

A 位离子替代对 $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$ 材料 磁转变温度的影响^{*}

李可斌^{①②} 王守国^{①②**} 程荣胜^① 李西军^①

侯登录^③ 聂向富^③ 张裕恒^{②①}

(① 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031; ② 中国科学技术大学结构开放实验室, 合肥 230026;

③ 河北师范大学物理系, 石家庄 050016)

摘要 测量了 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{MnO}_3$ (其中 R 代表 Ce, Pr, Nd 等稀土离子) 和 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$ 两组铁磁性巨磁阻材料的磁转变温度. 结果发现, 尽管在 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{MnO}_3$ 材料中其 A 位平均离子半径恒定, 但居里温度 T_C 存在明显的差别; 而在 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$ 系列中虽然随 Cd 的替代量的增加, A 位平均离子半径略有下降, T_C 却增加. A 位离子的局域磁矩对磁转变温度可能有较大的影响.

关键词 巨磁电阻 居里温度 晶格效应

自从在类钙钛矿型锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$ (R 为 La, Pr, Nd 等稀土离子, Ae 为 Ca, Sr, Ba 等二价碱土金属离子) 中发现负巨磁电阻效应以来^[1~3], 无论从实验上还是理论上对其相关的物性以及巨磁电阻效应产生的物理机理都作了大量的研究. 可以从戴道生等人著的一篇综述性文章中了解到该领域的大致研究进展^[4].

一般地, 负巨磁电阻效应发生在基态为铁磁性的且具有 ABO_3 钙钛矿结构的掺杂 $\text{R}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$ 材料中, 其中 $\text{R}_{1-x}\text{Ae}_x$ 占据 A 位, Mn 占据 B 位; 而且人们还发现, 在恒定的外加磁场下最大的负巨磁电阻效应多发生在铁磁转变温度 T_C 附近. Hwang 等人^[3] 在详细地研究了 $\text{La}_{0.7-x}[\text{Pr}(\text{or Y})]_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品的磁电阻与替代量 x 之间的关系后发现, 当由 Pr 或 Y 替代 La 后, 其居里温度与 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 有一定的关系, 随 $\langle r_A \rangle$ 的减小 T_C 下降. 他们将其归结为“晶格效应” (Lattice effect), 即是由于公差因子 $t = (r_A + r_B) / \sqrt{2}(r_A + r_O)$ (其中 r_A 为 A 位平均离子半径, r_O 为氧离子半径, r_B 为 B 位离子半径) 随 Pr 或 Y 的替代量的增加而减小所致. 然而 Pr 是一个易变价的元素, 因此到底是 Pr 的价态的变化造成 Mn 价态的改变从而影响双交换 (Double-exchange) 作用强度而导致 T_C 的改变, 还是由于晶格效应造成 Mn-O-Mn 键畸变而导致 T_C 的变化, 尚不是十分清楚. 另外, La 的 4f 电子为 0, 其有效磁矩为 0, 但除此以

1999-01-04 收稿

* 国家自然科学基金 (批准号: 19504012) 和中国科学院“九五”重大项目 (批准号: KJ95-A1-401) 资助项目

** 联系人

外的其他稀土三价离子都存在磁矩, 因此 A 位离子的磁矩是否影响 T_C 也值得讨论, 但在 Hwang 等人的实验中都未曾考虑到. 最近 Arnold 等人^[6] 在 $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶样品的压力实验中发现居里温度随外加压力的增大而往高温方向移动, 可是压力的增大应该相当于晶格畸变的增强, 也就是说 A 位平均离子半径随压力的增大有所减小, 可是 T_C 却升高. 由此表明, 利用 T_C 的“晶格效应”来解释实验现象并不十分有效. 为了进一步探讨这个问题, 本文设计了如下两组实验, 一是通过 IIB 族的 Cd 替代部分的 Ca, 由于 Cd 的离子半径比 Ca 的离子半径略小, 因此随 Cd 替代量的增加 $\langle r_A \rangle$ 应该略有下降; 另一组是用其他稀土离子替代 La^{3+} 离子, 但保证 A 位平均离子半径不变 ($\langle r_A \rangle = 0.019\,557\text{ nm}$) 来研究 T_C 和 $\langle r_A \rangle$ 间的变化关系. 结果与 Hwang 等人的“晶格效应”的结论不尽一致, 就此对有关原因作了简单的讨论.

