

# LaMnO<sub>3</sub> 不同晶位掺杂的磁电阻效应

任清褒

(丽水师范专科学校物理系, 323000, 丽水)

**摘要:** 基于研究钙钛矿型氧化物磁电阻效应的目的,采用固相反应法制备了实验所需的单相多晶样品,主要就 La 位二价金属离子掺杂和稀土互掺及 Mn 位掺杂对 LaMnO<sub>3</sub> 磁电阻影响的实验结果作比较研究,发现 La 位稀土互掺对磁电阻的影响可以用晶格效应来解释,并明确指出 La 位和 Mn 位掺杂是提高和调制钙钛矿型锰氧化物超大磁电阻效应的一种有效途径.

**关键词:** 钙钛矿型;La 位和 Mn 位掺杂;双交换作用;Curie 温度;超大磁电阻效应

**中图分类号:** O513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253 - 987X(2004)06 - 0645 - 04

## Magnetoresistance Effect of Different Element Substitution in La-Site and Mn-Site of LaMnO<sub>3</sub>

Ren Qingbao

(Department of Physics, Lishui Teacher's College, Lishui 323000, China)

**Abstract:** Single-phase polycrystalline samples were prepared by conventional solid-state reaction method to study magnetoresistance effect of perovskite oxide. The experimental results for the influence of divalent metallic ions and rare earth elements mutual substitution in La-site and different element substitution in Mn-site on the magnetoresistance effect of LaMnO<sub>3</sub> were investigated comparatively. It is shown that the influence of rare earth elements substitution in La-site on the magnetoresistance effect can be explained by the lattice effects, and the substitution in La-site and Mn-site is an efficient method for promoting and modulating the CMR effect of perovskite Mn oxide.

**Keywords:** perovskite structure; substitution in La site and Mn site; double exchange interaction; Curie temperature; CMR effect

众所周知,LaMnO<sub>3</sub> 是典型 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构的反铁磁绝缘体,其掺杂稀土锰基氧化物的形式为 Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln 为稀土,A 为 Ca、Sr、Ba 等),由于其超大磁电阻(CMR)效应,近年来已愈来愈引起物理界和材料界的关注<sup>[1]</sup>. 一般认为双交换(DE)作用是制约其磁电阻效应的关键因素,在 A 位和 B 位进行掺杂,可显著改变体系的磁电阻性能. 对 A 位进行掺杂主要包括二价金属离子掺杂和稀土互掺,前者可使体系中出现等量的 Mn<sup>4+</sup> 离子,产生 Mn<sup>3+</sup> - O - Mn<sup>4+</sup> 双交换而呈现 CMR 效应<sup>[2]</sup>;后者则通过改变 A 位离子的平均半径调节 Mn - O - Mn 的键长、键角从而影响双交换. B 位掺杂是在 Mn 的

格位上掺入 Fe、Co、Cr、Cu,甚至 Al、Ga、In、Sn 等离子,这些元素通常本身并不直接参与 DE 作用,而是通过与 Mn 的磁耦合来影响双交换,进而影响磁电阻效应. 当然,B 位掺杂比较复杂,不同掺杂元素的作用、机理各有所不同,而且在很多方面仍然存在着争议,是一个值得进一步探讨的课题.

### 1 实验结果的比较

实验样品采用固相反应法制备,样品经型号为 MXP18AHF 的 X 射线粉末衍射仪检验为单相正交钙钛矿结构. 样品的磁性、零场和磁场下的电阻(电阻率)采用标准四引线法测量,测量是在微机控制的

