

掺杂锰氧化物和极化子行为

熊光成[†]

(北京大学物理学院 北京 100871)

摘要 掺杂锰氧化物属于强关联材料,实验上明确显示出强电-声子耦合对于材料性质(如输运性质和铁磁性)的影响.极化子是对氧化物材料中载流子行为的近似描述.顺磁状态的掺杂锰氧化物样品电阻率随温度变化关系可以用极化子理论进行很好的描述,并且数据分析还提供了与材料性质有关的微观参数.利用文章作者提出的跃迁极化子交换相互作用与材料铁磁有序温度 T_C 联系的关系式,对掺杂锰氧化物样品磁场下的测量结果进行了数据拟合.非常好的拟合结果说明,跃迁极化子决定交换耦合及铁磁有序的物理图像和数据拟合中使用的近似是合理的.在数据拟合基础上对掺杂锰氧化物和巨磁电阻(CMR)效应的物理图像进行了讨论.

关键词 掺杂锰氧化物,极化子,铁磁有序,巨磁电阻效应

Doped manganites and polaron behavior

XIONG Guang-Cheng[†]

(Physics School of Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Doped manganites belong to strongly correlated materials that demonstrate the strong influence of electron-phonon coupling on properties such as transport and magnetism. The transport properties of oxide materials can be described by the polaron model, and for epitaxial doped manganite films in the paramagnetic state, by the small polaron hopping model that also provides parameters such as the thermal hopping energy for carriers. By using a formula that we derived for the relationship between the ferromagnetic ordering temperature and exchange coupling caused by hopping polarons, a simulation was performed with the experimental data of epitaxial doped manganite films in applied magnetic fields. The good agreement between the experimental data and energy balance expression indicates that the simulation is reasonable. Based on these results, the colossal magnetoresistance effect for doped manganites is discussed.

Keywords doped manganite, polaron, ferromagnetic ordering, colossal magnetoresistance effect

1 掺杂锰氧化物研究背景

掺杂锰氧化物具有钙钛矿 ABO_3 结构,其中 A 位为三价镧系元素, B 位为锰离子^[1,2]. 在满氧状态下,如 $LaMnO_3$, B 位为三价锰离子. 当掺杂是由二价离子替代三价镧系元素离子来完成时,如钙部分替代三价镧,可以制备得到 $(La, Ca)MnO_3$. 掺杂锰氧化物是 20 世纪 50 年代详细做过包括结构、磁性随二价离子替代量的变化和物理机制研究的材料^[3-5]. 1993

年,锰氧化物再次吸引了广泛关注是因为发现了巨磁电阻(CMR)效应^[6],即样品的电阻值在磁场下可以变小几个数量级^[7,8]. 与此同时,1986 年发现的强关联高温超导材料铜氧化物同样具有 ABO_3 钙钛矿结构. 由于在锰氧化物研究中,实验数据可以更明确显示出强电-声子耦合对于材料性质,如输运性质和铁磁性的影响,这使得掺杂锰氧化物研究更得到关注.

* 国家自然科学基金(批准号:19674001)资助项目
2010-06-10 收到

[†] Email: nnixg@nus.edu.sg

10 多年来,掺杂锰氧化物的研究丰富了人们对强关联材料物理的理解。

图 1 为 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) 相图^[9], 其中二价钙离子 Ca 替代量由零变化至 100%。在 LCMO 材料中, 二价钙离子 Ca^{2+} 替代了三价镧离子 La^{3+} , 按照习惯, 这也被称之为 p 掺杂。需要了解的是, 解释掺杂锰氧化物中导电和引起磁性的物理机制是双交换(double exchange)模型, 即理论和实验均认为, 是 Mn^{3+} 离子和 Mn^{4+} 离子之间通过氧位的交换造成了材料导电, 并使得基态能量有利于铁磁有序。随二价 Ca^{2+} 离子替代量变化, 习惯上被理解为掺杂锰氧化物中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子比例发生了改变并进一步引起性质变化, 如二价 Ca^{2+} 离子替代量增加为 50% 时, 伴随有材料由铁磁向反铁磁的相变。LCMO 的反铁磁有序还伴随有 ($\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) 电荷与轨道有序。因此, p 掺杂锰氧化物是与 p 型或 n 型掺杂半导体材料在物理观念上是有区别的。在掺杂半导体材料中, 离子替代掺杂在禁带能隙中引入了杂质能带和近自由的少数载流子。掺杂半导体的少数载流子影响着半导体电子学器件的性能变化。在二价 Ca^{2+} 离子的 p 掺杂锰氧化物中, 没有观察到杂质能带和近自由的载流子。稍加注意就可以看出掺杂强关联材料和掺杂半导体的区别。掺杂半导体的导电是由少量掺杂的杂质元素(p 型或 n 型)和掺杂浓度(一般小于 1%)决定的, 其中依赖于掺杂浓度变化的载流子浓度一般为 $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 。而在 LCMO 掺杂锰氧化物相图中, 二价 Ca^{2+} 离子的 p 掺杂量由零变化至 100%, 这决不是在讨论通过少量掺杂的杂质载流子引起的行为。LCMO 标志性的变化是, 在合适掺杂元素和掺杂量情况下(如 LCMO 中 Ca^{2+} : 30%), 材料会随降温发生顺磁向铁磁的相变。伴随着铁磁有序, 样品的电阻率随温度下降显示出由 $d\rho/dT < 0$ 向 $d\rho/dT > 0$ 的转变。这样的转变也被称之为绝缘-金属(I-M)转变, 铁磁有序和绝缘-金属转变的关联应该反映出材料磁有序与载流子运输的联系。众所周知的是掺杂锰氧化物的巨磁电阻(CMR)效应, 样品的电阻值在磁场下会变小几个数量级, 这也应该反映出材料磁有序与载流子运输性质的联系。

