

文章编号: 1000-324X(2003)06-1372-05

用内耗技术研究 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ 巨磁电阻材料李合琴¹, 何晓雄¹, 方前锋²

(1. 合肥工业大学, 安徽合肥 230009; 2. 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷重点实验室, 安徽合肥 230031)

摘 要: 用低频扭摆法在多功能内耗仪上测量了巨磁电阻材料 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPMO) 的温度内耗谱和弹性模量. 结果表明, 内耗峰位与测量频率无关, 并且峰高与频率成反比, 弹性模量在对应的内耗峰处有明显的转折, 内耗峰表现为相变峰的特征. 结合电阻和磁化率的测试, 解释了内耗和电阻-温度曲线的双峰现象, 高温内耗峰和高温电阻峰与居里温度有很好的对应, 来源于顺磁半导体向铁磁金属的转变, 低温内耗峰和磁化率的单调下降来源于铁磁相分离过程, 而较大的低温电阻峰部分来源于相分离过程.

关 键 词: 巨磁电阻效应; 内耗; 相分离

中图分类号: TM27 **文献标识码:** A

1 引言

早在 20 世纪 50 年代, 人们就开始了对于钙钛矿结构锰氧化物磁性的研究工作^[1], 但并没有注意到其巨磁电阻效应 (CMR) 的潜在应用价值. 直到 1988 年, Raibich^[2] 等人在 $(\text{Fe}/\text{Cr})_n$ 金属多层膜中发现了比坡莫合金大一个数量级的 CMR 效应. 由于这类材料在磁电子技术和磁传感器方面的巨大应用前景, 因此受到了科技工作者的重视. 90 年代, 人们在钙钛矿结构稀土锰氧化物的单晶、多晶、薄膜样品中观察到了比金属多层膜大几个数量级的超大磁电阻效应, 磁电阻率的变化甚至可达 $10^6\% \sim 10^8\%$ ^[3~6]. 为了使这类材料在实际中得以广泛应用, 人们针对低磁场高温区的 CMR 材料进行了深入细致的研究, 但 CMR 效应产生的物理本质至今尚不十分清楚. 由于这类材料的晶体结构具有很高的对称性, 并且有丰富的磁结构, 而材料的电输运性能往往与磁结构紧密相关, 故目前对这类材料的研究方法一般采取测试其电磁性能. 为了获得对 CMR 效应本质更深刻的认识, 根据热力学理论, 伴随着自发磁化的发生, 系统的自由能将发生变化, 所以我们采用通过测试材料温度-内耗谱的新方法, 并结合其电磁性能的测试结果来解释 CMR 现象. 所选用的 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPMO) 材料是因为其具有较大的 CMR 效应, 并且出现 CMR 效应的温度接近于室温, 有潜在的应用价值.

收稿日期: 2002-12-02, 收到修改稿日期: 2003-01-07

基金项目: 安徽省自然科学基金 (03044703)

作者简介: 李合琴 (1956-), 女, 博士, 教授. E-mail: tianhang@mail.hf.ah.cn

2 实验

名义组分为 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPMO) 的多晶样品采用溶胶-凝胶法先制成超细粉末, 反复研磨后, 最终经 1250°C 烧结而成, X 射线衍射结果表明该材料为较好的单相结构. 低频内耗和弹性模量是在多功能内耗仪上测量的, 用于低频内耗测量的试样尺寸为 $76\text{mm} \times 4\text{mm} \times 1.8\text{mm}$, 升温速度为 2 K/min , 应变振幅为 2×10^{-5} , 频率为 0.1, 0.3, 1.0 Hz, 温度从 130~325 K. 直流电阻采用标准的四端引线法测量, 从液氮温度到室温. 交流磁化率 χ 采用互感法测量, 从 100~400 K, 所加交流磁场 $1.5 \times 10^{-5}\text{T}$, 频率 1000 Hz, 并定义 $d\chi/dT$ 的最大值所对应的温度为居里温度.

3 结果和讨论

LPMO 多晶样品的晶体结构用 Phillips PW-1700 全自动 X 射线衍射仪进行分析, 结果如图 1 所示, 表明样品为单相立方结构, $a \approx b = 5.60\text{\AA}$, $c = 7.78\text{\AA}$.