Lake Shore - M9300 振动样品磁强计中进行的,测量电流固定为 0.1 mA,由超导体产生外加磁场。

### 1.1 La 位替代对 $\text{LaMnO}_3$ 磁电阻效应的影响

在 La 位掺杂不同的二价金属离子后,得到锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (M 为 Ca、Sr、Pb)。M 为 Ca ( $x = 0.33$ ) 时,将理想配比的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$  经研磨混合均匀,先在 900 °C 下预烧 12 h,再经研磨后,在 1 000 °C 下预烧 12 h,最后样品被压片成型,在 1 400 °C 下烧结 24 h。样品为立方晶系钙钛矿,锰离子和氧离子相互穿插分别位于体心和面心位置。 $\text{MnO}_6$  正八面体(如图 1)倾向于在  $c$  轴和  $ab$  平面有一个大的静态畸变,以使弹性能和电子的库仑能达到一个新的平衡位置,从而保持能量最低。通过零场和 1 T 磁场下对样品电阻率的测量发现,其 CMR 效应主要发生在  $T_c = 265$  K 附近,此时磁电阻值为 38%,磁电阻随温度的变化图线呈现单峰特性<sup>[3]</sup>。M 为 Sr ( $x = 0.33$ ) 时,这是大家都非常熟悉的典型钙钛矿型氧化物。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  随着降温会出现由棱面体相向正交相转变,而且相变温度( $T_p$ )随外加磁场和压力而变化,外加磁场和压力将有利于棱面体相的稳定,由此显示出高度的磁弹性耦合<sup>[4]</sup>。2001 年,任清褒等人<sup>[5,6]</sup>制备出了  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  多晶样品,并系统地测量了该样品在不同温度下磁电阻( $R(H) - R(0) / R(0) \times 100\%$ )与磁场  $H$  的关系。虽然锰氧化物的 CMR 效应至今还没有得到彻底的解答,但可以肯定的是,DE 作用和 Jahn-Teller 效应是  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的 CMR 效应的两个本质原因。M 为 Pb ( $x = 0.33$ ) 时,2003 年肖春涛等人<sup>[7]</sup>制成了  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  多晶样品,通过测量绘制出的磁电阻随温度的变化曲线如图 2 所示。从图 2 可以很清楚地看到, $H$  增大时,磁电阻增大,在  $T_c = 353$  K 附近,磁电阻达到极大。 $H = 1.2$  MA/m 时,极大磁电阻为 14.5%; $H = 0.6$  MA/m 时,极大磁电阻为 9%。在  $T \ll T_c$  时, $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间的夹角变得更小,所以电子很容易在  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间传输,从而导致较大的磁电阻效应<sup>[7]</sup>。

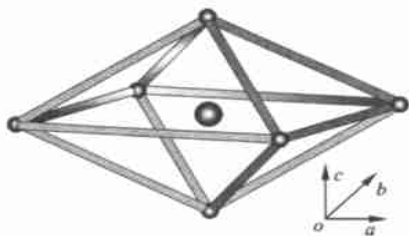


图 1  $\text{MnO}_6$  八面体示意图

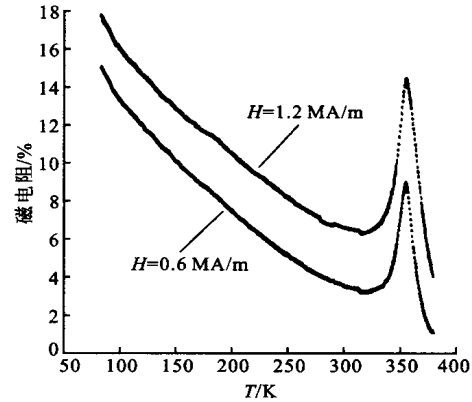


图 2 磁电阻随温度的变化曲线

如果对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  进一步在 La 位用稀土互掺,就可以得到  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (M 为 Sm、Gd)。通过磁电阻的测量表明,经 1 400 °C 烧结的样品具有最佳的磁电阻效应,所以有必要搞清楚在这个烧结温度下样品的各种性质。M 为 Sm 时,根据实验得出的 6 种不同成分 ( $x = 0.00, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13$ ) 样品的电阻率随温度  $T$  的变化关系可以知道,所有样品都有一个明显的  $T_p$ 。在该温度下,材料从金属态(M)转变为绝缘体(I),对应的材料电阻率达到峰值  $\rho_m$ 。随  $x$  的增加,材料的  $T_p$  逐渐移向低温,而对应的  $\rho_m$  急剧增加,其变化量高达两个数量级以上。测量结果表明,经 1 350 °C 烧结的样品,材料反应不充分,明显小,而经 1 450 °C 烧结的样品,材料明显金属化,显著下降。对于  $T_p$  和  $\rho_m$  随  $x$  的变化规律可用晶格效应来解释<sup>[8]</sup>。M 为 Gd 时,将  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  按化学计量摩尔比混合,经充分研磨后压片成型,在 900 °C 下在空气中预烧 8 h,然后在 1 350 °C、1 400 °C 和 1 450 °C 3 个温度下,在空气中分别烧结 10 h 后随炉冷却而制成所需的样品。通过测量各个样品在 10 mT 磁场下的磁化强度随温度的变化( $M - T$ )曲线即可得到  $T_c$ 。图 3 给出样品的  $T_c$  随  $x$  的变化关系,从中可以看出有两个显著的特点:两个烧结温度下样品的  $T_c$  基本相同;随  $x$  的增加, $T_c$  均单调下降。图 3 的这些结果说明,两种烧结温度下材料具有相同的晶格结构,使 Mn 离子的间距相同。另外,它们也有相同的氧含量,使  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的比例相同。用扫描电子显微镜观察了材料的微观形貌,结果发现,当  $x = 0.09$  时,经 1 450 °C 烧结和 1 400 °C 烧结后,样品的晶粒尺寸分别约为 3.5  $\mu\text{m}$  和 1  $\mu\text{m}$ 。样品在低温强磁场中的电阻和磁电阻特性的测量温区是 5 ~ 300 K。图 4 表明,在  $T_p$  附近,材料一

