

二元掺杂镧锰氧化物 La-Ca-Ba-Mn-O 的 庞磁电阻特性

祝向荣 沈鸿烈 沈勤我 李 铁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

Koichi Tsukamoto Mamoru Okutomi Takeshi Yanagisawa Noboru Higuchi

(Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan)

(1999 年 6 月 10 日收到)

用固相反应法制备了二元掺杂的镧锰氧化物 $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.33}\text{MnO}_x$ (LCBMO) 立方多晶体材料, 研究了其磁特性和庞磁电阻特性, 并与用类似方法制备的一元掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ (LCMO) 及 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$ (LBMO) 的庞磁电阻特性进行了比较. 研究表明, LCBMO 的居里温度 T_C 为 312 K, 介于 LCMO 和 LBMO 的 T_C (分别为 280, 362 K) 之间, 其金属-半导体转变温度 T_p 和 $\mu_0 H = 0.6$ T 下的磁电阻 (MR) 峰值温度 T_m 分别为 306, 298 K, 接近于其 T_C , 也介于 LCMO 和 LBMO 的 T_p 和 T_m 之间. $\mu_0 H = 0.6$ T 下, 在各自的 T_m 处, LCMO, LCBMO 和 LBMO 的庞磁电阻值分别达到 41%, 24.7% 和 8%, 但在室温 (300 K) 处, LCBMO 的 MR 值仍达到 20%, 远大于 LCMO 和 LBMO 的值 (分别为 2.0% 和 2.4%). 研究还发现, 在温度远低于 T_m 时, LCMO 仍保持一定的磁电阻效应, 而 LCBMO 和 LBMO 的磁电阻随温度降低而增加, 这些低温磁电阻特性与材料的结构特征 (如晶界和致密度) 有关.

PACC: 7220M; 7560E; 7130

1 引 言

掺杂的镧锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A 为 Ca, Ba, Sr 等两价掺杂元素) 由于具有庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, 简称 CMR) 效应^[1-4], 成为近年来磁电子学研究的重点对象之一. 通常 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 的磁电阻 (MR) 随温度变化存在峰值效应, 对于实际应用而言, 希望磁电阻峰值效应位于室温附近. 根据双交换理论^[5], $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 的磁电阻峰值效应通常发生在其磁相变温度附近, 而材料的磁特性与掺杂元素有关. 对于一元掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$, 其磁相变温度高于室温^[1], 同为一元掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, 其磁相变发生在室温以下^[4], 如果在 LaMnO_3 中同时掺入 Ba 和 Ca 两种元素, 得到二元掺杂的 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}_{1-y}\text{Ba}_y)_x\text{MnO}_3$, 通过调节掺杂量, 可控制其磁相变温度在室温附近, 从而得到室温 CMR 效应.

本文利用固相反应法制备了二元掺杂的镧锰氧化物 $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.33}\text{MnO}_x$ (LCBMO) 多晶体材料, 研究了其磁特性和庞磁电阻特性. 研究发现, 在室温 300 K, $\mu_0 H$

= 0.6 T 的条件下, LCBMO 材料的 MR 值达到 20%. 为了进行比较, 还制备了一元掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ (LCMO) 及 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$ (LBMO) 多晶体材料, 并研究了磁特性和庞磁电阻特性.

2 实 验

根据化学式 $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.33}\text{MnO}_x$, 将 La_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 及 MnO 等原料按一定的比例均匀混合并研磨, 然后在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 8 h, 冷却至室温, 然后重复上述研磨、预烧、冷却工艺两次, 将粉末样品压制成形后, 再将样品在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下、空气气氛中烧结 30 h, 最后以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率将样品冷却至室温. 利用类似的方法, 还制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$ 多晶体材料. 对于制备样品, 利用能量耗散 X 射线分析 (EDAX) 测量其金属元素含量, 用 X 射线衍射 (XRD) 分析其晶体结构, 利用 SQUID 磁强计测量了其在 $5\text{--}380\text{ K}$ 温度范围内的磁特性, 在 $80\text{--}360\text{ K}$ 温度范围内、在 $\mu_0 H = 0.6\text{ T}$ 下, 用标准四探针法测量其庞磁电阻特性. 磁电阻定义为 $\text{MR} = (\rho_0 - \rho_H) / \rho_0$, ρ_0 和 ρ_H 分别为零磁场下和外加磁场下材料的电阻率.

