

文章编号: 1004 - 0609(2005) 12 - 1968 - 06

稀土空位锰氧化物($\text{La}_{(1-x-y)}\text{Y}_y$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的结构和输运性质^①

罗广圣^{1, 2, 3}, 李小怡^{2, 3}, 吴小山^{2, 3}

- (1. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074;
2. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330047;
3. 南京大学 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要: 用固相反应法制备了 $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LCMO) 和 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LYCMO) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$) 系列 La 空位锰氧化物样品。X 射线衍射 (XRD) 分析表明: 所有的样品均为单相, 具有正交对称性 (Pnma)。 $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统和 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统的晶格参数以及 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角随 La 空位浓度不同而改变, 说明在室温系统中存在 Jahn-Teller 效应。对于 V-LYCMO 系统, 其晶格参数、Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角都比 V-LCMO 相应的值更小, 这可能与离子半径小的 Y^{3+} 部分替代 La^{3+} 导致更大的晶格畸变有关。V-LCMO 系统随着空位浓度的增大, 绝缘体-金属的转变温度 T_{MI} 几乎不变。在 $x = 0.04$ 时 MR 值在温度 T_{MI} 处达到最大值, 约为 220% (8T)。而对 V-LYCMO 系统, 其转变温度 T_{MI} 约为 50 K, 在温度 40~50 K 左右最大的磁电阻值超过 10⁶%。认为很大的磁电阻效应与用离子半径小的 Y 部分替代离子半径大的 La 有关, 它会破坏双交换作用, 从而导致 Jahn-Teller 效应。

关键词: $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$; $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$; La 空位; 正交对称; Jahn-Teller 效应

中图分类号: TB 3

文献标识码: A

Structural and transport properties of manganese oxides ($\text{La}_{(1-x-y)}\text{Y}_y$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ with rare earth vacancies

LUO Guang-sheng^{1, 2, 3}, LI Xiao-yi^{2, 3}, WU Xiao-shan^{2, 3}

- (1. School of Materials Science and Engineering,
Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Materials Science and Engineering,
Nanchang University, Nanchang 330047, China;
3. State Key Laboratory of Solid Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Some La-vacancy samples of manganese oxides $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ and $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$) were prepared by solid-state reaction method. All the samples are single phase, with orthorhombic symmetry (Pnma), analyzed by XRD. The lattice parameters, Mn—O bond length and Mn—O—Mn bond angle of both systems vary with different La-vacancy concentration, which indicates there exists Jahn-Teller effect in the system. For V-LYCMO system, its lattice parameters, Mn—O bond length and Mn—O—Mn bond angle are smaller than those of V-LCMO system, which may be related to the bigger lattice distortion. For V-LCMO system, a metal-insulator transition is observed at about -267 K. The maximum of the magnetoresistance value is about 220% at T_{MI} when x is 0.04. For V-LYCMO system, T_{MI} is observed at about 50 K, a very larger magnetoresistance up to about 10⁶% is observed at 40~50 K. It is suggested that it may be related to the partial substitution of La^{3+} cation with smaller Y^{3+} , which may destroy the double exchange interaction of

① 收稿日期: 2005-10-19; 修订日期: 2005-12-13

作者简介: 罗广圣(1970-), 男, 教授, 博士研究生

通讯作者: 罗广圣, 教授; 电话: 0791-8305141; E-mail: gsluo566@sohu.com

$\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, giving rise to Jahn-Teller effect.

Key words: $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$; ($\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3}$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$; La vacancy; orthorhombic symmetry; Jahn-Teller effect