普遍接受的双交换模型是上世纪五六十年代提出解释掺杂锰氧化物运输和铁磁有序物理机制的^[3-5]。双交换模型的基本物理图像是 Mn 离子的 e_g 电子通过氧位在 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子之间进行交换。这么多年的研究工作基本都可以使用双交换模型来理解, 应该讲, 双交换模型的确抓住了掺杂锰氧

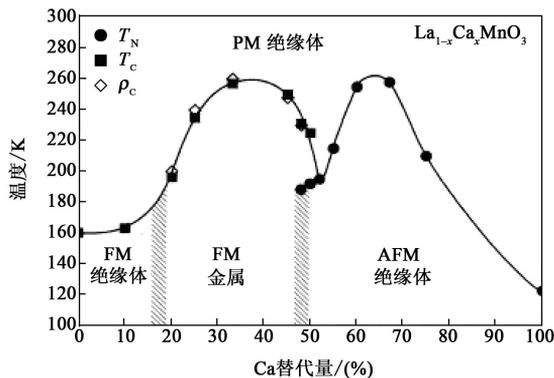


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 材料随 Ca 替代量变化对性质的影响^[9] (图中 PM 为顺磁, FM 为铁磁, AFM 为反铁磁, T_N 为 $Nell$ 转变温度, T_C 为居里转变温度)

化物载流子运动的最基本物理图像。双交换模型实际还清楚地表明, p 型掺杂锰氧化物的运输和铁磁有序并非来源于空穴, 而仍然是电子交换。在强关联材料氧化物高温超导研究的基础上, 很自然地理论上提出需要考虑其他的相互作用, 如电-声子相互作用。而实验上观察到, 掺杂锰氧化物铁磁有序以及电荷与轨道有序的转变温度强烈依赖于平均 A 位有效离子半径, 这正清楚说明了掺杂锰氧化物是强关联材料, 其中电-声子相互作用的影响是不可以忽视的^[10-11]。因此, Millis 等人指出, 用双交换模型来解释掺杂锰氧化物性质变化时需要考虑电-声子相互作用。Millis 等人的文章表明, 随着科学不断的发展, 我们也需要不断地为过去的工作做进一步的修订和润色, 这也正表现出物理学的活力。需要注意到氧化物材料中离子价态直接影响离子半径, 即电-声子相互作用。图 2 为 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ (PSCMO) 样品的电阻率随温度变化的 $\rho(T)$ 数据, 其中样品 Sr 的比例由 1 变到 0。由于 Sr 与 Ca 同为二价离子而 Ca 离子半径小于 Sr, 因此 Ca 替代 Sr 对于 PSCMO 的影响为减小了平均 A 位有效离子半径。在 Sr 比例大于 0.2 的样品中可以观察到, 随降温时 $\rho(T)$ 数据的 I-M 转变, 其中 Sr:1 样品的 I-M 转变温度 T_p (也被称为电阻率峰值温度) 为 266K。随 Ca 部分替代 Sr, Sr: 90% 样品的 I-M 转变温度 T_p 下降为 250K。当 Sr 含量进一步降低时, T_p 下降为 190 K (Sr: 50%) 和 99 K (Sr: 20%)。当 Sr 含量低于 20% 时, 在 $\rho(T)$ 数据中已经观察不到样品的 I-M 转变。图 2 清楚地表明掺杂锰氧化物离子半径对于材料性质的影响, 这明确说明电-声子相互作用在物理讨论中是不应该被忽略的。平均 A 位有效离子半径对于掺杂锰氧化物反铁磁和电荷与

轨道有序的影响也是很多研究的重点,有兴趣的读者可以参考有关综述性文章^[1,2].

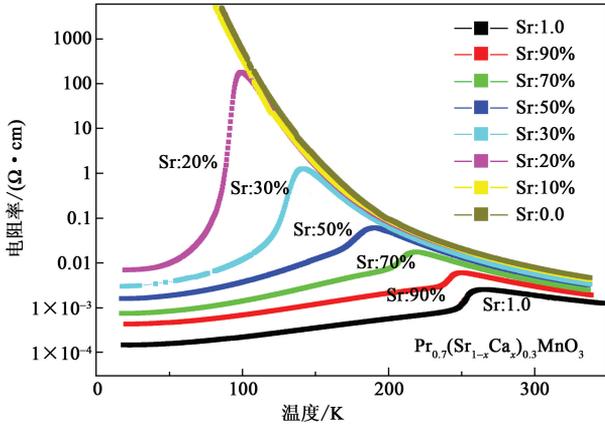


图2 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的电阻率随温度变化的 $\rho(T)$ 数据,其中样品 Sr 的比例由 1 变到 0. 随离子半径小于 Sr 的 Ca 离子替代, $\rho(T)$ 曲线中反映 I-M 转变的电阻率峰值温度 T_p , 由 266 K 不断持续下降. 与此同时,样品的电阻率 $\rho(T)$ 也在不断升高. 该结果清楚地显示出掺杂锰氧化物离子半径对于材料性质的影响

