钙钛矿锰氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3}M_xMn_{1-x}O_3(M = Cr Fe)$ 的巨磁电阻效应与磁性*

李宝河¹³) 鲜于文 l^2) 万 l^1) 张 l^3) 沈保 l^3)

1(北京工商大学数理部,北京 100037)

²(吉林大学物理系,长春 120023)

3(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)

(1999年9月23日收到;1999年10月16日收到修改稿)

研究了溶胶 – 凝胶法制备氧化物巨磁电阻材料的工艺,制备了 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_xMn_{1-x}O_3$ (x = 0, 0.10, 0.15)和 $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_xMn_{1-x}O_3$ (x = 0, 0.00, 0.16)两系列的单相钙钛矿锰氧化物多晶样品,并研究了 Cr,Fe 替代 $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_xMn_{1-x}O_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.16)两系列的单相钙钛矿锰氧化物多晶样品,并研究了 Cr,Fe 替代 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 中部分 Mn 后对其结构、磁性和巨磁电阻性质的影响,观察到 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.15}Mn_{0.85}O_3$ 和 $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.05}$ $Mn_{0.95}O_3$ 两个样品的电阻-温度曲线都出现了双峰.定性讨论了可能产生双峰的机制.随 Cr(或 Fe)替代量的增加, 材料的居里温度很快下降,铁磁性减弱,导电性降低,巨磁电阻效应增强.但与 Fe 掺杂相比,相同数量的 Cr 掺杂对 材料的影响要小.

关键词:巨磁电阻效应,溶胶-凝胶工艺,电阻-温度曲线,金属绝缘体转变 PACC:7590

1 引 言

1988 年 Fert 研究小组发现 Fe/Cr 金属多层膜 有巨大的负磁电阻效应,称之为巨磁电阻(giant magnetoresistance 缩写为 GMR)效应^[1], 引起了研 究磁电阻效应的兴趣,此后相继报道了各种磁性与 非磁性金属构成的金属多层膜巨磁电阻材料, 1994 年, Jin 等人报道了钙钛矿型 Mn 氧化物薄膜具有很 大巨磁电阻效应,并称其为 colossal magnetoresistance(CMR)效应^{2]}. ABO3 钙钛矿型 Mn 氧化物 $A_{1-\nu}A'_{\nu}Mn_{1-\nu}^{3+}Mn_{\nu}^{4+}O_{3}$ (A = 稀土元素 La, Nd, Pr 等 A' = Ca, Sr, Ba, Pb 等二价金属)随 ν 的增加, 材料由绝缘态向金属态过渡,而且磁性也由反铁磁 性向铁磁性转变.在铁磁居里温度(T_C)附近材料有 显著的巨磁电阻效应 ,用双交换理论能很好地解释 这种现象^[3] 由于钙钛矿型 Mn 氧化物具有巨大的 应用前景和基础研究价值,近年来成为人们普遍关 注的研究热点,在钙钛矿结构锰氧化物中 Mn 位被

其他金属替代的研究报道较少^[4-7].本文报道 Cr, Fe掺杂对 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃体系的磁性、电阻-温度 关系和巨磁电阻效应的影响.

2 样品的制备与测试

2.1 溶胶-凝胶法工艺流程

图 1 给出溶胶-凝胶法制备 Mn 氧化物巨磁电 阻的工艺流程图 制备样品的具体步骤如下:



图 1 溶胶-凝胶法制备样品的工艺流程图

1) 备料

溶胶-凝胶法所需原料均为硝酸盐.有的硝酸盐

^{*}国家自然科学基金(批准号:59525101)资助的课题.

不能直接得到,就用它的氧化物溶于稀硝酸得到.所 用原料及溶剂列于表 1.有的硝酸盐易潮解,使用前 预先除去里面的水分.但注意不要损失硝酸盐本身 带的结晶水.