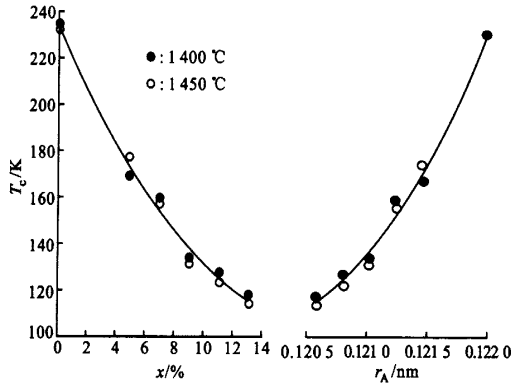


图 3 (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 的 T<sub>c</sub> 随 x、r<sub>A</sub> 的变化关系

般具有最大的磁电阻效应。R<sub>0</sub> 和 R<sub>1</sub> 分别是磁场为 0 和 1 T 时样品的电阻值。在测量中也发现,不同的测量过程有不同的结果。对于 x > 0.07 的样品,第一次加磁场时的磁电阻明显大于第二次加磁场时所得的值<sup>[9]</sup>。

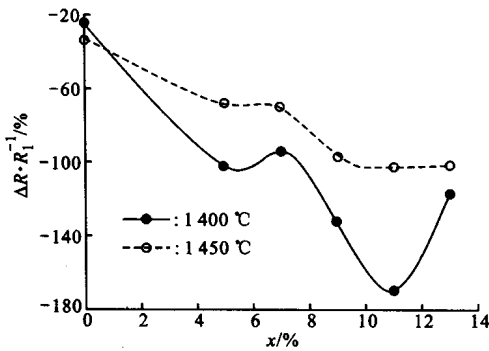


图 4 (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 的 R/R<sub>1</sub> 随 x 的变化关系

### 1.2 Mn 位替代对 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 磁电阻效应的影响

通过对样品的 M - T 曲线<sup>[3,6,10]</sup>的测量发现, M 为 Ga、Fe、Ni、Co、Cu 或 Ti 时,随 x 的增加, T<sub>c</sub> 急剧地降低,将顺磁 - 铁磁 (PM - FM) 相变推向低温区,并且相变温区随 x 的增加而明显宽化。M 为 Cr (x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15) 时,将高纯度的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 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 下预烧 12 h,研磨后在 1 000 °C 下加热 12 h、1 150 °C 下加热 24 h,以获得良好的结晶,最后被压片成型,并在 1 400 °C 下烧结 24 h 而制成所需的样品。通过测量发现,所有样品的 M - T 曲线均表现出很陡的 PM - FM 相变。表 1 给出了 Cr 替代所有样品的 T<sub>c</sub>, 可发现随 x 的增加, T<sub>c</sub> 缓慢下降 (仅在 x = 0.12 时

