

文章编号: 1000-324X(2008)02-0271-06

La_{0.67-x}Nd_xSr_{0.33}MnO₃ 体系的磁性和电性

刘 宁^{1,2}, 郭焕银¹, 彭振生¹, 蔡之让¹, 曲 哲²

(1. 宿州学院 自旋电子与纳米材料安徽省重点实验室培育基地, 宿州 234000; 2. 中国科学技术大学 结构分析开放实验室, 合肥 230026)

摘 要: 通过 $M-T$ 曲线、ESR 曲线、红外光谱、拉曼光谱、 $\rho-T$ 曲线和 $MR-T$ 曲线的测量, 研究了 La_{0.67-x}Nd_xSr_{0.33}MnO₃ ($x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$) 样品的磁电性质. 实验结果表明: 随着 Nd 掺杂的增加, 样品的磁结构从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态、反铁磁态转变; 当 $x=0.30$ 、 0.40 时发生相分离, 且 $x=0.40$ 样品的 ZFC 曲线随温度升高在 160K 左右突然跌落, 出现少见的“肩膀”; 样品的电行为随着 Nd 掺杂的增加发生变化. 样品的磁电行为和 CMR 效应来源于 Nd 掺杂引起的次晶格不同耦合和与自旋相关的界面隧穿效应.

关 键 词: 磁结构; 输运行为; 次晶格; 界面隧穿效应

中图分类号: O482 **文献标识码:** A

Magneto-electric Behaviors of La_{0.67-x}Nd_xSr_{0.33}MnO₃ System

LIU Ning^{1,2}, GUO Huan-Yin¹, PENG Zhen-Sheng¹, CAI Zhi-Rang¹, QU Zhe²

(1. Ankui Key Laboratory of Spin Electron and Nanomaterials (Cultivating Base), Suzhou College, Suzhou 234000, China; 2. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The magneto-electric behaviors of La_{0.67-x}Nd_xSr_{0.33}MnO₃ system were studied by the measurement of $M-T$ curve, ESR curve, infrared spectra, Raman spectra, $\rho-T$ curve and $MR-T$ curve of the La_{0.67-x}Nd_xSr_{0.33}MnO₃ system ($x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40$). The experiment result shows that with the Nd doping increasing, the magnetic structure of the system transforms from the long-range ferromagnetic order to spin cluster glass state; for the samples with $x=0.30$ and 0.40 , the phase separation occurs at the temperature high above T_c ; The transport property exhibits change with the Nd doping increasing. Magneto-electric behaviors of the system and CMR effect attributes to lattice effect and interface tunneling effect relating to the spin.

Key words: magnetic structure; transport behavior; lattice effect; interface tunneling effect

1 引言

锰氧化物体系的庞磁电阻 (CMR) 效应是近年来凝聚态物理学领域的一个重要研究方向. 对锰氧化物体系中 CMR 效应产生的机理, 最初认为是双交换作用和 Jahn-Teller($J-T$) 畸变^[1-4]. 但是随着研究的深入, 人们在各种掺杂的锰氧化物中发现很多用“双交换作用”和“ $J-T$ 效应”解释不

了的现象, 如电荷/轨道有序态、自旋玻璃态、电荷有序反铁磁和铁磁团簇共存等, 它不仅涉及强关联和多体系统、金属-绝缘体转变等凝聚态物理的许多基本问题, 而且目前尚未有一套理论对这些现象给予合理的解释^[5-8]. 最近, 有些研究组采用 (RE_{1-y}RE_{by})_{1-x}T_xMnO₃ 的双稀土结构 (其中 RE_b 为第二种稀土离子), 在化合物的物理性质和 CMR 效应的研究方面取得了一些进展^[9-18].