LaMnO_3 在所有的温度范围内均为反铁磁绝缘体, 是典型的 ABO_3 型钙钛矿结构, La^{3+} 占据 A 位, Mn^{3+} 占据 B 位。当 LaMnO_3 中的 La 被二价碱土金属离子替代后, 比如 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ 等), 基于电荷守恒, 部分 Mn^{3+} 将转变为 Mn^{4+} , 于是在 B 位出现了相应的 Mn^{4+} 。随二价碱土金属离子替代量的增大, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子数目的相应增多, 由于 Mn 离子之间的双交换作用, 它们的磁矩将由反平行转为平行排列, 即磁性由反铁磁性转为铁磁性, 相应地 Mn^{3+} 离子的 e_g 电子容易在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子之间迁移, 于是化合物的导电性也变为金属性, 同时材料由反铁磁转变为铁磁^[1-6]。随掺杂浓度的增加, 材料的铁磁向顺磁转变温度即居里温度升高, 当掺杂浓度在 0.3~0.4 之间时, 材料的居里温度在室温附近, 并且电阻率最小。一般认为当 $x = 1/3$ 时, 其居里温度比相应其它替代量的居里温度要高, 而且在低于居里温度下铁磁性最好, 磁电阻效应最明显。这些现象通常用双交换机理来解释^[7-9], 在居里温度附近, 电阻率呈现最大值, 在外加磁场的作用下, 该最大值将向高温方向移动, 同时电阻率下降, 从而出现磁电阻效应。Mill 等^[10] 在解释稀土掺杂锰氧化物材料的磁电阻行为时, 认为仅仅考虑双交换作用是不够的, 还得考虑 Jahn-Teller 电声相互耦合作用。因 Mn^{3+} 是典型的 J-T 离子, 其 e_g 轨道的电子与周围氧配体发生相互作用, 结果使 MnO_6 正八面体发生畸变。二价阳离子替代后 Mn^{3+} 将变为 Mn^{4+} , Mn^{4+} 会使畸变程度减小。通过在 A 位离子空位掺杂它也会影响 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 离子比例, 从而影响晶体的结构, 而该类材料的电磁性能又与它的结构有密切关系, 所以分析 La 离子空位浓度对结构的影响是必要的。最近也有一些对钙钛矿锰氧化物 A 位空位掺杂对结构和电磁性能的研究报道^[11-14]。

本文作者利用固相反应法制备了一系列不同 La 空位浓度的块材样品 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 ($\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3}$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$), 分析不同 La 空位浓度对 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 ($\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3}$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统的结构和磁输运性质的影响。

1 实验

多晶样品的制备采用固相反应法, 将纯度高于 99.9% 的 La_2O_3 , Y_2O_3 , CaCO_3 和 MnO_2 按 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LCMO) 和 ($\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3}$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LYCMO) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$) 化学配比称量后研磨, 研磨时间约为 40 min, 将研磨后的粉料放在 1000 °C 的高温炉中预烧 12 h, 将经过预烧后的样品再研磨成非常好的粉料, 在 20 MPa 压力下压成直径为 10 mm 的片状样品, 在 1350 °C 的高温下烧结 24 h, 然后随炉缓慢冷却至室温。

结构分析采用转靶 X 射线衍射仪 (Rigaku Dmax-rB 型), $\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射源, 在室温下采用步进扫描收集数据, 步长 2θ 为 0.02°, 积分时间为 1 s, 扫描范围为 20°~90°, 管电压为 40 kV, 电流为 120 mA。用 Rietveld 方法对 XRD 收集的数据进行结构精修。Rietveld 结构精修的具体步骤与我们以前确定稀土超导材料的结构步骤类似^[15, 16]。样品的输运性质采用标准四端点法测量, 分别测量了零磁场和 8 T 外磁场下所有样品的电阻率与温度的关系曲线, 并从测量结果确定磁电阻值^[16]。本文中磁电阻值定义为 $\text{MR} = (\rho - \rho_H) / \rho_H \times 100\%$, 其中 ρ 和 ρ_H 分别为零磁场下的电阻和外磁场下的电阻值。

2 结果与讨论

XRD 分析结果表明: 所制备的一系列 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LCMO) ($\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3}$) $_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (V-LYCMO) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$) 多晶样品均为单相钙钛矿结构。图 1 所示为典型的实验谱、精修谱及差谱, 并同时给出了 Bragg 衍射峰值。掺杂样品 V-LCMO 和 V-LYCMO 的原子结构参数由 Rietveld 方法精修得到, 根据 Rietveld 拟合得到的原子结构参数可以推导出单胞中成键情况, 其主要相关的键长和键角示于表 1。随着 La 空位掺杂浓度的不同, 10 个样品的晶体结构都是正交结构 ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma$), 空间群为 Pnma。在正交晶系中由于晶格发生了畸变,