出现反常),将 PM - FM 相变推向低温区,但 PM - FM 相变依然很陡。

表 1 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 样品的 T<sub>c</sub> 与 x 间的关系

x	0.00	0.05	0.08	0.10	0.12	0.15
T <sub>c</sub> /K	265	224	221	208	216	202

根据磁电阻的定义,由测得的零场和磁场下的 R - T 曲线可以给出相应的磁电阻随温度的变化曲线。在 M 为 Cr (x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15) 时的所有样品中,当 x = 0.00 时,CMR 效应主要发生在 T<sub>c</sub> 附近,磁电阻随温度的变化曲线呈现单峰特性;当 x = 0.05 时,相应于零磁场下出现的双峰,磁电阻也表现出两个尖峰,随 x 的增加,磁电阻的起始峰减弱,附加峰增强,磁电阻的双峰共存导致 CMR 效应存在于相当宽的温区;当 x = 0.10 时,在从低温到接近室温的范围内出现 CMR 效应,这种特殊的 CMR 行为对实际应用是非常有利的。这也说明 Mn 位元素替代可能是调制 CMR 效应的一种有效方法<sup>[10]</sup>。当 M 为 Sc (x = 0.1, 0.2) 时,我们比较了 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 和掺杂后 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 的磁电阻随温度的变化曲线。零场时,前者的 T<sub>MI</sub> 为 238 K,后者的 T<sub>MI</sub> 为 100 K,两者的 T<sub>MI</sub> 比 T<sub>c</sub> 分别低 126 K 和 135 K,与单晶或 PLD 所制薄膜样品相比存在明显差异。掺杂前后磁电阻随温度的变化趋势大致相同,均在一定温度范围内出现一个平台,低温时磁电阻明显增加,温度升高后逐渐降低。La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 的磁电阻值较掺杂前有大幅度增强,但在接近室温时磁电阻效应基本消失。当 x 进一步增加时,例如 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.8</sub>Sc<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>,其零场与 5 T 磁场下的 R - T 曲线均单调下降,呈绝缘性,未出现 M - I 相变,并且磁电阻效应不如未掺杂时显著。另一方面,随 x 的增加,体系的电阻呈指数上升之势,且 R - T 的幅度也大得多。

## 2 分析与讨论

### 2.1 有关 (La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> (M 为 Sm、Gd) 的 CMR 效应的内在因素

Hwang 等人<sup>[11]</sup> 的实验结果表明,在 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 中,当用离子半径较小的 Pr 或 Y 替代 La 时,随着平均离子半径的减小,材料的电阻率增加, M - I 相变温度 (T<sub>MI</sub>) 和 T<sub>c</sub> 均下降, T<sub>c</sub> 附近的磁电阻效应迅速增大。在 (La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>

(M 为 Sm、Gd) 中, 由于稀土平均离子半径 ( $r_A$ ) 的减小, 主要是减小了 Mn - O - Mn 的键角, 使锰离子相互靠近, 从而改变了电子在 Mn 格点上的跳越过程, 引起与之相关的各物理量的变化. M 为 Sm 时,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  的半径分别为 0.122 nm 和 0.113 nm<sup>[2]</sup>, 随着 Sm 含量的增加, 平均稀土离子半径  $r_A$  减小, 从而引起  $T_p$  下降和材料  $\rho$  的增加. 这种结果似乎和直观感觉相反, Hwang 等人<sup>[11]</sup>称之为“反直观”结果. 在测  $T_c$  时, 采用 10 mT 的弱磁场, 这是因为提高磁场将导致  $T_c$  增加, 结果增加了磁场的诱导因素, 得到的不是单纯锰离子 DE 作用本身所决定的  $T_c$ . 由  $M - T$  曲线可以看出, 随  $x$  增加,  $T_c$  单调下降, 对一般的稀土锰氧化物,  $T_{M1}$  一般略低于  $T_c$ . 但在所研究的材料中情况并非如此, 样品的  $T_p$  明显低于  $T_c$ , 在  $T_c$  附近, 材料具有最大的 CMR 效应. 当测量温度为 88 K,  $x = 0.13$  时, 样品的  $R$  随外加磁场的变化磁电阻单调增大, 这再一次看出晶格尺寸所起的作用, 也证实了 Hwang 等人的推论<sup>[8]</sup>. M 为 Gd 时,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  的半径分别为 0.122 nm 和 0.111 nm<sup>[12]</sup>, 随着 Gd 含量的增加, 平均稀土离子半径  $r_A$  逐渐减小, 使 Mn 离子间距减小, 这就增加了电子在 Mn 格点上跳越的阻力, 减弱 DE 作用, 从而引起材料  $\rho$  的增加、 $T_p$  和  $T_c$  的下降. 实验结果符合 Hwang 等人所提出的晶格效应观点.