收稿日期: 2007-04-03, 收到修改稿日期: 2007-05-19

基金项目: 国家自然科学基金 (19934003); 国家基础研究重大专项发展规划 (2007CB925001); 安徽省教育厅自然科学基金项目 (2006KJ266B); 安徽省教育厅自然科学基金重大项目 (ZD2007003-1)

作者简介: 刘 宁 (1961-), 男, 学士, 教授. E-mail: liuning.szs@163.com

在 La 系元素中, Nd 为磁性离子, 有效磁矩 $3.50\mu_B$, 平均离子半径 1.15\AA . 选用 Nd 对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 进行 A 位掺杂, 形成 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$) 双掺杂体系, 研究掺杂引起的晶格畸变、额外磁性和界面效应对样品磁性、电性的影响, 分析样品的磁电行为和 CMR 效应的机理.

2 实验

多晶样品 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$) 用标准的固相反应法制备, 将高纯度的 La_2O_3 , Nd_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 化学试剂按名义组分进行配比, 经充分混合和研磨后在 900°C 预烧 12h, 研磨后在 1200°C 烧结 24h, 再次研磨后在 1350°C 烧结 24h, 以获得良好的结晶. 最后压成约 $\phi 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的圆片在 1350°C 烧结 48h, 自然冷却到室温, 切割为长条形块状样品.

样品的粉末 X 射线衍射在日本玛珂 18kW 衍射仪 (MXP18AHF) 上进行, 采用 Cu $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.1542\text{nm}$). $M-T$ 曲线的测量使用的是 Lake shore 公司生产的 M-9300 振动样品磁强计 (VSM), 分别在零场和 0.01T 磁场中将样品冷却到 5K, 再升温测量. 拉曼光谱的测量在 SPEX RAMANLOG6 激光拉曼光谱仪上进行, 波数范围 $100\sim 1200\text{cm}^{-1}$. 红外光谱的测量在傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet 700) 上进行, 实验中取少量样品压碎, 以 KBr 为载体, 压成薄片测量其透射谱, 波数范围 $350\sim 1000\text{cm}^{-1}$. 零场和磁场下 ($H=0, 6\text{T}$) 的电阻率用标准的四引线法测量, 外加磁场与电流方向垂直. 电子自旋共振谱 (ESR) 的测量在 BRUKER ER-200D 共振谱仪上进行, 微波频率为 9.61GHz , 测量谱为微分吸收谱, 测量温区为 $100\sim 400\text{K}$.

3 结果和讨论

3.1 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的晶体结构

样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示. XRD 图谱表明, 随掺杂增加, 所有样品均保持良好的单相.

样品的红外透射谱如图 2 所示, 可以观察到位于 390cm^{-1} 左右的弯曲模和 595cm^{-1} 左右的伸缩模. 由图 2 可见, 随 Nd 含量增加, 两种振动模都有明显的变化, 逐步向高频移动, 不仅说明了 Nd 离子进入了晶格, 也反映了随 Nd 掺杂量的增加, Mn-O-Mn 的键角和键长均发生了变化. 图 3 所示的拉曼光谱反映了对应于氧原子外部振动以及 MnO_6

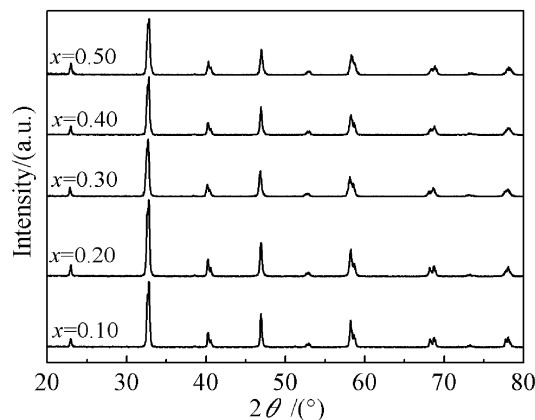


图 1 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

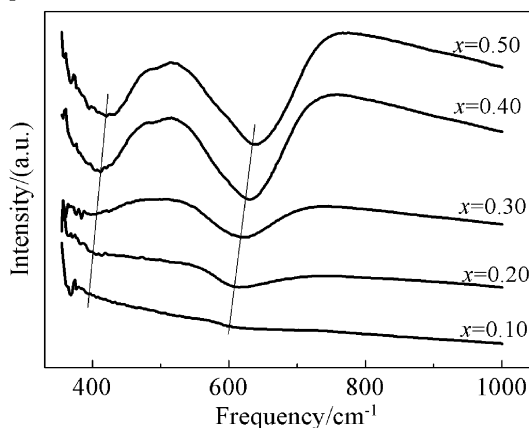


图 2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品红外透射谱
Fig. 2 Infrared transmission spectra of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

