

Mn 的价态对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 电磁性能的影响

江 阔 李合非 马 文 宫声凯[†]

(北京航空航天大学材料学院, 北京 100083)

(2005 年 4 月 27 日收到, 2005 年 5 月 25 日收到修改稿)

在 2—390K 温度之间研究了 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的磁矩、磁电阻与温度的关系, 发现以不同价态的 Mn 元素引入得到的 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 性能虽然都存在金属—绝缘体转变, 以及在磁场作用下居里温度附近电阻率变化非常显著的特点, 但是价态对磁性转变温度 T_C , 金属—绝缘体转变温度 T_{mi} , 以及磁电阻极大值温度 T_{MR} 的影响都非常显著. 三种价态相比较, 使用二价 Mn 的电阻率最低以及磁性转变温度更接近室温. 认为影响材料性能的主要因素是材料制备时引入的 Mn 元素的价态, 由于原料价态的不同而形成的氧空位浓度变化, 进而影响了 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比.

关键词: 价态, 磁电阻, 居里温度, 金属—绝缘体转变

PACC: 7550L, 7210

1. 引 言

掺杂的稀土锰氧化物 $\text{RE}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ (RE: 稀土元素; R: 碱土元素) 具有庞磁电阻 (colossal magnetoresistance, CMR) 和磁致伸缩效应等备受人们关注^[1,2]. 这类材料在磁传感器和高密度磁存储器等有良好的应用前景, 所以近年来对 CMR 材料, 尤其是薄膜材料的研究, 如外加磁场、温度场、电场、等静压、激光、超声以及载流子输运特性等成为凝聚态物理研究的热点^[3-5].

材料的显著特点是伴随着铁磁性到顺磁性转变有金属到绝缘体转变, 两个转变温度基本一致 ($T_C \approx T_{mi}$), 并且在居里温度附近呈现最大的巨磁电阻效应^[6-8]. 经过近 10 年的研究, 虽然 MR 值从 60% 左右提高到 100%, 但都以降低 T_C 为代价, 不利于实际应用. 目前研究的结果显示最有应用前景之一的是 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 材料, 因为它的居里温度接近室温和有大的磁电阻效应 (在 $H = 0.8\text{T}$, 50nm 厚的膜磁电阻 MR 可达到 40%)^[9,10]. 从目前相关报道结果显示对于 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 材料存在不确定的居里温度 (255K^[11] 或 280K^[9,12], 270K^[10,13]). 虽然 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 材料的居里温度与磁场有一定依赖关系 ($dT_C/dH = 3.1\text{K/T}$)^[11], 可以通过磁场改变居里温度使其适用于应用的温度条件, 但居里温度 T_C 接

近室温, 需要磁场强度大约是 15T, 这在许多应用领域是难以满足的. 因此, 研究和在室温附近及磁场作用下呈现较大的 MR 特性的材料及工艺更具有实用意义.

对于居里温度 T_C 的研究, 目前除了从 La 位离子半径 (掺杂后的平均半径), 掺杂元素种类及其掺杂水平研究, 另外, 也有的从薄膜与基体 (SrTiO_3 单晶) 之间的错配度而产生应力诱导 MnO_6 八面体变形引发的变化和热处理工艺方面进行研究^[9,11,13-21]. 对 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 进行研究, 研究中发现以不同价态引入 Mn 元素对居里温度和金属—绝缘体转变温度都有显著的影响.

2. 实 验

试验中分别以 Mn 为二价, 三价, 四价的不同原料引入 Mn 元素, 试样编号依次为 A, B 和 C. 其他原料均是采用相同的 La_2O_3 和 BaCO_3 分别引入 La 和 Ba 元素, 以上各种原料均是分析纯. 首先在大气环境气氛下于 1273K 温度固相反应合成 $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末, 并再次碾磨与固相合成, 如此反复 3—4 次, 以保证相的纯度.

