

# $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$ 体系磁电阻行为的研究\*

徐明祥 焦正宽

(浙江大学物理系 杭州 310027)

## 摘 要

通过系统地测量  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 体系样品的电阻率-温度关系以及一定温度下磁电阻率与磁场的关系, 发现随  $x$  的变化其磁电阻率峰和电阻率峰均发生位移, 磁电阻率峰值增大, 并伴生磁电阻率峰展宽效应. 作者认为由于 Fe 的替代, 引起体系中  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  比率及磁矩的变化, 加之外场对磁有序结构的调制作用, 从而影响了  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  的双交换作用, 最终导致磁电阻行为发生变化.

关 键 词 巨磁电阻效应, 磁电阻率

分 类 号 O 513, C 482

## 1 引言

有关类钙钛矿结构  $\text{ABO}_3$  的锰氧化物, 如  $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)\text{MnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等) 体系巨磁电阻效应 (GMR) 的研究最近较为热门<sup>[1~5]</sup>. 当  $x$  等于 1/3 左右时, 在  $\text{Nell}$  温度以下, 在  $ab$  面内呈铁磁性有序, 在  $c$  方向上却呈反铁磁有序, 故其具有类似于铁磁性金属 / 非磁性金属多层膜的内禀反铁磁耦合行为<sup>[6]</sup>. 由于锰氧化物体系的磁电阻率  $MR$  (定义为:  $MR=[\rho(0)-\rho(H)]/\rho(0)$ , 其中  $\rho(H)$  和  $\rho(0)$  分别是有外场和无外场时的电阻率) 远大于金属多层膜或颗粒复合膜中的磁电阻率<sup>[1~5]</sup>. 故这种效应在磁记录、磁探测及传感器方面均具有巨大的潜在应用价值. 研究表明, 此类化合物中  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  混合价态的存在是导致其金属性导电和巨磁电阻效应的主要原因<sup>[7]</sup>, 另外, 由于晶格畸变引起的 Jahn-Teller 效应及电子局域化形成的极化行为均对磁电阻效应产生影响<sup>[8~10]</sup>. 目前文献报道最多的是采用不同稀土元素对  $A$  位离子进行替换来研究晶格效应对其磁电阻行为的影响<sup>[8~10]</sup>. 而对  $B$  位 (即  $\text{Mn}$  离子) 的替换研究则较少.

本文通过改变  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  体系  $B$  位中 Fe 的含量, 对零场和 1.6T 外场下样品电阻率的测量. 作者根据有关理论, 合理解释了  $B$  位替换对该体系磁电阻行为的影响.

## 2 实验方法

采用固相反应法制备了  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 系列样品. 将分析纯的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末按化学计量比充分混合研磨后, 在

\* 1998-5-11 收到初稿, 1998-07-30 收到修改稿  
浙江省自然科学基金资助项目 (195021)

1000°C 的空气中预烧几次. 然后研磨, 压成  $\phi 20\text{mm}$  的薄片, 再于 1350°C 空气中烧结后, 随炉自然冷却至室温, 最后在 1000°C 的氧气氛下退火 20h.

使用配有  $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$  靶的 RIGAKU 型转靶 X 射线衍射仪进行室温样品粉末 X 射线衍射分析. 采用直流四引线法测量样品的电阻率.

### 3 实验结果

$(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  系列样品的室温粉末 X 射线衍射分析表明均为单一的立方相.

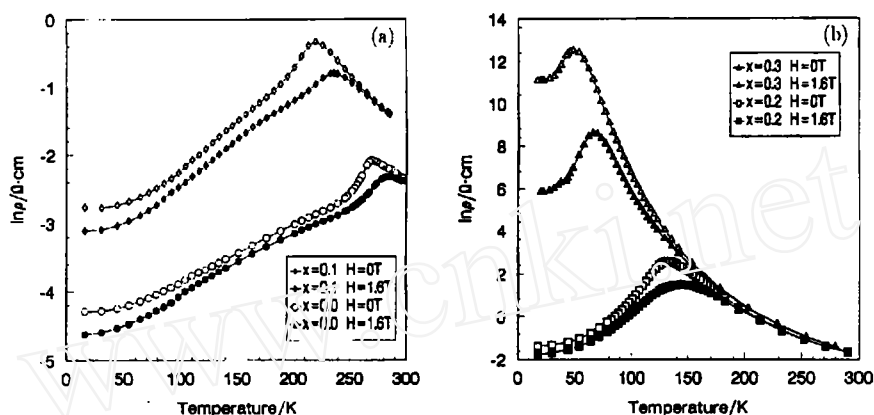


图 1 零磁场和 1.6T 下  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  样品的电阻率与温度的关系曲线  
Fig. 1 Relationship between resistivity and temperature of  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  at  $H=0\text{T}$  and 1.6T

