式交换磁场会造成磁弹性分布不均匀. 为了平衡磁弹性作用, 必然会产生附加的不均匀晶格应力. 因此有理由相信晶粒中存在微弱的晶格畸变起伏, 从而导致居里温度的起伏. 这样, 在高于块材居里温度以上的一定温区内, 晶粒内部仍然存在短程的磁有序, 在磁场的作用下, 就表现出数量级与顺磁性相当的微弱寄生铁磁性. 同时, 固相反应工艺本身不可能实现成分完全均匀分布;

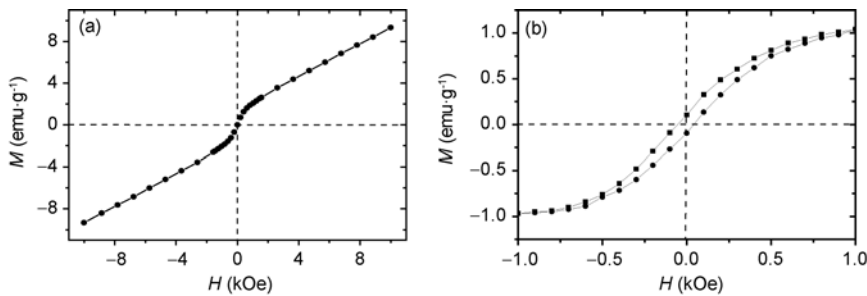


图5 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的室温 $M-H$ 曲线

(a) $H = [-10, 10]$ kOe 范围测量; (b) $H = [-1, 1]$ kOe 范围的放大

Figure 5 $M-H$ curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ measured at room temperature. (a) $H = [-10, 10]$ kOe; (b) $H = [-1, 1]$ kOe.

反应虽然在空气中进行,但不能排除还会存在零星的 O 位缺陷.这也可能对寄生铁磁性有贡献.这部分磁矩被磁化饱和后,继续加大磁场,看到的才真正是主要磁矩所表现出来的顺磁性.

烧结时间对 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的结构(见图 1)没有太大的影响,但是对输运特性的影响却相当明显.图 6 给出了烧结温度为 1200°C 、烧结时间分别为 48 h(图 6(a)), 96 h(图 6(b))和 144 h(图 6(c))的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品在外加不同磁场(由 VSM 提供)时的电阻率-温度(ρ - T)曲线.温度变化范围为 77 K 到室温,磁场范围为 0~10 kOe.因为没有精确的控温装置,图中所示的温度与 SQUID 相比有一定程度的偏差.结果表明,材料在低温是金属性的,在高温为绝缘性的.磁场增加,电阻率下降.烧结时间的影响体现在电阻率和 M - I 转变温度的变化上.延长烧结时间,电阻率增大.在比 T_C 低约 50 K 的地方,三个样品都出现一个电阻率峰,其对应的温度 T_{ps} 随着外磁场的增大而升高,在烧结时间由 48 h 增加为 96 h 时有较明显的降低.图 6 中同时给出了 T_{ps} - H 变化关系曲线(由顶坐标轴和右坐标轴表示).更重要的是,烧结时间由 48 h 增加到 96 h(图 6(b)),在靠近 T_C 处又出现了一个电阻率峰(对应温度表示为 T_{pB}).烧结时间进一步增加到 144 h(图 6(c)),此电阻率峰更加明显,但 T_{pB} 没有明显的变化.加大外加磁场, T_{pB} 略有升高,是 T_C 随着外磁场的增强而稍微升高引起的(见图 4).

ρ - T 曲线出现双峰这一物理现象较早就有文献报道. Rao 等人^[43]发现,当 Mn^{4+} 所占比例在 [0.1, 0.25] 或 [0.375, 0.50] 范围时, $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$ 体系的 ρ - T 曲线出现双峰,认为是体系中存在磁性双相引起的. Arulraj 等人^[44]和 Shimura 等人^[45]分别在 $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_x\text{A}_y\text{Mn}_2\text{O}_3$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Sr}$) 体系中观察到 ρ - T 曲线的双峰现象,也认为是因为样品中存在双相,并且两相的结构类似, XRD 无法分辨. Topfer 等人^[46]在 $\text{La}_{0.95}\text{MnO}_{3.06}$ 中也发现电阻率双峰现象,认为在居里温度以下, Mn 离子空位可以捕获空穴载流子,引起电阻增加,而在低温时又重新释放空穴载流子,使电阻下降. Kawano 等人^[47]用中子衍射在 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.83 \leq x \leq 0.9$) 体系中检测到与 $\text{I} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{I}$ 电输运性质转变对应的 $\text{O}^* \rightarrow \text{O}' \rightarrow \text{O}^*$ 结构转变,其中 O^* 为无静态 Jahn-Teller 畸变的正交结构, O' 为有静态 Jahn-Teller 畸变的正交结构. Lakshmi 等人^[48]认为 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x < 0.10$) 体系的基态包含两个铁磁金属

相,发生磁性的相分离就会引起电阻率双峰现象. Malavasi^[49]和 Yu 等人^[50]认为在 $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ 以及 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.15$) 体系中出现电阻率双峰现象是由于氧位缺陷造成的.这些观点难以统一,并且似乎还都缺乏更充足的实验证据支持.