将合成的粉末经过室温 x 射线衍射 ($\text{CuK}\alpha$) 确定为单相后碾磨并模压成型 (压力为 500MPa) 尺寸为 20mm × 2mm. 升温速率 $60\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$, 并在 1773K 温度

[†]E-mail: gongsk@buaa.edu.cn

下保温 20h 后随炉冷却到室温. 将烧结好的试样切割成 15mm × 2mm × 1mm 尺寸大小, 利用 PPMS (Quantum Design) 设备采用标准四引线法测试电阻, 利用 SQUID magnetometer (MPMSXL-7 Quantum Design) 得到居里温度 T_C .

3. 结果及讨论

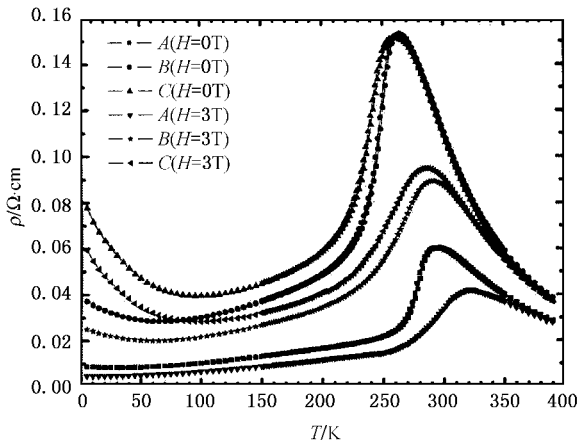


图1 电阻率 ρ 与温度 T 的关系曲线 ($H=0T$ 和 $3T$)

3.1. 价态对电阻率的影响

图1是在零磁场和 $H=3T$ 磁场下的电阻率与温度关系曲线. 从曲线看到都具有金属—绝缘体转变, 在磁场作用下所有试样的电阻率极大值温度 T_{mi} 升高和 T_{mi} 附近电阻率明显下降趋势. 这可以从 Zener 等人的双交换机理^[20]和 Anderson Hasegawa^[22]关系式得到解释, 即离子间电子输送概率 $t_{ij} = b_{ij} \cos(\theta_{ij}/2)$, 其中 b_{ij} 是纯铁磁态中电子转移概率. 在磁场作用下, 两个离子中的电子的自旋夹角 θ_{ij} 发生变化, 从自旋无序向自旋有序转变, 减小 e_g 传导电子的自旋无序散射, 因此电阻率下降和 T_{mi} 升高. 结合图4, 在 $T < T_C$ 时具有铁磁性. 随温度升高由于 e_g 电子自旋无序散射加强, 电阻率随温度升高而升高; 当 $T > T_C$ 时, 呈现顺磁特性, 电导是以热激发的形式为主, 电阻率随温度升高而降低^[23]. 对于三个试样, 在 T_{mi} 附近 B 和 C 电阻率明显的比 A 的高 (接近 3 倍). 这可以从影响电导机理进行分析. 对于锰酸盐中单电子能带宽度 W 受 Mn 的 e_g 电子和 O 的 $2p\sigma$ 态杂化程度的影响近似地用 $\cos^2 \theta$ 估计, 而 θ 与 A 位平均离子半径 r_A 或容差因子 f 是相关的, 随着 r_A 或 f 减小, 减小 e_g 能带宽度 W 和键角 θ . 对于