实验中有多种方法可以改变掺杂锰氧化物材料的性质,如改变样品的掺杂元素和掺杂量,改变样品的氧含量或施加外磁场等. 图 3 为 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (PSCMO) 样品电阻率温度关系 $\rho(T)$ 随氧空位 δ 增加的变化情况. $\rho(T)$ 曲线说明,反映 I-M 转变的电阻率峰值温度 T_p 从满氧的 266 K 随氧空位 δ 的增加不断在持续下降,直到在 $\rho(T)$ 上观察不到 I-M 转变. 随 T_p 下降和氧空位 δ 的增加,引起了样品电阻率的不断升高. 图 4 为一个 LCMO 样品在外加磁场下的 $\rho(T)$ 和磁化率数据. 数据中可以清楚地观察到样品的 I-M 和铁磁转变温度随磁场增加而升高以及电阻率下降的巨磁电阻 CMR 效应. 外加磁场对于掺杂锰氧化物反铁磁和电荷与轨道有序的影响也是很多研究的重要方向,这应该反映出材料磁有序与载流子输运性质的联系. 作为强关联材料的掺杂锰氧化物存在本征的不均匀性,特别是相变区域如铁磁转变温区附近,这是需要注意的一个问题^[1,2].

自从发现巨磁电阻 CMR 效应以后,掺杂锰氧化物的应用引起了很多关注. Tanaka 利用掺铌钛酸锶 $\text{SrTiO}_3(\text{Nb-STO})$ 制备得到异质结^[12],并给出其整流曲线,这应该预示着氧化物电子学的一个发展方向. 然而, Tanaka 发表的文献^[12]依据半导体的 p-n 结理论分析试验结果,将掺杂锰氧化物当做 p 型掺杂半导体并给出了能带变化和耗尽层示意图,这是不能完全认同的. 从物理上看,由于半导体 p-n 结两侧载

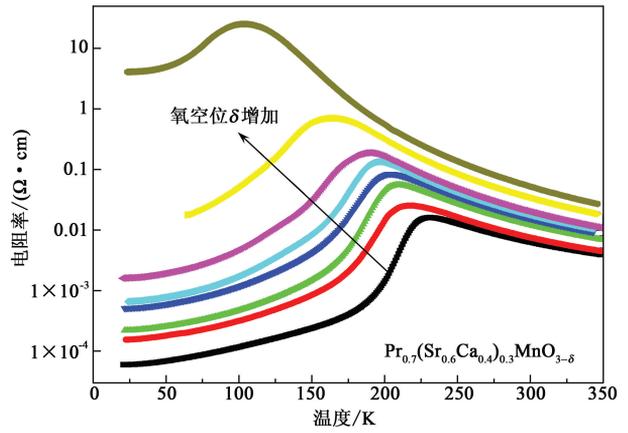


图3 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ 样品的电阻率 $\rho(T)$ 数据随氧空位 δ 增加的变化情况. 随氧空位 δ 的增加, $\rho(T)$ 曲线中反映 I-M 转变的电阻率峰值温度 T_p 从满氧的 266 K 不断在持续下降,直到在 $\rho(T)$ 上观察不到 I-M 转变. 与此同时,样品的电阻率 $\rho(T)$ 也在不断升高

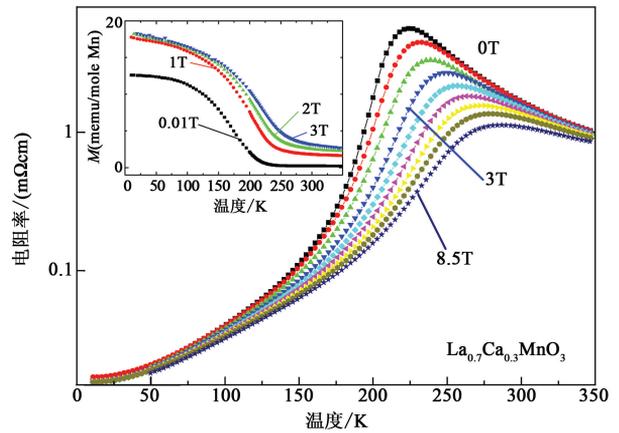


图4 一个 LCMO 样品在外加磁场下的 $\rho(T)$ 和磁化率数据. 数据中可以清楚地观察到样品的 I-M 和铁磁转变温度随磁场增加而升高以及电阻率下降的巨磁电阻 CMR 效应(插图中纵坐标 M 为磁化率, memu 为毫电磁单位)

流子自由扩散,从而形成耗尽层,这导致了整流曲线的出现. 不同于半导体材料,研究比较多的复杂氧化物材料(如高温超导铜氧化物和掺杂锰氧化物巨磁电阻材料)性能变化显示出,在电子、轨道、自旋和晶格之间存在的强相互作用是不能忽略的. 虽然氧化物高温超导和锰氧化物材料也习惯于简单区分为 p 掺杂或 n 掺杂材料,而且氧化物异质结器件中也观察到了整流特性,但不应该简单地以近自由电子近似来描述强关联材料的载流子,这是人们普遍接受的认识. 因此强关联氧化物材料会出现由载流子互扩散形成的耗尽层(这将改变离子价态和有效离子半径),这是需要讨论的有关氧化物电子学器件的基础物理问题. 对于需要涉及到强关联材料的氧化物电子学,其器件物理应该与我们固体物理中熟悉的半导体物理有所区

别, 实验中也可以注意到, 在 n 型掺杂锰氧化物与 Nb-STO 形成的异质结上也观察到了同样的整流曲线^[13]. 因此, 在讨论氧化物异质结时一些基本物理概念是需要留意的.

