

La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 和 CeO₂ 混合块状样品电输运性质 及使用分形迭代电阻网络模型的计算模拟^{*}

王世奇 连贵君 熊光成

(北京大学物理系 北京 100871)

(2004 年 2 月 5 日收到 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

固相反应方法制得的 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(LCMO)粉末与 CeO₂ 粉末均匀混合后压块烧结,对其进行了电阻率随温度变化的测量.观察到样品电阻率存在绝缘体-金属转变.研究了烧结工艺、CeO₂ 的混合比例与样品的电阻率、结构和表面形貌的关系.结果表明,制备工艺对材料性能有相当大的影响,其中较低温度的烧结主要影响小晶粒及其晶粒间界,而高温长时间烧结将影响大晶粒的形成.利用三维随机电阻网络(RRN)模型和蒙特卡罗方法对这种混合块状样品的输运性质进行了模拟.模拟中使用了一种新的 RRN 平均方法.该模型得到的数值模拟结果与实验结果在定性上是一致的.这说明以 RRN 模型来理解 LCMO(x)-CeO₂(1 - x)复合体系的导电状况是合理的,提出的随机电阻网络平均方法是合适的.

关键词: La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, 绝缘体-金属转变, 随机电阻网络, 蒙特卡罗模拟

PACC: 7280T, 8140R, 7115Q, 6460A

1. 引 言

具有钙钛矿结构的稀土掺杂锰氧化物由于表现出很大的磁电阻效应,因此引起了人们广泛的兴趣^[1-10].对其铁磁性能的研究表明,这类材料在纳米尺度上存在本征的相分离情况,即材料中存在两种相互竞争的相,如铁磁金属相(FM)和电荷有序(CO)绝缘相,它们可以形成各自的微畴而同时存在^[2-4].另外,在对锰氧化物的颗粒复合体系的研究中发现,掺入绝缘材料或其他锰氧化物之后,材料的磁性能往往会有较大的改变.例如,在 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 中加入 CeO₂ 可以提高室温磁灵敏度^[5], La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 与铁磁性绝缘体 CoFe₂O₄, Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 混合之后,室温下材料的磁电阻性能也会发生较大的改变^[2].稀土掺杂锰氧化物块材的性质受工艺条件的影响也很大.因此,对锰氧化物的颗粒混合绝缘粉末的复合体系进行系统研究,对于了解工艺条件对样品性质的影响、区别本征相分离和材料的实际应用都有一定意义.对复合颗粒体系建立模型后进行数值模拟,可

以对其电输运性质与成分之间的关系进行分析,与实验结果的对照可以了解实际材料中影响复合体系样品性质的因素.

本文选择 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(LCMO)和 CeO₂ 构造的复合颗粒体系来进行研究. LCMO 是比较典型的一种导电锰氧化物材料,温度降低会引起样品的铁磁转变,对应于电阻率测量中的绝缘体-金属(I-M)转变^[3],电阻最大时对应的温度称为转变温度 T_p ,与居里温度 T_c 相近.不同条件处理样品的 T_p 的改变可以反映出本征相互作用的变化情况. LCMO 在室温与低温下的电阻率变化很大,便于研究复合体系中导电颗粒的本征电阻以及数值模拟. CeO₂ 作为一种化学性质稳定的绝缘体,已经应用于很多领域.其他一些实验也已经表明混合有 CeO₂ 的锰氧化物样品其 T_p 改变不大^[5],即 CeO₂ 在混合物中是稳定的.

从逾渗理论的角度出发,复合颗粒体系可简单地视为一个随机电阻网络(RRN)^[8],利用蒙特卡罗方法可以模拟电输运性质与成分之间的关系,对比实验结果便能得出晶界效应的影响,进而更深入地了解块状样品晶粒之间电输运性质的机理.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:19984003)国家重点基础研究发展规划(批准号:G2000036505)和国家高技术研究发展计划(批准号:GD070204)资助的课题.