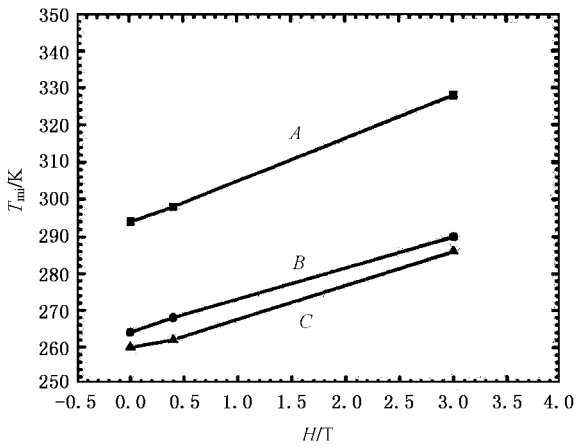
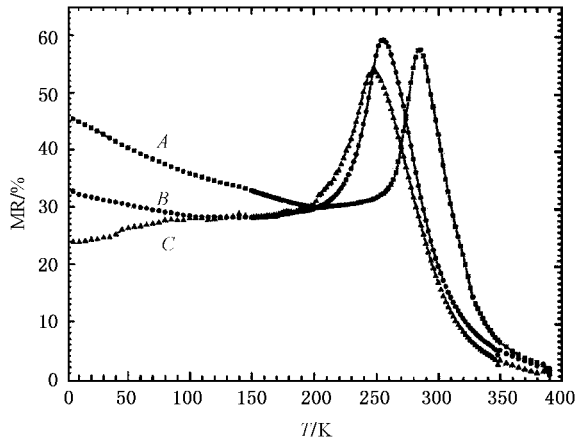
掺杂水平 ($x=0.2$) 相同的 A, B, C 而言, 可以近似认为 d 和 θ 是一致的. 根据欧姆定律, 电阻率 $\rho = nq\mu = (\tau m^*) / (nq^2)$, 其中 n , μ 和 τ 分别是载流子浓度、迁移率和弛豫时间, 影响电阻率高低的是载流子浓度和弛豫时间. 弛豫时间 $\tau \propto d^{-3.5} \times \sin(\theta/2)^{24}$, d 和 θ 是 Mn—O—Mn 的键长和键角. 影响电阻率高低的是载流子浓度 n 的差别, 而 n 在一定程度上随着 Mn^{4+}/Mn^{3+} 增加而升高. 因此说, A 试样比 B 和 C 试样的 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比高. 这反映了 A 具有更强的金属特性.

对于 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 的材料居里温度 T_C 是与掺杂水平 x 的大小有关的, 在 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.33$ 时 T_C 分别 185, 280, 340 和 345K, 随着 x 的增加 T_C 升高^[12]. 这里认为是由于 x 的增加使 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比升高. 这种材料的离子结构式可以写成 $La_{1-x}^{3+}Ba_x^{3+}Mn_{x-2y}^{4+}Mn_{1-x+2y}^{3+}O_{3-y}^{2-}V_y^0$. 从式中可以看到 Mn^{4+} 含量是同时受控于氧空位浓度 y 和掺杂水平 x . 对于相同的 x , 空位浓度越大 Mn^{4+} 含量越低. 以此来推断虽然掺杂水平 x 是相同的但是由于引入的 Mn 的价态不同, 而在烧结过程中形成的氧偏离化学计量比程度不同 ($La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_{3+\delta}$ 的 δ 大小有区别), 为保持电中性形成 Mn^{4+} 含量不同. 这在 $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_z$ 的研究中已经证实随 z 的增加 T_C 向高温移动^[25]. 因此可以推断 A 试样氧空位浓度比 B 和 C 的低.

3.2. 价态对磁电阻 (MR) 及 IM 转变温度 (T_{mi}) 的影响

为了说明 Mn 价态对 MR 和 T_{mi} 的影响, 从图 1 和 $H=0.4T$ 时的电阻与温度关系曲线得到了 T_{mi} 及 MR 与磁场强度关系 (见图 2 和图 3).

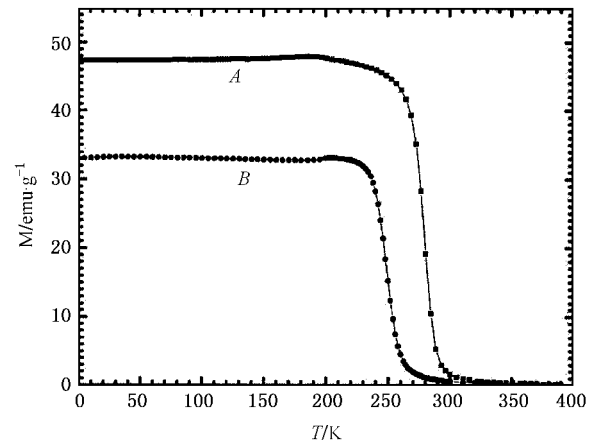
图 2 是根据电阻温度关系曲线中得到的 IM 转变温度 T_{mi} (定义为 $d\rho/dT=0$ 的温度) 与磁场强度关系, 值得注意的是随着磁场强度增大 T_{mi} 升高, 表现出 T_{mi} 对磁场有很强的依赖性, A, B 和 C 的 dT_{mi}/dH 依次为 11K/T, 8.67K/T, 8.67K/T, 表明磁场对以二价态的 Mn 引入 Mn 元素的金属绝缘体转变温度 T_{mi} 比高价态的影响大, 当 $H=3T$ 时 T_{mi} 分别是 328K, 290K 和 286K. 这也说明 A 试样自旋有序化更易受磁场控制. 图 3 显示磁电阻与温度关系. 这里磁电阻 $MR = (\rho(0) - \rho(H)) \times 100 / \rho(0) \% (H=3T)$, 其中 $\rho(0)$ 是零磁场下的电阻率, $\rho(H)$ 是在磁场强度 $H=3T$ 时的电阻率. 从图 3 中可以看到, 在测试

