

文章编号: 1000-324X(2007)04-0715-05

La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/MgO 复合体系中的电输运和磁电阻效应

任光明, 袁松柳, 缪菊红, 余功奇, 肖 循, 尹诗岩
(华中科技大学 物理系, 武汉 430074)

摘要: 用化学方法制备了 (1-x)La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃(LCMO)/xMgO 颗粒复合体系. 通过选择不同的前期预烧温度 (T_s) 控制 LCMO 原粉的颗粒大小. 研究表明, MgO 的含量和 LCMO 的前期预烧温度对复合体系的电输运和磁电阻效应有显著的影响. 对 $T_s=1100^\circ\text{C}$ 的样品, 仅在纯 LCMO 和 $x=1\text{mol}\%$ 的复合样品中可以观察到绝缘体金属转变. 而对 $T_s=900^\circ\text{C}$ 的样品, 在 $x=7\text{mol}\%$ 的复合样品中还可以观察到绝缘体金属转变, 其最大低场磁电阻 ($H=0.3\text{T}$) 从纯 LCMO 的 5% 增加到 27%. SEM 形貌分析表明 MgO 含量增加或 LCMO 前期预烧温度升高都使复合体系中 LCMO 颗粒之间的联结性减弱. 运用自旋极化隧穿机理, 对实验结果进行了讨论.

关键词: 颗粒边界效应; 低场磁电阻; 自旋极化隧穿; 弱联结

中图分类号: TM 271 **文献标识码:** A

Electrical Transport and Magnetoresistance in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/MgO Composites

REN Guang-Ming, YUAN Song-Liu, MIAO Ju-Hong, YU Gong-Qi, XIAO Xun, YIN Shi-Yan
(Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃(LCMO)/MgO granular composite system was fabricated by a chemical route. The grain size of the parent LCMO powders can be altered by controlling the initial sintering temperature. It shows that electrical transport and magnetoresistive properties of the composite system strongly depend on the MgO content and initial sintering temperatures. For the samples with $T_s=1100^\circ\text{C}$, the insulator-metal transition can be observed only in pure LCMO and the $x=1\text{mol}\%$ composite. However, for the samples with $T_s=900^\circ\text{C}$, the insulator-metal transition can still be observed in the $x=7\text{mol}\%$ composite in which the maximal low field magnetoresistance ($H=0.3\text{T}$) is enhanced from 5% in pure LCMO to 27%. SEM analysis shows that linking between LCMO grains is weakened with increasing MgO content or elevating the initial sintering temperature. The experimental results were discussed in terms of the spin polarized tunneling mechanism.

Key words grain boundary effect; low field magnetoresistance; spin polarized tunneling; weak-link

1 引言

近年来, 在形如 Ln_{1-x}A_xMnO₃ (Ln 是稀土元素, A 是二价阳离子) 的锰基钙钛矿多晶材料中的颗粒边界效应引起人们极大的研究兴趣^[1]. 早期人们在这类材料中发现庞磁电阻效应 (CMR)^[2,3], 但 CMR 仅仅出现在居里温度 (T_c) 附近狭窄的温度范

围, 而且需要几个特斯拉的高磁场才可以实现, 因而限制了它的应用. 最近, 人们发现在锰基钙钛矿多晶材料中颗粒边界效应强烈地影响其物理性能, 即在很低的磁场下就可以获得很高的磁电阻, 而且低场磁电阻出现在整个绝缘体金属转变温度以下宽的温度范围^[4]. 一般认为, 这种低场磁电阻

收稿日期: 2006-07-19, 收到修改稿日期: 2006-09-07

基金项目: 国家自然科学基金 (10374032, 10574049)

作者简介: 任光明 (1972-), 男, 博士研究生. E-mail: ren-guang-ming@163.com

通讯联系人: 袁松柳, 教授. E-mail: yuansl@hust.edu.cn

是由于载流子通过颗粒边界的能量势垒发生自旋极化隧穿而引起的. 颗粒边界的无序结构是载流子能量势垒的主要原因, 因此对颗粒边界进行优化处理可以改善这类磁电阻, 最有效的方法是引入第二相形成锰基钙钛矿颗粒复合材料. 人们使用各种材料作为这类复合体系中的第二相, 包括绝缘体氧化物、金属材料、磁性材料以及非晶材料等^[5-12].