2 电运输的小极化子行为

极化子是对氧化物材料中载流子行为的近似描述, 经过多年的理论探讨, 已经建立了很完整的体系^[14]. 巨磁电阻效应发现以后, 对于掺杂锰氧化物样品电阻率随温度变化关系的极化子描述引起了关注^[15-23]. 图 5 是自旋极化子和晶格极化子的示意图^[15]. 由于缺陷、杂质和晶界都十分强烈地影响样品电阻率随温度的变化, 因此如果希望通过输运性质实验来探讨材料本征变化, 一般需要使用单晶或外延薄膜样品. 在顺磁状态下, 外延薄膜的电阻率随温度变化可以很好地以绝热小极化子的公式描述, 即 $\rho(T) = \rho_0 T \exp(E_{\text{hop}}/k_B T)$, 其中 E_{hop} 为小极化子的跃迁激活能. 该公式表明, 在顺磁状态下掺杂锰氧化物材料的载流子输运行为, 理论上可以通过极化子的热激活来描述. 在 $\ln(\rho/T) - 1/T$ 图中, 小极化子公式表示为 $\ln(\rho/T)$ 随 $1/T$ 线性变化. 图 6 为 PSCMO 外延薄膜样品的电阻率随温度变化的 $\rho(T)$ 数据和 $\ln(\rho/T) - 1/T$ 图, 其中样品 Sr 的比例由 0.8 变到 0.4. 图中温度比较高的部分 ($1/T$ 小的部分) 数据呈现线性变化, 这表明样品顺磁状态的电阻率随温度变化确实可以很好地以绝热小极化子热激活跃迁公式描述. 在 $\ln(\rho/T) - 1/T$ 图中, 数据的线性部分斜率即公式中小极化子的跃迁激活能 E_{hop} . 可以清楚观察到, 随外加磁场或随 PSCMO 外延薄膜样品中 Sr 的比例升高, 小极化子的跃迁激活能 E_{hop} 降低, 并同时伴随 I-M 转变温度升高.

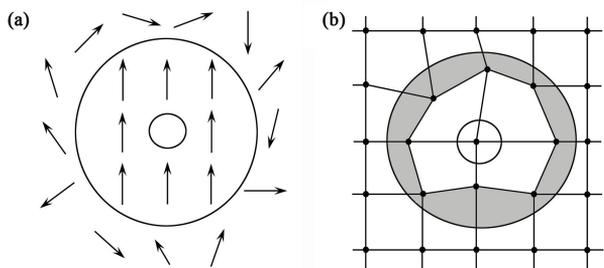


图 5 自旋极化子(a)和晶格极化子(b)的示意图^[15]

由于低温部分的电阻率-温度依赖关系受到样品品质更大的影响, 限于需要使用非常高品质的样品, 因此没有太多的文章发表. 近来, Gua-meng Zhao 和 S. Fratini 等人指出^[24,25], 掺杂锰氧化物 100K 温度下小极化子由顺磁状态的热激活跃迁改

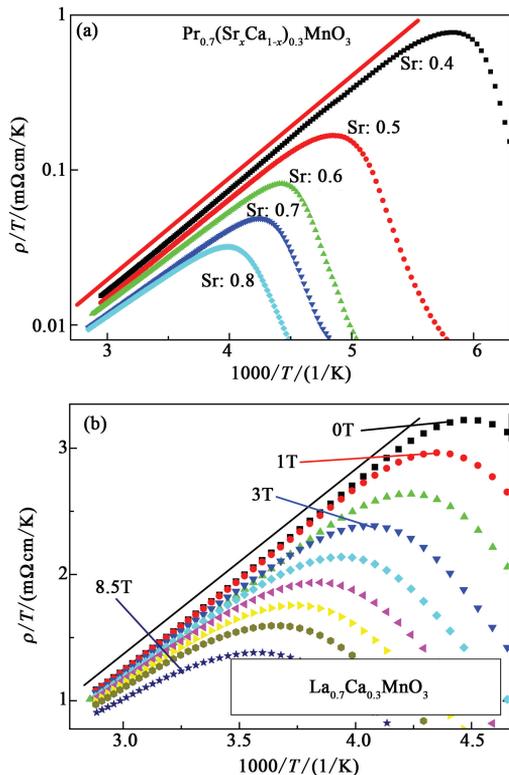


图 6 $\text{Pr}_{0.7}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品(a)和一个 LCMO 样品在外加磁场下(b)的 $\ln(\rho/T) - 1/T$ 图. 图中显示出样品 $\ln(\rho/T)$ 数据随 $1/T$ 线性变化, 这表明, 掺杂锰氧化物材料的载流子输运行为可以以小极化子的热激活公式来很好地描述

变为关联 (coherent) 运动, 并遵从公式 $\rho(T) = \rho_0 + E_1 \omega_s \sin^2(\hbar \omega_s / 2k_B T)$ 的描述. 图 7 为一个 LCMO 外延薄膜样品在磁场下的电阻率 $\rho(T)$ 数据和依据关联小极化移动公式进行的拟合曲线^[26]. 从图 7 可以看到, 小极化关联运动公式确实可以很好地描述低温下掺杂锰氧化物材料的载流子输运行为. 另一方面, 这也说明我们的外延薄膜确实有很好的品质, 这为进一步的实验研究工作提供了条件.

