

机械合金化 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶化 动力学及磁电阻研究*

金志强 覃红侠 章建荣 王敦辉 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999年6月10日收到; 1999年8月3日收到修改稿)

通过机械合金化方法制备了单相 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 化合物. 球磨形成的非晶态结构在 920 K 退火时转变为钙钛矿型相结构. 根据质量作用定律, 讨论了非晶晶化动力学行为, 其晶化转变激活能约为 265 kJ/mol. 同时研究了化合物的电阻特性, 发现低温下样品的电阻 ρ 与温度 T 的关系为 $\rho \propto T^2$, 随退火温度的升高, $\rho-T^2$ 曲线斜率下降. 在远离居里温度处的低温磁电阻可用 $\Delta\rho/\rho_0 = p_1 - p_2 T^{3/2} - p_3 T^{5/2}$ 描述.

PACC: 7570; 7215

1 引 言

近年来, 稀土钙钛矿锰氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) 的巨磁电阻效应, 由于其潜在的应用前景而在相关科学领域受到了广泛的注意. 目前有关此效应的研究主要集中在多晶粉末^[1,2]、单晶体^[3]和薄膜^[4]上. 大多数研究表明, 这些材料中的铁磁居里温度、低温磁电阻效应和金属-绝缘体转变温度易受制备路径和晶粒尺寸的影响. 于是改进制备方法和控制晶粒尺寸仍是当前的主要问题. 目前通过溶胶-凝胶方法和传统的陶瓷工艺已成功制备出超细的锰氧化物粉末^[1,5,6]. 机械合金化方法^[7]由于其工艺简单、低的合成温度、高的生产效率而在超细材料的制备中倍受关注. 本文利用机械合金化技术和后续退火工艺研制了铁磁性的超细颗粒 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 氧化物. 另外, 球磨一定的时间可导致非晶结构的形成, 该结构在随后的热处理工艺中将晶化形成稳定的化合物结构. 因此, 本文利用质量作用定律研究了非晶结构转变的动力学行为. 同时也探讨了化合物的低温磁电阻特性.

2 实验方法

按一定化学计量配比的 $\text{La}(\text{OH})_3$, CaCO_3 , MnCO_3 化合物混合均匀后置于球磨罐中, 在行星式球磨机上球磨 100 h. 球磨后的粉末被压制成圆盘状后于 973—1473 K 退火 1 h. 所有的处理过程, 包括球磨以及后续的压制和退火均在空气中进行. 扫描电子显微镜观察

* 国家攀登计划(纳米材料科学)(批准号: NMS-07)和国家自然科学基金(批准号: 59671021)资助的课题.

表明,样品的颗粒尺寸分布为 $0.2\text{--}2.0\ \mu\text{m}$. 退火后的样品密度为 $4.0\text{--}4.5\ \text{g}/\text{cm}^3$, 约为理论密度值的 85%. 利用 X 射线衍射(XRD)分析样品的相结构和合金化程度. 差示扫描量热仪(DSC)用于研究非晶相的晶化温度和热力学行为. 采用传统的直流四探针技术测量了样品电阻与温度及磁场的关系. 外加磁场为 $1.2 \times 10^6\ \text{A}/\text{m}$, 测量温度范围为 $77\text{--}300\ \text{K}$. 测量巨磁电阻时的外加磁场垂直于稳恒电流. 巨磁电阻效应定义为

$$\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(T, 0) - \rho(T, H)]/\rho(T, 0),$$

其中 $\rho(T, 0)$ 和 $\rho(T, H)$ 分别为零场电阻和外加磁场下的电阻.

3 结果及讨论

长时间球磨过程中,粉末样品严重形变、冷焊、破碎,并形成层状结构. 图 1 给出球磨 100 h 后样品的 XRD 谱图,结果表明长时间球磨后,导致样品为非晶态结构,而原料的原始衍射峰已完全消失. 对球磨样品在 $873\ \text{K}$ 退火时,观察到新的衍射峰开始出现,在 $973\ \text{K}$, 非晶相完全转化为单一的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 化合物,其晶体结构参数 a 为 $0.7726\text{--}0.7733\ \text{nm}$, 近似于文献报道的 $0.7719\text{--}0.7731\ \text{nm}$ ^[1], 更高温度的退火只是增加了样品的晶粒尺寸.

