

La-Gd-Ca-Mn-O 的不可逆磁电阻效应 *

刘宜华 张汝贞 王成建 岳龙强 栾开政 梅良模

(山东大学物理系)

黄 佶

(山东大学实验中心)

摘 要 随掺 Gd 量的增加, La-Gd-Ca-Mn-O 化合物的金属-绝缘体相变温度逐渐下降, 对应的峰值电阻率大幅度增加, 磁电阻比明显提高, 掺入 11% 的 Gd 可以使材料的磁电阻比提高一个数量级. Gd 的掺入还引起材料磁电阻出现明显的不可逆效应, 随掺 Gd 量增加, 不可逆效应明显增大.

关键词 稀土锰氧化物 巨磁电阻效应 不可逆磁电阻效应

分类号 O482

文章编号 1005-3093(2001)05-0540-05

IRREVERSIBLE MAGNETORESISTANCE EFFECT IN La-Gd-Ca-Mn-O

LIU Yihua** ZHANG Ruzhen WANG Chengjian YUE Longqiang

LUAN Kaizheng MEI Liangmo

(Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100)

HUANG Ji

(Laboratory Center, Shandong University, Jinan 250100)

ABSTRACT The doping effects of Gd in La-Ca-Mn-O compound were studied. It was found that the metal-insulator transition temperature decreased monotonously, the corresponding peak resistivity increased dramatically, the magnetoresistance ratio increased significantly with increasing the doping amount of Gd. The substitution of 11% Gd for La in La-Ca-Mn-O improved the magnetoresistance ratio by an order of magnitude. An irreversible effect of magnetoresistance was found in the Gd doped samples. This effect was enhanced with increasing Gd doping amount remarkably. It can be ascribed to a field-induced irreversible transition to metallic state.

KEY WORDS rare-earth manganite, CMR effect, irreversible magnetoresistance effect

* 国家重点基础研究专项经费 G19980613010 和国家科技部经费资助项目.

2000 年 9 月 4 日收到初稿; 2001 年 6 月 11 日收到修改稿.

本文联系人: 刘宜华, 济南市 250100, 山东大学物理系

** To whom correspondence should be addressed

近年来, 稀土锰基氧化物引起了广泛关注, 这是由于在这类化合物中发现了超大磁电阻效应 (简称 CMR 效应), 而且还包含着丰富的物理内涵^[1~3]. 在这类化合物中, 掺杂元素的种类和含量是影响材料性质的最敏感因素, 在特殊情况下, 材料成分的微量变化, 就可以引起材料性质的突变. 例如, 在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中, 在 $x=0.5$ 附近, 材料的基态从铁磁态转变为反铁磁态, 这是因为电荷有序抑制了铁磁态的形成, 材料出现明显的热滞效应^[2,4]. 如果在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中掺入第二类稀土元素, 材料的性质也发生明显变化, 可使其磁电阻比提高一个数量级^[5,6]. 在稀土锰氧化物中, Barman 等人研究了各种稀土元素掺杂对电荷有序和磁电阻的影响^[7], Caoden 等人研究了在 La-Sr-Mn-O 中掺入 Sm 时对磁电阻的影响^[8], Zhou 等人研究了第二类稀土元素掺杂对材料磁性的影响^[9]. 本文用 Gd 部分替代 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 化合物中的 La, 研究替代后材料的导电性和磁电阻效应.

1 实验方法

实验用材料为 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶样品, 采用固相反应法制成, x 取值范围为 0.05~0.13, 取值间隔为 0.02, 并取 $x=0$ 为参考样品. 将 La_2O_3 , Gd_2O_3 , CaCO_3 和 MnCO_3 按化学计量摩尔比充分混合、研磨, 然后压片成型, 在 900 °C 下在空气中预烧 4h, 然后在 1400 °C 下在空气中烧结 10h 后随炉冷却, 得到具有不同 Gd 含量的六组样品. 用 LDJ-9500 微机控制振动样品磁强计测量样品的磁性和磁电阻效应, 其最高磁场为 1T, 用低温杜瓦获得液氮温度以上的低温, 温度从 77K 到 300K 连续可调, 测量中升温速率为 4K/min, 温度控制精度优于 0.5K. 测量用的样品被割成约 6mm 长, 2mm×2mm 粗. 电阻测量是用标准四点法, 测量电流固定为 0.1mA. 对所有样品都测量了电阻率 ρ 随温度 T 的变化关系, 测量时先将样品冷至 77K, 在升温过程中测量 $\rho-T$ 关系. 在磁电阻测量中, 测量磁场平行于样品的长方向与电流平行. 用 X 射线衍射测定材料的晶体结构, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长为 0.1542nm.