3 结果及讨论

3.1 组分与晶体结构

EDAX 分析表明, 制备样品中金属元素含量与初始原料配比基本相符, 即材料的化学式分别为 $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.33}\text{MnO}_x$, $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_x$ 及 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$.

XRD 结果表明, 制备样品具有多晶立方结构 (图 1). 一元掺杂的 LCMO 的晶格常数 a 为 0.7746 nm , 二元掺杂的 LCBMO 的晶格常数 a 为 0.7759 nm , 比 LCMO 大, 这是因为掺入

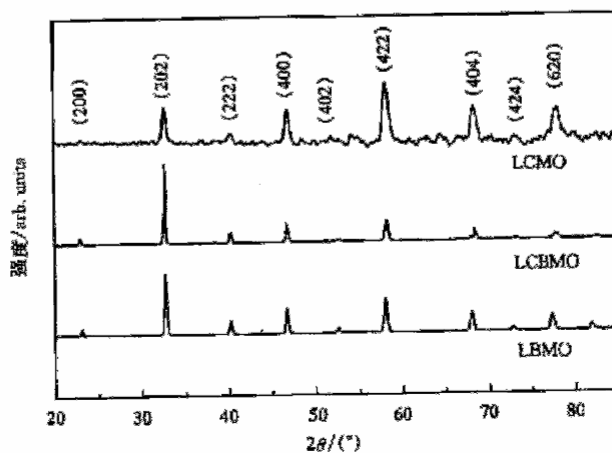


图 1 制备样品的 XRD 谱

Ba 元素的离子半径比 Ca 大的缘故. 当掺杂元素只有 Ba 时, 即材料为 $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_x$ (LBMO) 时, 其晶格常数最大, 为 0.7783 nm.

3.2 磁特性

图 2 所示为在 4000 A/m 磁场下制备材料的归一化磁化强度随温度变化关系. 由图 2

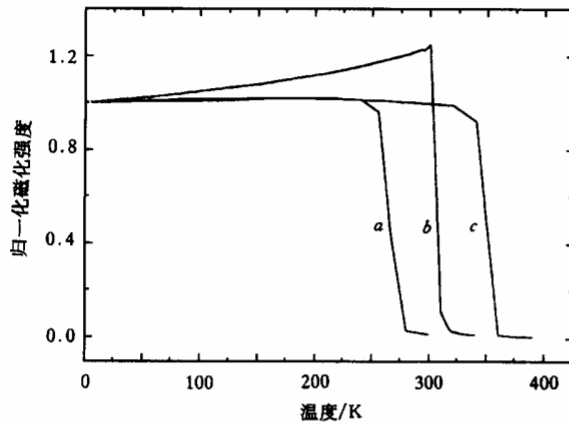


图 2 在 4000 A/m 磁场下制备材料的磁化强度随温度的变化关系. 曲线 a 为 LCMO; 曲线 b 为 LCBMO; 曲线 c 为 LBMO

可见, 制备材料具有典型的铁磁性-顺磁性转变. LCMO 和 LBMO 的铁磁性-顺磁性转变温度(居里温度 T_C)分别为 280 和 362 K, 比文献[1]报道的 T_C 值稍高, 这可能与材料中氧元素含量有关. 对于同种材料, 氧元素含量越高, 其 T_C 值就越高. 因此本文制备的 LCMO 和 LBMO 材料的氧元素含量可能稍高[6]. 对于制备的 LCBMO 材料, 其 T_C 为 312 K, 介于 LCMO 和 LBMO 的 T_C 值之间, 且接近于室温. 还注意到 300 K 温度以下, 在 4000 A/m 磁场下, LCBMO 的磁化

强度随温度降低而逐渐降低, 表明 LCBMO 具有不完全铁磁性, 即存在一定的反铁磁性, 这种反铁磁性可能与样品中的其它化合物杂质如 CaO 等有关[7,8]. 这类杂质可能是由样品制备过程中化学反应不完全而引起的. 但在 XRD 谱(图 1)中没有观察到这类杂质引起的衍射峰, 表明样品中的这类化合物杂质含量很低. 另外, 值得指出的是, 在大的外加磁场下反铁磁性将被抑制, 从而使得样品表现为完全铁磁性. 如图 3 所描述, 在 $\mu_0 H = 0.6$ T 下, LCBMO 的磁化强度是随温度降低而单调增加的.