此外, 从图 4 可看出, Gd 的掺入使磁电阻大幅度增加, 经 1400 °C 烧结的样品, 磁电阻增加得更为明显, 未掺杂时的样品磁电阻只有 24%, 当  $x = 0.05$  时, 就使磁电阻达到 102%; 当  $x = 0.11$  时, 磁电阻达到最大值为 170%, 磁电阻比未掺杂时增大 6 倍. Gd 的掺入对磁电阻的作用, 符合晶格效应理论, 即由于稀土离子平均半径的减小, 使晶格产生压缩效应, 引起了磁电阻效应的显著增强.

## 2.2 有关 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M 为 Cr、Sc) 的 CMR 效应的成因

Mn 位用 Cr 替代产生的 CMR 效应至今仍然是人们研究的焦点课题. 众所周知,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  中的双交换铁磁效应提供了  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  之间的交换通道, 但由于  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  具有相同的电子结构 ( $t_2^3 e_g^0$ ), 用 Cr 替代后的  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  体系会通过  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$  产生竞争通道. 以前曾报道过  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$  的相互作用是铁磁性的<sup>[13]</sup>, 但这种铁磁性来源于 DE 作用还是超交换作用还仍有争议. 从实验的结果来看, 用 Cr 替代对  $T_c$

影响不明显, 表明  $\text{Cr}^{3+}$  不像其他离子那样对 DE 作用造成明显破坏. 此外, 由 Cr 替代所引起的磁电阻的附加峰随元素替代浓度的增加而增加, 这正是  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Cr}^{3+}$  之间存在 DE 作用的间接证据, 因为超交换作用通常不会引起附加的 CMR 效应. 如果是这样, 则一定存在两种载流子的输运通道  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  体系的特殊输运行为和异常 CMR 效应可能是这两种通道共存和竞争的结果<sup>[10]</sup>. 对于  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ , 我们知道 Sc 外层 4s 轨道空间伸展度小, 不容易接纳外来电子, 因此晶格中的 Sc 便成为电子强烈散射的位点, 影响体系的电子传导. 在高于  $T_{M1}$  的温区, 不同掺杂量的样品  $R(T)$  均遵循局域态电子跃迁模型:  $R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ , 其中  $T_0$  是与其密度  $g(E_F)$  有关的参数. 当  $x = 0, 0.1, 0.2$  时, 由直线斜率求得  $T_0$  值分别为  $2.0 \times 10^4, 7.3 \times 10^6, 4.7 \times 10^8$ , 可见  $x$  增加导致体系的传导电子迁移速率大幅度减小, Fermi 能级附近的禁带宽度加大, 从而证明了 Sc 的掺入对电子传导的阻碍作用. 与  $\text{Fe}^{3+}$  等 Mn 位掺杂一样, 掺杂后的  $\text{Sc}^{3+}$  并不参与电子双交换过程, 但它影响  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$  的键长和键角, 从而影响双交换过程. 实验结果亦表明, 磁电阻效应随  $x$  的变化规律与晶胞参数的变化相吻合,  $x < 0.1$  时, 晶轴  $a$  减小;  $x > 0.1$  时,  $a$  随  $x$  的增加而大幅度增加. 这说明 Sc 掺入到一定程度后, Mn - O 键长也随之增加, 使磁电阻效应大大降低.

## 3 结 论

(1)  $\text{La}_{0.67}\text{M}_{0.33}\text{MnO}_3$  (M 为 Ca、Pb) 多晶样品的 CMR 效应主要发生在  $T_c$  附近. DE 作用和 Jahn - Teller 效应是  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的 CMR 效应的两个本质原因.

(2) 在  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  (M 为 Sm、Gd) 中, 经 1400 °C 烧结的样品将获得最佳的磁电阻效应. 随  $x$  的增加, 材料的  $T_p$  和  $T_c$  逐渐下降,  $\rho$  急剧增加, 磁电阻明显提高, 均可用晶格效应来解释.