在影响颗粒边界效应的诸多因素中, 颗粒之间的联结性是至关重要的. Wang 等人研究发现在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶材料中, 只有弱联结的颗粒边界体系才可以在较宽的温度范围内获得较大的低场磁电阻效应^[13]. 这主要是由于和强联结颗粒边界相比, 在弱联结颗粒边界体系中颗粒间的磁耦合较弱, 因此只需要较小的磁场就可以使得颗粒间的磁矩趋向平行排列, 从而增加了磁电子在相邻铁磁颗粒之间的隧穿几率使电阻减小, 因而可以获得较大的低场磁电阻效应. 本工作用一种特殊的样品制备工艺合成了 LCMO/MgO 多晶复合体系. 选择 MgO 作为复合体系中的第二相是由于 MgO 的晶格结构和晶格尺寸与 LCMO 较接近, 使得 MgO 较容易附着在 LCMO 颗粒表面^[14]; 另外, MgO 的熔点较高、热稳定性较好, 不容易与 LCMO 发生反应. 研究表明, MgO 的引入明显地减弱了 LCMO 颗粒之间的联结性, 从而增强了低场磁电阻效应. 同时还发现 LCMO 原粉的颗粒尺寸对颗粒之间的联结性也有很大的影响.

2 样品制备与实验

样品制备分三步进行:

(1) 用溶胶-凝胶自蔓延燃烧法制备 LCMO 粉末. 用高纯的 La_2O_3 、 CaCO_3 和 MnO_2 作为初始原料, 按名义化学反应式 $1/3\text{La}_2\text{O}_3 + 1/3\text{CaCO}_3 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 进行配料, 加入适量的硝酸、双氧水和去离子水使其充分溶解; 往混合溶液中加入柠檬酸, 加热使柠檬酸完全溶解形成金属络合物; 然后加入乙二醇加热并搅拌形成凝胶, 继续加热直至溶液蒸干并发生自蔓延燃烧, 此时形成蓬松状黑褐色固体粉末. 将粉末经过充分研磨后 450°C 排胶 4h 去除其中残留的 H、N 等有机物成分, 再一次研磨后在不同的前期预烧温度 (T_{s1}) 下煅烧 12h 形成不同颗粒尺寸的 LCMO 原粉, T_{s1} 分别为 900 、 1000 和 1100°C .

(2) 用水浴法制备 $(1-x)\text{LCMO}$ 和 $x\text{MgO}$ 的混合物. 按 x 分别为 1%、3%、5%、7%、10%

和 20% 的摩尔比例将前期制备好的 LCMO 原粉和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液混合, 放入 100°C 的水浴锅中搅拌蒸干, 然后 500°C 保温 4h 使 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分解成 MgO , 这样制备的 MgO 颗粒较小, 有利于 MgO 包覆在 LCMO 颗粒周围.

(3) 将上述工艺处理得到的粉末在 10MPa 的压力下压成 $\phi 1\text{cm}$ 的圆片, 在后期烧结温度 (T_{s2}) 分别为 1000 和 1200°C 下烧结 2h 形成 LCMO/MgO 复合体系.

样品的 X 射线衍射图采用飞利浦 XPERT 衍射仪测量, 样品的微结构形貌采用 Sirion 200 SEM 观察, 样品的电阻率测量采用标准的四引线法, 磁电阻采用 Quantum Design PPMS 进行测量.

3 实验结果和讨论

图 1 为 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$ 下制备的 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 样品的 X 射线衍射图谱, x 分别为 0、7% 和 20%. 从 XRD 分析可以看出, $x=0$ 的纯 LCMO 样品是单相的立方钙钛矿结构, 与纯 LCMO 相比, 复合样品的 LCMO 特征峰并没有位移, 而且随着复合量的增加, 在 $2\theta = 43.23^\circ$ 和 62.75° 处出现两个峰, 对应 MgO 的两个强峰, 这表明在复合样品中 MgO 没有进入 LCMO 颗粒内部的晶格, 面心立方的 MgO 相与立方型钙钛矿结构的 LCMO 相共存.