八面体畸变的高频或低频振动模式, 465cm^{-1} 的波带强度与 Mn-O-Mn 的键角变化相联系, 640cm^{-1} 的波带强度与 Mn-O-Mn 的键长变化相联系. 由图 3 可见, 465 、 640cm^{-1} 处的波带强度峰值随 Nd 含量的增加而移向高频, 晶格中 Mn-O-Mn 的键角和键长发生了变化, 说明样品随 Nd 含量的增加产生了晶格畸变.

3.2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的磁行为

3.2.1 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的宏观磁性

样品的 $M-T$ 曲线如图 4 所示, 其中空心曲线为零场冷却 ZFC 曲线, 实心曲线为加场冷却 FC 曲线. 由图 4 可见, 随 Nd 掺杂量的增加, 样品的磁性减弱, 顺磁-铁磁 (PM-FM) 转变温度向低温区移动, 居里温度 T_c (定义在 $M-T$ 曲线 dM/dT 的极大值处) 减小. 同时, 样品磁结构呈现下列变化: (1) 对 $x=0.10, 0.20$ 样品, 零场冷却 (ZFC) 和加场冷却 (FC) 的 $M-T$ 曲线基本一致, PM-FM 相变较陡, 表现为长程铁磁有序; (2) 对 $x=0.30$,

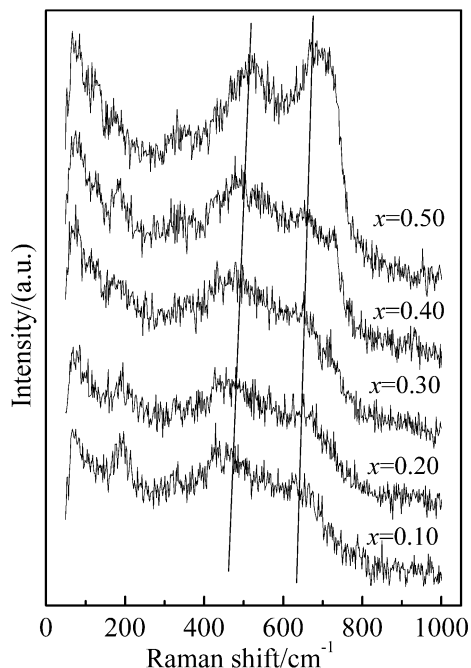
图 3 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品激光拉曼谱

Fig. 3 Laser Raman spectra of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

0.40 样品, ZFC 和 FC 曲线明显不同, 显示出典型的“ λ ”形状, 样品磁结构从长程铁磁有序转变为自旋团簇玻璃态. 但是, $x=0.40$ 样品的 ZFC 曲线随温度上升在 160K 左右突然跌落, 这是在稀土掺杂样品中很少见的. (3) 对 $x=0.50$ 样品, ZFC 曲线和 FC 曲线在低温区明显下跌, 表现为反铁磁 (AFM) 行为.

在选择 Nd 掺杂时, Nd 的磁性 ($\mu_{\text{eff}} \sim 3.50\mu_{\text{B}}$) 可能导致 T_{c} 的升高和 M 的增强, Nd 的离子半径 (r_{Nd}) $<$ La 的离子半径 (r_{La}), 引起的晶格畸变可能导致 T_{c} 的降低和 M 的减弱. 显然 Nd 离子本身行为对 T_{c} 和 M 起到竞争作用. 从图 4 看到, 随 Nd 含量的增加, M 和 T_{c} 减小, 应主要归因于 A 位平均半径减小使公差因子 t 减小, Mn-O 键长、键角发生畸变, 使双交换作用减弱. 另外, 样品磁结构的变化与 Nd 在 A 位的占位情况和磁性也有紧密联系. 当 $x=0.10, 0.20$ 时, 由于掺杂浓度不高, 样品 PM-FM 相变很陡, 低温下是 Mn-O-Mn 的长程铁磁有序占主导地位. 当 $x=0.30$ 时, Nd 掺杂虽然在 La-O 层中阻断 La-O-La(Sr) 形成 La-O-Nd, 但还没有形成 Nd-O-Nd 的关联, 无规分布的 Nd 的磁势和库仑势使 Mn-O-Mn 不能形成均匀的长程序, 而造成 Mn-O-Mn 团簇, 形成自旋团簇玻璃态, ZFC 和 FC 曲线出现“ λ ”特征.