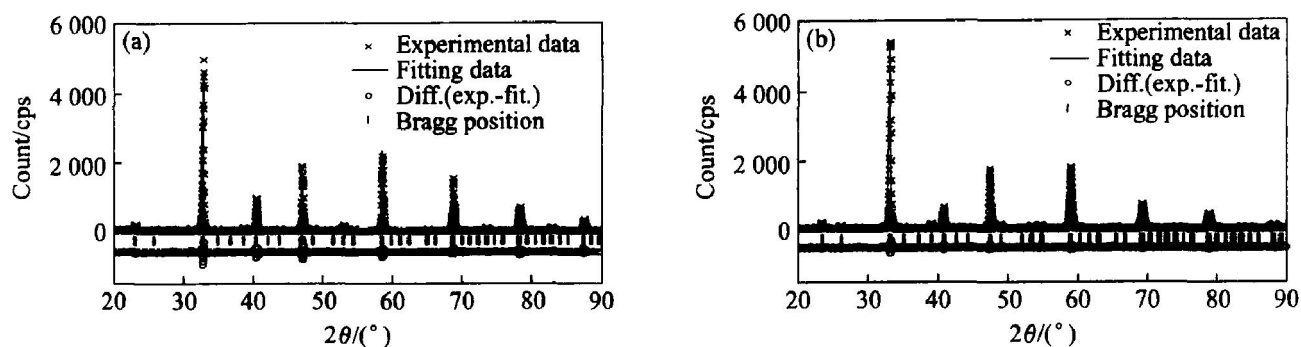


图 1 样品 $\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) (a) 和
 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0.08$) (b) 的全谱拟合精修图

Fig. 1 Rietveld refinement profiles of samples $\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ with $x = 0.02$ (a) and
 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ with $x = 0.08$ (b)

表 1 样品 $\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 和 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$) 的结构精修结果

Table 1 Structural refinement results of samples $\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ and
 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.10$)

Parameter	$x = 0$	$x = 0.02$	$x = 0.04$	$x = 0.08$	$x = 0.10$
$\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$					
a/nm	0.546 380	0.545 45	0.545 544	0.546 400	0.544 904
b/nm	0.771 519	0.770 887	0.771 219	0.774 830	0.771 664
c/nm	0.543 475	0.547 091	0.547 285	0.547 124	0.545 559
$L(\text{Mn}-\text{O}_1)/\text{nm}$	0.199 8(5)	0.195 40(23)	0.230 2(30)	0.208 3(10)	0.217 2(20)
$L(\text{Mn}-\text{O}_2)/\text{nm}$	0.193 2(19) 0.194 8(18)	0.199 4(9) 0.199 0(9)	0.214 3(35) 0.181(4)	0.191 6(24) 0.195 8(25)	0.196(9) 0.190(9)
$L(\text{Mn}-\text{O})(\text{average})/\text{nm}$	0.195 9	0.197 9	0.208 5	0.198 6	0.201 1
$\Phi(\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn})/(\circ)$	149.8(11)	161.0(8)	164.2(8)	136.8(13)	125.3(20)
$\Phi(\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn})/(\circ)$	166.4(10)	158.2(6)	155.0(9)	172.5(13)	178.4(19)
$(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$					
a/nm	0.545 732	0.543 656	0.544 892	0.544 818	0.545 261
b/nm	0.767 549	0.768 638	0.765 891	0.766 6003	0.767 188
c/nm	0.542 509	0.543 226	0.541 625	0.541 756	0.542 668
$L(\text{Mn}-\text{O}_1)/\text{nm}$	0.194 82(34)	0.201 1(4)	0.200 8(7)	0.193 92(20)	0.200 6(6)
$L(\text{Mn}-\text{O}_2)/\text{nm}$	0.203 4(18) 0.181 3(19)	0.224 0(15) 0.175 2(12)	0.198 9(14) 0.188 6(14)	0.191 9(11) 0.200 3(10)	0.201 2(17) 0.190 0(17)
$L(\text{Mn}-\text{O})(\text{average})/\text{nm}$	0.193 2	0.200 1	0.196 1	0.195 4	0.197 3
$\Phi(\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn})/(\circ)$	160.1(11)	145.6(7)	145.0(13)	161.9(7)	145.9(11)
$\Phi(\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn})/(\circ)$	178.7(14)	170.3(8)	164.9(9)	156.8(5)	159.0(7)

L is the length of bond; Φ is the angle of bond.