图 2 为 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 样品断面的场发射扫描电镜图像. 图 2(a)、2(b) 和 2(c) 对应 $T_{s1}=1100^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$ 下制备的样品, x 分别为 0、7% 和 20%. 从图中可以看出纯 LCMO 颗粒之间的联结最为致密, 颗粒尺寸约为 $1\mu\text{m}$, 随复合量的增加, 颗粒之间的联结逐渐减弱. 在 $x=20\%$

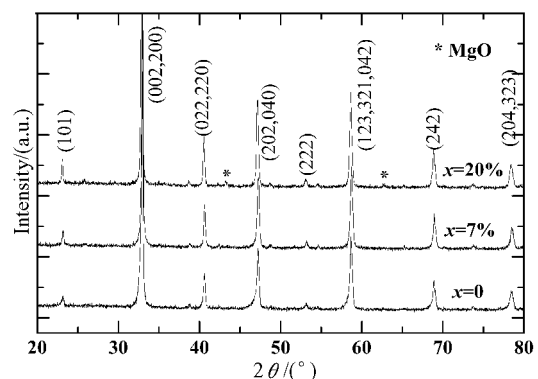


图 1 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$ 下制备的 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 样品的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of the $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ samples prepared at $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ and $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$

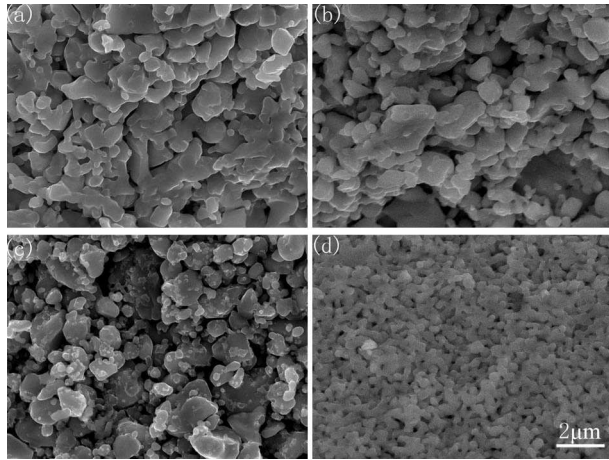


图 2 $T_s2=1000^\circ\text{C}$ 下制备的 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 样品断面的场发射扫描电镜照片

Fig. 2 FESEM images for the $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ samples prepared at $T_s2=1000^\circ\text{C}$

(a) $x=0$, $T_{s1}=1100^\circ\text{C}$; (b) $x=7\%$, $T_{s1}=1100^\circ\text{C}$; (c) $x=20\%$, $T_{s1}=1100^\circ\text{C}$; (d) $x=7\%$, $T_{s1}=900^\circ\text{C}$

的样品中, 能够清晰地观察到颜色较亮、尺寸较小的 MgO 颗粒均匀地分布在尺寸较大的 LCMO 颗粒表面或颗粒之间. 图 2(d) 对应 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$ 下制备的 $x=7\%$ 的样品. 和 $T_{s1}=1100^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1000^\circ\text{C}$ 下制备的样品相比, 这个前期温度 T_{s1} 较低制备的样品颗粒尺寸要小得多, 约为 300nm, 而且颗粒之间的联结要相对致密

一些. 这表明在相同的后期烧结温度下, 复合样品颗粒之间的联结性与前期预烧温度有关, 前期预烧温度越高, LCMO 颗粒的尺寸越大, 烧结后颗粒之间的联结性越弱.