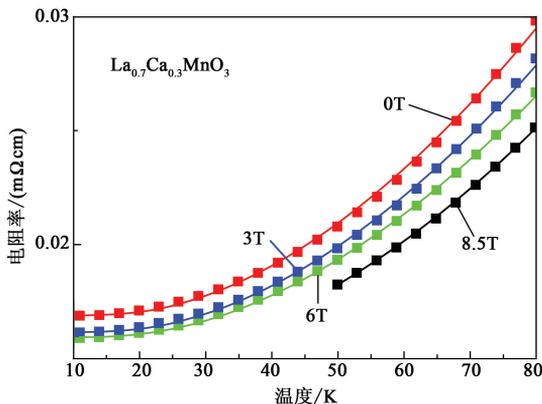


图 7 一个 LCMO 外延薄膜样品在磁场下的电阻率 $\rho(T)$ 数据和依据关联小极化移动公式进行的拟合曲线^[26]

无论高温顺磁状态或低温铁磁状态, 掺杂锰氧

化物材料的载流子输运都可以很好地以小极化子行为描述,这说明小极化子描述确实涉及到了掺杂锰氧化物材料载流子输运性质的核心内容.以极化子描述载流子进一步明确说明,掺杂锰氧化物材料中的其他相互作用对于物理性质的影响是不应该被忽视的.小极化子模型不仅很好地描述了掺杂锰氧化物载流子的行为,而且还为我们提供了通过输运性质测量了解材料微观参数 E_{hop} 和 ρ_0 变化的机会.

3 极化子交换与铁磁有序

磁性是固体物理中重要的一章,其中包括离子的磁矩和材料的铁磁(FM)有序等.铁磁材料需要通过交换相互作用提供能量,以便形成磁矩的铁磁有序,因此,交换相互作用是磁学中相当重要的内容.原则上,铁磁有序的居里转变温度(T_C)应该依赖于交换相互作用提供的能量大小.然而,由于传统的铁磁材料都具有较高的 T_C 并且难以通过实验测量获得交换相互作用能,以及获得交换相互作用能与 T_C 依赖关系的实验结果.掺杂锰氧化物材料的铁磁有序的居里转变温度 T_C 在室温附近,这为研究铁磁有序的变化提供了方便.

利用外延薄膜样品的电阻率 $\rho(T)$ 数据和小极化公式,可以得到掺杂锰氧化物样品材料的微观参数:跃迁激活能 E_{hop} .通过引入氧空位缺陷和利用合适的热处理过程改变氧空位浓度,我们制备得到了一系列具有不同电阻率和 T_P 的 LCMO 外延薄膜样品.我们对于每个样品都进行电阻率随温度变化的测量,并通过拟合得到小极化的跃迁激活能 E_{hop} .图 8 为我们近百个 LCMO 和 PSCMO 外延薄膜样品 E_{hop} 和电阻率峰值温度 T_P (I-M 转变温度)的数据. E_{hop} 与 T_P 是两个相互独立的参数.但图 8 显示出不同样品的数据并不是杂乱分布的,这就表明,样品的 I-M 转变与小极化子的跃迁激活能 E_{hop} 是有一定关联的.由于掺杂锰氧化物电阻率峰值反映的 I-M 转变又与铁磁有序相伴,因此这也为探讨铁磁有序与 E_{hop} 的关系提供了启示.

图 8 收集的实验数据让我们了解到,小极化跃迁激活能 E_{hop} 与 I-M 转变温度 T_P 有关. E_{hop} 联系的是顺磁状态的载流子热激活跃迁,不同性质样品的数据显示出样品的 I-M 转变与小极化子跃迁激活能 E_{hop} 的关系,即当 E_{hop} 升高时 T_P 下降.图 8 数据特别显示出,在 E_{hop} 升高到一定程度时 T_P 会急剧下降,这应该对应于 I-M 转变的崩塌,即当 E_{hop} 高

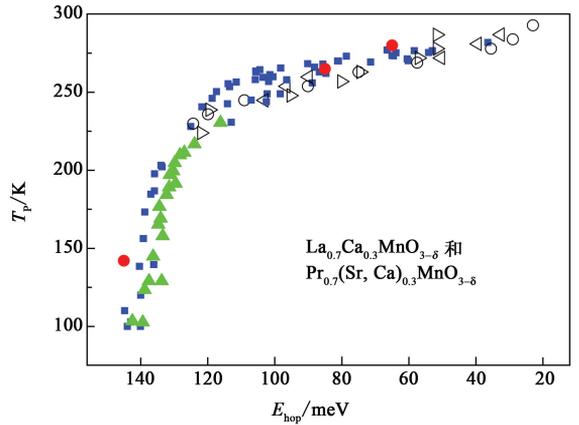


图 8 近百个 LCMO 和 PSCMO 外延薄膜样品 E_{hop} 和 I-M 转变温度 T_P 的数据

于一定的数值后,在 $\rho(T)$ 数据上将不会观察到 I-M 转变.