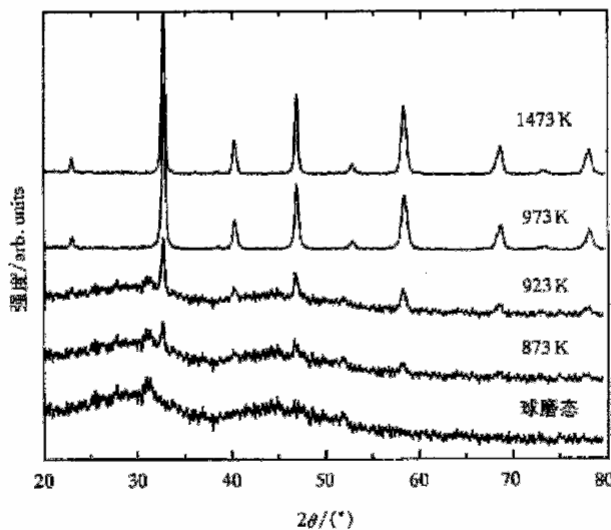


图 1 不同退火条件下 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 谱

图 2 的内插图给出非晶相的 DSC 谱. 从其局部放大图(图 2)可观察到由于晶化和内应力释放而在 $863\text{--}963\ \text{K}$ 温区内出现的放热峰. 峰值最大处的温度 $920\ \text{K}$ 可用来认定为晶化温度. 同时可发现晶化起始温度和放热量 H_t 分别为 $863\ \text{K}$ 和 $52.8\ \text{J}/\text{g}$. 定义 t 为晶化时间, H_p 和 H_t 为部分和完全晶化时的放热量, $H_q = H_t - H_p$ 为图中所示阴影面积, $F = H_p/H_t$ 为在温度 T_p 时析出的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 晶体百分含量. 从图 2 可以看出, 在 $873\ \text{K}$ 时开始有少量的晶体析出. 随温度 T_p 的升高, F 增大, 在 $973\ \text{K}$ 以上的温度, H_p/H_t 达

到最大值,表明非晶相已经完全晶化为 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 结构,这与 X 射线衍射结果非常符合.

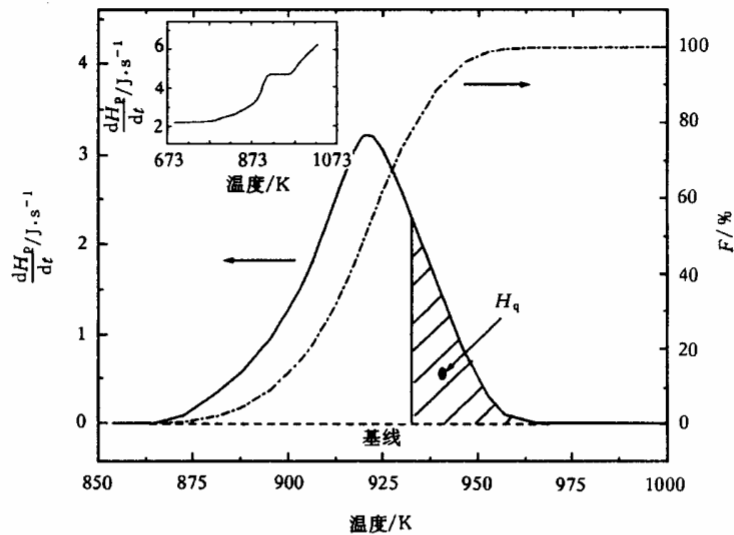


图 2 球磨后 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 DSC 谱图

我们知道,非晶相是一种亚稳相,其自由能较高,在一定条件下向稳定的结晶相转变,此转变的激活能可设为 E . 依据 DSC 测量结果,可讨论晶化转变的动力学行为. 如果用 dF/dt 代表晶化速率,则利用质量作用定律,其动力学行为可表征为

$$dF/dt = k(1-F)^n,$$

其中 $k = A \exp(-E/RT_p)$, n 为反应级数, A 为系数, R 为气体常数. 考虑在完全转变过程中的 H_t 为常数,将 $F = H_p/H_t$ 和 $H_q = H_t - H_p$ 代入上式,并利用拉格朗日对数计算,可得

$$\ln(dH_p/dt) - \ln H_t = \ln A + n \ln H_q - n \ln H_t - (E/R)T_p^{-1}.$$

再利用差分计算,可得新的表达式为

$$\Delta \ln(dH_p/dt) = -(E/R)\Delta T_p^{-1} + n \Delta \ln H_q.$$

图 3 给出 $\Delta \ln(dH_p/dt)/\Delta \ln H_q$ 和 $\Delta T_p^{-1}/\Delta \ln H_q$ 的关系,很明显,结果可很好地用直线来拟合. 通过其斜率,可计算得到此非晶晶化过程的激活能 E 为 265 kJ/mol. 此值大于 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ 的化学扩散激活能 42—84 kJ/mol^[8]. 这可能与球磨过程中引入的大量缺陷和内应力在加热时的能量释放有关.