样品的电阻率随温度降低的变化曲线如图 3 所示. 图 3(a)、3(b) 和 3(c) 对应前期预烧温度 T_{s1} 分别为 900°C 、 1000°C 和 1100°C 制备的样品, 后期烧结温度 T_{s2} 为 1000°C . 从图中可以看出, 对 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 的样品, 当 $x < 10\%$ 时都可以观察到绝缘体金属转变, 随 MgO 的含量 x 增大, 绝缘体金属转变温度 T_p 降低, 峰值电阻增加. 当 x 增加到 10% 时, 在整个测量温区 ($300\sim 77\text{K}$) 样品都表现出绝缘体电输运行为, 即 $dR/dT < 0$. 随 T_{s1} 的升高, MgO 的引入对复合样品电输运的影响更为剧烈. 对 $T_{s1}=1000^\circ\text{C}$ 的样品, 当 x 增加到 5% 时, 样品就表现为绝缘体电输运行为. 当 T_{s1} 升高到 1100°C 时, 仅在纯 LCMO 和 $x=1\%$ 的复合样品中可以观察到绝缘体金属转变.

同时我们还可以注意到对纯 LCMO 样品, 在不同的前期预烧温度下, T_p 基本保持不变, 约为 256K . 这表明对电输运的剧烈变化起决定作用的是 MgO 的引入. 图 3(d) 对应 $T_{s1}=1000^\circ\text{C}$ 、 $T_{s2}=1200^\circ\text{C}$ 下制备的样品, 从图中可以看出, 在所有组分的样品中都可以观察到绝缘体金属转变, 而且随 MgO 含量 x 的增加, T_p 向低温移动, 峰值电阻增大.

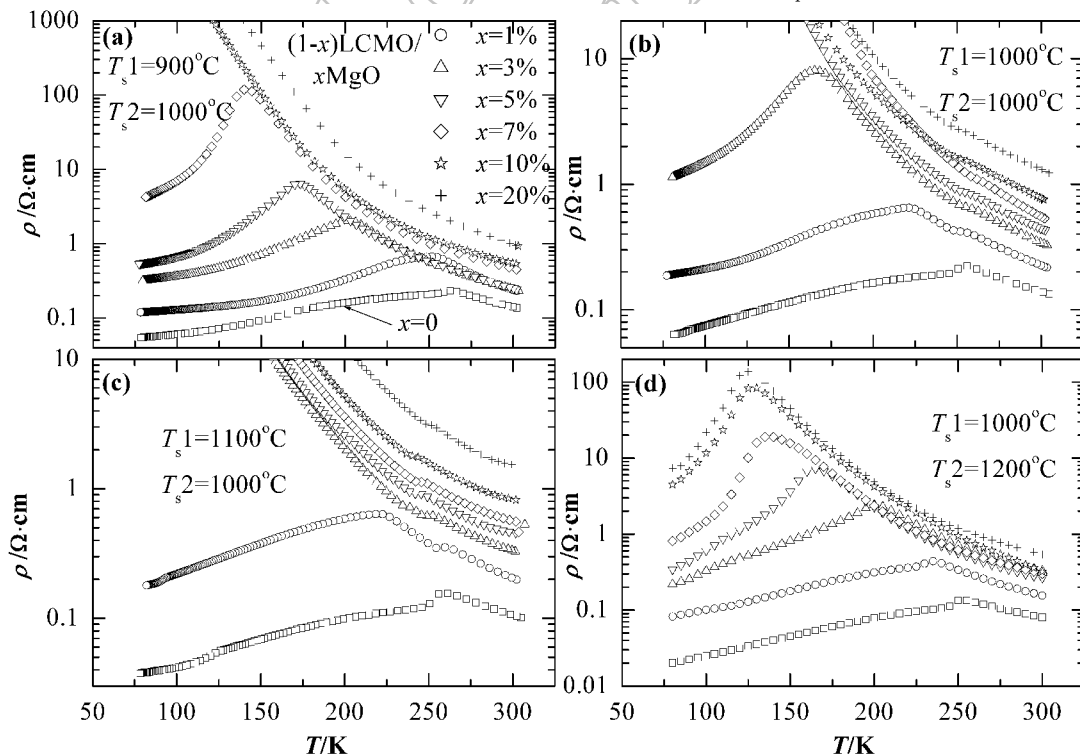


图 3 不同煅烧温度下制备的 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 样品的电阻率随温度降低的变化曲线