对于 $x=0.40$ 样品的 ZFC 曲线出现“肩膀”呢, 我们认为, 当温度低于自旋冻结温度 T_{f} 时, 自旋玻

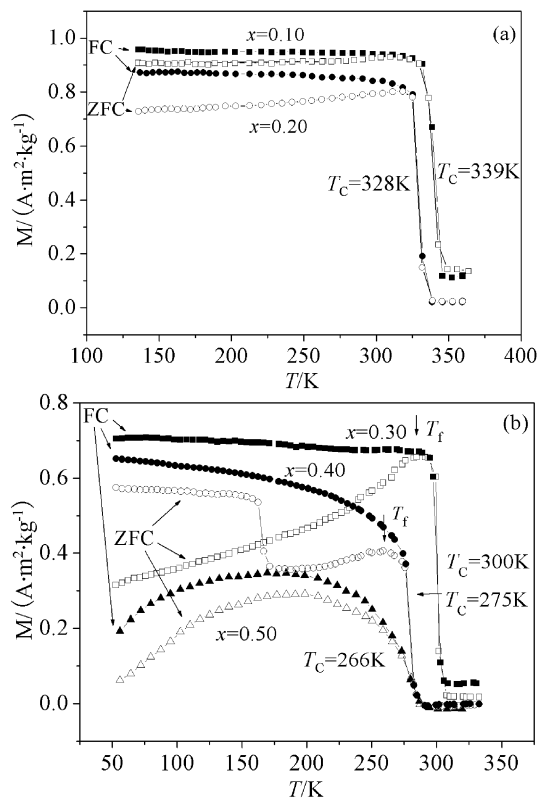
图 4 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 $M-T$ 曲线

Fig. 4 $M-T$ curves of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

璃态是一种空间中随机冻结的团簇的亚稳态排列. 对 $x=0.30$ 样品, 空间中仅存在由于 Nd 掺杂造成的 Mn-O-Mn 团簇, ZFC 和 FC 曲线表现出典型的“ λ ”特征. 对 $x=0.40$ 样品, 空间中不仅存在 Mn-O-Mn 团簇, 而且出现少量 Nd-O-Nd 的有序排列, 当进行 ZFC 测量时, Mn-O-Mn 团簇和 Nd-O-Nd 有序排列的磁矩受测量场的诱导, 与外场一致, 反映出较强磁性. 随温度升高, 热涨落作用增强, 在 160K 左右 Nd-O-Nd 有序排列融化, 表现在 $M-T$ 曲线上即为“肩膀”的形成, 因此可以说, $x=0.40$ 样品的磁结构应该是团簇背景下低温区有少量 Nd-O-Nd 的铁磁排列. 而当 $x=0.50$ 时, 随着 Nd 浓度的增大, Nd-O-Nd 有序排列增多, Nd-O-Nd 亚晶格磁性增强, 低温下样品由自旋团簇玻璃态向反铁磁状态转变, Mn-O-Mn 亚晶格与 Nd-O-Nd 亚晶格呈反铁磁排列.