3.3 庞磁电阻特性

图 3 所示为 LCBMO 材料在零磁场下的电阻率、在 $\mu_0 H = 0.6$ T 下的电阻率和磁化强度及相应的磁电阻随温度变化关系. 在零磁场下, 电阻率随温度变化存在峰值效应. 温度低于峰值温度时, 材料的电阻率随温度上升而增加, 其导电性呈金属性, 在峰值温度以上, 电阻率随温度上升而下降, 因此峰值温度为金属-半导体转变温度(T_p), T_p 为 306 K, 与其居里温度 T_C 非常接近. 在 T_C 以下材料的金属性输运特性由双交换理论解释[5], 而在 T_C 温度以上的半导体输运特性则往往用磁极化子输运行为来阐述[1]. 在 $\mu_0 H = 0.6$ T 下, 金属-半导体转变向高温处移动, 与其同一磁场下的铁磁性-顺磁性转变相对应. 相应的磁电阻随温度变化也存在峰值效应. 磁电阻的峰值温度 T_m 为 298 K, 接近于 T_C 及 T_p , 对应的磁电阻峰值 MR_m 达到 24.7%, 因此在 $\mu_0 H = 0.6$ T 下, LCBMO 材料在室温附近具有庞磁电阻效应.

对于一元掺杂的 LCMO 和 LBMO, 测得的庞磁电阻特性, 如图 4 和图 5 所示. 由图 4、

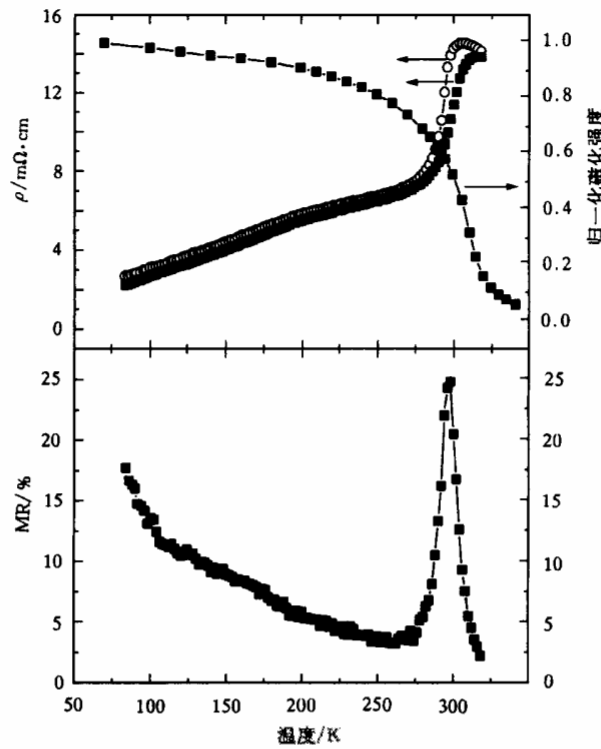


图3 LCBMO 在零磁场下的电阻率, $\mu_0 H = 0.6 T$ 下的电阻率和磁化强度及相应的磁电阻随温度变化关系 —○— $\mu_0 H = 0 T$, —■— $\mu_0 H = 0.6 T$

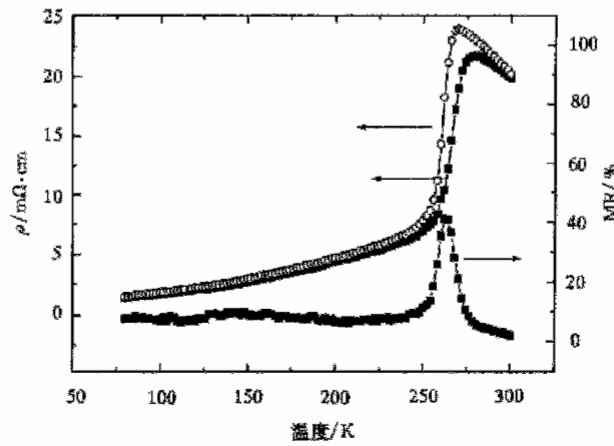


图4 LCMO 在零磁场, $\mu_0 H = 0.6 T$ 下的电阻率及相应的磁电阻随温度变化关系 —○— $\mu_0 H = 0 T$, —■— $\mu_0 H = 0.6 T$