偏离了立方钙钛矿结构, 氧八面体中 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长在 a, b, c 3 个方向上各不相同, $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角也偏离了 180° 。 $\text{Mn}-\text{O}_1$ 是垂直方向 (b) 的键长, $\text{Mn}-\text{O}_2$ 是水平方向 (a, c) 的键长, $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ 表示氧八面体在垂直方向 (b) 的扭转, $\text{Mn}-\text{O}_2-$

Mn 表示氧八面体在水平方向 (a, c) 的扭转。对于 V-LCMO 系统, 从表 1 可以看到晶格参数 (a, b, c) 随 La 的空位掺杂浓度不同而改变。 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长随着 La 空位浓度的增大而增大, 而 $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ 键角在掺杂空位浓度 $x > 0.04$ 时明显减小, 说明在垂

直方向上发生了明显的偏转。而 $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn}$ 键角随着 La 的空位掺杂浓度的增大而增加。由于空位浓度比较大的时候, 在 La 位上存在很大的空间, 为了减小 La 位空间 Mn 离子向 La 位上偏移, 因此导致 $\text{Mn}-\text{O}_1-\text{Mn}$ 键角发生很大的偏转, 一个可能的解释就是空位结构的调整, 这也说明了单胞中允许 La 空位存在而得到稳定结构。而对于 V-LYCMO 体系, 我们发现它的晶格参数 $\text{Mn}-\text{O}$ 键长以及 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角相对 V-LCMO 体系来说都有明显的减小。这一点可以从 Y 部分替代 La 后引起 La 位平均离子半径的变化给予解释。因 Y^{3+} 的离子半径 (约 0.107 nm) 远小于 La^{3+} 的离子半径 (约 0.122 nm), 使得掺杂导致稀土离子 La^{3+} 和 Ca^{2+} 位的平均离子半径减小, 导致 A-O 层和 $\text{Mn}-\text{O}$ 层原子半径的不匹配, 从而改变了所谓的容忍因子 $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)$ 值的大小。当 $t < 1$ 时, $\text{Mn}-\text{O}$ 键受到压力的作用, 而 A-O 键受到张力的作用, 导致 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角从 180° 扭转至 $180^\circ - \varphi$, 因此发生 MnO_6 八面体 Jahn-Teller 畸变^[17]。由于 Jahn-Teller 畸变的存在产生强烈的电子-声子耦合, 使得 Mn^{3+} 的 e_g 电子局域化, 导致电子的输运性质发生改变。对 V-LYCMO 系统, 从表 1 还可看到随 La 的空位浓度的增加, $\text{Mn}-\text{O}$ 键长和 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键角都发生了改变, 所以认为空位掺杂也会影响材料的晶体结构, 从而影响它的输运性质。

图 2 所示是样品 V-LCMO 分别在无外加磁场和 8T 外加磁场下测量得到的电阻率随温度的变化曲线。从图 2(a) 可以看出, 在所有空位掺杂浓度范围内, 样品 $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 都发生了绝缘体-金属转变, 其转变温度 (T_{MI}) 几乎不变, 大约为 267 K, 这说明少量的 La 空位掺杂不会改变绝缘体-金属转变温度。从图中还可以看到, 当外加 8T 磁场时, 则转变温度 T_{MI} 向高温区 (> 300 K) 移动, 在 T_{MI} 附近样品的电阻对磁场十分敏感, 这可以解释为外加磁场提高了系统的低温磁有序程度, 使系统的铁磁耦合作用增强, 从而提高了样品的转变温度。图 2(b) 所示是根据图 2(a) 测量结果计算得到的磁电阻与温度关系曲线。可见, 当空位浓度 $x = 0.04$ 时, 在转变温度 $T_{\text{MI}} = 268.6$ K 处, 掺杂样品具有最大磁电阻 MR 值约为 220%, 比没有空位掺杂的 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 在转变温度 267 K 处磁电阻 MR 值 (218%) 大 2%。但当空位浓度 $x > 0.04$ 时样品在转变温度处的磁电阻值明显减小, 而电阻值却增大, 可能的解释是 La 空位浓度会增强磁散射, 从而影响磁输运性质, 导致电阻明显增大。图 3 所