图2 金属—绝缘体转变温度 T_{mi} 与磁场 H 的关系曲线图3 磁电阻 MR 与温度 T 的关系曲线

温度范围内三个试样都有 MR 的极大值,三个试样最大磁电阻 MR_{max} 相差不多,都处于 54—60 之间,然而 MR_{max} 温度 T_{MR} 并不在 T_{mi} 温度附近而且它们之间有较大差别, A, B, C 的 T_{MR} 分别在 286K, 255K 和 247K 温度. 我们应该看到尽管 A 的 MR_{max} 比 B 的略低,但是它的 T_{MR} 与 B 和 C 相比更接近室温 ($T_{MR} = 286K$) 这对于应用更有意义. 为了更详尽的研究 Mn 的价态对性能影响也进行了铁磁性能研究.

3.3 价态对居里温度的影响

图4是在 $H = 0.1T$ 得到的磁矩与温度关系曲线. 由图4可见,以二价态锰引入明显比四价态锰居里温度高,得到 A, B 的居里温度 T_C (定义在 $M-T$ 曲线 dM/dT 负的极大值处) 分别为 290K 和 255K, 并且在 $T < T_C$ 时,试样 A 的磁矩大于 B 的磁矩. 结合图3结果可以明显看到 A, B 的 T_{MR} 温度与其居里温度相近 ($T_C \approx T_{MR}$). 根据前人研究结果^[23, 25, 26], 对于

图4 A 和 B 样品的磁矩 M 与温度 T 关系曲线 ($H = 0.1T$)

$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 材料,在掺杂水平 $x \leq 0.4$ 时,随着掺杂量 x 的增加 T_C 升高和磁矩增大. 因此进一步说明了由于 A 试样中的 Mn^{4+} 含量比 B 和 C 的高而显现不同特性.

从上述研究结果显示了在合成材料时由于引入 Mn 的价态差异,对磁性转变温度 T_C 、磁电阻极大值温度 T_{MR} 等产生显著影响. 认为以二价态的 Mn 引入有利于其应用,因为它的居里温度 T_C 或 T_{MR} 在室温附近,并且在大气环境下烧结制备的,这更适于其应用. 另外由于试样 A 取得的结果与在 $SrTiO_3$ 上沉积的 5nm 厚的薄膜以及其他的 T_C 结果一致^[10, 27], 因此我们认为在其薄膜研究普遍认为错配度产生的应力诱导 MnO_6 八面体结构变化引发的性能变化机理基础上,还应该考虑引入 Mn 的价态差异诱导的性能变化. 当然我们也不排除存在二者协同作用以及其他因素的影响. 关于这些问题是否还存在其他机理有必要做更深入的研究.

4. 结 论

本文研究了 Mn 的价态对合成 $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ 材料的电磁性能影响进行了研究,我们得到以下结论.

当以 $MnCO_3$ 形式引入 Mn 元素,得到的居里温度以及金属—绝缘体转变温度明显高于 MnO_2 和 Mn_3O_4 , 同样电阻率也明显低于后两者,而后两者之间的差别较小,磁场对 T_{mi} 的影响方面,前者明显更易受磁场控制,磁电阻的高低三者差别不大,仅是 MnO_2 的略高于其他两者.