参考这些文献,我们认为在单相的多晶 CMR 材料中,晶粒的表面效应和晶粒间的界面效应(合在一起构成晶界效应)对输运特性的影响不能忽略.晶界

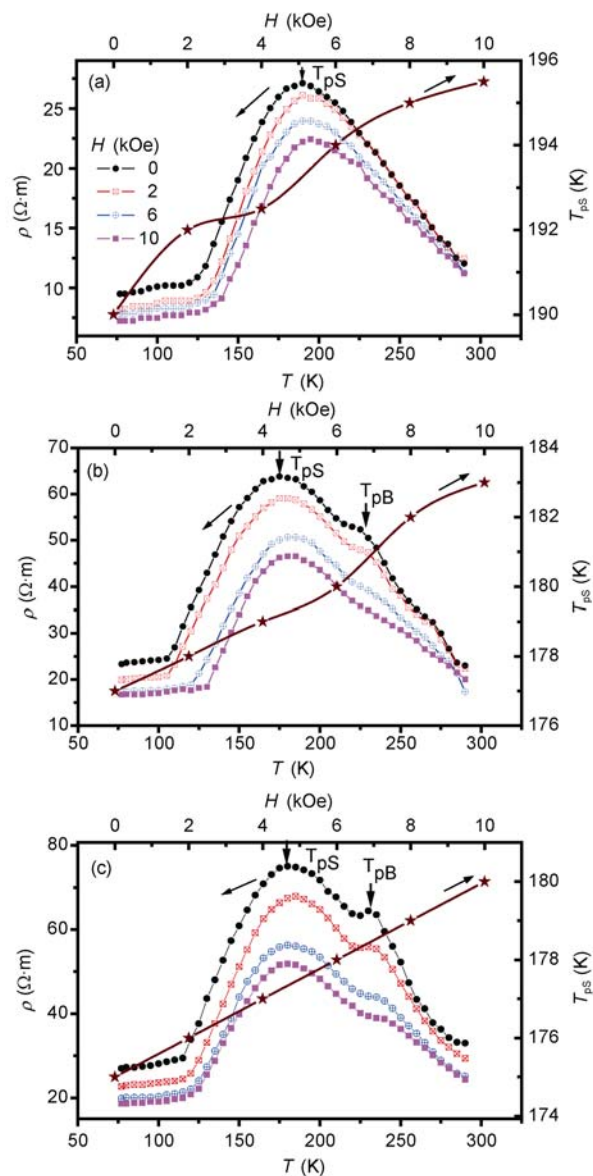


图 6 从液氮温区开始测量的 ρ - T 曲线和 T_{ps} - H 关系
 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品的烧结时间为(a) 48 h; (b) 96 h 和(c) 144 h
 Figure 6 ρ - T and T_{ps} - H curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. Sintering time: (a) 48 h, (b) 96 h and (c) 144 h.

效应很有可能是造成电阻率双峰的主导因素. 根据都有为的观点^[51], 晶粒的表层区域具有与晶粒的核心区域不同的磁性质, 表面区域的居里温度要比核心区域的居里温度低. 出于这样的考虑, 即使是单相的多晶材料, 也可以再将晶粒区分为两“相”. 晶粒的内核对应“体相”, 晶粒的表层对应“表面相”. 表面相与晶界一起构成“界面相”. 这样, 单相的多晶 CMR 材料就被区分为“体相”和“界面相”. 在体相的居里温度以下, 存在由体相和界面相各自贡献的输运机制. 体相可以认为代表单晶体的性质. 而界面相要考虑两个方面: 每个晶粒的表面相区别于单晶体的性质; 相邻晶粒接触的界面性质. 由于晶粒尺寸足够大, 很薄(一般认为在 $1 \sim 3 \text{ nm}$ 范围)的表面相所占的体积很少, 单纯考虑其较低的居里温度还不足以解释观察到的电阻率双峰现象. 但是考虑相邻晶粒间的接触后, 情况就大不一样了. 电流通过接触界面(界面两侧都是表面相)要更多地依靠隧穿效应, 从而贡献更明显的电阻. 这相当于在相邻接的晶粒间形成了一个电阻“开关”. 表面相的性质变化可以通过影响隧穿效应使输运行为出现明显的变化, 形成隧穿磁电阻效应(Tunneling Magnetoresistance, TMR). 因此, 可以认为输运机制包括两部分, 一部分是由体相在居里温度附近表现的本征磁电阻效应(CMR); 另外一部分则是由界面相在比居里温度低的温区表现的非本征磁电阻效应(TMR). 当晶粒尺寸较小时, 界面的总面积大, TMR 的贡献大, 体相的 CMR 效应会被“淹没”; 晶粒尺寸增大, 界面相的影响相对变弱, 就会观察到由体相贡献的本征磁电阻效应. 并且可以想象, 与表面相的 M-I 相变相关的输运性质将在较宽的温度范围内变化, 因为晶粒的间隙是不均匀的. 所以 TMR 效应的变化温区较宽. 在低温, 由于热扰动弱, 不足以破坏表面相的自旋有序极化, 隧穿概率大, 电阻率低. 温度升高, 热扰动对表面相自旋有序的破坏增强, 载流子的自旋扩散长度变短, 隧穿电流变小, 电阻率增大. 温度升高到表面相的居里温度, 表面相发生 M-I 相变, 电阻率第一次开始降低, 这一转变温度就是 T_{ps} . 温度继续上升, 界面相的绝缘性变差, 电阻率继续降低. 受热扰动的影响, 体相的电阻率一直是上升的. 当体相的电阻率变化超过界面相的电阻率变化, 电阻率就会又转而随温度的升高而增大. 温度升高到体相的居里温度(体相发生 M-I 相变), 电阻率第二次下降, 这就是电阻率双峰现象.

