

巨磁电阻材料 La_xMnO_3 的内耗研究*

郑丽秋, 方前锋

(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)

摘 要: 自掺杂巨磁电阻材料 La_xMnO_3 的电阻温度曲线上出现两个峰, 在对应的温区内磁化曲线上也有两个磁转变趋势出现. 在内耗测量中, 观察到两个内耗峰, 峰温与磁转变温度对应较好. 两个内耗峰都呈现相变峰的特性, 即峰位不随频率变化而变化, 但峰高和频率成反比关系. 弹性模量在对应内耗峰处的变化趋势也表明了相变特征. 从电阻、磁化及内耗温度曲线的对应关系上, 可以得出高温端出现顺磁-铁磁转变, 以及半导体-金属转变, 所伴随的结构变化导致了高温内耗峰的出现. 低温端出现部分铁磁-反铁磁转变, 导致两相在较大温度范围内共存, 即所谓的相分离过程, 而所对应的低温内耗峰的出现可能是相界面运动引起.

关键词: La_xMnO_3 ; 巨磁电阻; 内耗

中图分类号: TG115.24 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2001)S1-0245-03

巨磁电阻材料因其诱人的应用前景, 在材料界引起了极大的兴趣. 它的电输运性、磁性性能以及其它微观性能虽然处于探索阶段, 但已展开了大量研究工作. 典型的化合物为 $\text{R}_{1-x}\text{X}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; \text{X} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$)^[1,2], 它的技术应用在于在一个固定的温区, 加磁场后其电阻有很大的变化即巨磁电阻效应. 早期的理论研究主要集中在锰化合物磁性能的研究上, 即所谓的“双交换”(DE)模型^[3,4], 解释了如何提高局域自旋电子的动能使其变成铁磁有序. 尽管这一理论能很好地解释低温铁磁态的存在, 但还有其它一些锰氧化物的相特征却未能得到很好的解释. 事实上, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的相图是非常丰富的, 不仅有铁磁态, 还存在电荷有序和反铁磁相关态^[5], 以及一些铁磁绝缘态. 巨磁电阻材料的这些复杂特性与其内部的微观结构密切相关. 不仅掺杂元素的性质对化合物性能产生影响, 该化合物自身的化学不均匀性、磁不均匀性以及结构不均匀性也都影响材料的特性.

内耗测量, 包括动态弹性模量的测量, 能很灵敏地反映材料内部微观结构的变化, 而对样品没有破坏性. 这方面已有利用超声衰减和声频内耗来研究巨磁电阻材料中顺磁到铁磁或顺磁到电荷有序态的转变报道^[6-8].

本文介绍自掺杂 La_xMnO_3 材料内耗研究结果. La_xMnO_3 材料由于 La 的缺位而引起 Mn^{3+} 转

变为 Mn^{4+} , 其掺杂效果等量二价稀土掺杂的 3 倍. 因而也表现出很大的巨磁电阻效应. 更有趣的是在其电阻温度曲线上出现两个峰, 对应两个磁转变, 而内耗温度曲线上也出现两个峰. 两个内耗峰都呈现相变峰的特性, 这证实了化合物在研究温区内经历了两个相转变. 第一个为居里点附近的完全相转变, 顺磁-铁磁转变, 第二个为低温端的不完全相变, 铁磁-反铁磁转变(即所谓的相分离).

多晶样品 La_xMnO_3 利用传统的固相反应法制备. 起始反应物为 MnCO_3 和 La_2O_3 . 适当配比的起始物经过充分混合研磨后, 在 1 273 K 的高温下预烧结 24 h; 然后再研磨, 在 1 373 K 下烧结 24 h; 经再次充分研磨后, 在 30 MPa 的压力下成型, 1 523 K 烧结. 电阻测量是利用四探针法分别在 0 场和 0.8 T 磁场下测量. 磁化率是利用交流互感电桥 (0.15 mT, 1 000 Hz) 在温度为 50 ~ 300 K 范围内测量. 内耗测量在多功能内耗仪上进行, 试样尺寸为 76 mm × 1.5 mm × 3 mm, 其测量频率为 0.1 ~ 2.0 Hz.

图 1 给出了 $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ 的电阻-温度曲线和磁化率温度曲线. 从图中可以明显地看出有两个电阻峰, 一个位于 250 K 附近(对应 M-S 转变), 另一个在 190 K 左右. 从磁化曲线可以看出: 试样的磁化分为两步, 第一个发生在居里点附近(250 K), 随温度下降磁化率上升, 为顺磁

* 收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 郑丽秋(1974-), 女, 硕士研究生; E-mail: qffang@mail.iissp.ac.cn.