通过分析,我们认为造成以上的原因是由于引入 Mn 的价态不同导致了材料中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比的差别.

- [1] Xiong G C , Li Q , Ju H L , Greene R L and Venkatesan T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 1689
- [2] Zhang F X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1112 [in Chinese] 张富祥等 1998 物理学报 **47** 1112]
- [3] Wang S L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 587 [in Chinese] 汪世林等 2004 物理学报 **53** 587]
- [4] Xia Z F , Tang C Q 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1519 [in Chinese] 夏正方、唐超群 1999 物理学报 **48** 1519]
- [5] Lian G J *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1918 [in Chinese] 连贵君等 1999 物理学报 **48** 1918]
- [6] Tomioka Y , Asamitsu A , Moritomo Y and Tokura Y 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 3626
- [7] Okimoto Y , Katsufuji T , Ishikawa T , Urushibara A , Arima T and Tokura Y 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 108
- [8] Popov Y F , Kadomtseva A M and Vorobv G P 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 7160
- [9] Zhang J , Tanaka H A , Kanki T , Choi J H and Kawai T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184404
- [10] Kanki T , Li R W and Yasuhisa Naitoh 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1184
- [11] Laukhin V , Mart'inez B and FontcuBert A J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 214417
- [12] Ju H L , Nam Y S , Lee J E and Shin H S 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **219** 1
- [13] Teruo K , Hidekazu , Tanaka , and Tomoji K 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224418
- [14] Shreekala R , Rajeswari M , Srivastava R C , Ghosh K , Goyal A , Srinivasu V V , Lofland S E , Bhagat S M , Downes M and Eom C B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1886
- [15] Razavi F S , Gross G , Habermeier H U , Lebedev O , Amelinckx S , Tendeloo G V and Vigilante A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 155
- [16] Cai Z R *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 920 [in Chinese] 蔡之让等 2005 物理学报 **54** 920]
- [17] Liu N *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 912 [in Chinese] 刘 宁等 2005 物理学报 **54** 912]
- [18] Jin S , Tiefel T H , McCormack M , O 'bryan H M , Chen L H , Ramesh R , Schurig D 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 557
- [19] Wang H S , Li Q , Liu K , Chien C L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2212
- [20] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [21] Tsui F , Smoak M C , Nath T K , Eom C B 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2421
- [22] Anderson P W , Hasegawa H 1955 *Phys. Rev.* **100** 675
- [23] Mahendiran R , Tiwary S K , Raychaudhuri A K , Ramakrishnan T V , Ahesh R M , Rrangavttal N and Rao C N R 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3348
- [24] Yuan Q S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 066401
- [25] Ju H L , Gopalakrishnan , Peng J L and Li Q 1994 *Phys. Rev. B* **51** 6143
- [26] Kanki T , Tanaka H and Kawai T 2000 *Solid State Commun.* **114** 267
- [27] Pradhan A K , Sahu D R and Roul B K 2002 *Appl Phys. Lett.* **81** 3597

Dependence of magnetoelectric properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ on Mn valence of oxide precursors

Jiang Kuo Li He-Fei Ma Wen Gong Sheng-Kai

(*School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China*)

(Received 27 April 2005; revised manuscript received 25 May 2005)

Abstract

The influence of temperature (in the range of 2—390K) on the magnetic moment, and magnetoresistance has been investigated in this paper. It is found that the magnetoelectric properties, particularly the Curie temperature T_C , the metal-insulator transition temperature, T_{mi} , and the maximum magnetoresistance T_{MR} , of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ are closely related to the valence of Mn in the oxides. $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ synthesized with 2^+ Mn oxides exhibited the lower resistivity, and a Curie temperature closer to room temperature (290K) compared with that synthesized with 3^+ Mn oxides. It can be concluded that the magnetoelectric properties of $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ are dependent on the Mn valence of oxides. This could be attributed to the influence of oxygen vacancy concentration variation on the $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio in the resultant compounds during solid sintering reaction, which results from the valence difference of oxide precursors.

Keywords : Valence, magnetoresistance, Curie temperature, metal-insulator transition

PACC : 7550L, 7210