对于我们的样品, 是否能观察到电阻率双峰现象, 与烧结时间有关. 这是因为, 烧结时间短, 样品的晶粒尺寸小, 界面总面积大, 本征 CMR 效应贡献的电阻率转变峰被遮盖, 只能观察到一个较大温区跨度的 TMR 电阻率转变峰(实际上 ρ - T 曲线仍然是 TMR 和 CMR 共同贡献的); 增加烧结时间, 尽管经历过长时间的研磨, 但是根据扫描电镜的结果(这里未给出), 晶粒的尺寸(多数在几十微米以上)还是明显增大, 造成界面的总面积减小, 界面相的影响减弱, 体相对电阻率的贡献增大, 于是出现了两个电阻率转变峰. 图 6(b)和图 6(c)中新出现的转变峰也确实出现在居里温度附近(即 $T_{\text{pb}} \approx T_{\text{C}}$). Surthi 等人^[52]在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶块材中看到的双峰现象也应该是同样的原因引起的. 如果样品是完整的晶体, 那么 T_{ps} 对应的电阻率峰就应该消失. Mukovsii 等人^[28]用区熔法生长了 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 单晶体, 确实只在居里温度附近出现了一个电阻率峰, 说明多晶样品在低温区的电阻率峰确实可能与晶界有关.

T_{ps} 随着外磁场的增大而升高, 是因为外磁场可以将自旋拉向与外磁场一致的方向(钉扎作用), 表面相的居里温度升高, 从而抑制了热扰动对自旋极化的破坏. 烧结时间增长, 电阻率总体增大, 主要是因为晶粒长大使得界面相的总面积减少以及平均晶粒间距变大(大晶粒的不规则边界处容易形成空隙). T_{ps} 在烧结时间由 48 h 增加为 96 h 时有较明显的降低, 应该和反应程度有关. 研磨不够充分(造成成分不均匀)以及烧结时间不够长都有可能使反应不够充分, 分散在晶粒间的少量杂相要参与界面相对输运机制的贡献. 因为 XRD 无法分辨低于 5% 以下的杂相, 所以尽管在 XRD 中没有观察到杂相的存在, 但还是不能排除样品中存在少量杂相的可能性. 烧结时间由 48 h 增加为 96 h, T_{ps} 有较明显的降低, 表明烧结 48 h 的样品中有可能还残存有杂相. 但再将烧结时间增加到 144 h, T_{ps} 几乎不再变化, 表明烧结 96 h 以上的样品中杂相的吸收应该已经相当彻底. 即使还存在微量的杂相, 也只影响非本征的 TMR 效应. 经过这样的分析, 我们认为, 前述的磁性双相观点、载流子观点、结构转变观点、磁相分离观点, 甚至氧位缺陷观点(烧结时晶粒与环境气氛接触造成表面的缺陷数量与晶粒核心部分的缺陷数量有差别), 实际上也都可以归结为晶界效应. 这有助于对 CMR 材料的本征性质与非本征性质进行区分探讨.

进一步用 SQUID 从更低的液氮温区(4.2 K)开始测量 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品(烧结时间为 144 h)的 ρ - T 曲线, 结果见图 7(a). 图中也给出了 T_{pS} - H 依存关系. 图 7(b)是低温部分的放大图. 结果与用 VSM 从液氮温区开始测量的结果相符. 由于控温精确, 温度偏差要小得多. 可以看到 T_{pB} 与 T_{C} 非常接近, 说明 T_{pB} 对应的电阻率峰确实与体相(理想晶体)的磁性相变相关, 代表本征特性.