高温顺磁状态和低温铁磁状态掺杂锰氧化物材料的载流子行为可以很好地用小极化子行为描述.而在 FM 和 I-M 转变区间,应该对应于由顺磁状态的小极化子热激活跃迁向铁磁状态的小极化子关联运动的转变.根据能量守恒规律,铁磁有序的居里转变温度(T_C)应该依赖于交换相互作用提供的能量大小,即与 T_C 处的热运动能相等.如果交换相互作用是由跃迁极化子完成,则提供的能量大小依赖于极化子跃迁几率.依据以上分析,我们可以写出能量守恒规律下的跃迁极化子交换相互作用产生的材料铁磁有序温度 T_C 表达式^[28]:

$$k_B T_C = E_0 \exp(-\Delta E/k_B T_C), \quad (1)$$

其中 ΔE 为极化子跃迁激活能, E_0 代表跃迁极化子交换为铁磁有序提供的能量.图 9 以 $y = k_B T_C$ 画出 $E_0 = 1$ 和 变量为 ΔE 的数据曲线 $y = E_0 \exp(-\Delta E/y)$,这反映极化子交换相互作用下 T_C 的变化规律,即当 E_0 不变时, T_C 依赖于 ΔE 的改变.在 ΔE 比较小的情况下, T_C 随 ΔE 的升高会缓慢下降.数据曲线在 $\Delta E = k_B T_C$ 处出现 $-dy/d\Delta E$ 趋于无穷的奇点,在物理上即代表随 ΔE 的升高出现 T_C 急剧下降的铁磁崩塌,即如果极化子跃迁激活能 ΔE 过高,则将没有足够的可以进行交换跃迁的极化子来导致材料铁磁有序.曲线 $y = E_0 \exp(-\Delta E/y)$ 很好地说明了极化子交换相互作用对于铁磁有序 T_C 的影响.

从顺磁状态输运性质测量 $\rho(T)$ 中我们能够得到小极化子跃迁激活能 E_{hop} 与 I-M 转变温度 T_P 的实验数据.我们可以通过外加磁场来改变样品的 E_{hop} 与 T_P .有意思的是,当我们系统测量一个样品

在磁场下的数据时发现,其 E_{hop} 与 T_P 变化规律与曲线 $y=E_0 \exp(-\Delta E/y)$ 描述的曲线非常相似. 图 9 插图是同一个 LCMO 样品在磁场下的 E_{hop} 与 T_P 数据, 磁场变化由零到 8.5T. 可以发现在小磁场下 T_P 迅速升高, 而高场下 T_P 变化趋于稳定, 这与极化子跃迁交换的模型给出的曲线是一致的. 由于铁磁有序 T_C 与 I-M 转变 T_P 有关, 因此 E_{hop} 与 T_C 的数据与极化子跃迁交换给出的曲线也是极其类似的. 物理模型分析得到的曲线和实验数据的相似性促使我们进一步进行数据拟合与分析. 数据拟合的难点在于找到极化子跃迁激活能 E_{hop} 和 ΔE 的关系.

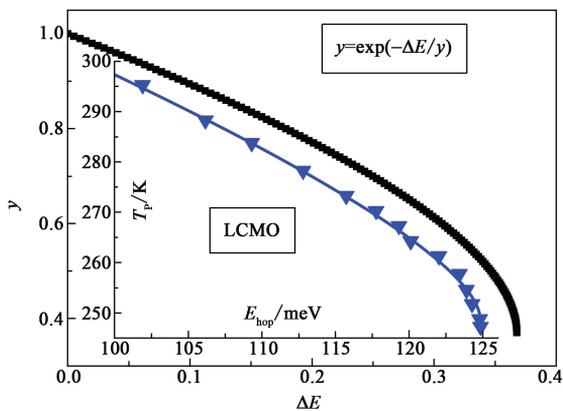


图 9 极化子交换相互作用下 T_C 的变化规律 $y=E_0 \exp(-\Delta E/y)$, 其中 $y=k_B T_C$ 以及 $E_0=1$. 插图是一个 LCMO 样品在磁场下的 E_{hop} 与 T_P 数据. 在小磁场下, T_P 迅速升高, 而高场下, T_P 变化趋于稳定, 这与极化子跃迁交换的模型给出的曲线是一致的

同样来自极化子跃迁的 E_{hop} 和 ΔE 应该具有一定关系. 测量数据显示, 随温度下降在高温顺磁状态向低温铁磁状态转变区间, 极化子跃迁激活能在下降. 由温度的变化可以预期, E_{hop} 应该大于 ΔE . 对于同一个掺杂锰氧化物材料样品在磁场下的 E_{hop} 和 ΔE 关系我们可以做这样合理的简单假设, 磁场下 ΔE 变化的比例应该与磁场下 E_{hop} 变化的规律相同, 即:

$$\Delta E(H)/\Delta E(H=0) + \Delta E_0$$

表 1 5 个 PSCMO 和 4 个 LCMO 样品在磁场下(0—8T)得到的铁磁有序温度 T_C , 小极化的跃迁激活能 E_{hop} 实验数据和拟合数据 $\Delta E, E_0$ (* 磁场 H 为 7T, + 磁场 H 为 8.5T)