图5可见,与LCBMO类似,LCMO和LBMO的电阻率随温度变化的关系也存在金属-半导体转变,外加磁场下的磁电阻随温度变化的关系也具有峰值效应,但由于三种材料的居

里温度不同,其金属-半导体转变和磁电阻峰值发生的温度及相应的磁电阻值存在差异.表1同时给出了LCMO, LBMO以及LCBMO的一些磁特性和庞磁电阻特性数据,来表明上述差异,其中包括居里温度 T_C 、金属-半导体转变温度 T_p , $\mu_0 H = 0.6$ T下磁电阻峰值温度 T_m 和相应的磁电阻值 MR_m 以及室温(300 K)下的磁电阻值 MR_{300K} .由表1可见,LCMO的金属-半导体转变温度 T_p 和磁电阻峰值温度 T_m 分别为270和262 K,均在室温以下,这是与居里温度相对应的;对于LBMO, T_p 和 T_m 分别为348和334 K,高于室温,这也是与居里温度相对应的.LCBMO的 T_p , T_m 则位于LCMO和LBMO的 T_p , T_m 之间,与室温非常接近.在各自的 T_m 处,LCMO的磁电阻值最大,达到41%;LBMO的磁电阻值为8%;LCBMO的磁电阻值为24.7%,介于LCMO和LBMO的值之间.但在室温(300 K)下,LCMO和LBMO的磁电阻值则分别只有2.0%和2.4%,而LCBMO的磁电阻值仍达到20%.以上数据表明,通过适当的二元掺杂及调节掺杂量,可以优化材料的庞磁电阻特性,尤其是在室温附近的庞磁电阻特性.

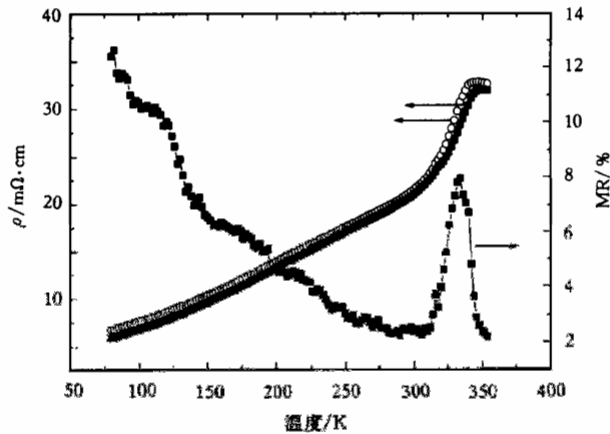


图5 LBMO在零磁场、 $\mu_0 H = 0.6$ T下的电阻率及相应的磁电阻随温度变化关系 —○— $\mu_0 H = 0$ T, —■— $\mu_0 H = 0.6$ T

表1 LCMO, LBMO和LCBMO的磁特性和庞磁电阻特性数据

	LCMO	LCBMO	LBMO
T_C/K	280	312	362
T_p/K	270	306	348
T_m/K	262	298	334
$MR_m/\%$	41	24.7	8
$MR_{300K}/\%$	2	20	2.4

另外,值得注意的是,在温度远低于 T_m 时,LCMO仍保持一定的磁电阻效应,且磁电阻随温度变化不大(见图4),而LBMO和LCBMO的磁电阻则随温度降低而增加,这与文献所报道的单晶CMR体材料和外延性的薄膜材料^[1,9]不一样.根据双交换理论,在低温下,随温度降低单晶CMR材料中锰离子自旋倾向于完全平行

排列时,其磁电阻效应将变弱直至消失.而对于多晶材料,存在晶界等结构缺陷,晶界附近的载流子自旋相关散射行为使得材料在低温下仍然具有一定的磁电阻效应^[9],甚至使得材料在低温下的磁电阻随温度降低而增加^[6].对于本文所制备的材料,同样由于晶界的

存在,使得材料在低温下具有上述磁电阻行为.我们还注意到,低温下 LBMO 的磁电阻随温度变化趋势最明显,这可能与材料中的其它结构特征如致密度有关^[10].致密度低的材料,晶粒间的联系弱,材料的结构缺陷更多,外磁场下载流子的低温输运特性对温度的变化更敏感,因此磁电阻随温度变化趋势更为显著.