需要注意的是, 温度很低时, 图 7 中电阻率并没有随温度下降而单调地减小或者趋向于不变, 而是在 40 K 附近下降到一极小值后又反而增大. 这种现象在一些其他体系的 CMR 材料中也有出现^[12-16]. 温度接近 0 K, 晶格振动逐渐停止, 声子对电阻率的贡献消失, 电阻率应该趋近于由缺陷或杂质引起的剩余电阻率(与温度无关的常数). 最初发现含有少量磁性杂质的稀磁合金(如 Fe-Ni 和 Cu-Mn^[53,54])的电阻率会在 10 K 前后的低温区出现这一反常的极小值现象, 称为近藤效应, 是局域的杂质磁矩散射传导电子的自旋引起的^[55]. 含有近藤效应的低温电阻率可以表示为 $\rho(T) = \rho_1 - \rho_2 \ln T$, 其中 ρ_1 为剩余电阻率, 是不考虑磁性作用的杂质或缺陷破坏晶格的周期性势场造成的, $\rho_2 \ln T$ 就是近藤效应贡献的磁性相关电阻率. CMR 材料并不是稀磁物质, 出现电阻率极小值现象有些意外. 为了分析其中包含的机理, 我们对低温部分的电阻率实验结果进行了曲线拟合. 假设对电阻率的贡献仍然包含近藤效应, 总的电阻率表达式可以写成

$$\rho(T) = \rho_1 - \rho_2 \ln T + \rho_3 T^5 + \rho_4 T^2, \quad (1)$$

其中 T^5 项是电子与声子相互作用(晶格振动的格波对传导电子的影响)的贡献^[56,57], T^2 项是电子与电子相互作用的贡献^[58]. 另外, 材料在低温下是铁磁性的, 因而传导电子还要受到有序磁矩的作用(自旋波激发的磁子与电子的相互作用), 对电阻率的贡献为 $T^{4.5}$ ^[59]. 考虑到这也是 T 的高次幂, 为了简化计算, 将其合并到幂次接近的电子与声子相互作用项里. 拟合采用最小二乘法. 为使函数

$$\begin{aligned} s(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4) &= \sum_{i=1}^n [\rho(T) - \rho(T_i)]^2 \\ &= \sum_{i=1}^n [\rho_1 - \rho_2 \ln T + \rho_3 T^5 + \rho_4 T^2 - \rho(T_i)]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

的值最小(其中 $\rho(T_i)$ 为温度为 T_i 时实验测得的电阻率, n 为参与拟合的数据点个数), 需要满足

$$\frac{\partial s}{\partial \rho_j} = 2 \sum_{i=1}^n [\rho_1 - \rho_2 \ln T + \rho_3 T^5 + \rho_4 T^2 - \rho(T_i)] \frac{\partial \rho(T)}{\partial \rho_j} = 0, \quad j = 1, 2, 3, 4. \quad (3)$$

由此得到方程组

$$\begin{cases} n\rho_1 - \left(\sum_{i=1}^n \ln T_i\right)\rho_2 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^5\right)\rho_3 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^2\right)\rho_4 - \sum_{i=1}^n \rho(T_i) = 0, \\ \left(\sum_{i=1}^n \ln T_i\right)\rho_1 - \left(\sum_{i=1}^n \ln T_i \ln T_i\right)\rho_2 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^5 \ln T_i\right)\rho_3 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^2 \ln T_i\right)\rho_4 - \sum_{i=1}^n \rho(T_i) \ln T_i = 0, \\ \left(\sum_{i=1}^n T_i^5\right)\rho_1 - \left(\sum_{i=1}^n T_i^5 \ln T_i\right)\rho_2 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^{10}\right)\rho_3 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^7\right)\rho_4 - \sum_{i=1}^n T_i^5 \rho(T_i) = 0, \\ \left(\sum_{i=1}^n T_i^2\right)\rho_1 - \left(\sum_{i=1}^n T_i^2 \ln T_i\right)\rho_2 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^7\right)\rho_3 + \left(\sum_{i=1}^n T_i^4\right)\rho_4 - \sum_{i=1}^n T_i^2 \rho(T_i) = 0. \end{cases} \quad (4)$$

用计算机解方程组(4), 消元时系数精度不劣于 10^{-30} , 结果见图 8. 拟合曲线和实验结果都能很好地符合. 这说明用 $\ln T$ 规律拟合电阻率极小值现象是成功的. 近藤效应是局域的磁性杂质磁矩散射传导电子的自旋磁矩引起的^[55]. 热磁曲线(见图 3)表明材料在低温环境中处于自旋冰状态(FM 团簇和 AFM 团簇在空间中随机冻结形成处于磁性亚稳态的自旋玻璃). 多种磁性共存导致的振荡式交换磁场等效于稀磁合金中的局域磁性散射中心. 传导电子的自旋在这种磁性不均匀的空间内被散射, 就会表现出类似近藤效应的输运行为. 这种磁性的不均匀甚至会造成体系内同时存在截然不同的金属相和绝缘相^[60].