表1 原料及所需溶剂规格

名 称	分子式	分子量	级别	纯度
硝酸锶	S1(NO ₃) ₂	211.63	AR	>99.5%
硝酸铁	$F \in NO_3 $, $9H_2O$	404.00	AR	>98.5%
硝酸铬	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	400.15	CP	>98%
硝酸锰溶液	Mn(NO_3)(50%)	178.95	AR	-
氧化镧	La_2O_3	325.84	-	99.99%
硝酸	$HNO_{3}(65\% - 68\%)$	63.01	AR	-
柠檬酸	$\mathrm{C_6H_8O_7}\!\cdot\!\mathrm{H_2O}$	210.14	AR	>99.8%
去离子水	H_2O	_	_	_
氨水	NH ₄ OH(25% -28%)	35.05	AR	-

2 硝酸盐混合溶液的配制

首先按所合成的化合物中所含的金属离子比例 计算需要的各种硝酸盐的质量,然后用万分之一的 电光分析天平称取原料.用去离子水溶解各硝酸盐, 配制成混合溶液.控制溶液的起始浓度在5%— 10%.

3)加入柠檬酸 滴氨水 蒸干水分

首先按照混合溶液中金属离子总摩尔数与柠檬酸分子摩尔数之比为1:1.1 配制柠檬酸与硝酸盐混合溶液,然后微加热使柠檬酸全部溶解,形成金属络合物.通过逐滴加入氨水并同时检测溶液的pH值,使溶液的pH=6—7.将配制好的混合溶液在控温电炉上蒸干水分.蒸干的过程中用电动可调速搅拌器搅拌,液体温度控制在323—343 K.为了加快水分的蒸发,用800 W 的电热吹风机向液体表面吹风.处理过程中液体逐渐变稠,先形成溶胶,然后全部形成凝胶.将凝胶从烧杯中取出,在真空烘箱中烘干(323—353 K),制成凝胶干粉.

4)凝胶干粉的燃烧和煅烧

将上步得到的凝胶干粉放在瓷蒸发皿里置于电 炉上燃烧.为了使燃烧充分需将燃烧后的余烬放入 瓷坩埚中,在马弗炉内 973 K 煅烧 2 h. 这样处理后 得到黑色的氧化物微粉,基本上就是所要合成的单 相氧化物材料.

5)研磨、压片、烧结

用玛瑙研钵将马弗炉煅烧后的黑粉研磨 30 min.称量 0.5g 一份,在压片机上用硬质钢模具压 制成 φ=10 mm,厚为 2 mm的圆片状样品.样品需 要放在刚玉坩埚里(用 Al₂O₃ 粉包裹)在硅碳管发热 体管式炉内烧结.烧结条件为空气环境下 1473 K烧结 24 h 后随炉自然冷却至室温.样品在测量之前要 打磨掉表面.

2.2 结构和性能测试

样品结构的测定是用 X 射线衍射分析方法,用 Rigaku D/max-γA(CuKα靶)转靶 X 射线衍射仪, 利用 DICV92 程序进行结构分析.

电阻的测量是通过四端引线法,在77—350 K 温度范围内测量样品的电阻和加外磁场时的电阻。

利用振动样品磁强计,在 77—350 K 测量了样 品磁化强度随温度的变化,并获得样品铁磁居里温 度.利用 SQUID 测量了样品的低温磁特性.

3 实验结果与讨论

利用上述溶胶-凝胶工艺制备了 $La_{0.7} Sr_{0.3}$ $Cr_x Mn_{1-x}O_3$ (x = 0, 0.10, 0.15)样品和 $La_{0.7}Sr_{0.3}$ $Fe_x Mn_{1-x}O_3$ (x = 0.05, 0.10, 0.16)样品.图 2 给出 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.15}Mn_{0.85}O_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}$



图 2 La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_xMn_{1-x}O₃(x=0 0.15)和 La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.16}Mn_{0.84}O₃的X射线衍射谱(CuKα)

 $Fe_{0.16}Mn_{0.84}O_3$ 三个样品的 X 射线衍射谱.图 2 表 明,所有样品均为单相样品并且有类钙钛矿结构.用 15%的 Cr(或16%的 Fe) 潜代 Mn 后 样品的结构没 有发生变化. 对慢扫 X 射线衍射谱(2θ 从 20° 到 140°)利用 DICV92 程序进行了结构分析.测量与 计算结果表明其为菱面体对称结构(rhombohedral) 的单相.其他样品的 X 射线衍射谱与此相同,图中 未给出.