3.2.2 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的微观磁性

$M-T$ 曲线是微观统计平均在宏观上的反映, 为了得到更多的磁结构信息, 微观测量是十分必要的, 因此测量了样品从 100~400K 的电子自旋共振谱 (ESR), 如图 5 所示. 图 5(a)~(e) 分别给出 $x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$ 的 ESR 谱. 从图 5 可以看到, 对 $x=0.10, 0.20, 0.30, 0.40$ 和 0.50 样品在高于 340, 330, 310, 280 和 240K 都是 $g \sim 2$ 的 PL 线, 低于这些

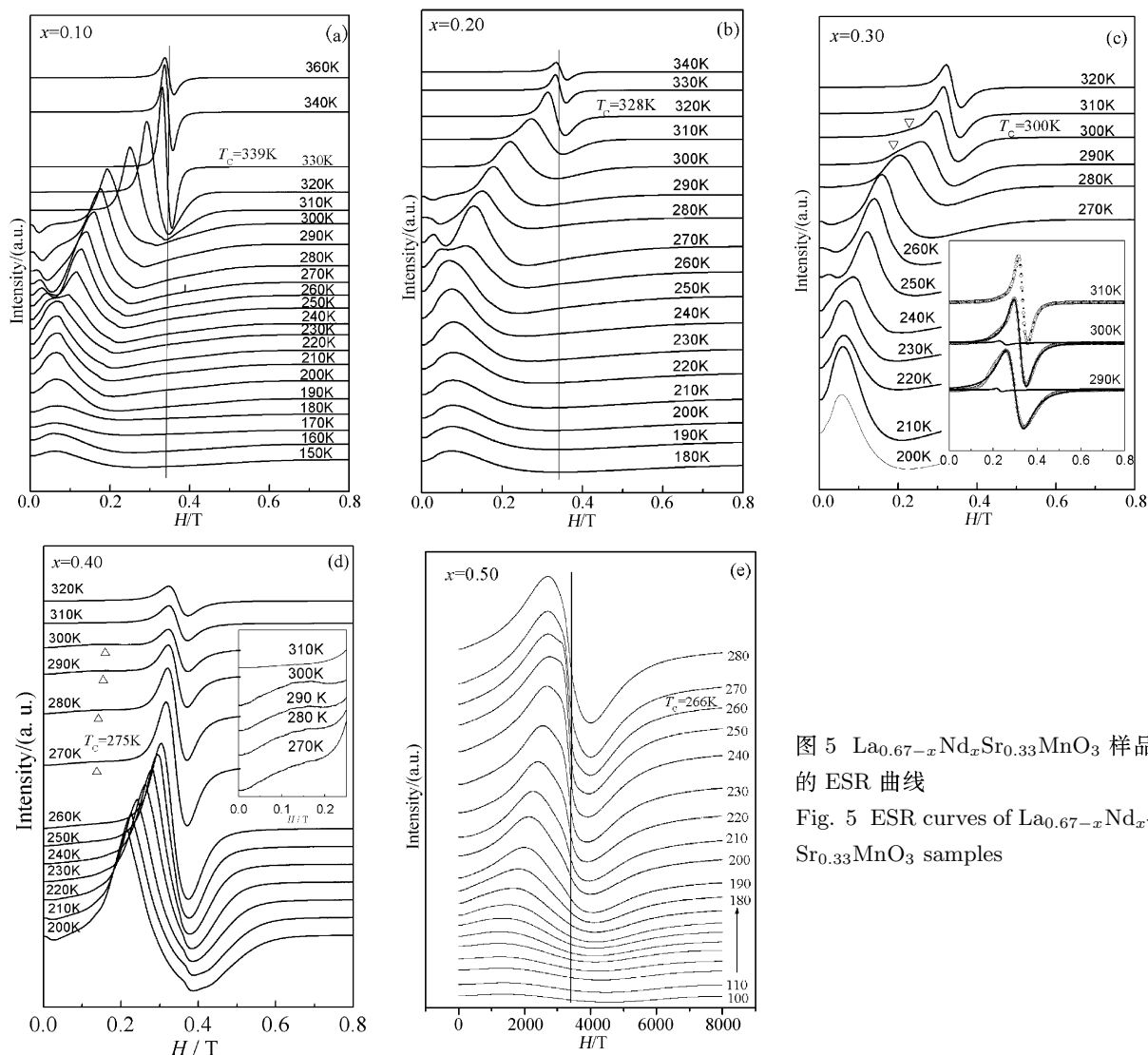


图 5 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 ESR 曲线

Fig. 5 ESR curves of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

温度是 $g > 2$ 的 FL 单线. 这些 ESR 线与以往报道的不同, 以往报道的大多数样品 PM 向 FM 相变温区很宽, ESR 线总是从 PL 到劈裂出双线 (即在同一温度下 ESR 谱存在双峰), 其中一个 PL 线, 另一个是低场区的 FL 线, 随温度降低 PL 强度逐渐减弱, FL 强度逐渐增强且飘移向低场, 在达到某一温度时 PL 线消失, 只存在 FL 线. 对 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品, 在出现 AFM 以前 (即 $x \leq 0.40$), 由于在 ESR 测量间隔的 10K 内已完成 PM-FM 相变, 在 ESR 曲线中没有观察到劈裂峰, 说明 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的磁相变的确很陡.