(1)式的系数与外加磁场有关联, 见表 1. 增大外磁场, 4 个电阻率系数都要减小. 其最主要的原因应该和外磁场引起费米面附近自旋平行电子和自旋反平行电子的能态密度变化有关. 自旋极化导致多数自旋载流子(传导电子)的浓度增加, 从而降低了电阻率. 除了晶格振动的影响, ρ_3 中还包含有离子有序磁矩的作用, 强磁场可以抑制自旋波的激发, 所以磁场

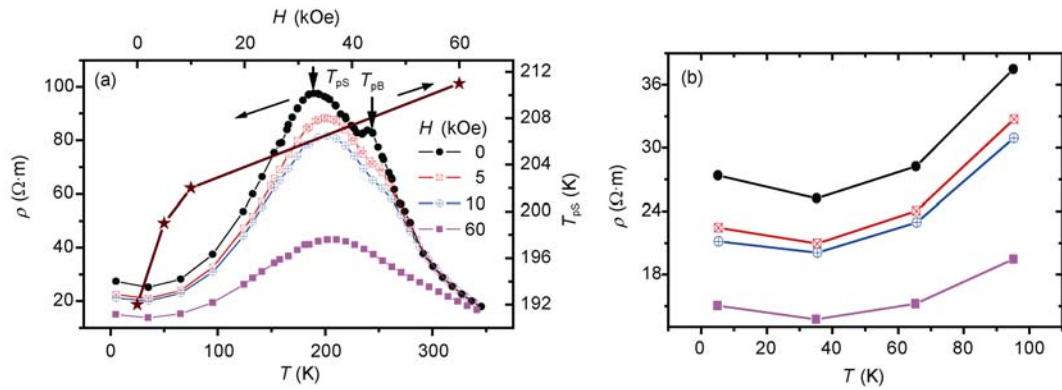


图 7 从液氦温区开始测量的 ρ - T 曲线

(a) 4.2~350 K 范围(图中同时给出了 T_{ps} - H 关系); (b) 4.2~100 K 范围. 样品的烧结时间为 144 h

Figure 7 ρ - T curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. (a) $T = [4.2, 350]$ K (with T_{ps} - H curve), (b) $T = [4.2, 100]$. The sintering time is 144 h.

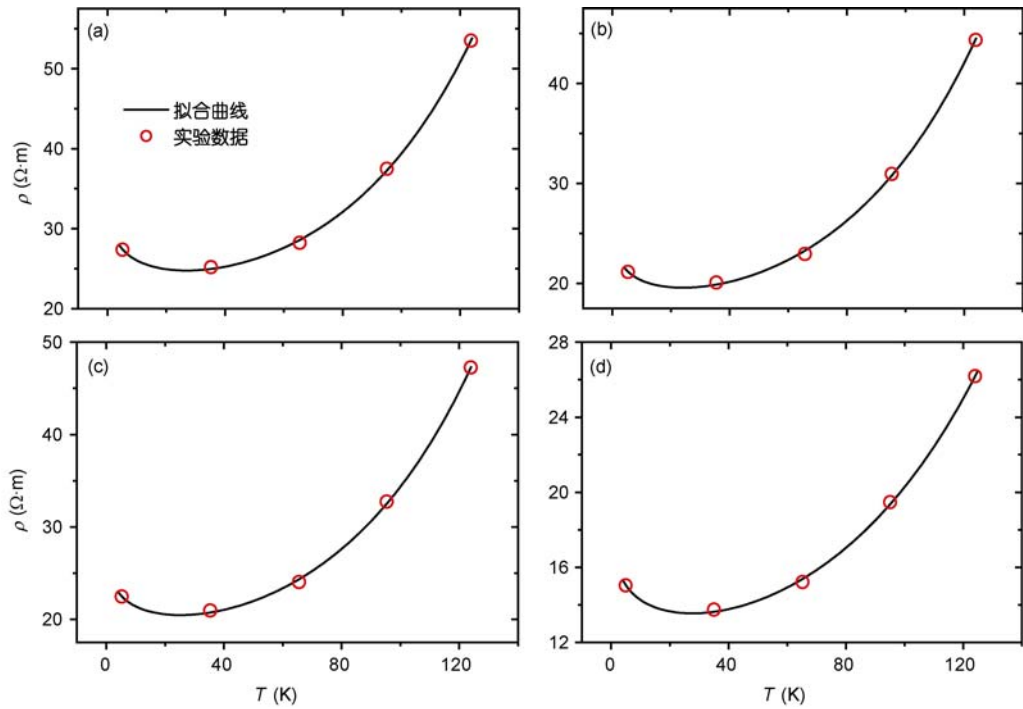


图 8 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (烧结 144 h)电阻率的拟合曲线与实验数据点对比

外加磁场条件为 $H = 0$ kOe (a); 5 kOe (b); 10 kOe (c)和 60 kOe (d)

Figure 8 Fitting and experimental ρ - T curves of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. $H = 0$ kOe (a); 5 kOe (b); 10 kOe (c) and 60 kOe (d).