图 3 给出 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_xMn_{1-x}O_3$ (x=0,0.10,



图 3 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{x}Mn_{1-x}O_{3}$ (x = 0, 0, 10, 0, 15)的 *R-T* 曲线 \Box :H = 0, \bigcirc : $H = 8 \times 10^{5}$ A/m 和 *MR-T* 曲线

0.15)样品在未加外磁场和加 8×10⁵ A/m 外磁场后 的电阻-温度曲线(R-T曲线)及磁电阻随温度的变 化关系(MR-T曲线),其中MR=(R(H)-R(0))/ R(H). 当 x = 0 时,样品在 78—350 K 温度范围内 R-T 曲线没有出现金属-绝缘体(M-I)转变峰. dp/ dt > 0 始终表现为金属行为, 磁电阻的大小随温度 的降低逐渐变大 这是由于随温度的降低 晶格散射 减弱 外磁场对电子自旋的调制作用增强 导致磁电 阻效应增强.对于 x = 0.1 的样品,在 78—350 K 温 度范围内随温度的降低出现了 M-I 转变峰(T_).温 度低于 T_p后 ,R-T 曲线开始平缓下降. MR-T 曲线 在T。附近出现一个峰,MR 的峰值为 12%. 当温度 低于 260 K 后,随温度的降低, MR 值又开始增大, 这与未掺杂样品类似.x = 0.15的样品 R-T 曲线出 现双峰 $T_{p1} = 295$ K, $T_{p2} = 180$ K. 高温峰 T_{p1} 较尖 锐,低温峰T_{n2}非常宽且峰值非常低.MR-T 曲线在 T_{p1} 出现一个峰,峰值达 15%. 在 T_{p2} 附近 MR 未出 现明显的转折峰,但曲线斜率有所变化,由图3可

见 随 Cr 掺杂量的增加 ,*M-I* 转变峰逐渐向低温推 移. $\ln 8 \times 10^5$ A/m 外磁场后 样品的电阻率下降 ,都 有较明显的磁电阻效应. 加外磁场后 *R-T* 曲线的 *M-I* 转变峰向高温移动. *MR-T* 曲线表明 ,在高温区 的 *M-I* 转变峰 $T_{\rm pl}$ 温度附近 ,*MR* 有一个极大值. 温 度高于 $T_{\rm pl}$ 后 ,*MR* 值迅速降低 ,很快地变为零. 温 度低于 $T_{\rm pl}$ 时,随温度的降低 ,*MR* 值逐渐增大. 在 经过低温 *M-I* 转变峰 $T_{\rm p2}$ 时 *MR* 值增大较平缓. 温 度低于 $T_{\rm p2}$ 后 ,随温度的降低 ,*MR* 值又较快地增 大.



图 4 La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_xMn_{1-x}O₃(x = 0.05 0.10 0.16)的 *R*-T 曲线 □ :*H*=0; ○ :*H*=8×10⁵ A/m 和 *MR*-T 曲线

图 4 给出 $L_{a_{0.7}} Sr_{0.3} Fe_x Mn_{1-x} O_3$ (x = 0.05, 0.10 0.16)样品在零磁场和 8×10⁵ A/m 外磁场下 R-T 曲线和 MR-T 曲线.由图 4 可见,少量 Fe 替代 Mn 与少量 Cr 替代 Mn 对材料的影响类似,只是随 掺杂量的增加,样品的 M-I 转变峰更快地向低温推 移.5%的 Fe 替代 Mn 后,样品的 R-T 曲线就出现 了双峰.而当 Fe 掺杂量达到 10%时,样品只出现了 一个较低温度的峰.

表 2 给出样品的居里温度和 M-I 转变温度.数据表明随掺杂量的增加,样品的居里温度很快地下降,铁磁有序度降低,这是由于具有钙钛矿 ABO_3 结构的 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 的 B 位 Mn 被其他元素替代后,降低了材料中 Mn^{3+} (或 Mn^{4+})的浓度,减弱了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的双交换作用,从而导致样品电阻率

升高,铁磁性降低.这与文献 8 报道的 Fe 在 La-Ba-Mn-O 中的掺杂效果类似.