2. 实验方法和工艺条件

本实验中, $\text{LCMO}(x)\text{-CeO}_2(1-x)$ 的复合颗粒样品由预先制备好的 LCMO 粉末和分析纯的 CeO_2 粉末按照不同摩尔比例 ($x = 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.50, 0.70$) 混合均匀, 在约 1 GPa 的压强下压制成长条状样品, 大气氛围中迅速烧结至目标温度保持一定时间 (1100, 1200 °C 烧结 10 min 和 1300 °C 烧结 6 h) 后自然降温. 其中 LCMO 粉末采用固相扩散反应法, 经过两次煅烧、粉碎、研磨制成. 光学显微镜观察 LCMO 粉末的晶粒直径大于 1 μm . 为了解 LCMO 粉料的输运基本性质, 将其以同样的条件压制烧结成块材后进行变温电阻率 ($\rho\text{-}T$) 测量. 样品的电阻测量采用标准四端引线法, 测量温区为 15—300 K.

图 1 为 3 个不同烧结条件下制备的 LCMO 块状样品的 $\rho\text{-}T$ 曲线. 3 个样品的烧结条件分别为: 1# 样品在 1100 °C 烧结 10 min, 2# 样品在 1200 °C 烧结 10 min, 3# 样品在 1300 °C 烧结 6 h. 图 1 中所有样品都表现出了 I-M 转变. 1# 样品、2# 样品的 T_p 相近, 这说明在短时间烧结的情况下, 温度的提高对于 LCMO 粉料的晶格结构影响较小. 在高温长时间 (1300 °C, 6 h) 烧结的情况下, 样品的 T_p 略有上升至 269.7 K. 这一方面说明 LCMO 原料在研磨后晶格结构受到了微损伤, 高温下长时间烧结可以使晶格结构趋于完善. 另一方面也说明烧结条件对样品的 T_p 影响不大. 从图 1 中还可以看出, LCMO 样品的烧结温度越高, 电阻率越低. 这是因为温度的升高有利于晶粒表面损伤层的愈合以及晶粒之间的互扩散. 这从另一个侧面说明, 对于 LCMO 块状样品, 晶粒表面层及晶粒间界的变化对样品的电阻率有着至关重要的影响.

为了了解工艺条件对于样品的影响, 我们利用原子力显微镜 (AFM) 观察了不同工艺条件下制备的块状烧结样品的表面形貌 (图 2). 烧结条件和观测范围分别为: 图 2(a) 1000 °C 烧结 10 min, $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$; 图 2(b) 1000 °C 烧结 10 min, $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$; 图 2(c) 1000 °C 烧结 4 h, $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$; 图 2(d) 1300 °C 烧结 6 h, $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$; 图 2(e) 1300 °C 烧结 6 h, $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. LCMO 颗粒粉末由溶胶-凝胶法制备, 尺寸在纳米量级. 比较图 2(b) 和 (c) 可以看出, 经过 1000 °C 烧

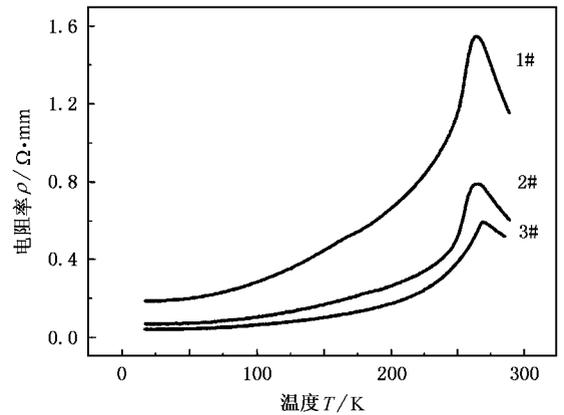


图 1 不同烧结条件下制备的 LCMO 块状样品的 $\rho\text{-}T$ 曲线

结 4 h 后, 样品中尺寸约为 100 nm 的晶粒消失了, 而 500 nm 的晶粒并没有太大变化. 这些小晶粒的消失可以合理地假设为它们填充到了大晶粒的四周. 这说明在比较低的烧结温度下, 即使是较长时间的烧结, 也仅仅影响到小晶粒和晶粒间界, 对于形成大晶粒仍然能量不足. 而高温下可以使晶粒长大, 如图 2(d) 样品晶粒长大为 1—5 μm . 从图 2(e) 中可以清楚地观察到晶粒表面的梯田状结构, 这对应于原子级的生长台阶. 每个小晶粒表面的梯田状结构取向是一致的, 这表明经过 1300 °C 高温烧结后样品由小的单晶晶粒组成. 不同晶粒中台阶方向的变化则反映了 LCMO 块状样品的多晶性质. 这些晶粒很好的表面生长结构, 也说明经过高温煅烧的样品晶粒结构是好的.