LPMO 样品的内耗 Q^{-1} 和动态弹性模量 M 随温度的变化曲线如图 2 所示, 在所测的温度范围内出现了两个内耗峰, 一个在 258 K 附近, 一个在 200 K 左右, 为了研究其内耗特征, 我们选择了升温变频测量, 所用频率为 0.1, 0.3, 1.0 Hz, 温度从 130~325 K. 观察表明, 随着频率的变化, 内耗峰位不变; 且频率愈高, 内耗峰值愈低; 并且在两个内耗峰处, 对应温度的弹性模量有极小值, 这些都是典型的相变峰的特征, 说明这两个内耗峰都与某种相变过程有关.

LPMO 多晶样品的交流磁化率 χ 与温度的关系曲线如图 3 所示, 从图中可以看出其电阻-温度曲线有两个非常明显的峰, 我们分别用 T_{P1} 、 T_{P2} 标识高温与低温两个电阻峰, 其中 $T_{P1} = 253\text{ K}$, $T_{P2} = 205\text{ K}$, 居里温度 $T_C = 258\text{ K}$. 从图 3 中还可以看出, 样品的高温电阻峰温 T_{P1} 与居里温度相对应, 即该材料在此温度附近, 顺磁到铁磁的转变与绝缘体到金属的转变同时发生, 符合双交换机制, 这表明进入铁磁态后, 载流子所受的自旋散射明显减小, 从而导致电阻率下降以及金属态的出现. 对应于低温电阻峰温 T_{P2} 处, 磁化率呈连续单调下降趋势, 而不是象理想铁磁材料那样随着温度的下降, 缓慢上升最后达到饱和. 尽管磁化率下降的幅度较小, 但也说明试样中发生了部分的铁磁到反铁磁的转变, 但由于 T_{P2} 电阻峰非常明显且高度可观, 故 T_{P2} 峰不可能完全由磁性转变产生, Zhang^[7] 和 Staduik^[8] 等人就是用晶粒的界面效应解释了电阻双峰现象中的低温电阻峰.

为了解释低温峰现象, 我们对比了图 2 和 3 内耗与电磁测试结果. 可以看出, 两个内耗峰与两个电阻峰有非常好的关系. 高温内耗峰和高温电阻峰 (T_{P1}) 是由于顺磁绝缘体相 (PMI) 到铁磁金属相 (FMM) 的相变所产生的. 低温内耗峰对应着低温电阻峰 (T_{P2}), 在该温度区域, 样品的交流磁化率无显著变化, 只是小幅度单调下降, 说明有部分的铁磁到反铁

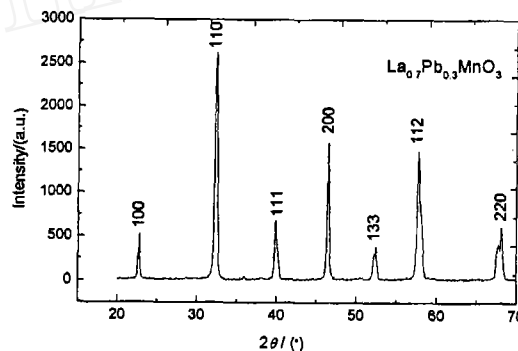


图 1 LPMO 材料的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ bulk

磁相变发生, 由于未见关于 LPMO 样品在该温度区域发生结构相变的报道, 所以具有相变特征的低温内耗峰的机理可以较合理的归结为铁磁到反铁磁的相变过程. 较小的内耗峰和较小的模量变化都与样品中发生了部分铁磁-反铁磁的相变过程相一致 (即样品中部分铁磁相转变为反铁磁相). 低温内耗峰和低温电阻峰以及交流磁化率的单调下降等事实表明, 在温度低于 T_C 的温区, 样品中存在着电磁相分离过程, 可能同时存在几个相, 如反铁磁绝缘体相 ($dR/dT < 0$) 和铁磁金属相 ($dR/dT > 0$) 共存. 所以, 低温电阻峰 T_{P2} 的出现可能是由于样品中同时存在铁磁金属微区和反铁磁绝缘体微区, 是这两种区域的电阻随着温度的降低表现出相反变化趋势的综合叠加结果.