表 1 低温电阻率的拟合结果

Table 1 Fitting of resistivity at low temperature

H (kOe)	$\rho_1 (\times 10^4 \Omega \cdot \text{m})$	$\rho_2 (\Omega \cdot \text{m})$	$\rho_3 (\times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m})$	$\rho_4 (\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m})$
0	3.10	2.23	3.47	1.52
5	2.55	1.86	2.87	1.45
10	2.37	1.54	2.70	1.32
60	1.70	1.22	0.98	0.79

为 60 kOe 时, ρ_3 下降的相对幅度更大.

3 结论

用 La_2O_3 , Nd_2O_3 , BaO 和 MnCO_3 固体粉末作为原料, 伴随多次研磨, 在 1200°C 经过 48 h~144 h 的烧结, 获得了在稀土位进行二元掺杂的 $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{-MnO}_3$ 多晶 CMR 块材. XRD 分析表明, 材料具有立方对称的晶格结构. 材料在低温具有铁磁性. 居里温度约为 ~ 250 K, 但在室温却表现为伴随有寄生铁磁性的顺磁性. 经分析, 寄生铁磁性应该是晶粒中的微弱不均匀晶格畸变贡献的. 热磁曲线显示材料在低温处于自旋冰状态. Mn 离子出现变价使得材料中同时存铁磁性和反铁磁性两种交换作用, 竞争导致在空间中产生振荡式的交换磁场, 使得自旋磁矩排列不

具有长程有序, 从而产生磁性亚稳态. 自旋冰的熔点随着外磁场的增大而单调地向低温方向移动. 在磁场达到 40 kOe 时, 自旋冻结现象消失. 烧结时间影响晶粒的大小, 从而可以改变输运特性. 烧结 48 h 的样品, 晶粒较小, 晶粒表面和晶界效应占主导地位, 电阻率在 $T_{\text{ps}} \approx 190$ K 附近出现由界面效应引起的 TMR 电阻率峰. T_{ps} 随着外磁场的增大而升高, 随着烧结时间的延长而降低. 延长烧结时间, 电阻率增大, 因为晶粒长大, 使得晶界的总面积减少. 烧结时间长于 96 h, 在居里温度附近观察到由体相贡献的本征 CMR 电阻率峰. 电阻率在 40 K 附近出现极小值, 经过曲线拟合证实, 其行为与近藤效应相似. 从晶界性质和单晶性质两个角度解析了单相多晶 CMR 材料的基本特征.

参考文献

- Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, 264(5157): 413–415
- Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(14): 2331–2333
- Tokura Y, Nagaosa N. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, 2000, 288(5465): 462–468
- Zener C. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys Rev*, 1951, 81(3): 440–444
- Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I, et al. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys Rev Lett*, 1995, 74(25): 5144–5147
- Jiang W J, Zhou X Z, Williams G, et al. Mechanisms underlying ferromagnetism across the metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys Rev B*, 2009, 79(21): 214433(1–6)
- Millis A J. Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature*, 1998, 392(6672): 147–150
- Moreo A, Yunoki S, Dagotto E. Phase separation scenario for manganese oxides and related materials. *Science*, 1999, 283(5410): 2034–2040
- Salamon M B, Lin P, Chun S H. Colossal magnetoresistance is a Griffiths singularity. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(19): 197203(1–4)
- Jiang W J, Zhou X Z, Williams G, et al. Is a Griffiths phase a prerequisite for colossal magnetoresistance? *Phys Rev Lett*, 2007, 99(11): 177203(1–4)
- Jiang W J, Zhou X Z, Williams G, et al. Coexistence of colossal magnetoresistance, a Griffiths-like phase, and a ferromagnetic insulating ground state in single crystal $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$. *J Appl Phys*, 2010, 107(9): 09D701(1–3)
- Kumar D, Sankar J, Narayan J, et al. Low-temperature resistivity minima in colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *Phys Rev B*, 2002, 65(9): 094407(1–6)
- Zhang J C, Xu Y, Cao S X, et al. Kondo-like transport and its correlation with the spin-glass phase in perovskite manganites. *Phys Rev B*, 2005, 72(5): 054410(1–6)
- Xu Y, Zhang J C, Cao G X, et al. Low-temperature resistivity minimum and weak spin disorder of polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ in a magnetic field. *Phys Rev B*, 2006, 73(22): 224410(1–7)
- Muduli P K, Singh G, Sharma R, et al. Magnetotransport in polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films of controlled granularity. *J Appl Phys*, 2009, 105(11): 113910(1–7)