3. 复合体系样品测量结果及讨论

3.1. 烧结温度对样品电阻率的影响

图 3 是 6 个 $\text{LCMO}(x)\text{-CeO}_2(1-x)$ 复合体系块状样品的 $\rho\text{-}T$ 曲线. 从图 3 可以看出, 掺入了 CeO_2 的样品仍然表现出 I-M 转变. 与纯 LCMO 块状样品的 $\rho\text{-}T$ 曲线类似, 同样混合比例的样品, 烧结温度升高则电阻率降低. 而不同混合比例的样品经过 1100 或 1200 °C 烧结 10 min 后样品的 T_p 没有很大变化. 这说明低温短时间烧结对于 CeO_2 和 LCMO 的互扩散影响比较小. 以上实验表明, 样品在重新混合烧结

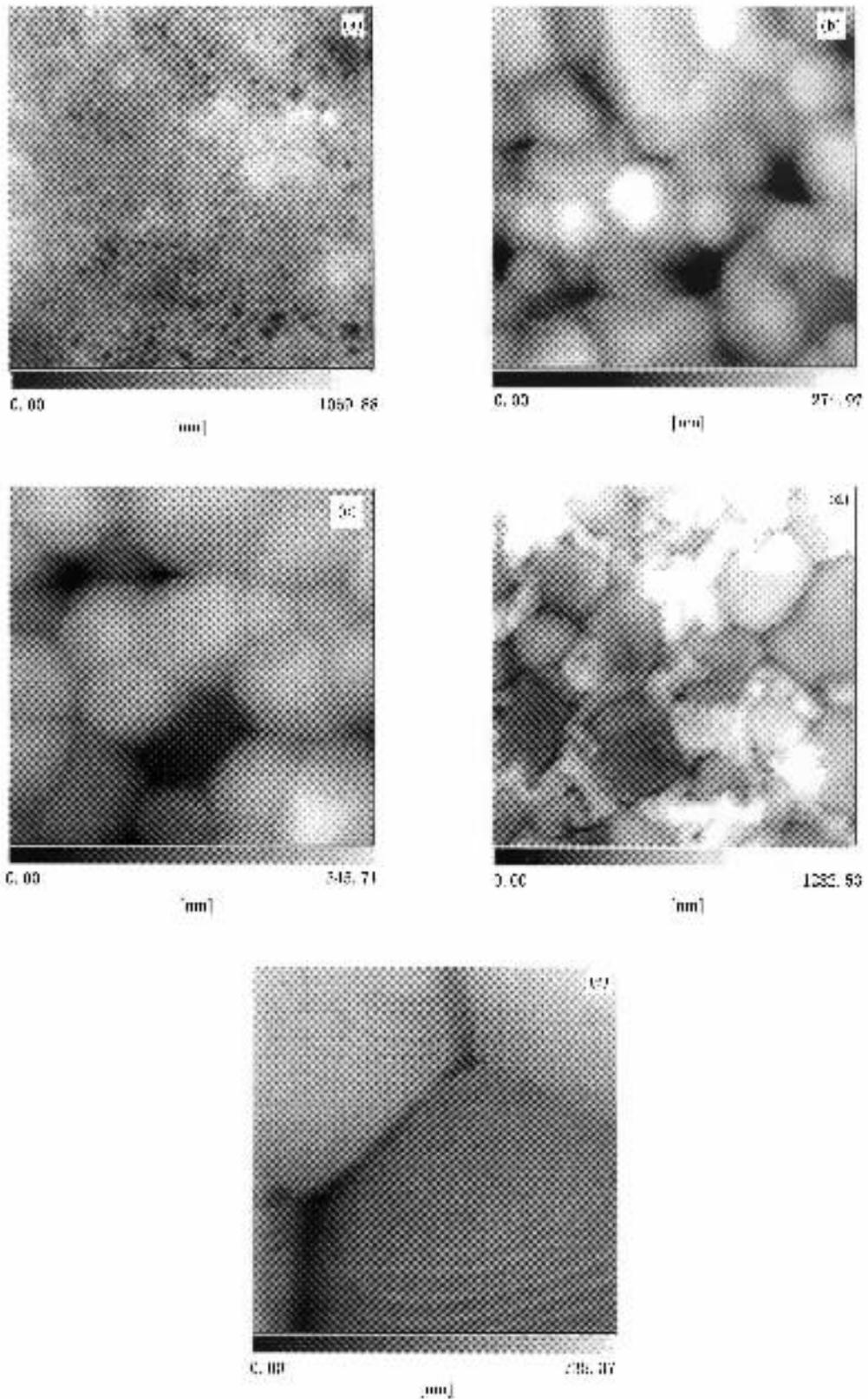


图2 不同条件下烧结 LCMO 块状样品的 AFM 表面形貌图 (a)1000 °C 烧结 10 min $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ (b)1000 °C 烧结 10 min $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (c)1000 °C 烧结 4 h $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (d)1300 °C 烧结 6 h $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ (e)1300 °C 烧结 6 h $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$