(a)  $x=0, 0.1$ ; (b)  $x=0.2, 0.3$

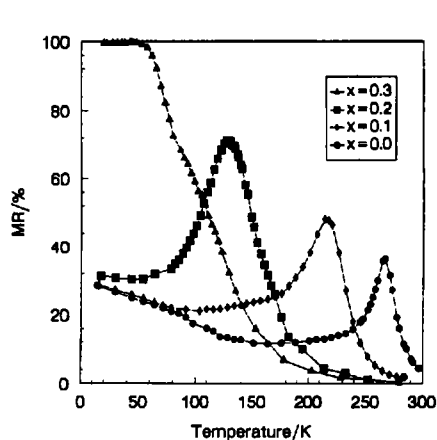


图 2  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  系列样品的磁电阻率与温度的关系, 外磁场为 1.6T  
Fig. 2 Temperature dependence of  $MR$  for  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  system at  $H=1.6\text{T}$

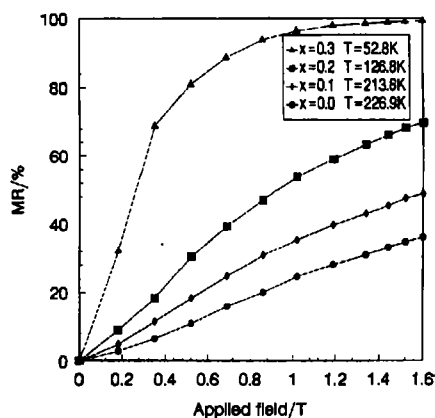


图 3  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  系列样品在各自  $T_p$  温度附近的磁电阻率与外磁场的依赖关系

Fig. 3 Applied field dependence of  $MR$  near their  $T_p$  for  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  system

图 1 为不同 Fe<sup>3+</sup> 含量的样品在零磁场和 1.6T 下电阻率与温度的关系曲线. 由图 1 可见, 随 Fe<sup>3+</sup> 替代量的增加, 样品在零场和 1.6T 下, 电阻率峰值均增加, 其峰值对应的温度 (分别为  $T_p$  及  $T_m$ ) 均逐渐移向低温区, 呈现出  $\rho(0)_{\max}$ ,  $\rho(H)_{\max}$  分别随  $T_p$ 、 $T_m$  的减小而增大; 相同 Fe<sup>3+</sup> 含量的样品在 1.6T 外场下与零场下相比, 其电阻率降低, 电阻率峰值处温度向高温移动 ( $T_m > T_p$ ).

图 2 为 (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> 系列样品的磁电阻率与温度关系. 由图 2 可知, 随 Fe<sup>3+</sup> 替代量的增加, 样品的磁电阻率  $MR$  峰值增大; 其磁电阻率峰处对应的温度逐渐移向低温区; 另外随 Fe<sup>3+</sup> 含量的增加, 样品磁电阻率峰也逐渐展宽.

图 3、4 为 (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> 系列样品分别在各自的  $T_p$  ( $T_p \approx T_c^{[11,12]}$ ,  $T_c$  为磁转变温度) 附近及远离  $T_p$  的低温区磁电阻率与外场的依赖关系. 由图 3 可见, 相同 Fe<sup>3+</sup> 替代量的样品, 在各自的  $T_p$  附近,  $MR$  值随外场  $H$  的增加而逐渐增大. 在本实验所加最大外场 1.6T 下, 样品的  $MR$  值均未达饱和状态, 相同外场  $H$  下, 随 Fe<sup>3+</sup> 替代量的增加, 样品在各自  $T_p$  附近磁阻率  $MR$  值逐渐增大; 而在图 4 中, 当  $T$  远小于  $T_p$  时,  $MR(H)$  的斜率在  $H \approx 0.6T$  时则呈现渡越 (Crossover) 行为.

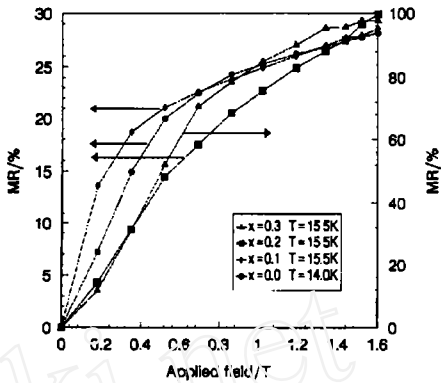


图 4 (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> 系列样品在远离  $T_p$  的低温区的磁电阻率与外磁场的依赖关系

Fig. 4 Applied field dependence of  $MR$  at  $T \ll T_p$  for (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> system

4 讨论

基于双交换耦合理论 [7,11,12] 对样品的上述铁磁特性与电性可用混合价 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 的比率变化来解释. 作者认为具有混合价 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 的比率是影响样品金属导电性和铁磁性的关键因素.