2 结果与讨论

由图 1 可以看出, 所有曲线都有一个明显的峰, 它对应材料的金属-绝缘体相变温度 T_P , Gd 的掺入显著提高了材料的峰值电阻率 ρ_m , 并改变了峰值温度 T_P . 在图 2 中, x 大于 5% 后, T_P 的值从 155K 下降到 126K, 再增加 Gd 含量, T_P 的下降变得缓慢. 当 $x=13\%$ 时, 峰值电阻率达到 773 Ωcm , 比 $x=0$ 时的值提高了 48 倍. $x=0$ 样品的 T_P 值 (155K) 明显小于文献 [5] 报道的值 (230K), 这可能与材料的制备工艺有关.

图 2 表明, 降温时的峰值温度比升温时的低几度. 在 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中, 当出现电荷有序态时会出现这种热滞效应^[2,4]. 在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中, 当用 Pr 或 Y 部分替代 La 时也出现这种热滞现象, 并且随替代量的增加, 热滞效应增强^[6]. 这里的结果类似这后一种情况. 这表明, 材料的金属-绝缘体相变存在热惰性, 在相变发生时, 外界必须附加额外的能量 (升温情况) 或系统释放出额外的能量 (降温情况). 从图 3(a) 可以看出, 磁电阻随磁场强度的变化具有不可逆性. 样品经第一次循环磁化后, 不可逆效应消失. 磁场做第二次扫描时, 在磁电阻曲线上只存在磁滞影响, 而不可逆效应消失 (图 3b). 如果将样品加热到室温, 上述实验结果不变. 在其它巨磁电阻比率大的材料 (如 $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$) 中也观察到这种不可逆效应, 称为对外磁场的记忆行为^[10].

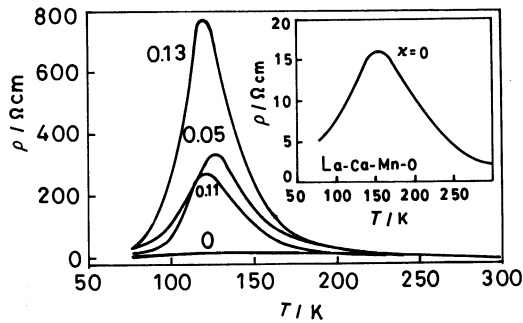


图 1 $(La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的电阻率与温度的关系

Fig.1 Dependences of resistivity of $(La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ on the temperature

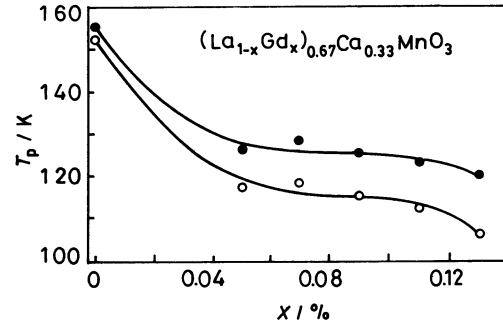


图 2 $(La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的相变温度与 Gd 含量的关系

Fig.2 Dependence of the transition temperature of $(La_{1-x}Gd_x)_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ on Gd content, the dots were obtained during increasing temperature, circles were obtained during decreasing temperature