的过程中,由 LCMO 构成的导电通路中可能出现了小晶粒的长大和晶粒间界的完善.这些因素造成了样品的电阻率下降.但是在这样的温度下烧结 T_p 没有很大变化,说明 LCMO 和 CeO_2 晶粒之间的互扩散即使存在也没有对于 T_p 造成大的影响.因此,逾渗电阻网络模型适用于 LCMO 与 CeO_2 复合颗粒体系,其中 LCMO 为导电颗粒,而 CeO_2 为绝缘颗粒.

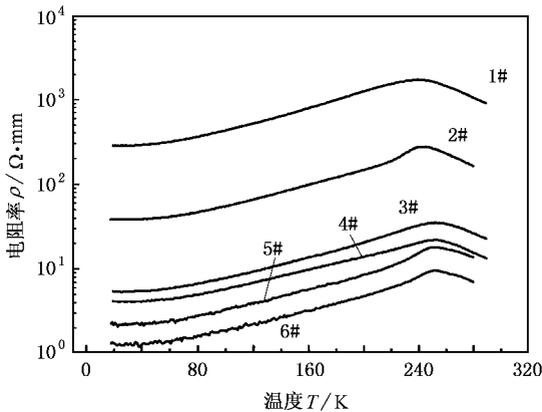


图3 LCMO(x)- $CeO_2(1-x)$ 样品在不同条件下烧结后的 ρ - T 曲线

3.2. CeO_2 混合比例对电阻率的影响

固定烧结温度和时间,不同混合比例的样品室温电阻率有所不同.依据三维正方网格键逾渗(bond percolation)模型,导电和绝缘转变的临界点 x_p 约为 0.2488^[8].与这样的模型计算结果相近,复合体系 LCMO(x)- $CeO_2(1-x)$ 块状样品的电阻率在 $x = 0.25$ 附近急剧上升.图4是混合比例 x 不同的复合体系块状样品的 ρ - T 曲线.从图4可以看出, $x = 0.20$ 的样品和 $x = 0.25$ 的样品室温电阻率几乎有了两个数量级的差别,这说明混合比例已经达到临界点.

图5是 LCMO(x)- $CeO_2(1-x)$ 复合体系块状样品的 280 K 电阻率随 LCMO 比例 x 变化关系.掺入了大量 CeO_2 的样品仍然表现出随温度降低的 I-M 转变.从逾渗理论的观点看,电流经过由 LCMO 颗粒之间形成的导电通道.随着 CeO_2 颗粒的加入,导电通道逐渐变窄,电阻率变大,在临界点附近变为丝状,直至最终完全断开成为绝缘体.实验结果基本符合三维键逾渗的电阻网络计算结果^[8].由于 LCMO 的 I-M 转变是由 LCMO 晶粒的本征性质决定,因此在逾渗阈值附近仍然可以观察到很好的 I-M 转变.随着绝缘体 CeO_2 颗粒比例的增加,复合体系