值得注意的是: 对 $x=0.30, 0.40$ 样品的 ESR 曲线, 出现了新现象: 图 5(c) 给出 $x=0.30$ 样品在 $T_c(305\text{K})$ 附近的 290~310K 温区, 除了 0.34T 处的 PL 线外, 低磁场区还出现了一个鼓包, 在插图中用双 Lorentz 线型进行拟合 (空心圆圈是实验值, 点实线是理论与实验拟合曲线, 实线是 Lorentz 线), 在

310K 给出理论与实验符合良好的单一 PL 线; 而在 290~300K 是双 Lorentz 线, 其中一个 PL 线, 另一个是 FL 线, 说明 PM 相中已分离出 FM 相. 图 5(d) 给出 $x=0.40$ 样品在 $T_c(279\text{K})$ 附近的 270~300K 温区, 除了典型的 PL 峰外, 低磁场区也出现反映 FM 相的鼓包, 图 5(d) 中插图给出这部分的放大. 以上现象都说明在 PM 相中 FM 相已经形成, 即 $x=0.30, 0.40$ 时出现了相分离. 但是, $x=0.50$ 样品的 ESR 谱 (见图 5(e)) 在大约 $T \geq 240\text{K}$ 为很好的 PL 线, PL 线在 240K 以下稍微向低场漂移, 但没有相分离出现. 以上说明: $x=0.30, 0.40$ 时, 掺入量较小会造成 Nd 的分布不均匀, 产生局部应力, 从而造成部分长程, 在高于 T_c 的较高温度出现铁磁. 掺杂浓度较高时, Nd 趋向均匀分布, 反而不易出现相分离. 另一方面, $x=0.50$ 时, Nd^{3+} 不是作为单个离子随机地分布在 La-O 层, 而是存在 Nd-O-Nd 链, 单个 Nd^{3+} 的自旋并无相关性, 但 Nd-O-Nd 中的 Nd^{3+} 的自旋存在相关性, 具有相关性的 Nd^{3+}