表 1 (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> 体系的物理参量

Table 1 Physical parameters of the (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> system

Sample	$n=MN^{3+}/Mn^{4+}$	Mn average valence	$E_a/\text{meV}$		$MR$ peak /%	$MR$ peak temperature $T_s/\text{K}$
			$H=0T$	$H=1.6T$		
$x=0.0$	2.00	3.3333	67.39	43.54	36.25	266.9
$x=0.1$	1.90	3.3448	101.2	87.86	48.17	213.6
$x=0.2$	1.80	3.3571	106.5	96.47	71.23	126.8
$x=0.3$	1.70	3.3703	112.6	106.4	99.72	42.07

设定 La 的价态为 3+, Ca 为 2+, Fe 为 3+, O 为 2-, 则 (La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>)(Mn<sub>(3-x)/3</sub>Fe<sub>x/3</sub>)O<sub>3</sub> 中 Mn 的平均价态由下式给出 [13]:

$$V=(10-3x)/(3-x) \quad (1)$$

计算结果和图 2 中的  $MR$  峰值及对应的温度  $T_s$  如表 1 所列.

样品的导电机理可采用 Zener<sup>[7]</sup> 的双交换作用模型 (DE) 及 Jonker<sup>[14]</sup> 的电子态分布模型来解释:  $Mn^{4+}$  有三个局域电子 ( $3t_{2g}$ ),  $Mn^{3+}$  有三个局域电子 ( $3t_{2g}$ ) 及一个巡游电子 ( $e_g$ ), 而  $Fe^{3+}$  有三个局域电子 ( $3t_{2g}$ ) 及二个巡游电子 ( $2e_g$ ), 三个局域电子形成  $S=3/2$  的局域自旋. 同一格点上  $S=3/2$  局域自旋与巡游电子有强洪德耦合, 使它们有相同的自旋方向, 相邻局域自旋之间通过  $O^{2-}$  形成铁磁双交换作用. 由文献 [14] 可知, 在本文  $Fe$  的替代范围内,  $Fe$  完全以  $Fe^{3+}$  离子的方式替代  $Mn^{3+}$ . 再由文献 [15] 对  $Fe^{3+}$  能态分布的研究可知,  $Fe^{3+}$  的  $e_g$  态完全填满, 而  $Mn^{3+}$  的  $e_g$  态则部分填满, 且  $Fe^{3+}$  的  $e_g$  态分布于  $Mn^{3+}e_g$  态的下方, 从而使得它们之间  $e_g$  态的电子由于缺少相应的空态而不能进行跃迁. 故本文样品中  $Mn^{3+}$  的巡游电子只能通过  $O^{2-}$  跃迁至  $Mn^{4+}$ , 其跃迁率正比于  $\cos(\theta/2)$ ,  $\theta$  为相邻锰离子局域自旋方向之间的夹角.  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  双交换作用的强弱则与其键长及键角的大小有关.

由图 1 可见, 当  $T$  分别  $< T_p$  及  $< T_m$  时, 样品呈现类金属行为 ( $d\rho/dT > 0$ );  $T$  分别  $> T_p$  及  $> T_m$  时, 则显示类绝缘体的受激发输运特性, 满足:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (2)$$

其中  $\rho_0$  为样品的最大电阻率,  $E_a$  为从图 1 曲线中计算而得的激活能 (见表 1).

随  $Fe$  替代量的增加, 削弱了样品的铁磁性, 使其饱和磁化强度减小, 以及因  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  键中部分  $Mn^{3+}$  被  $Fe^{3+}$  代替, 巡游电子数目浓度相应地减少, 从而削弱了  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  的双交换作用, 并改变了  $Mn$  离子的局域环境, 同时使  $Mn$  离子之间的磁耦合常数  $J_{ij}$  亦减小, 这使得磁转变温度向低温方向移动. 因此, 样品的电阻率在相同的温度下随  $Fe^{3+}$  替代量的增加而增加, 且磁电阻率峰和电阻率峰对应的温度位置向低温方向移动.

再者, 由于  $Fe^{3+}$  的离子半径 ( $0.55\text{\AA}$ ) 与  $Mn^{3+}$  的离子半径 ( $0.58\text{\AA}$ ) 几乎相等, 故本文可忽略由  $Fe^{3+}$  替代引起的晶格畸变产生的效应. 但从样品的磁电阻率与温度关系的图 2 中, 其  $MR$  峰值随  $Fe$  含量  $x$  的增加而增大, 由  $x=0$  的 36.25% 增大至  $x=0.3$  的 99.72% 看出, 样品  $MR$  峰值的大小不仅仅与  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  双交换作用的强度有关, 还可能与电子局域化形成的极化行为等因素有关. 其深层次原因有待进一步研究.