4 结 论

利用固相反应法制备了二元掺杂的 LCBMO 及一元掺杂的 LCMO 和 LBMO 体材料. XRD 研究表明材料具有立方结构.磁特性测量表明材料具有铁磁性-顺磁性转变, LCBMO 的居里温度 T_C 为 312 K,介于 LCMO 和 LBMO 的 T_C (分别为 280 和 362 K)之间.磁电阻特性研究表明,与材料的磁特性相对应, LCBMO 的金属-半导体转变温度 T_p 和 $\mu_0 H = 0.6$ T 下的磁电阻峰值温度 T_m 分别为 306 和 298 K,也分别介于 LCMO 和 LBMO 的 T_p 和 T_m 之间.因此在室温附近, LCBMO 具有显著的庞磁电阻效应.由此表明通过适当的掺杂,可以获得具有室温庞磁电阻效应的材料.另外,在低温区, LCMO 仍保持一定的磁电阻效应,而 LCBMO 和 LBMO 的磁电阻随温度降低而明显增加,材料的这些低温磁电阻特性与其结构特征如晶界和致密度等有关.

- [1] R. von Helmlolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2331.
- [2] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kozono, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1990.
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science*, **264**(1994), 413.
- [4] G. Q. Gong, C. Cansedy, G. Xiao, J. Z. Sun, A. Gupta, W. J. Gallagher, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1783.
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403; P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 675; P. G. de Gennes, *Phys. Rev.*, **118**(1960), 141.
- [6] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Q. Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 6143.
- [7] X. X. Zhang, R. H. Yu, J. Tejada, G. F. Sun, Y. Xin, K. W. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3191.
- [8] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 545.
- [9] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoer, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, J. Z. Sun, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), R15629.
- [10] X. L. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ionescu, B. Zeimetz, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(1998), 396.

COLOSSAL MAGNETORESISTANCE IN TWO-ELEMENT-DOPED La-Ca-Ba-Mn-O

ZHU XIANG-RONG SHEN HONG-LIE SHEN QIN-WO LI TIE ZOU SHI-CHANG
(State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

KOICHI TSUKAMOTO MAMORU OKUTOMI TAKESHI YANAGISAWA NOBORU HIGUCHI
(Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan)

(Received 10 June 1999)

ABSTRACT

Bulk materials of two-element-doped manganite $\text{La}_{0.67}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{0.33}\text{MnO}_z$ (LCBMO) which were prepared by solid state reaction method, were shown to have cubic polycrystalline structure. The magnetic and colossal magnetoresistive properties of LCBMO were investigated and were compared with those of one-element-doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_z$ (LCMO) and $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_z$ (LBMO) prepared by the similar technique. The results showed that the Curie temperature (T_C) of LCBMO was 312 K, which was between those of LCMO and LBMO, and that the metal-semiconductor transition temperature (T_p) and magnetoresistance (MR) peak temperature (T_m) of LCBMO under $\mu_0 H = 0.6$ T field were 306 and 298 K respectively, both of which were close to its T_C and were also between the T_p and T_m of LCMO and LBMO. Under $\mu_0 H = 0.6$ T applied field, the colossal magnetoresistance value at corresponding T_m was 41% for LCMO, 24.7% for LCBMO, 8% for LBMO, but at room temperature (300 K) the MR value of LCBMO still reached 20%, which was greatly larger than those of LCMO and LBMO, i. e. 2.0% and 2.4%, respectively. It was observed that at low temperatures far below T_m there still existed magnetoresistance effect in LCMO, and the MR value of LCBMO and LBMO increased with decreasing temperature. These magnetoresistance properties at low temperatures could be ascribed to the intrinsic structural characteristics such as grain boundaries and density.

PACC: 7220M; 7560E; 7130