1 实验

$(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{MnO}_3$ (其中 R 代表 Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 和 Dy) 一系列多晶样品采用标准的固态反应法制备所得, 即按一定的化学计量称取适当量的 La_2O_3 , R_2O_3 , CaCO_3 以及 MnO_2 , 然后充分混合、研磨均匀, 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 1 d, 再在 $1\,100 \sim 1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 间煅烧 3 d, 中间经过多次研磨, 最后将所得的粉料压成直径 $\phi = 3\text{ cm}$ 、厚约为 0.2 cm 的圆薄片, 在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右烧结 10 h 即可. 为了保证 A 位平均离子半径不变, 我们在选择 Dy 的替代量为 $x = 5\%$ 时, 即 $\langle r_A \rangle = 0.019\,557\text{ nm}$ 时, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 等的替代量应分别为 33.25%, 17.9%, 12.5%, 7.9%, 7%, 6.1%, 5.5%. $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$ (其中 y 分别为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0) 多晶试样的制备工艺基本同前. 磁化强度的温度关系采用商用振动样品磁强计来测量.

2 实验结果与讨论

图 1 所示的是 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{MnO}_3$ 系列样品在外场分别为 $H = 0.03\text{ T}$ (图 1(a)) 和 0.52 T (图

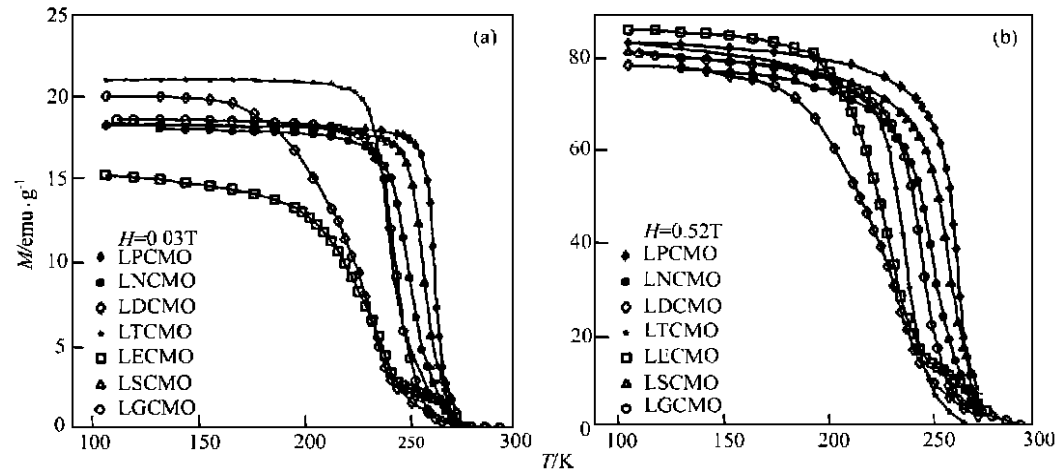


图 1 采用部分稀土元素替代 La 后所得的 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 材料, 在外磁场 $H = 0.03\text{ T}$ (图(a)) 和 0.52 T (图(b)) 下的磁化强度随温度的变化关系

1(b))下所测得的磁化强度随温度的变化关系. 所有的试样都随着温度的下降发生了顺磁到铁磁的转变, 显然其转变宽度以及饱和磁化强度大小彼此间存在一定的差别. 除了多晶块体间可能存在的畴结构的差别外, 可能还存在 A 位局域磁矩即三价稀土离子的局域磁矩的差别, 否则它们的饱和磁化强度应该基本一致, 只要 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例基本不变. 在表 1 中列出了各个样品的居里温度, 其中的居里温度是由负熵变 $-\Delta S_{\text{M}} = -\frac{\partial M}{\partial T}H$ 的极大值处所对应的温度来决定. 由表 1 可知, 尽管在这一组样品中, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例不变且 $\langle r_{\text{A}} \rangle = 0.0195\ 57\ \text{nm}$ 也不变, 但是居里温度却发生了明显的改变, 最大的和最小的之间相差近 30K, 这种差别不是测量误差所致. 虽然不能否认烧结过程中可能造成的氧含量的微小差别, 但应该可以肯定, 在制备工艺基本相同的条件下这种差别可以忽略.