(3)  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$  (M 为 Ga、Fe、Ni、Co、Cu、Ti 或 Sc) 时, 都将使  $T_c$  急剧地降低, 就其原因是这些元素离子的引入抑制了 DE 作用. M 为 Cr 时, 对  $T_c$  的影响不是很明显, 其原因是  $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  具有相同的电子结构 ( $t_2^3 e_g^0$ ),  $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$  的 DE 作用为铁磁性. M 为 Cr ( $x = 0.05, 0.08$ ), (下转第 656 页)

## 参考文献:

- [1] Buitenweg J R, Rutten W L C, Marani E. Modeled channel distributions explain extracellular recordings from cultured neurons sealed to microelectrodes [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2002, 49 (11): 1 580 ~ 1 590.
- [2] Stuart G J, Sakmann B. Active propagation of somatic action potentials into neocortical pyramidal cell dendrites [J]. Nature, 1994, 367(6458): 69 ~ 72.
- [3] Sargsyan A R, Papatheodoropoulos C, Kostopoulos G K. Modeling of evoked field potentials in hippocampal CA1 area describes their dependence on NMDA and GABA receptors[J]. Journal of Neuroscience Methods, 2001, 104(2): 143 ~ 153.
- [4] 徐春光, 谢维信. Renyi 信息和依赖于信号的时频分布参数[J]. 信号处理, 1999, 15(1): 28 ~ 31.
- [5] Gu Jianwen, Zhang Xiang, Fei Zhou, et al. Rubarb extracts in treating complications of severe cerebral injury [J]. Chinese Medical Journal, 2000, 113 (6): 529 ~ 531.
- [6] Golarai G, Greenwood A C, Feeney D M, et al. Physiological and structural evidence for hippocampal involvement in persistent seizure susceptibility after traumatic brain injury [J]. Neurosci, 2001, 21 (4): 8 523 ~ 8 537.
- [7] Sanders M J, Sick T J, Perez Pinzon M A, et al. Chronic failure in the maintenance of long-term potentiation following fluid percussion injury in the rat[J]. Brain Research, 2000, 861(1): 69 ~ 76.

(编辑 杜秀杰)

(上接第 648 页)

0.10) 时 -  $T$  曲线呈现双峰特性, 这是 Mn 位 Cr 替代固有的内在特性; 当  $x = 0.10$  时, 从低温到接近室温的范围内出现 CMR 效应, 这种特性对实际应用将是非常有利的。

## 参考文献:

- [1] 严纯华, 黄云辉, 王哲明. 磁电阻材料及其研究进展 [J]. 化学通报, 1998, 70(7): 6 ~ 21.
- [2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La - Ca - Mn - O films[J]. Science, 1994, 264(5157): 413 ~ 415.
- [3] 任清褒, 孙 勇. Ca 掺杂对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  磁电阻的提高[J]. 低温物理学报, 2000, 22(1): 8 ~ 12.
- [4] Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, et al. A structural phase transition induced by an external magnetic field[J]. Nature, 1995, 373(6513): 407 ~ 409.
- [5] 任清褒, 张裕恒. 多晶钙钛矿锰氧化物中的巨磁电阻与磁场关系[J]. 低温物理学报, 2001, 23(2): 89 ~ 93.
- [6] 任清褒, 皮 雳.  $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$  掺 Cu 样品的电磁特性[J]. 低温物理学报, 2000, 22(2): 81 ~ 85.
- [7] 肖春涛, 韩立安, 薛德胜, 等.  $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$  的磁性及输运特性[J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1 245 ~ 1 249.
- [8] 刘宜华. La - Sm - Ca - Mn - O 的晶格效应[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(5): 418 ~ 421.
- [9] 刘宜华, 岳龙强, 徐 丽, 等. La - Gd - Mn - O 的磁性、电性和磁电阻效应[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 17 ~ 20.
- [10] 任清褒. Mn 位替代对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  电磁特性和磁电阻的影响[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 68 ~ 70.
- [11] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, et al. Lattice effect on the magnetor - esistance indoped  $\text{LaMnO}_3$  [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75(5): 914 ~ 917.
- [12] Jin S, McCormack M, Tiefel T H, et al. Colossal magnetoresistance in La - Ca - Mn - O ferromagnetic thin films [J]. J Appl Phys, 1994, 76(10): 6 929 ~ 6 933.
- [13] Raveau B, Maignan A, Martin C. Insulator-metal transition induced by Cr and Co doping in  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  [J]. J Solid State Chem, 1997, 130(1): 162 ~ 166.

(编辑 杜秀杰)