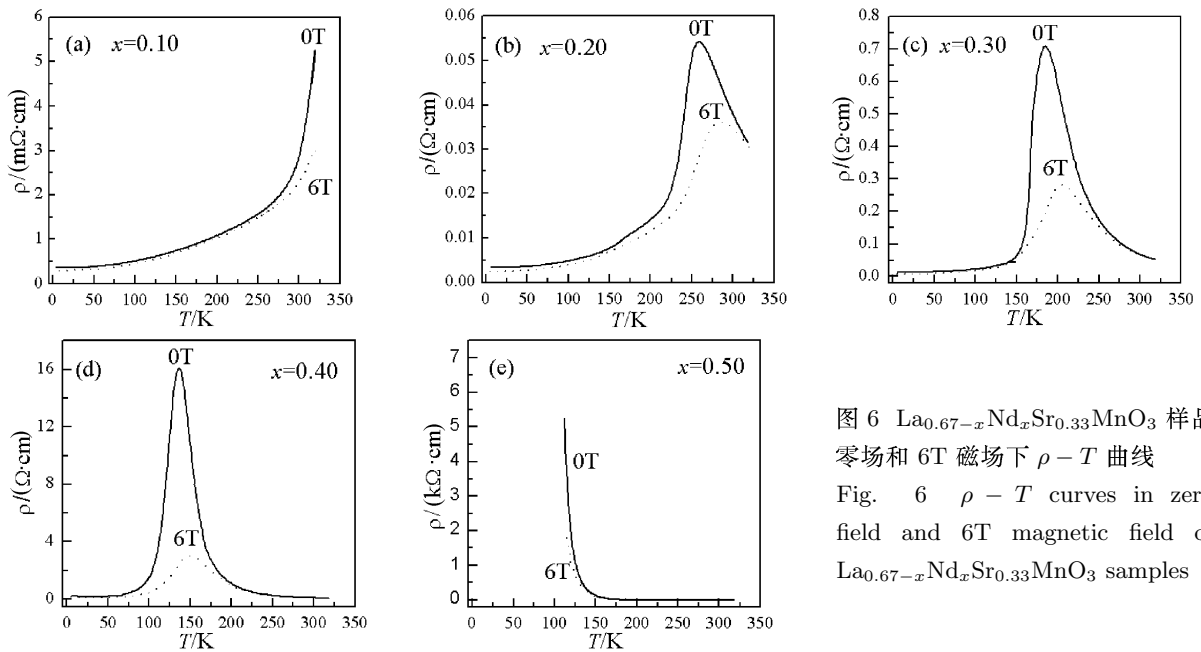


图 6 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品
零场和 6T 磁场下 $\rho - T$ 曲线
Fig. 6 $\rho - T$ curves in zero
field and 6T magnetic field of
 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples

的自旋抑制了相分离的产生. 另外, 在 240K 以下, PL 线的强度逐渐减弱, 是由于 AFM 线的逐渐生长, 导致只有剩余的 PM 部分对 ESR 有贡献, 这与图 4(b) 的 $M - T$ 曲线一致.

3.3 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的电性

图 6 给出了样品的 $\rho - T$ 曲线, 其中实线为零场下的, 虚线为 6T 磁场下的. 由图 6 可见, $x=0.10$ 样品的导电行为与通常的铁磁金属的导电行为类似. $x=0.20, 0.30, 0.40$ 样品发生了绝缘体 - 金属 (IM) 转变, 而且 IM 转变温度 T_p (定义为 $d\rho/dT=0$ 的温度点) 比相应的居里温度 T_c 低. 当 $T > T_p$ 时, 其导电行为属于顺磁背景下的半导体型导电; $T < T_p$ 时, 属于铁磁背景下的金属型导电. 当 $x=0.50$ 时, 样品的电阻率突然增加两个数量级 (前三个样品的电阻率依次增加一个数量级), 而且在全温区表现为绝缘体行为. 所有样品在 6T 磁场下电阻率峰被压低, 产生 CMR 效应.

样品电阻率的变化来源于 Nd 掺杂造成的晶格畸变和磁结构的变化. 随 Nd 掺杂的增加, 平均离子半径逐渐减小, Mn-O-Mn 的键角逐渐弯曲, 锰离子互相靠近, 从而改变了电子在 Mn 格点上的跳跃过程, 引起电阻率的增大, 所以从 $x=0.10 \sim 0.40$ 电阻率依次增大. 当 $x=0.50$ 时, 样品的磁结构已经从团簇态转变为反铁磁状态, e_g 电子运动在反铁磁的磁背景下, 不仅电阻率比 $x=0.40$ 样品高两个数量级, 而且表现为在全温区是绝缘体行为而无 IM 转变.

图 7 给出了样品的磁电阻 MR 与温度 T 关系

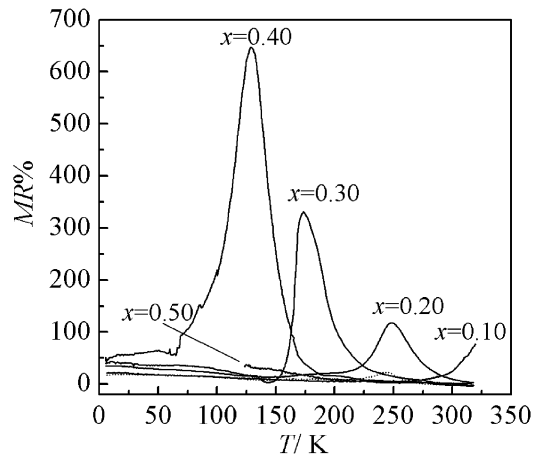


图 7 $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品 $MR - T$ 曲线
Fig. 7 $MR - T$ curves of $\text{La}_{0.67-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$
samples