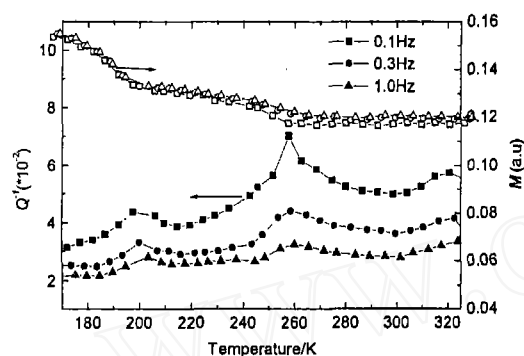


图 2 LPMO 材料的内耗与弹性模量随温度的变化关系

Fig. 2 Internal friction and elastic modulus vs temperature for polycrystalline LPMO

The measurement frequencies used are 0.1, 0.3, 1.0 Hz. the solid symbols are represented as internal friction and the blank ones are elastic modulus

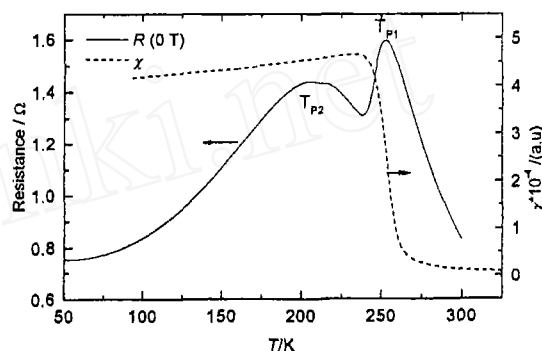


图 3 LPMO 多晶样品的交流磁化率 χ 和电阻与温度的关系

Fig. 3 Alternating current susceptibility χ and resistance R vs temperature for polycrystalline LPMO

我们研究小组已对不同二价掺杂的钙钛矿锰氧化物巨磁电阻材料进行了内耗测试, 也都有类似的结果. 如在自掺杂的 La_xMnO_3 块体材料中, 也观察到了与相分离过程有关的低温内耗峰和低温电阻峰以及交流磁化率的单调下降等现象, 但低温电阻峰较小^[9]; 在少量二价 Sr 掺杂的 $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_3$ 块材中, 也观察到两个内耗峰和对应的两个电阻峰^[10], 与 LPMO 样品不同之处在于, 其低温电阻峰值和内耗峰值均高于高温峰值, 根据 $\text{La}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{MnO}_3$ 在 $x = 0.10 \sim 0.25$ 掺杂的电子结构相图, 解释了少量二价 Sr 掺杂的 LaMnO_3 材料出现较高的低温峰值是由于在此温度区间, 材料发生了从斜方到正方的结构相变, 导致点阵畸变所致. 而在 LPMO 样品中, 在低温电阻峰附近温区没有结构相变, 故认为 LPMO 块体材料低温内耗峰的出现与低温铁磁相分离有关, 即在铁磁基体上分离出含 Mn^{4+} 离子较少的反铁磁区域. 因为低温内耗峰的出现表明在此温度有相变发生, 而在这样低的温度下, 晶界效应是不可能导致表现出相变特征的内耗峰. 因此, 可以认为: 低温内耗峰和交流磁化率的单调下降来源于相分离过程, 而低温电阻峰的一部分来源于相分离过程.

LPMO 多晶样品加磁场后的电阻-温度曲线以及巨磁电阻效应如图 4 所示. 由电阻-温度曲线上可看出, 高温电阻峰 T_{P1} 高且窄, 低温电阻峰 T_{P2} 较宽且稍低一点. 当外加磁场为 0.5 T 时, 两个电阻峰值明显下降, 并且两峰的位置均向高温方向移动, 这是因为外场有利

于 Mn 离子的磁矩取向和金属态的形成, 且磁矩取向的一致性降低了载流子的自旋散射, 使电阻率减小, 从而产生了一个磁电阻效应 ($MR = \{R_0 - R_H\}/R_0$), 从图中还可以看出, 外场为 0.5 T 时, 在 248K 附近达到了 22% 的磁电阻峰值, 恰好出现在绝缘体 - 金属转变温度附近, 这是由于外加磁场增强了双交换作用, 增强了样品在绝缘体 - 金属转变温度附近的电导, 同时将样品的绝缘体 - 金属转变温度移向高温, 从而实质性地增大了样品在转变温度附近的磁电阻值. 低温区样品的磁电阻效应随温度的降低而逐渐增大, 表现为曲线的斜坡行为^[11], 这是由于较低的烧结温度减小了晶粒尺寸, 增强了晶界的磁电阻效应.