H	$T_C(H)$ /K		$E_{\text{hop}}(H)$ /meV		$\Delta E(H)$ /meV		$E_0(H)$ /meV	
	0 T	8 T	0 T	8 T	0 T	8 T	0 T	8 T
PSCMO (0.3)	218.3	247.3	108.99	90.62	18.82	18.66	51.16	51.16
PSCMO (0.4)	206.3	238.3	112.85	95.56	17.57	17.33	47.76	47.76
PSCMO (0.5)	182.8	211.3	122.71	107.30	15.66	15.46	42.56	42.56
PSCMO1 (0.6)	157.3	203.2	126.95	111.33	13.56	13.03	36.86	36.86
PSCMO2 (0.6)	145.7	187.3*	132.16	116.29*	12.695	12.27*	34.52	34.52*
LCMO (D)	226.9	257.3 ⁺	101.65	55.93 ⁺	19.56	19.39 ⁺	53.17	53.17 ⁺
LCMO (C)	202.9	235.9 ⁺	125.10	80.90 ⁺	17.49	17.27 ⁺	47.55	47.55 ⁺
LCMO (F)	199.8	227.8 ⁺	124.84	101.91 ⁺	17.22	17.06 ⁺	46.84	46.84 ⁺
LCMO (B)	198.4	232.8 ⁺	124.91	81.34 ⁺	17.10	16.86 ⁺	46.49	46.49 ⁺

$= (E_{\text{hop}}(H)/E_{\text{hop}}(H=0))/t$, (2) 其中 ΔE_0 为极化子跃迁激活能在磁场和温度变化下的一些漂移, t 为比例系数. 这样我们可以考察 T_C 随磁场的变化规律, 其中我们假定在使用的磁场强度下 E_0 不变. 对应于实验中最大 8.5T 的外加磁场, E_0 不变的近似是合理的. 对于 5 个 PSCMO 外延薄膜样品磁场下的数据, 依据跃迁极化子交换 T_C 表达式(1)和(2)进行的拟合结果见图 10. 非常好的拟合结果说明, 跃迁极化子决定交换耦合及铁磁有序的物理图像和数据拟合中使用的近似和假设是合理的, 它们显示了 T_C 随 ΔE 变化的规律^[26].

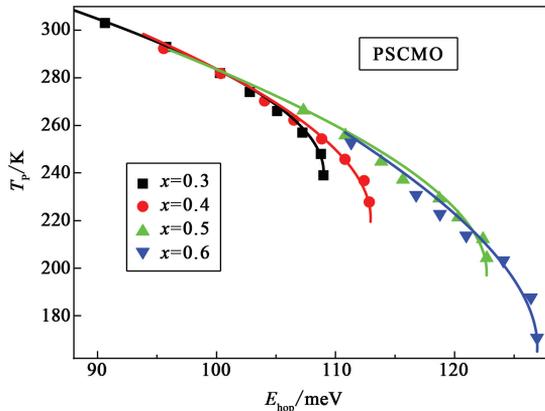


图 10 对于 5 个 PSCMO 外延薄膜样品磁场下的数据, 依据跃迁极化子交换 T_C 表达式(1)与近似和假设表达式(2)进行的拟合结果

4 掺杂锰氧化物和巨磁电阻 CMR 效应

由于跃迁极化子交换铁磁有序温度 T_C 以及公式中涉及的参数有明确的物理意义, 样品实验数据与跃迁极化子交换公式显示非常好的拟合结果, 因此我们可以利用拟合数据结果对于掺杂锰氧化物材料进行进一步的物理分析. 表 1 为 9 个外延薄膜样品的实验和拟合数据.

在 9 个掺杂锰氧化物材料外延薄膜样品的实验和拟合数据中, E_0 不随磁场变化, 这是我们的假设条件. 非常好的拟合结果说明, 数据拟合中使用的近似和假设是合理的, 而且 E_0 也没有随磁场变化的迹象. 拟合数据很明显地显示出材料 E_0 和铁磁有序温度 T_C 的关系. 由跃迁极化子交换铁磁有序温度 T_C 的关系式可以了解到, E_0 应该代表材料的基本参数, 因此与 T_C 有一定对应关系, 即 E_0 大的材料则对应于比较高的铁磁有序温度 T_C . 在锰氧化物材料的掺杂过程中, 通过改变 E_0 , 可以影响材料的铁磁有序.

磁场下 ΔE 变化的比例应该与磁场下 E_{hop} 变化的规律相同, 这是我们数据拟合中使用的合理近似, 因此磁场下 ΔE 变小. 同时需要了解到, ΔE 是小于 E_{hop} 的, 这与观察到的 I-M 转变后 E_{hop} 随温度下降是一致的. 有意义的是, 磁场下我们得到的 9 个掺杂锰氧化物材料外延薄膜样品的 T_C 实验曲线均自铁磁崩塌位置开始升高. 这说明, 锰氧化物材料的铁磁有序温度 T_C 可能来源于 ΔE 和 E_{hop} 随温度的下降, 这是需要深入讨论的问题.