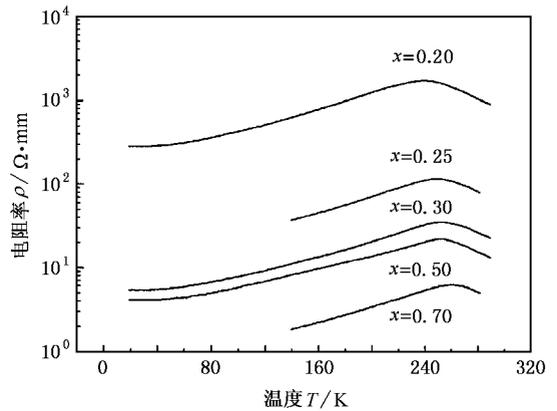


图4 不同混合比例 x 的复合体系块状样品的 ρ - T 曲线

LCMO(x)- $CeO_2(1-x)$ 块状样品无论是室温电阻率、低温电阻率,还是电阻率峰值都在变大,这与逾渗模型描述的结果也是一致的.

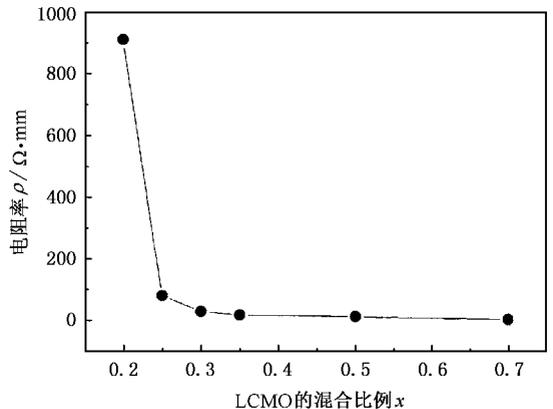


图5 280 K 下电阻率 ρ 与 LCMO 混合比例 x 的关系 烧结条件为 1100 °C, 10 min

3.3. CeO_2 混合比例与制作工艺对 T_p 的影响

图6是复合体系中 LCMO 比例 x 、烧结温度与 T_p 的关系.从图6可以看出,随着 CeO_2 掺入比例的增加,无论烧结温度是 1100 °C 还是 1300 °C,样品的 T_p 均有降低的趋势.由 LCMO 的表面形貌观察可以确认,1100 °C 烧结主要的变化在于晶粒间界,而 1300 °C 的烧结将影响到晶粒的长大.因此可以认为, CeO_2 的掺入量对 T_p 的影响是样品在烧结过程中轻微的 Ce 离子扩散造成.不同的制备条件造成的差异则对应于晶粒间界和晶粒生长的影响变化.而且随着 CeO_2 比例的增加,扩散面积比例相对也在增大,因此引起了 T_p 的下降.

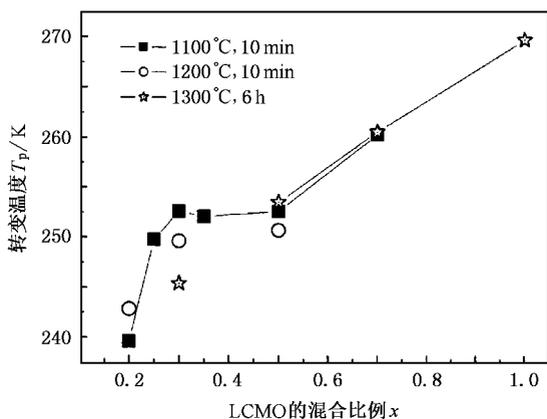


图 6 LCMO 比例 x 和烧结温度与 T_p 的关系

4. 计算模拟

我们采用正方格点的键逾渗模型, 将 LCMO 颗粒和 CeO_2 颗粒分别作为导体和绝缘体, 利用蒙特卡罗方法, 将两者的比例作为在某一个键上分配的概率, 随机放入一个 $N \times N$ 二维正方格(三维模型为 $N \times N \times N$ 的三维正方格)的各个格点之间, 构造一个 RRN^[81], 如图 7 所示。

在电阻网络的左右两端分别加电压 $V = V_0$ 和 $V = 0$, 没有加电压的部分做周期性边界条件处理。按照电路的 Kirchhoff 电流定律, 可以得到一个 N^2 (N^3) 元的一次线性方程组。

$$\sum_{r'} (V_r - V_{r'}) \sigma_{r,r'} = 0,$$

式中, V_r 为第 r 个节点的电压, $V_{r'}$ 为 r 近邻节点 r' 的电压, $\sigma_{r,r'}$ 是节点 r 与节点 r' 之间的电导。根据方程组解出各个格点上的电压值后就可以计算出网格的总电阻。