表 2 样品 La_{0.7}Sr_{0.3}*M_x*Mn_{1-x}O₅(*M* = Cr,Fe)的居里温度和 *M*-*I* 转 变温度(单位 K)

样品	$T_{\rm C}$	$T_{\rm p1}$	$T_{\rm p2}$
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	374	_	—
$La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.1}Mn_{0.9}O_3$	327	320	—
$La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.15}Mn_{0.85}O_3$	304	295	180
$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.05}Mn_{0.95}O_3$	330	330	260
$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$	279	—	205
$La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.16}Mn_{0.84}O_3$	175	—	90

注:---表示在 77----350 K 温度范围内未发现.

表 2 表明 R-T 曲线出现双峰的样品其高温区 域的峰(T_{p1})与居里温度基本一致,而低温区域的 峰(T_{p2})滞后居里温度很多.由前面讨论知道, T_{p1} 峰较尖锐, T_{p2} 非常宽化,且在 T_{p1} 峰附近 MR 也出 现一个极值.由此可以看出 T_{p1} 是材料由顺磁态向 铁磁有序态转变时,电子自旋的排列对材料输运性 能的影响直接导致的. T_{p2} 不是由铁磁有序的转变 直接导致,但随掺杂量的增加,铁磁居里温度的降 低, T_{p2} 峰也向低温推移,表明 T_{p2} 峰的出现与材料 的铁磁性的强弱有关.



图 5 La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O₃样品在 4×10⁵ A/m 外磁 场下的 *M*-T 曲线

图 5 给出样品 $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.1}Mn_{0.9}O_3$ 的磁化 强度随温度变化曲线(M-T 曲线).数据是利用 SQUID磁强计从液氦温度到室温范围在 4×10^5 A/m外磁场下测量的.样品在 4 K 下的饱和磁矩为 73.15 emu/g ,转换成单个晶胞内所有磁性离子对磁 矩的总贡献为 2.97 μ_B .与 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 相比,可 以发现 Fe 的掺杂减弱了体系的总的磁矩.另外,当 温度低于铁磁居里温度后 样品始终表现为铁磁性, 磁结构未再发生转变.这也说明了样品低温区的 M-I转变峰(T_{n2})与磁结构的转变没有直接关系. 从上面的讨论知道,Fe和Cr 替代部分 Mn 均 导致材料的居里温度下降、电阻率升高和巨磁电阻 效应增强,但它们对材料的影响程度不同.与Cr 相 比 随掺杂量的增加,Fe 掺杂样品的居里温度下降 更快,M-I 转变峰也以更快的速度向低温推移.这 说明相同数量的 Fe³⁺离子替代 Mn³⁺比 Cr³⁺离子 替代对材料中 Mn³⁺和 Mn⁴⁺间双交换作用的破坏 更大.

图 6 给出几种离子的外层电子组态, Fe^{3+} 离子 外层电子态为 $3d^5$ d 带为半满稳定结构 t_{2_a} 和 e_g 均 有电子占据 ,自旋排列一致 ,所有电子均为局域电 子.Mn 离子和 Fe 离子之间形成不能发生电子跃迁 的反铁磁交换耦合. Cr³⁺离子外层电子态为 3d³, t₂。 有三个电子占据 _{eg}带为空带 ,其电子结构与 Mn⁴⁺ 离子一样.这样 Mn³⁺离子的 e_g 电子(巡游电子)就 可能跃迁到 Cr³⁺离子的 eg 轨道 Cr³⁺和 Mn³⁺之间 容易产生与 Mn³⁺和 Mn⁴⁺之间的双交换作用一样 的铁磁性交换耦合, 当然, 由于 Cr³⁺和 Mn³⁺之间发 生一次电子跃迁后状态有所改变 成为 Cr²⁺—O— Mn⁴⁺ 即不具备 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 交换对称性. 因此 Cr³⁺和 Mn³⁺之间铁磁交换作用要比 Mn³⁺和 Mn⁴⁺ 之间的双交换作用弱 因此 Cr 的掺杂仍然降低了材 料的铁磁性.但与 Fe 掺杂相比 Cr 掺杂对材料铁磁 性破坏的程度要小得多。