- 16 Venkataiah G, Huang J C A, Reddy P V. Low temperature resistivity minimum and its correlation with magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ nanomanganites. *J Magn Mater*, 2010, 322(4): 417–423
- 17 Kim K H, Uehara M. High-temperature charge-ordering fluctuation in manganites. *Phy Rev B*, 2000, 62(18): R11945–R11948
- 18 Smolyaninova V N, Lofland S E, Hill C, et al. Effect of A-site cation disorder on charge ordering and ferromagnetism of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-y}\text{Ba}_y\text{MnO}_3$. *J Magn Mater*, 2002, 248(2): 348–354
- 19 Sundaresan A, Paulose P L, Mallik R, et al. Bandwidth-controlled magnetic and electronic transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.5$) distorted perovskite. *Phy Rev B*, 1998, 57(5): 2690–2693
- 20 Damay F, Maignan C, Martin C, et al. Cation size-temperature phase diagram of the manganites $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. *J Appl Phys*, 1997, 81(3): 1372(1–6)
- 21 Rodriguez-Martinez L M, Attfield J P. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. *Phys Rev B*, 1996, 54(22): R15622–R15625
- 22 Damay F, Martin C, Maignan C, et al. Cation disorder and size effects upon magnetic transitions in $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganites. *J Appl Phys*, 1997, 82(12): 6181(1–5)
- 23 Rao C N R, Cheetham A K. Giant magnetoresistance, charge-ordering, and related aspects of manganates and other oxide systems. *Adv Mater*, 1997, 9(13): 1009–1017
- 24 Woodward P M, Vogt T, Cox D E, et al. Influence of cation size on the structural features of $\text{Ln}_{1/2}\text{A}_{1/2}\text{MnO}_3$ perovskites at room temperature. *Chem Mater*, 1998, 10(11): 3652–3665
- 25 Jiang Y, Yuan S L. Phase separation and its effect on transport properties in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.5$) system. *Solid State Commun*, 2001, 120(5–6): 185–189
- 26 Raveau B, Martin C, Maignan A, et al. Insulator-metal like transition in air-synthesized Mn^{4+} -rich $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$: Grain boundary phase effect. *J Phy-Condens Matter*, 2002, 14(6): 1297–1306
- 27 Kar M, Ravi S. Study of ac susceptibility and magneto-resistivity in $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.30–0.70$) compounds. *Mater Sci Eng B*, 2005, 123(2): 95–101
- 28 Mukovskii Y, Arkhipov V, Arsenov A, et al. Magnetic and transport properties of perfect $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ single crystal. *J Alloy Comp*, 2001, 326(1–2): 108–111
- 29 Taguchi H, Hirata K, Kato M, et al. Behavior of Mn^{3+} ions in four-layered hexagonal $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Ba}_y)\text{MnO}_3$. *Solid State Sci*, 2009, 11(2): 491–495
- 30 Mori T, Kamegashira N. The layered structure of La substituted SrMnO_3 . *J Alloy Comp*, 2000, 313(1–2): L1–L4
- 31 Mydosh J A. Spin Glass: An Experimental Introduction. London: Taylor & Francis, 1993
- 32 Beck P A. Some recent results on magnetism in alloys. *Met Trans*, 1971, 2(8): 2015–2024
- 33 Beck P A. Comments on micromagnetism. *J Less Common Metals*, 1972, 28(1): 193–199
- 34 Waber J T, Beck P A. Magnetism in Alloys. Boston: TMS-AIME, 1972
- 35 Beck P A, Chakrabarti D J. Amorphous Magnetism. New York: Plenum Press, 1973. 273
- 36 Miyako Y. Spin glass (in Japanese). *J Phys Soc Jpn*, 1977, 32(6): 463–473
- 37 Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, et al. Lattice effects on the magnetoresistance in doped LaMnO_3 . *Phys Rev Lett*, 1995, 75(5): 914–917
- 38 Zener C. Interaction between the d -shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys Rev*, 1951, 82(3): 403–405
- 39 Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, et al. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(18): 3336–3339
- 40 Wollan E O, Koehler W C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La}, x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Phys Rev*, 1955, 100(2): 545–563
- 41 Wang Z H, Cai J W, Shen B G, et al. Step magnetization and colossal magnetoresistance in spin glass manganites $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 1999, 48(4): 757–762 [王志宏, 蔡建旺, 沈保根, 等. 自旋玻璃锰氧化物 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ 中的分步磁化和超大磁电阻. *物理学报*, 1999, 48(4): 757–762]
- 42 Chikazumi S. Physics of Ferromagnetism (in Japanese). Tokyo: Tokyo Shokabo, 1978. 162