表 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Re}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系列样品的居里温度

试样名	LCCMO (Re= Ce)	LPCMO (Re= Pr)	LNCMO (Re= Nd)	LSCMO (Re= Sm)	IGCMO (Re= Gd)	LECMO (Re= Eu)	LTCMO (Re= Tb)	LDCMO (Re= Dy)
T_{C}/K ($H=0.03\ \text{T}$)	262.16	260.39	248.85	256.38	242.32	230.51	237.51	231.55
T_{C}/K ($H=0.52\ \text{T}$)	263.20	263.42	249.58	256.38	244.60	230.51	237.51	233.60

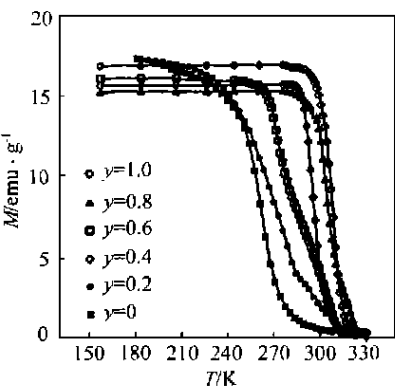


图 2 是 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$ 系列样品在外磁场 $H=0.03\text{T}$ 下的磁化强度随温度的变化关系. 尽管它们的饱和磁化强度基本相同, 但根据负熵变的极大值处所对应的温度确定的居里温度 T_{C} 的值却随 Cd 的替代量的增加而出现明显的升高. T_{C} 的值随替代量 y 的变化关系如表 2 所示. $\text{La}_{2/3}\text{Cd}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的居里温度 T_{C} 比 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的要高出近 50 K. 由于 Cd 的离子半径比 Ca 的离子半径略小, 因此随 Cd 的增加, A 位平均离子半径 $\langle r_{\text{A}} \rangle$ 也应该略有减小, 可 T_{C} 却升高. 这与 Hwang 等人^[5] 的晶格效应的观点是矛盾的.

图 2 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-y}\text{Cd}_y)_{1/3}\text{MnO}_3$ 在外磁场为 $H=0.03\ \text{T}$ 下的磁化强度随温度的变化关系

以上两组实验都表明居里温度与晶格效应之间不存在简单的对应关系. 最近有人指出 A 位阳离子的无序度 $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_{\text{A}} \rangle^2$ ($\sum y_i = 1$) 的涨落会影响居里温度的高低^[7]. σ^2 与居里温度 T_{C} 间有如下的近似关系 $T_{\text{C}}(\langle r_{\text{A}} \rangle, \sigma^2) = T_{\text{C}}(\langle r_{\text{A}} \rangle, 0) - p\sigma^2$, 其中 $T_{\text{C}}(\langle r_{\text{A}} \rangle, 0) = 400\ \text{K}$, $p = 2\ 060\ 000\ \text{K} \cdot \text{nm}^{-2}$. 因此当 $\langle r_{\text{A}} \rangle$ 基本不变时, T_{C} 随 σ^2 的增加而下降, 然而 $\text{La}_{2/3}\text{Cd}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的 σ^2 要比 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的约大 4 倍, 按理前者的 T_{C} 要比后者的低, 可实验结果却正好相反, 因此在这组实验中似乎也难以用 A 位阳离子的无序度的涨落来解释. 另外在 $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系列中虽然随着 R 的元素从 Ce 变化到 Dy, σ^2 从 $2.46 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-2}$ 系统地增加到 $7.46 \times 10^{-2}\ \text{nm}^{-2}$, 但 T_{C} 似乎并非单调地下降. 如果忽略 T_{C} 的涨落效应, 并

表 2 La_{2/3}(Ca_{1-y}Cd_y)_{1/3}MnO₃ 系列样品的居里温度

试样名(以含量来区分)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
T_C/K	265.00	279.80	294.50	304.40	310.00	315.00
$(H=0.03\text{ T})$						

且简单地将 T_C 与 σ^2 看成线性关系,则粗略地有如下关系成立: $T_C=281.17-65\,535.5\,\sigma^2$, 这里的斜率 $p=6\,553\,550\text{ K}\cdot\text{nm}^{-2}$, 比文献[7] 中的 p 大 3 倍多, 而且无序度涨落 σ^2 在 10^{-2} 量级以内, 这个结果比文献[7] 中报道的值要小 2 个量级. 如此小的 σ^2 理应不致于引起近 30 K 的居里温度的涨落.

