

La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ 材料的低频内耗与电磁输运性能*

李合琴^{1,2}, 方前锋¹, 朱震刚¹, 尹文红^{1,2}

(1. 中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031; 2. 合肥工业大学)

摘 要: 用低频扭摆法在多功能内耗仪上测量了巨磁电阻材料 La_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃ (LPMO) 的温度内耗谱, 所用频率为 0.1, 0.3, 1.0 Hz, 温度从 130 ~ 360 K. 实验结果表明在该材料的居里温度 255 K 附近有一内耗峰并对应于模量软化. 通过改变测量频率, 发现内耗峰的峰位和模量的下降与频率无关, 但改变频率时, 其模量软化及内耗峰高度都有所改变, 这与热激活型弛豫内耗峰明显不同. 结合该材料的交流磁化率和零场电阻 $R(T)$ 随温度变化的测量结果, 表明该内耗峰是由于顺磁到铁磁相变中产生的磁熵所致, 而模量的软化则表明伴随着顺磁到铁磁转变的过程, LPMO 材料发生了 Jahn-Teller 晶格畸变. 另外我们还研究了 LPMO 材料在 O₂ 气氛中经 900 °C, 2 h 退火后, 电磁输运性能和内耗的变化情况. 结果表明, 经在 O₂ 气氛中退火后的材料, 其零场下电阻峰 $R(T)$ 和交流磁化率曲线右移, 居里温度 T_C 为 272 K, 对应的内耗峰也向高温移动, 这是因为氧含量的增加会产生等量的阳离子空位, 使 Mn⁴⁺/Mn³⁺ 比率增加, 导致了 T_C 和 T_M 增高.

关键词: 巨磁电阻材料; 内耗; 磁化率

中图分类号: TG115.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0251-03

在 20 世纪 50 年代, 人们就开始了对于钙钛矿锰氧化物磁性的研究工作^[1]. 然而其巨磁电阻 (CMR) 效应的发现却是最近的事. 1988 年, Baibich^[2] 等人在 (Fe/Cr) N 金属多层膜中发现了比坡莫合金大一个数量级的 CMR 效应. 由于这类材料在磁电子技术方面的巨大应用前景, 因此重新受到了科技工作者的重视. 90 年代, 人们在钙钛矿结构稀土锰氧化物的单晶、多晶、薄膜样品中观察到了比金属多层膜大几个数量级的超大磁电阻效应, 磁电阻率的变化可达 10⁶% ~ 10⁸%^[3-6]. 为了使材料得以在实际中广泛应用, 人们针对低磁场高温区的材料进行了深入细致的研究, 但 CMR 效应产生的物理本质至今尚不清楚. 由于这类材料的晶体结构具有很高的对称性, 并且有丰富的磁结构, 而材料的电输运性质往往与磁结构紧密相关, 为了获得对 CMR 效应本质更深刻的认识, 根据热力学理论, 伴随着自发磁化的发生, 系统的自由能将发生变化, 所以期望通过测试材料内耗, 同时对比其电磁性能的方法来解释 CMR 现象.

1 实验方法

LPMO 多晶样品采用溶胶凝胶法先制成超细粉末, 再经高温烧结而成, X 射线衍射为单相.

用于内耗测量的试样 80 mm × 4 mm × 1.8 mm. 内耗和模量的测量是在多功能内耗仪上进行的, 升温速度 2 K/min, 应变为 2×10^{-5} , 温度从 130 ~ 360 K. 直流电阻采用标准的四端引线法测量, 从液氮温度到室温. 交流磁化率 χ 采用互感法测量, 从 100 ~ 400 K, 所加交流磁场 0.15 GS, 频率 100 Hz, 定义 $d\chi/dT$ 的最大值为居里温度.

2 结果与讨论

图 1a 给出的是 LPMO 样品的内耗 Q^{-1} 和模量随温度的变化关系, 测量时升温速率为 2 K/min. 由 Q^{-1} 可见, 该材料在 260 K 附近有一内耗峰出现. 为了研究该材料的内耗峰特性, 我们选择了升温变频测量, 所用频率为 0.1, 0.3, 1.0 Hz, 温度从 130 ~ 360 K, 由图 1a 可看出, 随着频率的增加, 内耗峰温不变, 但频率愈高, 内耗峰愈低.

图 1b 为试样的直流电阻及交流磁化率随温度的变化关系. $\chi(T)$ 曲线表明该材料在 255 K 附近经历了顺磁到铁磁的转变, 而 $R(T)$ 结果表明在 T_C 附近也出现了一个电阻峰值, 对应于顺磁半导体 ($dR/dT < 0$) 到铁磁金属 ($dR/dT > 0$) 的转变. 这些结果表明电阻 $R(T)$ 以及内耗 Q^{-1} 都是磁相关的. 根据热力学的观点, 如果

收稿日期: 2000-12-30;

作者简介: 李合琴 (1956 ~), 女, 副教授, 博士研究生; E-mail: qffang@mail.issp.ac.cn.