- 43 Rao G H, Sun J R, Zhang Y L, et al. Magnetoresistance behaviour of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ compounds. *J Phys-Condens Matter*, 1996, 8(29): 5393–5400
- 44 Arulraj A, Mahesh R, Subbanna G N, et al. Insulator–metal transitions, giant magnetoresistance, and related aspects of the cation-deficient LaMnO_3 compositions $\text{La}_{1-\delta}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-\delta}\text{O}_3$. *J Solid State Chem*, 1996, 127(1): 87–91
- 45 Shimura T, Hayashi T, Inaguma Y, et al. Magnetic and electrical properties of $\text{La}_y\text{A}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Na, K, Rb, and Sr}$) with perovskite-type structure. *J Solid State Chem*, 1996, 124(2): 250–263
- 46 Topfer J, Goodenough J B. Transport and magnetic properties of the perovskites $\text{La}_{1-y}\text{MnO}_3$ and $\text{LaMn}_{1-z}\text{O}_3$. *Chem Mater*, 1997, 9(6): 1467–1474
- 47 Kawano H, Kajimoto R, Kubota M, et al. Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < \sim 0.17$). *Phys Rev B*, 1996, 53(22): R14709–R14712
- 48 Lakshmi S L, Sridharan V, Natarajan D V, et al. Double metal–insulator transitions and MR in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ ($x < 0.10$): A qualitative understanding in light of possible magnetic phase separation. *J Magn Magn Mater*, 2004, 279(1): 41–50
- 49 Malavasi L. Role of oxygen content on the transport and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ manganites. *Solid State Commun*, 2002, 123(8): 321–326
- 50 Yu Q Y, Zhang J C, Jia R R, et al. Double M–I transitions and low-temperature resistivity minimum of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 0.15$) manganite. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(23): 3313–3317
- 51 Zhang N, Ding W, Zhong W, et al. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$. *Phys Rev B*, 1997, 56(13): 8138–8142
- 52 Surthi S, Kotru S, Pandey R K, et al. Double-peak resistivity transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ceramics. *Solid State Commun*, 2003, 125(2): 107–110
- 53 Lee P A, Ramakrishnan T V. Disordered electronic systems. *Rev Mod Phys*, 1985, 57(2): 287–337
- 54 Majumdar A K, Khatua P K, Rathnayaka K D D, et al. Correlation between the extraordinary Hall constant and electrical resistivity minima in Co-rich metallic glasses. *Phys Rev B*, 2004, 69(21): 214417(1–5)
- 55 Kondo J. Theory of dilute magnetic alloys. *Solid State Phys*, 1970, 23: 183–281
- 56 Snyder G J, Hiskes R, Dicarolis S, et al. Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material. *Phys Rev B*, 1996, 53(21): 14434–14444
- 57 Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys Rev B*, 1995, 51(20): 14103–14109
- 58 Jonker G H, Van Santen J H. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 1950, 16(7–8): 599–600
- 59 Kubo K, Ohata N. A quantum theory of double exchange. *J Phys Soc Jpn*, 1972, 33(1): 21–32
- 60 Ahn K H, Lookman T, Bishop A R. Strain-induced metal-insulator phase coexistence in perovskite manganites. *Nature*, 2004, 428(6981): 401–404

Double metal-insulator transitions and low-temperature resistivity minimum in $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite

LÜ Qing, ZHENG YuanPing, XIANG Hui & LI GuoQing^{*}

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

$\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ polycrystalline bulk samples in single phase form with colossal magnetoresistant effect were synthesized in air atmosphere by the conventional solid phase reaction process for ceramic, and their fundamental magnetoelectronic properties were discussed. X-ray diffraction pattern shows that the manganite substituted with two kinds of rare earth element has a cubic perovskite structure, instead of a rhombohedral. The temperature dependence curve of magnetization reveals the existence of spin ice due to the competition of ferromagnetism and antiferromagnetism in the manganite containing ions of Mn^{3+} and Mn^{4+} . The melting point of spin ice shifts toward low temperature with the increase of applied field. At $H = 40$ kOe, the phenomenon of spin freezing disappears. At room temperature, above the Currie temperature (~ 250 K), the hysteresis loop shows the behavior of parasitic ferromagnetism likely contributed by the fluctuation of lattice distortion. Double metal to insulator transitions, both strongly field dependent, were observed in the temperature dependence curve of resistivity. The resistivity peak near the Currie temperature is oriented from the intrinsic contribution of $\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ crystal, while the other peak at ~ 190 K sensitive to both applied field and sintering time is likely to be related to the tunneling of spin-polarized electrons at grain boundaries. An anomalous minimum of electrical resistivity at ~ 40 K reveals the existence of local magnetic disorders. By a simulation with the traditional least square method, we believe that the anomalous minimum fits the Kondo theory for diluted magnetic alloy.

manganite, double metal-insulator transitions, spin freezing, Kondo-like effect, parasitic ferromagnetism

PACS: 75.47.Gk, 75.50.Lk, 71.30.+h, 75.30.Mb, 72.25.Mk

doi: 10.1360/132010-1070