曲线, 这里 MR 定义为:

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

由图 7 可见, 对于有 IM 相变的样品, 在 T_c 温度附近出现 MR 峰值, $x=0.20, 0.30, 0.40$ 样品的 MR 峰值分别接近 118%, 326%, 642%, $x=0.50$ 样品的 MR 值随温度降低迅速增大, 没有饱和. 对于有 IM 相变的样品, T_c 温度附近出现 MR 峰值的原因文献中有很多报道, 机理也比较清楚. 但所有样品低温下的 MR 均有所增加, 其原因来自于自旋相关的界面隧穿效应. 我们认为, 晶粒可以分为表面相和体相两部分. 表面相的居里温度 T_c 比体相的居里温度 T_c 要低, 在低于 T_c 的温度下表面相中局域自旋的平均相对夹角 $\Delta\theta_s$ 大于体相中的自

旋夹角 $\Delta\theta_b$. 晶粒间的界面 (包括相邻晶粒的表面相与晶粒间距离) 相当于一个势垒, 材料总电阻率为体相电阻率与界面隧穿电阻率之和. 根据这个观点计算可发现在低于 T_c 的温度下 MR 将增大, 反映的是体相与表面相磁序不同所引起的界面隧穿效应. 随着晶粒尺寸的减小, 表面相所占比重越来越大, 隧穿效应的贡献也越来越大. 外加磁场会使表面相中的离子自旋趋于一致排列, 从而减小了表面相与体相之间的磁序差别, 降低了晶界的势垒. 因此, 随着 x 的增大, 样品的表面相的比例逐渐扩大, 低温处 MR 也随之增大.

4 结论

1. 随掺杂离子 Nd 浓度的增加, 样品磁结构从长程铁磁有序向自旋团簇玻璃态、反铁磁状态改变. $x=0.30, 0.40$ 样品出现了相分离.

2. 随掺杂离子 Nd 浓度的增加, 样品的电行为从金属态向绝缘体 - 金属转变、绝缘体转变, 并伴随着 CMR 效应, 它源于 Nd 掺杂引起的晶格效应和与自旋相关的界面隧穿效应.

参考文献

- [1] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71** (4): 2331-2334.
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack, *et al.* *Science*, 1994, **264** (2): 413-415.
- [3] Jin S, Bryan H M, Tiefel T H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (3): 382-384.
- [4] Moritomo Y, Asamisu A, Kuwahara H, *et al.* *Nature*, 1996, **380** (1): 141-144.
- [5] Dong S, Zhu H, Wu X, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 022501-022504.
- [6] Guo H Y, Cai Z R, Zhang Y H, *et al.* *Acta. Phys. Sin.*, 2006, **55** (2): 865-872.
- [7] Liu N, Yan G Q, Cai Z R, *et al.* *Chin. Sci. Bull.*, 2006, **51** (7): 770-776.
- [8] Noriaki K, Masayoshi T. *Phys. Rev. B*, 2002, **66** (2): 024401-024408.
- [9] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75** (5): 914-917.
- [10] Yu J, Zhang J C, Cao G X, *et al.* *Acta. Phys. Sin.*, 2006, **55** (4): 1914-1920.
- [11] Sun J R, Rao G H, Liang J K, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (6): 3718-3720.
- [12] 李 鸿, 张明玉, 蔡之让, 等 (Li H, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 981-987.
- [13] Guo Z B, Huang H, Ding W P, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (17): 10789-10792.
- [14] Sun Y, Salamon M B, Tong W, *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, **66** (9): 094414-094419.
- [15] Liu N, *et al.* *Acta Phys. Sin.*, 2003, **52** (12): 3168-3175.
- [16] Liu N, Tong W, Zhang Y H. *Chin. Phys.*, 2004, **13** (6): 958-967.
- [17] 蔡之让, 刘 宁, 童 伟, 等 (Cai Z R, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 618-622.
- [18] 陈春霞 (Chen C X). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 1-12.