我们暂时撇开 La_{2/3}(Ca_{1-y}Cd_y)_{1/3}MnO₃ 这组样品, 而讨论另外一组样品的居里温度, 并假定起磁转变温度与 A 位离子的有效局域磁矩有关. 取文献[8] 中的三价稀土离子的有效磁矩值, 我们发现这组样品中的居里温度随单位原胞中 A 位平均有效 Bohr 磁子数的变化关系如图 3 所示. 图中的两个★数据点代表用 Ce 和 Pr 替代 La 后的结果, 它们不符合实线所示的变化规律, 可能是由于 Pr 和 Ce 的易变价造成 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的比例偏离 0.5 所致. 图中具有较低居里温度的两个实验点取自以较大的 Dy 替代 La($x=0.1$ 和 0.15) 后的结果.

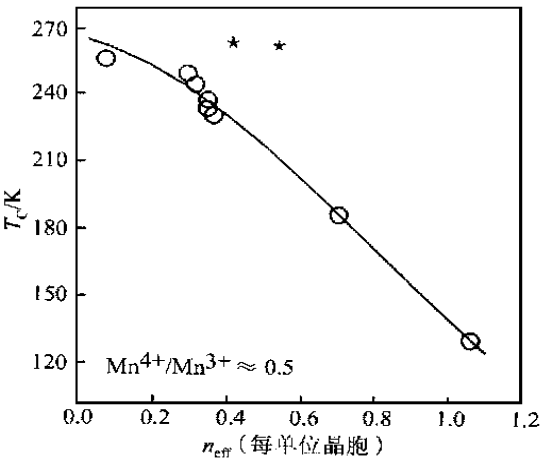


图 3 (La_{1-x}R_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 材料的居里温度随单位原胞中 A 位平均有效 Bohr 磁子数的变化关系
图中的两个★代表 LCCMO (R= Ce)和 LPCMO (R=Pr) 两个试样的实验点 它们不符合实线所示的规律

3 结论

实验观测到在 (La_{1-x}R_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 系列铁磁性巨磁阻材料中, 虽然 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle=0.019\,957\text{ nm}$ 基本保持不变, 但居里温度仍然发生明显的改变, 在 La_{2/3}(Ca_{1-y}Cd_y)_{1/3}MnO₃ 系列样品中, 尽管随 Cd 的替代量的增加 $\langle r_A \rangle$ 略有下降, 而居里温度 T_C 却升高, 这些都与 Hwang 等人的居里温度的晶格效应的观点不尽一致. 虽然前者可以勉强采用 A 位阳离子的无序度的涨落来解释, 但我们认为采用 A 位局域磁矩对材料铁磁转变温度的影响来解释更合理一些, 因为特别是在 La_{2/3}(Ca_{1-y}Cd_y)_{1/3}MnO₃ 系统中无法采用晶格效应来解释.

参 考 文 献

1 Kusters R M, Singleton J, Keen D A, et al. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃. Physica B. 1989. 155: 362~367

- 2 vol Helmut R, Wecker J, Holzapfel B, et al. Giant negative magnetoresistance in perovskite $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ ferromagnetic films. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(14): 2 331 ~ 2 333
- 3 Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* 1994, 264: 413 ~ 415
- 4 戴道生, 熊光成, 吴思诚. $\text{Re}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的结构, 电磁特性和巨磁电阻. *物理学进展*, 1997, 17(2): 201
- 5 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
- 6 Arnold Z, Kamenev K, Ibarra M R, et al. Pressure effect on Yttrium doped $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound. *Appl Phys Lett* 1995, 67(19): 2 875 ~ 2 877
- 7 Rodriguez-Martinez L M, Attfield J P. Cation disorder and size effects in magnetoresistance manganese oxide perovskite. *Phys Rev B* 1996 54(22): R15 622 ~ 15 625
- 8 Chen Chihwen ed. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Amsterdam, New York, Oxford: North-Holland Publishing Company, 1977