外场的作用使相邻锰离子的  $t_{2g}$  局域电子的自旋排列方向趋于平行, 则参与双交换作用的巡游电子由于自旋散射的减小而易于迁移<sup>[16]</sup>, 另外外场的作用使得  $E_a$  减小. 故在一定温度下, 相同  $Fe^{3+}$  含量的样品在 1.6T 外场时, 其电阻率  $\rho(H)$  比零场下的电阻率  $\rho(0)$  要低.

由文献 [4] 得知, 在远离磁转变温度  $T_c$  时, 由于自发磁化的作用, 零场下, 巡游电子仅在畴壁处的传输较难. 当一有外场时, 各畴内的磁矩就迅速转向外场方向排列, 故此时的巡游电子就较易通过畴壁进行传输. 随外场的进一步增加, 磁矩方向进一步转向外场方向, 巡游电子则更易于传输, 但此时的外场仅起到改变磁矩的倾角而已, 其作用则不明显. 故图 4 中  $MR(H)$  的斜率在  $H \approx 0.6T$  时呈现出渡越行为. 而在  $T_c$  附近, 磁畴对磁化强度的贡献变小, 磁电阻率主要源于自发磁化相对于外场取向的贡献. 故图 3 中, 相同  $Fe^{3+}$  含量的样品,  $MR$  值随外场的增加而逐渐增大; 相同外场下, 样品  $MR$  值随  $Fe^{3+}$  替代量的增加逐渐增大, 表明随  $Fe^{3+}$  替代量的增加, 在各自的  $T_p$  附近, 外场更易使得样品自旋趋于整齐排列, 从而使得磁无序散射进一步减小.

## 5 结论

1.  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  体系随 Fe 含量  $x$  的变化, 使其磁性结构、磁特性与电性发生变化, 从而导致体系电阻率峰值、(MR) 峰值和对应的温度值都发生相应的改变.

2. 外场通过对自旋方向的调制, 导致样品磁有序结构发生变化, 从而引起其电阻率及电阻率峰处对应温度的变化.

## 参 考 文 献

- 1 Von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **71**: 2331-2333
- 2 Ju H L, Kwon C, Li Q, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 2108-2110
- 3 Mahesh R, Mahendiran R, Raychaudhuri A K. *J. Solid State Chem.*, 1995, **114**: 297-299
- 4 Ju H L, Gopalakrishnan J, Peng J L. *Phys. Rev.*, 1995, **B 51**: 6143-6146
- 5 Unishibara A, Moritomo Y, Arima T. *Phys. Rev.*, 1995, **B 51**: 14103-14109
- 6 Wollan E O, Koehler W C. *Phys. Rev.*, 1995, **100**: 545-564
- 7 Zener C, et al. *Phys. Rev.*, 1951, **82**: 403-405
- 8 Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 914-917
- 9 Mahesh R, Mahendiran R, Raychaudhuri A K. *J. solid State Chem.*, 1995, **120**: 204-207
- 10 Lide M, Rodriguez-Martinez, Paul Attfield J. *Phys. Rev.*, 1996, **B 54**: R15622-15625
- 11 Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 1990-1992
- 12 Jin S, McCormack M, Tiefel T H, et al. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 6929-6933
- 13 Von Helmolt R, Haupt L, Barner K. *Solid State Commun.*, 1992, **82**: 693-696
- 14 Jonker G H. *Physica*, 1954, **20**: 1118-1122
- 15 Banks E, Tashima N. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**: 1186-1187
- 16 Tokura Y, Tomioka Y, Kuwahara H. *Physica*, 1996, **C263**: 544-549

## Magnetoresistance Behavior of $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$ System

XU Ming-Xiang JIAO Zheng-Kuan

(Department of Physics, Zhejiang University Hangzhou 310027 China)

### Abstract

The temperature dependence of electrical resistance and magnetoresistance as well as field dependence of magnetoresistance at fixed temperature of the  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)/3}\text{Fe}_{x/3})\text{O}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) system were systematically measured. It was found that when  $x$  increases, both the peak of the electrical resistivity and the peak of magnetoresistance move to lower temperature. However the giant magnetoresistance (GMR) is increased and its cusp is broadened by Fe substitution. The authors suggested that the variation of the proportion of  $\text{Fe}^{3+}$  ions leads to the changes of the ratios of  $\text{Mn}^{3+}$  to  $\text{Mn}^{4+}$  and magnetic moments while external magnetic field modulates the magnetic ordered structure, so affects the ferromagnetic double exchange effect of the  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ . Finally, such phenomenon changes the behavior of magnetoresistance.

**Key words** giant magnetoresistance effect (GMR), magnetoresistance ratio (MR)