磁场下掺杂锰氧化物的巨磁电阻 CMR 效应应该对应于两方面的变化, 即磁场下 E_{hop} 的下降导致电阻值减小以及磁场下 ΔE 下降导致的铁磁有序温度 T_C 升高. 由于转变温区材料和样品中存在两相和本征的不均匀性, 因此需要考虑到渗流 (percolation) 等问题.

在依据跃迁极化子交换 T_C 表达式进行拟合过程中, 我们使用了磁场下 ΔE 变化的比例应该与磁场下 E_{hop} 变化的规律相同的假设. 非常好的拟合结果说明, 拟合中使用的假设和近似是合理的. 实际上, 如果输运和铁磁有序均来源于同样的载流子, 输运性质和铁磁有序是应该有关联的. 由于传统的铁磁材料铁磁有序居里转变温度 T_C 太高, 从实验上研究输运和铁磁有序的关联是困难的, 而掺杂锰氧化物材料为我们提供了一个机会, 利用实验曲线来表达其中的关联.

5 总结和讨论

掺杂锰氧化物属于强关联材料, 实验上明确显示出强电-声子耦合对于材料性质, 如输运性质和铁磁性质的影响. 极化子对于氧化物材料中载流子行为的近似描述, 掺杂锰氧化物样品电阻率随温度变化关系可以用极化子理论进行很好的描述, 并

且数据分析还提供了与材料性质有关的微观参数. 利用我们提出的跃迁极化子交换相互作用与材料铁磁有序温度 T_C 联系的关系式, 对于掺杂锰氧化物样品磁场下的测量结果进行了数据拟合. 数据拟合中使用了跃迁极化子决定交换耦合及铁磁有序的物理图像和材料铁磁有序温度 T_C 的表达式以及一些近似与假设. 非常好的拟合结果说明, 数据拟合中使用的物理图像以及近似与假设是合理的. 在数据拟合基础上, 我们对掺杂锰氧化物和巨磁电阻 CMR 效应的物理图像进行了讨论并得到了一些有意义的结果.

物理学代表人们对于物质世界自然规律的认识. 在物理学不断进展中, 我们也需要随时补充知识, 调整对于一些基本概念的考虑和认识. 在物理学研究中, 不断学习和总结是重要的, 因为我们可以利用学习到的新知识开展进一步的工作. 而物理学也在不断积累的新认识中得到进展. 在研究中实际也在不断地提出问题. 如在分析拟合结果时我们认为, 锰氧化物材料的铁磁有序可能来源于 ΔE 和 E_{hop} 随温度的下降, 而对于 ΔE 和 E_{hop} 随温度下降而下降的物理规律可能是一个需要进一步深入讨论的问题. 在讨论到铁磁转变和 CMR 效应时我们提到, 材料和样品中存在两相和本征的不均匀性. 有意思的是, 对于 T_C 的变化规律我们又得到了非常好的拟合结果. 这预示着, 在讨论 T_C 和 ΔE 变化规律时, 材料本征的不均匀性并没有影响数据的拟合结果.

致谢 该文章部分数据图来源于宋现峰、马玉彬和陈莉萍学位论文(北京大学物理系), 特此致谢.

参考文献

- [1] Salamon M B. Rev. Mod. Phys., 2001, 73:583
- [2] Tokura Y. Rep. Prog. Phys., 2006, 69:797
- [3] Zener C. Phys. Rev., 1951, 82:403
- [4] Anderson P W, Hasegawa H. Phys. Rev., 1955, 100:675
- [5] de Gennes P G. Phys. Rev., 1960, 118:141
- [6] von Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71: 2331
- [7] Jin S *et al.* Science, 1994, 264: 413
- [8] Xiong G C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1995, 66: 1427
- [9] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 3336
- [10] Millis A J, Litlewood P B, Shraiman B I. Phys. Rev. Lett., 1995, 74:5144
- [11] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G *et al.* Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 914
- [12] Tanaka H, Zhang J, Kawai T. Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 27204

- [13] Mitra C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2003, 90: 17202
- [14] Austin I G, Mott N F. Advances in Physics, 2001, 50:757
- [15] Elbio Dagotto. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Springer-Verlag, 2001
- [16] Myron B. Salamon, M. Jaime. Reviews of Modern Phys. , 2001,73:583
- [17] Jaime M *et al.* Phys. Rev. B, 1996, 54:11914
- [18] Jaime M *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1997, 78: 951
- [19] De Teresa J M, Dorr K, Muller K H *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 58: R5928
- [20] Jakob G, Westerburg W, Martin F *et al.* Phys. Rev. B , 1998,58:14966
- [21] Mannella N *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2004, 92: 166401
- [22] Song X F, Lian G J, Xiong G C. Phys. Rev. B, 2005, 71: 214427
- [23] Xiong G C *et al.* Chinese Phys. Lett. , 2006, 23: 1273
- [24] Zhao G M, Smolyaninova V, Prellier W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2000,84: 6086
- [25] Fratini S, Ciuchi S. Phys. Rev. Lett. , 2003, 91:256403
- [26] Chen L P *et al.* Chinese Phys. Lett. , 2008, 25:3381