Fig. 3 Temperature dependences of resistivity of the $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ samples prepared at different sintering temperatures

一般认为, 在铁磁颗粒系统中存在两个磁转变^[15], 一是在居里温度 T_c 处的顺磁到超顺磁的转变, 在这个转变点, 颗粒内部转变为铁磁有序, 但颗粒之间仍然是磁无序的; 二是在绝缘体金属转变温度 T_p 处的超顺磁到铁磁的转变, 在这个转变点, 颗粒之间也开始转变为铁磁有序. 当颗粒之间为强联结时 $T_p = T_c$, 当颗粒之间为弱联结时, T_p 和 T_c 分离, 降低到更低的温度. 在我们制备的 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 复合体系中, 随 MgO 含量的增加, 颗粒之间的联结性减弱, 所以超顺磁到铁磁的转变发生在更低的温度, T_p 降低. 由于在 T_p 温度以上, 电阻率随温度的降低以热激活或其他的方式呈指数增加, 所以峰值电阻剧烈增加. 另外, 前期预烧温度 T_{s1} 和后期烧结温度 T_{s2} 对颗粒的联结性也有显著的影响. T_{s1} 越高, LCMO 原粉的颗粒尺寸越大, 较小含量 MgO 的引入就可以使颗粒的联结性变得更弱, 致使 T_p 降到更低的温度, 甚至变为绝缘体电输运行为. 而 T_{s2} 对颗粒之间的联结性的影响正好相反, T_{s2} 越高, 颗粒烧结得更好, 颗粒之间的联结性增强, 即使 MgO 的含量达到 20% 仍然可以观察到绝缘体金属转变.

图 4(a) 和 4(b) 分别为 $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ 复合体系样品的低场磁电阻 ($H=0.3\text{T}$) 和高场磁电阻 ($H=3\text{T}$) 随温度降低的变化曲线, 磁电阻 MR 定义

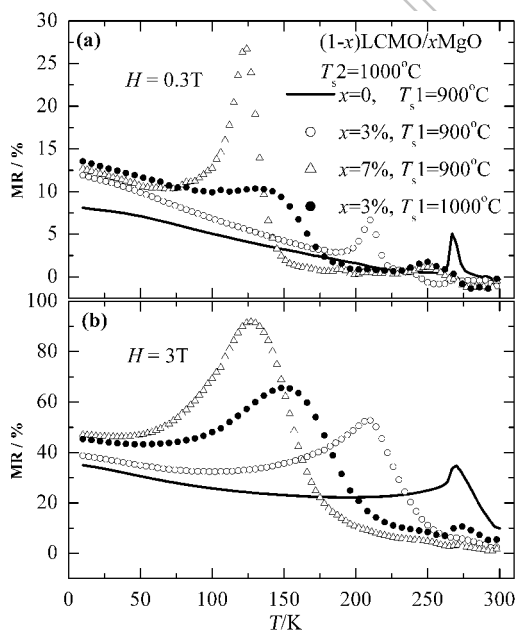


图 4 样品的低场磁电阻 ($H=0.3\text{T}$) 和高场磁电阻 ($H=3\text{T}$) 随温度降低的变化曲线

Fig. 4 Temperature dependences of MR measured at 0.3T and 3T magnetic fields of the $(1-x)\text{LCMO}/x\text{MgO}$ samples

为 $100\% \cdot (R(0) - R(H)) / R(0)$, 其中 $R(0)$ 和 $R(H)$ 分别表示零场和外加磁场 H 时测得样品的电阻. 从图中可以看出, 在相同的工艺条件下, 随 MgO 含量的增加, 在低于 T_p 的温区, 样品的磁电阻显著增加. 磁电阻的增加主要表现在两个方面, 一是低温区的磁电阻增加, 二是峰值磁电阻显著增加. 另外, 我们还可以注意到, 对相同 MgO 含量 $x=3\%$ 的样品, 前期预烧温度 T_{s1} 对磁电阻也有很大的影响. $T_{s1}=1000^\circ\text{C}$ 的样品在低温区的磁电阻和峰值磁电阻都比 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 样品要高. 其低温区的低场磁电阻甚至比 $x=7\%$ 、 $T_{s1}=900^\circ\text{C}$ 的样品还要高.