所有在 973 K 以上温度退火的样品,在低温下都有着明显的磁特性和磁电阻效应. 零场冷却样品到 77 K 时的磁化曲线表明,当外加磁场为 1.5 T 时,样品的磁化强度为 78 Am²/kg. 随温度的升高,磁化强度降低. 当温度超过 270 K 时,样品呈现顺磁特征,此时的磁性转变点即为 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里温度. 图 4 给出 1273 K 退火样品在低温下的温度与电阻 ρ 和磁电阻 $\Delta\rho/\rho_0$ 的关系. 从 ρ - T 曲线中可观察电阻峰的存在,当低于或高于峰值温度时可分别表征为金属或半导体特性. 然而,此转变是一种渐进过程,转变峰并不尖

锐,这与文献[1]的结果类似.在 $\Delta\rho/\rho_0$ - T 关系曲线上的峰包温度与样品的居里温度相符合.另外,我们发现,在低于 200 K 的温度下,磁电阻与温度的关系可用 $\Delta\rho/\rho_0 = p_1 - p_2 T^{3/2} - p_3 T^{5/2}$ 很好地描述,其中拟合参数为 $p_1 = 0.30$, p_2 和 p_3 很小.尽管 Hwang 等^[9]已指出 $p_1 + p_2/(T + p_3)$ 的表达式也可用于描述样品的低温电阻特性,但其物理含义并不很清楚.而 Fontcuberta 等^[10]已从实验上根据自旋极化输运的观点证明电阻符合 $\rho(T, H)/\rho(T, 0) = 1 - Bm^2(T)$ 关系式,式中 B 为参数, $m = M(H, T)/M_s$ 作为归一化磁化强度可用 Dyson 方

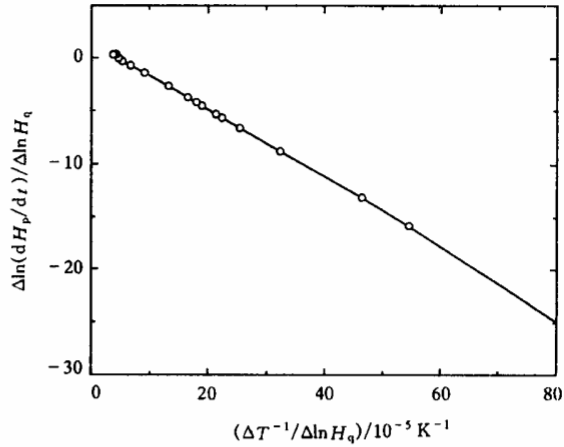


图 3 $\Delta\ln(dH_p/dt)/\Delta\ln H_q$ 与 $\Delta T^{-1}/\Delta\ln H_q$ 的关系

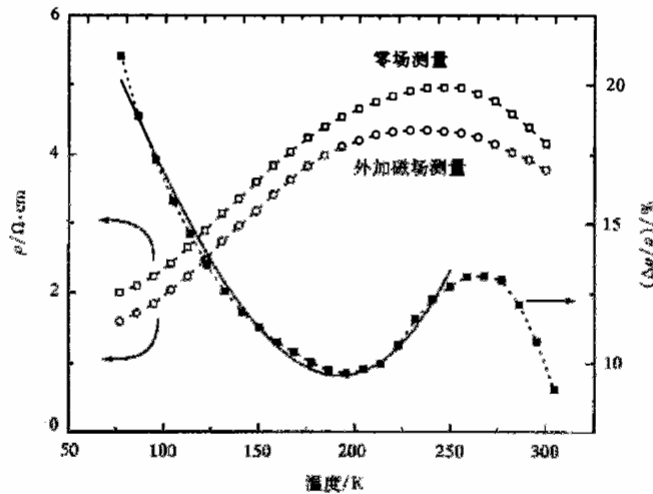


图 4 零场下和外加磁场为 $1.2 \times 10^6 \text{ A/m}$ 下的温度与电阻及磁电阻的关系
实线为 $\Delta\rho/\rho_0 = p_1 - p_2 T^{3/2} - p_3 T^{5/2}$ 的拟合结果

程描述为

$$m = 1 - a_0(T/T_C)^{3/2} - a_1(T/T_C)^{5/2} - a_2(T/T_C)^{7/2} - a_3(T/T_C)^4,$$

其中 T_C 为居里温度.于是通过换算后,可得

$$\Delta\rho/\rho_0 = B[1 - 2a_0(T/T_C)^{3/2} - 2a_1(T/T_C)^{5/2} - \dots].$$

可以发现,符合 $p_1 = B$, $p_2 = -2Ba_0/T_C^{3/2}$ 时,此关系式与本文的实验结果很好地相符.于是,可认为此表达式能较合理地解释样品中低温的磁电阻特性.然而值得注意的是,拟合结果中的 p_1 值小于文献[10]所报道的结果,这或许是由于应用的是较简单模型的缘故.