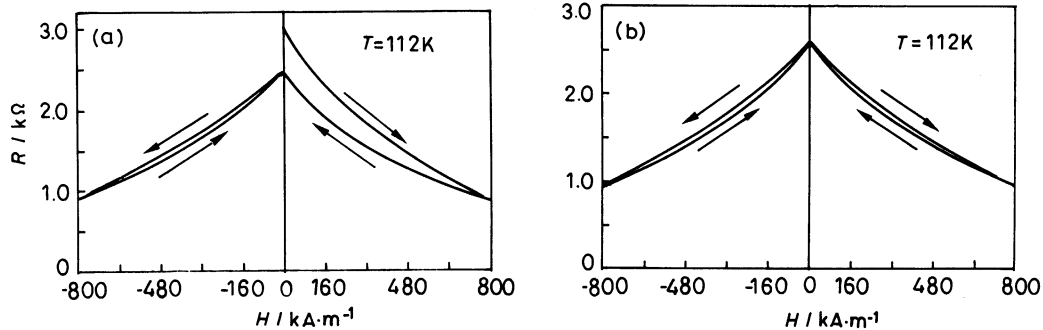


图 3 $(La_{0.89}Gd_{0.11})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 的电阻随磁场 H 的变化

Fig.3 Dependences of resistance of $(La_{0.89}Gd_{0.11})_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ on the magnetic field H at 112K, the sweep direction of magnetic field (start from $H=0$) are marked by arrows, (a) measurement after sample was cooled down from room temperature to the peak temperature 112K in zero field; (b) repeated measurement

磁电阻的不可逆现象不是材料的剩磁所产生, 否则图 3 中的曲线应具有双峰结构. 在峰值温度 $T_P = 112K$ 下, 在热退磁状态下样品的磁滞很小(图 4), 可见不可逆效应不是剩磁产生的.

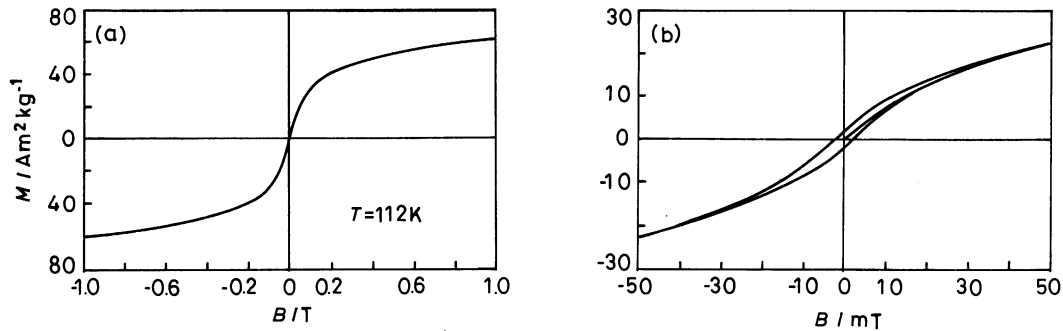


图 4 在 112K 下 $(\text{La}_{0.89}\text{Gd}_{0.11})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的磁滞回线

Fig.4 Hysteresis loops of $(\text{La}_{0.89}\text{Gd}_{0.11})_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ obtained at 112K (a) $B_{\max} = 1\text{T}$; (b) $B_{\max} = 50\text{mT}$

由图 5 可见, 在第一次磁化时, 在 1T 下的磁电阻比为 257%, $x=0.11$ 样品的最大可逆磁电阻比为 170%. 而对 $x=0$ 的样品, 最大磁电阻比只有 25%, 掺 Gd 使磁电阻比提高了一个数量级, 其影响十分显著. 图 6 表明, 随掺 Gd 量增加, $\Delta R/R_{1\text{T}}$ 快速增大, 在 $x=0.11$ 时达到最大值. 随掺 Gd 量增加, 逐渐出现不可逆效应, 当 $x > 0.07$ 时, 不可逆效应很快增强.