一般认为, 铁磁锰基钙钛矿氧化物颗粒系统中的低场磁电阻和自旋极化隧穿有关^[3]. 其基本图像是: 无外加磁场时, 铁磁颗粒的磁矩排列不平行, 颗粒边界间的电子隧穿几率较小, 呈现出高阻态; 由于锰基钙钛矿氧化物的矫顽力较小, 只需要低的磁场就可以使颗粒的磁矩趋向于平行排列, 电子通过颗粒边界的隧穿几率增大, 电阻降低, 表现出低场磁电阻效应. 在我们制备的 LCMO/MgO 复合体系中, MgO 的引入或 LCMO 原粉颗粒尺寸的增加都使得 LCMO 颗粒间的联结变弱, 使得外加磁场更容易使 LCMO 颗粒的磁矩趋向于平行排列, 电阻降得更低, 因而增强低场磁电阻效应. 另外, 外加低磁场可以使得超顺磁到铁磁的转变移向更高的温度, 与 CMR 效应类似, 这一效应伴随着 T_p 附近电阻明显下降, 这正是低场磁电阻在 T_p 附近出现一个峰值的原因. 同样, 在 LCMO/MgO 复合体系中, MgO 的引入使得颗粒间的联结变弱, T_p 向高温移动的效应变得更加明显, 因而峰值磁电阻随 MgO 含量的增加而显著增加.

4 结论

在 LCMO/MgO 复合体系中, MgO 的引入使得 LCMO 颗粒之间的联结减弱, 所以超顺磁到铁磁的转变发生在更低的温度, T_p 降低. 另外, 弱联结使得外加磁场更容易使 LCMO 颗粒的磁矩趋向于平行排列, 电子通过颗粒边界的隧穿几率增大, 电阻降得更低, 因而增强低场磁电阻效应. 前期预烧温度和后期烧结温度对复合物中 LCMO 颗粒的联结性也有显著的影响. 升高后期烧结温度可以增强颗粒之间的联结性, 升高前期预烧温度致使 LCMO 原粉的颗粒尺寸增大, 和 MgO 复合后, 在相同的后期烧结温度下, 颗粒之间的联结性反而减弱, 因而也可以增强复合物的磁电阻效应.

参考文献

- [1] 王克峰, 刘俊明. 物理学进展, 2003, **23** (2): 192–211.
- [2] Jin S, *et al.* *Science*, 1994, **264**: 413–415.
- [3] 刘耀斌, 郭永权, 周和平, 等 (LIU Yao-cheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (3): 475–478.
- [4] Hwang H Y, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**: 2041–2044.
- [5] Yuan Song-Liu, Xia Zheng-Cai, *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2002, **19**(8): 1168–1171.
- [6] 袁松柳, 方重华, 缪菊红, 等 (YUAN Song-liu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 623–628.
- [7] Shilpi Karmakar, Taran S, Chaudhuri B K, *et al.* *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**: 3757–3763.
- [8] Huang Yun-Hui, Yan Chun-Hua, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 76–78.
- [9] Yuan Xiao-Bo, Liu Yi-Hua, Wang Cheng-Jian, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**: 042508.
- [10] Huang Q, Li J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 2924–2929.
- [11] Subhrangsu Taran, S. Karmakar, Sandip Chatterjee, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**: 073703.
- [12] Gupta S, Ranjit R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**: 362–364.
- [13] Wang X L, Dou S X, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 396–398.
- [14] Moshnyaga V, Damaschke B, Shapoval O, *et al.* *Nat. Mater.*, 2003, **2**: 247–252.
- [15] Helman J S, Abelest B, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1976, **37**: 1429–1432.

Journal of Inorganic
Materials