图 6 几种金属离子的电子自旋组态示意图

4 结 论

研究了溶胶-凝胶法制备类钙钛矿型稀土 Mn 氧化物的工艺,并制备了 Cr,Fe 掺杂的 LSMO 巨磁 电阻材料.研究了 Cr,Fe 掺杂对 LSMO 巨磁电阻的 结构、磁性、电输运及磁电阻效应的影响.发现 Cr, Fe 替代 B 位部分 Mn 后,材料的居里温度降低,铁 磁性减弱,电阻率升高,巨磁电阻效应增强,并且发 现 Cr,Fe 替代量在一定范围内,样品的 *R-T* 曲线都 出现了双峰,显示了复杂的输运特性.由于 Cr,Fe 外 层电子组态的不同,相同数量的 Fe 掺杂比 Cr 对材

报

料的影响更大.

- [1] M. N. Baibich , J. M. Broto , A. Fert *et al.* , *Phys. Rev. Lett.* , **61**(1988) 2472.
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, R. A. Fastnacht *et al.*, Science, 264 (1994) A3.
- [3] C. Zener, Phys. Rev. 82 (1951) A03.
- [4] K. H. Ahn, X. W. Wu, K. Liu et al., Phys. Rev. ,B54 (1996),15299.
- [5] Zhi-hong Wang, Jian-wang Cai, Bao-gen Shen et al., Acta Physica Sinica 48(1999), 757(in Chinese]王志宏、蔡建旺、

沈保根等,物理学报 48(1999),757].

- [6] Guang Li Ping Tang Xia Sun et al., Acta Physica Sinica 48 (1999) 505(in Chinese]李广、汤萍、孙 霞等,物理学报 48(1999), 505].
- [7] Wen-xu Xian-Yu, Bao-he Li, Zheng-nan Qian et al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China 8 (1998) 632.
- [8] Wen-xu Xian-Yu Bao-he Li Zheng-nan Qian et al., Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis A(1998) A7(in Chinese] 鲜于文旭、李宝河、千正男等,吉林大学自然科学 学报,4(1998) A7].

COLOSSAL MAGNETORESISTANCE EFFECTS AND MAGNETIC PROPERTIES OF $La_{0.7}Sr_{0.3}M_xMn_{1-x}O_3(M = Cr Fe)^*$

LI BAO-HE^{a, k)} XIAN-YU WEN-XU^{b)} WAN XIN^{a)} ZHANG JIAN^{c)} SHEN BAO-GEN^{c)}

^a (Department of Mathematics and Physics , Beijing Technology and Business University , Beijing 100037 ,China)

^b (Department of Physics Jilin University, Changchun 120023, China)

c (State Key Laboratory of Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 23 September 1999; revised manuscript received 16 October 1999)

Abstract

This paper discusses the preparation of the colossal magnetoresistance samples $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_xMn_{1-x}O_x$ x = 0, 0.10, 0.15) and $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_xMn_{1-x}O_x$ x = 0.05 0.10 0.16) by the sol-gel technique. The effects that the substitution of Cr or Fe for Mn in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ affects its structure , magnetic properties and magnetoresistance are also studied. Two peaks are observed on the resistance-temperature curves (*R*-*T* curves) of the two samples $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.15}Mn_{0.85}O_3$ and $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{0.05}Mn_{0.95}O_3$. The mechanism for the potential appearance of the double peaks is discussed. A conclusion is drawn that with the increase of Cr(or Fe) substituting for Mn , the samples 'Curie temperature (*T*_C), ferromagnetism and conductivity decrease , whereas their magnetoresistance strengthens. However , the same amount of Cr produces less effect on the samples than the same amount of Fe.

Keywords : CMR effect , sol-gel technology , R-T curve , metal-insulator transition **PACC** : 7590

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59525101).