Hwang^[6] 等指出, 当用半径较小的稀土离子部分替代 La 离子时, 如果保持载流子浓度不变, 则材料中稀土离子的平均半径随之减小, 其结果是减小了 Mn-O-Mn 的键角, 使锰离子互

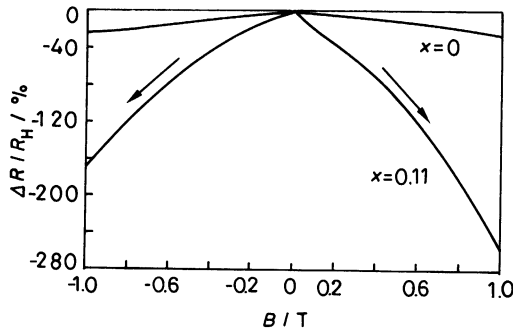


图 5 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的磁电阻比 $\Delta R/R_H$ 与外磁场 B 的关系

Fig.5 Dependence of magnetoresistance ratio $\Delta R/R_H$ of $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ on the applied magnetic field B at $T = 112\text{K}$, to which the temperature decrease from higher value

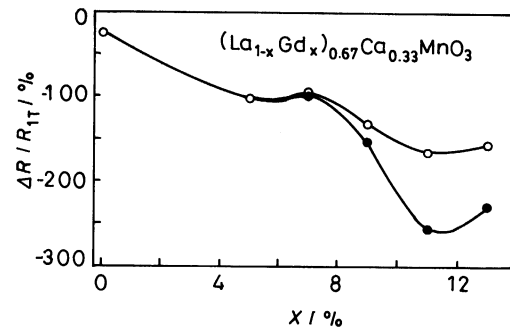


图 6 $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的 $\Delta R/R_{1\text{T}}$ 与 x 的关系

Fig.6 Dependences of magnetoresistance ratio $\Delta R/R_{1\text{T}}$ of $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ on the Gd content x at 1T magnetic field, irreversible magnetoresistance ratio was marked by ●, reversible magnetoresistance ratio was marked by ○

相靠近,引起与之相关的各物理量的变化. La^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子半径分别为 0.122nm 和 0.111nm^[11], $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 磁电阻的不可逆效应可能与晶格的这种畸变密切相关.

3 结 论

在 La-Gd-Ca-Mn-O 化合物中,随掺 Gd 量增加,材料的金属-绝缘体相变温度逐渐下降,对应的峰值电阻率大幅度增加,磁电阻比明显提高. Gd 的掺入还引起材料磁电阻明显的不可逆效应,这种不可逆效应属于磁场诱导不可逆金属态转变.

参 考 文 献

- 1 S.Jin, T.H.Tiefel, M.McCormack, R.A.Fastnacht, R.Ramesh, L.H.Chen, *Science*, **264**, 413(1994)
- 2 P.Schiffer, A.P.Ramirez, W.Bao, S.W.Cheong, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 3336(1995)
- 3 P.G.Radaelli, P.E.Cox, M.Marezio, S.W.Cheong, *Phys.Rev.B*, **55**, 3015(1997)
- 4 Q.Huang, J.W.Lynn, R.W.Erwin, A.Santoro, D.C.Dender, V.N.Smolyaninova, K.Ghosh, R.L.Greene, *Phys.Rev.B*, **61**, 8895(2000)
- 5 S.Jin, H.M.O'Bryan, T.H.Tiefel, M.McCormack, W.W.Rhodes, *Appl.Phys.Lett.*, **66**, 382(1995)
- 6 H.Y.Hwang, S.W.Cheong, P.G.Radaelli, M.Marezio, B.Batlogg, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 914(1995)
- 7 A.Barman, M.Ghosh, S.Biswas, S.K.De, S.Chatterjee, *J.Phys.:Condens.Matter*, **10**, L199(1998)
- 8 Q.Q.Cao, J.Wu, K.M.Gu, S.Y.Zhang, Y.W.Du, *J.Appl.Phys.*, **85**, 4494(1999)
- 9 J.P.Zhou, J.T.McDevitt, J.S.Zhou, H.Q.Yin, J.B.Goodenough, Y.Gim, Q.X.Jia, *Appl.Phys.Lett.*, **75**, 1146(1999)
- 10 熊光成, 戴道生, 吴思诚, *物理*, **26**, 501(1997)
(XIONG Guangcheng, DAI Daoshen, WU Sicheng, *Physics*, **26**, 501(1997))
- 11 S.Jin, M.McCormack, T.H.Tiefel, R.Ramesh, *J.Appl.Phys.*, **76**, 6929(1994)