实际的样品应看作无穷大电阻网络。为了使计算中得到的结果尽量符合实际, 需要进行多次计算平均。平均的方法通常有电阻平均或电导平均。

电阻平均方法为

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i.$$

电导平均方法为

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i}.$$

当由蒙特卡罗方法产生的电阻分布相差较大时, 这两种方法都存在缺陷。对于电阻平均方法, 只要在多次的计算中, 出现一次大电阻, 那么平均值便

会倾向于大电阻, 而将小电阻值的情况忽略。同理, 电导平均方法有利于小电阻情况。这种缺陷在逾渗阈值附近往往表现得更加明显。这使得多次计算机模拟计算的结果发散。在有限网格和有限电导联结时, 由于节点之间的通道(键逾渗模型)数目有限, 因此蒙特卡罗法得到的数值模拟结果是发散的。而发散结果是不可能简单地以多次平均的方法得到合理的收敛结果。这实际是使用大样本蒙特卡罗统计计算方法和有限网格模型来处理无穷电阻网络时引起的发散。

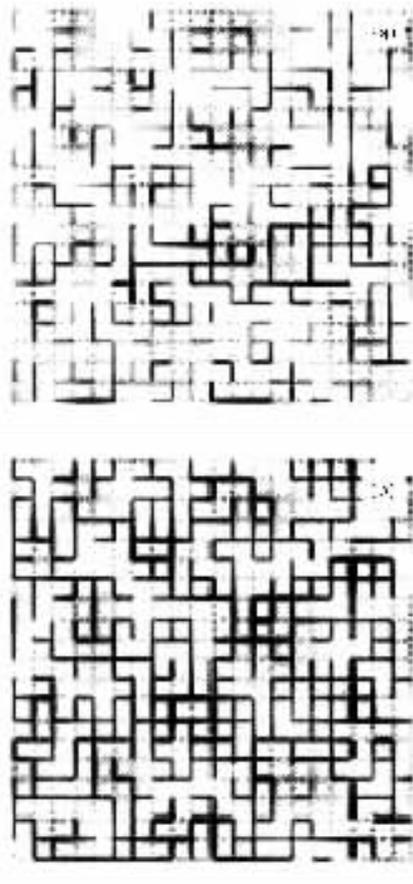


图 7 RRN 示意图。实线表示导体, 虚线表示绝缘体。

(a) 导体比例在逾渗阈值之下, 不导通; (b) 导体比例在逾渗阈值之上, 导通。

为了弥补以上两种算法的不足, 在计算中我们利用分形的思想, 使用迭代的方法来进行平均。把一个大的样品看作由很多较大的颗粒组成的电阻网络, 这些颗粒又可以看作由很多更小的颗粒构成, 依此类推, 直至这些更小的颗粒可以用有限的网格来模拟。

具体的迭代方法如下: 首先按照定义的导体与绝缘体的比例, 用蒙特卡罗方法, 生成一个 $N \times N$

的随机电阻网格,计算得到一个电阻值.与此步骤相同,对这个网格进行多次随机分布导体和绝缘体,之后计算得到关于这个网络的电阻分布概率,按照这个分布概率,将电阻随机地填充到一个新的 $N \times N$ 的网格中,再次进行计算,得到新的电阻分布,……,如此多次迭代平均,直至这个电阻的分布范围小于设定的目标.将此结果作为该样品的最终结果.

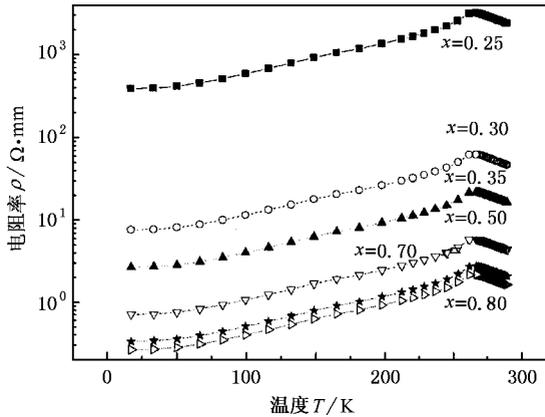


图 8 RRN 计算模拟结果

我们利用这样的程序对实验中的复合颗粒体系进行了数值模拟.其中 LCMO 颗粒的电阻率数值取自烧结条件为 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结 6 h 的 ρ - T 曲线,以使电阻率尽量接近 LCMO 本征值. CeO_2 的电阻率取 $10^8\text{ }\Omega\cdot\text{mm}$, 三维电阻网络格点数选取 $15 \times 15 \times 15$, 电阻