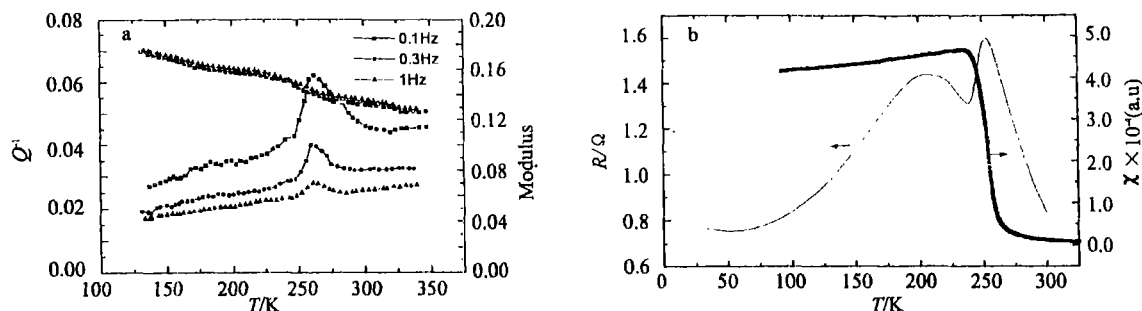


图1 a LPMO 材料的内耗和模量随温度的变化关系, 所用频率为 0.1, 0.3, 1.0 Hz, 内耗峰温为 260 K;

b LPMO 材料的直流电阻与交流磁化率随温度的变化, T_c 为 255 K

计算磁熵的变化值, 必然在 T_c 附近出现较大的变化, 结合 $Q^{-1}(T)$ 的测量结果, 可认为该内耗峰是由于顺磁相到铁磁相的转变中, 磁熵的变化所产生的。

模量的变化敏感的反映了材料的抗应变能力。实验所测模量与温度的关系表明, 随着温度的下降伴随着顺磁到铁磁的转变, 在 T_c 附近产生的模量软化与 Jahn-Teller 晶格畸变有关。

图2a为LPMO样品在流动氧气中经 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 退火后, 内耗与模量随温度变化关系。其磁性转变内耗峰向高温移至 290 K 附近, 对应的内耗峰处有模量软化。其电磁性能测量如图2b

所示, 居里温度 T_c 也移至 272 K 附近。

在掺杂的钙钛矿锰氧化物中, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子的混合价态产生了双交换, 导致了顺磁到铁磁, 半导体到金属的转变。在二价元素掺杂量一定的情况下, 改变氧含量能改变 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比率, 较多的氧导致了等量的阳离子空位, 因此, 增加了 Mn^{4+} 含量^[7], 而 Mn^{4+} 离子的增加能解释为什么 T_c 和 T_M 增高。另外, 在氧气中退火会影响缺陷和空位的运动和重新组合, Mn^{3+} 中的附加电子通过氧在 Mn 离子之间跳跃, 形成电导, 而该电子的自旋与 Mn 离子核之间发生相互作用, 最后导致铁磁性耦合。

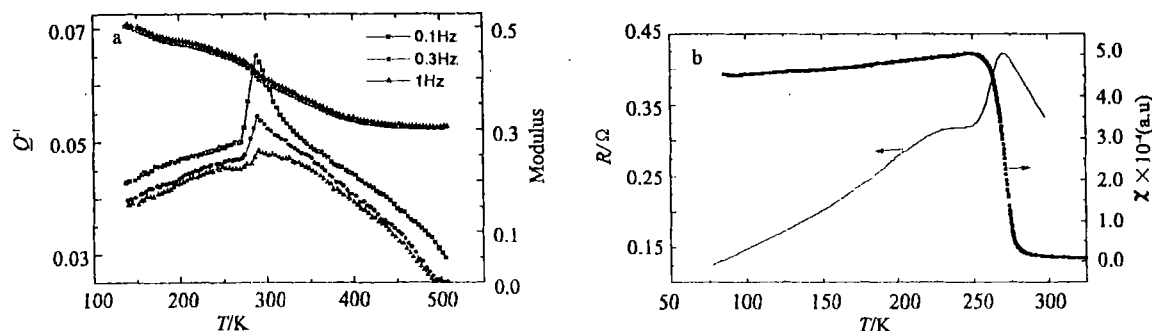


图2 a LPMO 在氧气中经 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 退火后, 内耗与模量随温度变化关系, 内耗峰向高温移至 290 K;

b LPMO 在氧气中经 $900\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$ 退火后, 直流电阻与交流磁化率随温度的变化, T_c 为 272 K.

3 结论

用低频扭摆法测量了 $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ 巨磁电阻材料的温度内耗谱和模量, 在居里温度附近有一内耗峰, 对应有模量软化。通过改变测量频率, 证实该峰为非弛豫型内耗峰。结合零场电阻和磁化率的测量, 该峰为顺磁到铁磁相变的磁熵所致。通过将该材料在氧气中退火处理后, 其电阻峰向高温移动, 相应的内耗峰也向高温移动。这是因为氧含量的增加有利于双交换作用, 使 T_c 增加。

参考文献:

- [1] JONKER G H, et al. Physica, 1950, 16: 337.
- [2] BAIBICH M N, BROTO J M, et al. Phys Rev Lett, 1998, 61: 2472.
- [3] VON HELMOLT K, WECKER J, et al. Phys Rev Lett, 1993, 71(14): 2331.
- [4] JIN S, TIEFEL T H, et al. Science, 1994, 264: 413.
- [5] XIONG G C, LI Q, et al. Appl Phys Lett, 1995, 66(11): 1427.
- [6] KIN K, WU X W, et al. Phys Rev, 1996, B54: 3007.
- [7] PRELLIER W, RAJESNARI M, et al. Appl Phys Lett, 1999, 75(10): 1427.