4 结论

采用内耗技术测量新型巨磁电阻材料, 结果表明: 用低频扭摆法测量的 LPMO 巨磁电阻材料的温度内耗谱出现了两个峰, 在对应的峰位处有模量软化. 通过改变测量频率, 证实这两个内耗峰均为相变峰. 结合零场电阻和磁化率的测量, 表明高温内耗峰是由于顺磁 - 铁磁转变以及绝缘体 - 金属转变所致, 低温内耗峰是由于部分反铁磁相从铁磁基体分离出所致. 高温电阻峰来源于半导体 - 金属转变过程, 低温电阻峰部分来源于相分离过程. 该材料在 0.5T 磁场下在 248K 出现了 22% 的磁电阻效应.

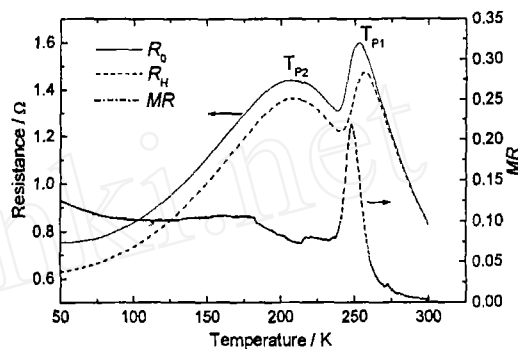


图 4 LPMO 多晶样品的电阻 - 温度关系及巨磁电阻效应

Fig. 4 Resistance and colossal magnetoresistance effect vs temperature for polycrystalline LPMO

参考文献

- [1] Jonker G H, et al. *Physica*, 1950, **16**: 564-573.
- [2] Baibich M N, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **61**: 2472-2475.
- [3] Helmolt R von, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 2331-2333.
- [4] Jin S, et al. *Science*, 1994, **264** (15): 413-415.
- [5] Xiong G C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (11): 1427-1429.
- [6] Liu K, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 3007-3010.
- [7] Zhang N, et al. *Solid State Commun.*, 1988, **107** (8): 417-422.
- [8] Stadnik Z M, et al. *Phys. Rev. B*, 1987, **35**: 6588-6592; Sattler K, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**: 821-824; Cowen J A, et al. *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 3317-3319.
- [9] Zheng LQ, Fang Q F. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2001, **13**: 3411-3418.
- [10] Li H Q, et al. *Scripta Materialia*, 2002, **46**: 691-694.
- [11] Hueso L E, et al. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 3881-3884.

Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ Colossal Magnetoresistance Material Studied by the Internal Friction Technology

LI He-Qin¹, HE Xiao-Xiong¹, FANG Qian-Feng²

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The internal frictions and elastic moduli of colossal magnetoresistance material $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ were measured on multi-function internal friction apparatus with the low frequency torsion pendulum. The inverse proportionality of the peak height against the measurement frequency and the invariance of the peak position by changing frequencies are typical features of phase transition. The corresponding elastic modulus with a local minimum at internal friction peaks also characterizes the nature of phase transition. The relationships between double peaks of internal friction and the double peaks of electric resistance versus temperature were explained by studying the colossal magnetoresistance effect and the susceptibility. The internal friction peak and resistance peak at higher temperatures correspond well with Curie temperature, ascribed to a transition from PMI to FMM. The internal friction peak at lower temperatures and the monotony descending of susceptibility may be interpreted as the phase separation originated from an inhomogeneous distributing of electric and magnetic phase, whereas the high resistance peak at lower temperatures may be partly from the phase separation.

Key words colossal magnetoresistance effect (CMR); internal friction; phase separation