另外,低温下的晶界隧穿效应或许也存在一定的影响.图5给出低温下(低于200 K) T^2 与 $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$ 的关系,此直线关系通常被认为与 d 电子散射(自旋无序散射)相关^[7].同时可发现,随退火温度的升高,直线斜率下降.有关此现象的深入研究尚在进行中.

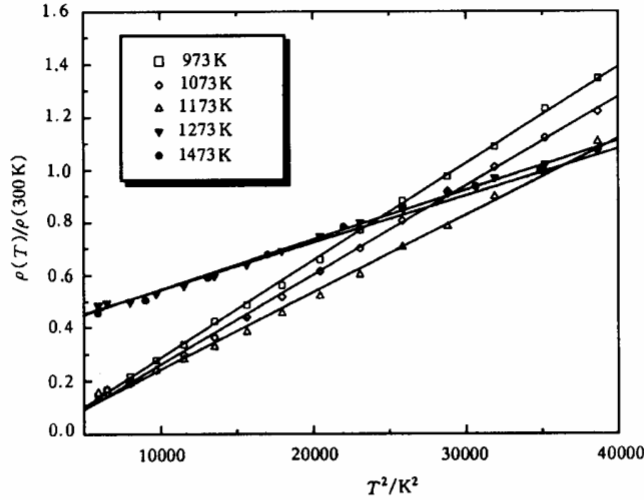


图5 低温下(低于200 K)温度与零场电阻的关系

4 结 论

采用机械合金化方法成功地合成了钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 化合物.球磨 100 h 后得到的非晶样品于 920 K 的温度下可晶化形成均匀的钙钛矿型结构.根据质量作用定律计算得到此晶化转变的激活能约为 265 kJ/mol.所有在 973 K 以上温度退火的样品都有着明显的磁电阻效应.低温下样品的电阻 ρ 与温度 T 的关系为 $\rho \propto T^2$.在远离居里温度处的低温磁电阻可用 $\Delta\rho/\rho_0 = p_1 - p_2 T^{3/2} - p_3 T^{5/2}$ 很好地描述.

- [1] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2291.
- [2] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 6143.
- [3] J. Z. Liu, I. C. Chang, S. Irons *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 3218.
- [4] S. Y. Bae, S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 121.
- [5] R. Mahendiran, R. Mahesh, A. K. Raychaudhuri *et al.*, *Solid State Commun.*, **94**(1995), 515.
- [6] Z. B. Guo, J. R. Zhang, N. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 1897.
- [7] Z. Q. Jin, J. R. Zhang, W. Tang *et al.*, *Solid State Commun.*, **108**(1998), 867.
- [8] O. F. Kononchuk, D. P. Sutija, T. Norby *et al.*, *Proc. 4th Int. Symp. on Solid Oxid Fuel Cells* (Yokohama, Japan, 1995), p. 395.
- [9] Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 2041.
- [10] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 1122.

CRYSTALLIZATION DYNAMICS AND MAGNETORESISTANCE OF $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ SYNTHESIZED BY MECHANICAL ALLOYING*

JIN ZHI-QIANG QIN HONG-XIA ZHANG JIAN-RONG WANG DUN-HUI DU YOU-WEI

(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 3 August 1999)

ABSTRACT

Pure, single-phase $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites with giant magnetoresistance effect have been successfully prepared by mechanical alloying. The amorphous phase formed in milled samples transforms at about 920 K into perovskite-type phase. Following the law of mass action, crystallization dynamics of the amorphous phase has been discussed. The activation energy for crystallization transformation is calculated to be about 265 kJ/mol. The characterization of resistivity $\rho(T)$ for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites has also been investigated. At low temperatures T , $\rho(T)$ has a direct-proportion dependence on T^2 . With increasing annealing temperature, the slope of $\rho-T^2$ curve decreases. The temperature dependent magnetoresistance effect at temperatures far below the Curie temperature can be well expressed by the equation $\Delta\rho/\rho_0 = p_1 - p_2 T^{3/2} - p_3 T^{5/2}$.

PACC: 7570; 7215

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59671021).