示为样品 V-LYCMO 分别在无外加磁场和 8T 外加磁场下测量得到的电阻随温度的变化曲线。从图

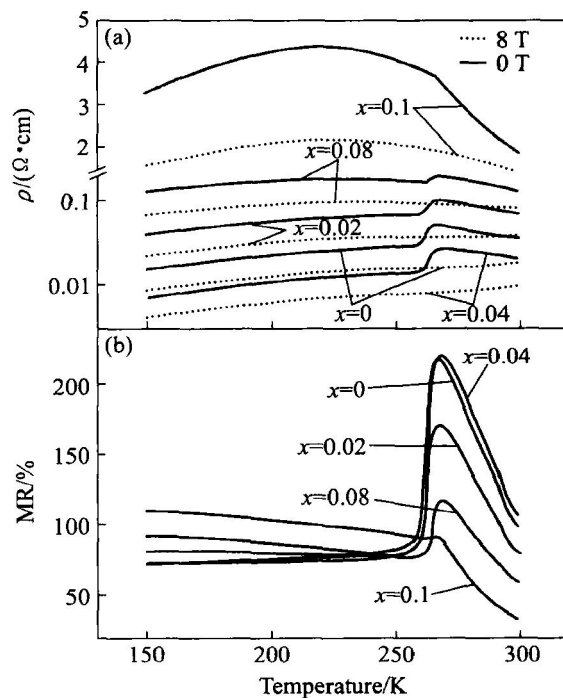


图 2 样品 V-LCMO 的电阻率 (a) 和磁电阻 (b) 与温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of resistivity (a) and magnetoresistance (b) for V-LCMO samples

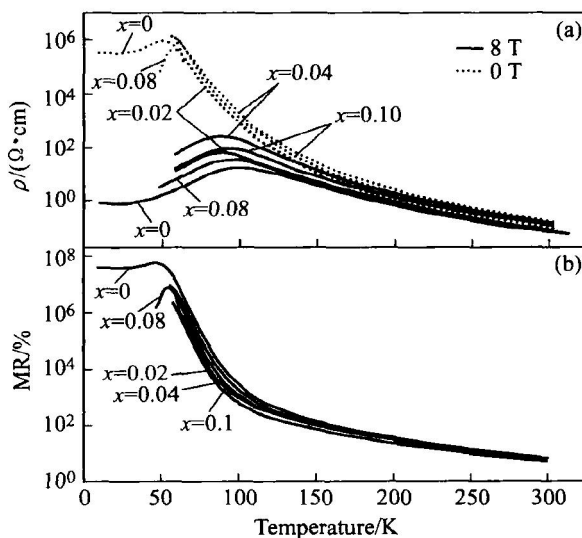


图 3 样品 V-LYCMO 的电阻率 (a) 和磁电阻 (b) 与温度的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence of resistivity (a) and magnetoresistance (b) for V-LYCMO samples

3(a) 可以看出, V-LYCMO 样品的电阻率比 V-LCMO 的电阻率大了几个数量级, 有些样品由于

电阻很大超出了我们的实验仪器范围,而不能测出它的最大值,它相应的磁电阻(MR)值超过 10^6 (见图 3(b)),而绝缘体-金属转变温度明显减小,大约为 50 K。

对于以上的结果,在低温处类钙钛矿材料的电导可由双交换机理解释,但是在解释磁电阻行为时用双交换机理还不充分。Mill 等^[10]认为还得考虑 Jahn-Teller 电声的相互耦合作用,由于 Jahn-Teller 效应使 Mn 离子 e_g 上的电子局域化,从而使电阻在转变温度处明显增大。当温度大于转变温度时,电声耦合进一步加强从而使材料为绝缘体。磁电阻效应不仅和外磁场有关还和掺杂浓度有关,可能的原因是:磁矩排列在高场下比低场下更趋于有序,另一方面, Ca^{2+} 代替 La^{3+} 离子及空位导致 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例改变,增大了在双交换作用和超交换作用之间的竞争。这里的超交换作用由 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的相互作用以及 Mn^{4+} 的增加所决定的。样品 V-LYCMO 的磁电阻比样品 V-LCMO 大了好几个数量级,目前对这一现象还没有一个确切的解释,一个可能的解释是 Y 部分替代 La 后引起晶格参数的减小,因 Y^{3+} 的离子半径($\sim 1.07 \text{ \AA}$)远小于 La^{3+} 的离子半径($\sim 1.22 \text{ \AA}$),使得掺杂导致了稀土离子 La^{3+} 和 Ca^{2+} 位的平均离子半径减小,导致 A—O 层和 Mn—O 层原子半径的不匹配,从而改变了所谓的容忍因子 $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)$ 值的大小,当 $t < 1$ 时, Mn—O 键受到压力的作用,而 A—O 键受到张力的作用,导致 Mn—O—Mn 键角从 180° 扭转到 $180^\circ - \varphi$, 从而电导减小,电阻增大;还有一个可能的原因是 Y 部分替代 La 后,随着替代量的增加,体系的铁磁相互作用受到抑制,反铁磁相互作用增强,因而居里温度向低温移动,而两种磁相互作用的竞争最终导致了自旋玻璃态的出现,从而破坏了双交换作用,使电阻率和磁电阻增大^[17]。