分布取样数为 100 , 迭代次数为 50 次.图 8 是计算模拟得出不同比例样品的 ρ - T 曲线.从图 8 可以看出,模拟结果基本上反映了混合 CeO_2 引起的电阻率变化趋势.随绝缘 CeO_2 颗粒比例的增加,复合体系 $\text{LCMO}(x)\text{-CeO}_2(1-x)$ 样品无论室温电阻率、低温电阻率,还是电阻率峰值均有提高,而且 T_p 没有变化,与我们实验得到的结果定性上是一致的.这说明,复合体系块状样品的导电状况应该以逾渗模型来理解.

5. 结 论

通过对固相反应方法制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 与 CeO_2 粉末混合烧结的样品进行测量,结果表明制备工艺对于样品性能有相当大的影响.其中较低温度 ($1000\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的烧结主要影响小晶粒形成和晶粒间界的输运性能,而高温长时间烧结 ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h) 将影响大晶粒的形成.混合了绝缘体的样品依然存在 I-M 转变,电阻率随着烧结温度的升高和烧结时间的增加而变小.利用蒙特卡罗方法构造三维逾渗电阻模型进行模拟计算,并提出了一种新的 RRN 平均方法.得到的数值模拟结果与实验测量定性上是一致的.这说明复合体系 $\text{LCMO}(x)\text{-CeO}_2(1-x)$ 块状样品的导电状况以逾渗模型来理解是合理的,也说明我们提出的 RRN 平均算法是合适的.

- [1] Coey J, Viret M, von Molnár S 1999 *Adv. Phys.* **48** 167
 [2] Dagotto E, Hottab T, Moreoa A 200 *Phys. Rep.* **344** 1
 [3] Mayr M, Moreoa A, Vergés J A *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 135
 [4] Zhang L W, Israel C, Biswas A *et al* 2002 *Science* **298** 805
 [5] Balcells L, Carrillo A E, Martínez B *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 4014
 [6] Huang Y H, Yan C H, Wang Z M *et al* 2000 *Sci. China B* **30** 526 (in Chinese) 黄云辉、严纯华、王哲明等 2000 中国科学 B **30** 526]

- [7] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
 [8] Kirkpatrick S 1973 *Rev. Mod. Phys.* **45** 574
 [9] Liu W, Chen J P, Guan W *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 601 (in Chinese) 刘 伟、陈晋平、管 炜等 2004 物理学报 **53** 601]
 [10] Wang X Y, Cao S X, Zhang Y F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1456 (in Chinese) 王新燕、曹世勋、张玉凤等 2004 物理学报 **53** 1456]

Electronic transport properties and simulation of random resistor network in granular mixture system of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and CeO_2 *

Wang Shi-Qi Lian Gui-Jun Xiong Guang-Cheng

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

(Received 5 February 2004 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

Granular mixture samples were prepared with $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (synthesized by solid reaction) and CeO_2 mixed , pressed and sintered under different conditions . In resistivity versus temperature $R(T)$ measurements , a metal-insulator transition was observed . $R(T)$ data demonstrated that the sintering condition had a strong influence on the properties of the samples . A low sintering temperature had influence on the growth of small granules and their boundaries , a high-temperature and long-time sintering resulted in the formation of large granules . A random resistor network (RRN) model with a new iterative average method was used to simulate the transport property of the mixture samples . The simulation and experimental result in agreement . The result indicates that the RRN model is reasonable for understanding the electronic transport of the granular mixture samples consisting of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and CeO_2 .

Keywords : $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, insulator-metal transition , random resistor network , Monte Carlo method

PACC : 7280T , 8140R , 7115Q , 6460A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19984003) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000036505) , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. CD070204) .