3 结论

分析了 La 空位掺杂对 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统和 $(\text{La}_{(0.7-x)}\text{Y}_{0.3})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统的结构和磁输运的影响。随着 La 空位浓度的不同,晶格畸变的程度不同,从而使 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角发生改变,这说明 La 空位进入到单胞体系中对材料的输运性质有一定的影响。对稀土锰氧化物 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统来说, Y 部分替代 La

导致晶格参数、Mn—O 键长以及 Mn—O—Mn 键角明显减小,其主要原因是 MnO_6 八面体结构在一定程度上发生了更大的畸变,这与 Jahn-Teller 效应相关。Jahn-Teller 效应的存在会影响电磁的输运情况。对样品 V-LCMO,虽然少量的 La 空位对样品 V-LCMO 的金属-绝缘体的转变温度影响不大,但是对 $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系统的结构和磁输运性质的影响不可忽视。当 La 空位浓度 $x > 0.04$ 时, $\text{La}_{(1-x)/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 材料的电阻显著增大,磁电阻值减小。空位浓度会影响 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例,也就是影响载流子浓度,从而影响 Mn^{3+} —O— Mn^{4+} 之间的电子跳跃。由于空位浓度的增加会增大磁散射,阻碍电子的输运,导致电阻增加和磁电阻减小。对于样品 V-LYCMO,由于 Y 部分替代 La 导致电阻率和磁电阻显著增大,居里温度明显减小,这主要是由于 Jahn-Teller 效应所致。

REFERENCES

- [1] Huber D L, Alejandro G, Caneiro A, et al. EPR line widths in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: $0 < x < 1$ [J]. Phys Rev B, 1999, 60: 12155 - 12161.
- [2] Shengelaya A, Zhao G M, Keller H, et al. EPR in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: Relaxation and bottleneck [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 5888 - 5890.
- [3] Fu C M, Hsu K S, Lin M L, et al. Giant magnetoresistance effects in sintered $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ oxides [J]. J Magn Magn Mater, 2000, 209(1-3): 151 - 153.
- [4] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousand-fold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca [J]. Science, 1994, 264(5157): 413 - 415.
- [5] Guo Q G, Chadwick C, Gang X, et al. Colossal magnetoresistance of 1 000 000-fold magnitude achieved in the antiferromagnetic phase of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 1783 - 1785.
- [6] Xiong G C, Li Q, Ju H L, et al. Giant magnetoresistance in epitaxial $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films [J]. Appl Phys Lett, 1995, 66: 1427 - 1429.
- [7] Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals(II) —Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure [J]. Phys Rev, 1951, 82: 403 - 405.
- [8] Mullin C J, Guth E. Electric excitation and disintegration of nuclei(I) —Excitation and disintegration of nuclei by the coulomb field of positive particles [J]. Phys Rev, 1951, 82: 141 - 155.

- [9] Schiffer P, Ramirez A, Bao P, et al. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 3336 - 3339.
- [10] Millis A J, LITTLEWOOD P B, SHRAINMAN B I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 5144 - 5147.
- [11] Xu Q Y, Gu K M, Liang X L, et al. Magnetic entropy change in $\text{La}_{0.54}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ [J]. J Appl Phys, 2001, 90(1): 524 - 526.
- [12] Chen W, Zhong W, Hou D L, et al. Preparation and magnetocaloric effect of self-doped $\text{La}_{0.8-x}\text{Na}_{0.24-x}\square_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\square$ = vacancies) polycrystal [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 11889 - 11896.
- [13] Phan M H, Yu S C, Hur N H. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{(1-x)(0.8)}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.20$) single crystals [J]. J Magn Magn Mater, 2003, 262(3): 407 - 411.
- [14] Sinh N H, Thuy N P. Some properties of $\text{La}_{\delta}\text{deficient } \text{La}_{0.54}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ [J]. J Magn Magn Mater, 2003, 262(3): 502 - 507.
- [15] 聂 姝, 吴小山, 蒋树声. 锌掺杂 LaSrCuO 铜氧化物的微结构效应 [J]. 中国稀土学报, 2001, 19(3): 213 - 216.
NIE Shu, WU Xiao-shan, JIANG Shu-sheng. Microstructural effects on zine doped LSCO cuprates [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2001, 19(3): 213 - 216.
- [16] Sha H, Wu X S, Xu Y M, et al. X-ray diffraction studies on yttrium doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [J]. J Supercond, 2004, 17: 247 - 251.
- [17] Dai P, Zhang J, Mook H A, et al. Experimental evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev B, 1996, 54: R3694 - R3697.

(编辑 袁赛前)