- 铁磁转变；第二个发生在 220 K 左右，随温度的降低，磁化率呈下降趋势，表明在低温端有反铁磁相的出现，也就是说在顺磁 - 铁磁转变后，有部分铁磁到反铁磁相转变发生，从而出现了在铁磁背底上有部分反铁磁相析出（相分离）。

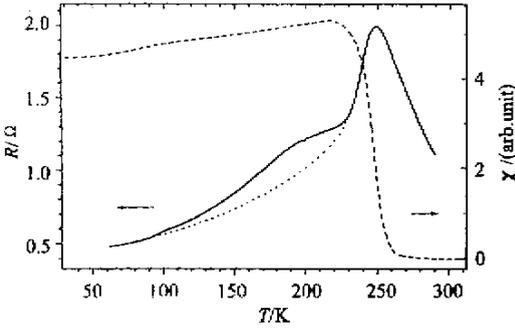


图 1 La_{0.8}MnO₃ 材料的电阻、磁化率 - 温度曲线

La_{0.8}MnO₃ 试样用强迫振动模式测量的内耗结果及动态弹性模量作为温度的函数如图 2 所示，其测量频率分别为 0.1, 0.3, 1.0, 2.0 Hz. 从模量变化可以看出在 250 K 附近模量有一突变，表明对应温度处有相变发生。从该图可以明显看到存在两个内耗峰，一个对应于 250 K 处，另一个对应 220 K 左右。从内耗测量结果上看，内耗峰峰高和测量频率成反比，其峰位不随测量频率变化而移动。这些结果充分表明这两个内耗峰均属于相变内耗峰。由于第二个转变为不完全相变，因而很难在动态弹性模量上测到明显的变化，而第一个转变对应模量有明显的突变。这些结果和电阻、磁化能够很好的统一起来。

由于试样中两种磁有序温度明显不同，而 La 空位和晶格畸变均可能引起两步磁化，因而掺杂元素的性质可以改变电 - 声之间的耦合以及磁相互作用^[9]。铁磁 - 反铁磁共存这一现象已成为巨磁电阻材料物理研究的热点，采用了各种实验手段对其进行研究^[10-16]，其解释为空位在铁磁相中的分离，如果载流子浓度不足以使整个晶体变为铁磁体，则不饱和的磁化就会发生，即含有一定空穴浓度的铁磁金属态到没有空穴绝缘反铁磁态的转变，这些微观的电荷不均匀态将是稳定态。这一现象和 Yunoki 及合作^[17,18]计算出的相图很相似，他们的结果表明相分离发生在缺少空穴的反铁磁区和富空穴的铁磁区之间。

因此，250 K 左右的内耗峰是和顺磁到铁磁

转变以及绝缘体到金属转变相关的一个相变内耗峰，而 225 K 处的内耗峰，该处的磁化率开始随温度下降，相应该处发生相分离。可见内耗方法可以提供与相分离有关的信息。

值得指出的是低温端第二个电阻峰和内耗峰没有完全对应起来，这是因为：在顺磁到铁磁转变之后，铁磁态建立起来，随温度的降低，由于载流子浓度的不足使得单独的铁磁态很稳定地存在，于是就有少空穴的反铁磁相从铁磁相中沉淀出来，而这一过程刚好通过第二个内耗峰很好反应出来，以及在该处磁化曲线开始发生下降也反映了这一事实。然而对应的电阻峰则是由于金属铁磁态和绝缘反铁磁态共同作用的结果。由于绝缘反铁磁态电阻随温度降低电阻变大，而金属铁磁态随温度降低电阻减小。这一相互作用的宏观表现相当于并联联结的效果。于是在适当的温度处，并联相关的反铁磁与铁磁相电阻在量上相当时就会在电阻曲线上表现出一个峰的行为。

总之，自掺杂块材 La_{0.8}MnO₃ 中两步磁化引起两个电阻峰。复杂的磁、电特性可能来自所谓的相分离过程，而内耗的测量则充分证实这两个转变均为相变过程，高温为顺磁 - 铁磁转变，低温为不完全相变即相分离，可见，磁结构的非均匀性在巨磁电阻材料特性中也起着相当重要的作用。

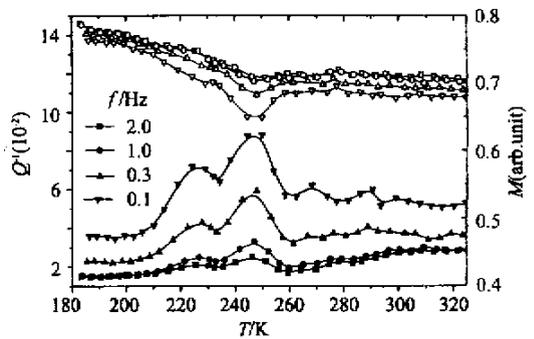


图 2 4 个不同频率下 La_{0.8}MnO₃ 试样的内耗及动态弹性模量作为温度的函数

参考文献：

- [1] TROGACHUK O. JETP ,1992 ,75 :132.
- [2] CAIGNAERT V , MAIGNAN A , RAVEAU B. Solid State Comm ,1995 ,95 :357.
- [3] ZENER C. Phys Rev ,1951 ,22 :403.
- [4] ANDERSON P W ,HASEGAWA H. Phys Rev ,1855 ,100 : 675 ;GOODENOUGH J B. Phys Rev ,1955 ,100 :564.
- [5] HUANG H Y , CHENG S W , RADAELLI P G ,et al. Phys Rev Lett ,1995 ,75 :914.
- [6] LI X G , CHEN H , ZHU C F ,et al. Appl PhysLett ,2000 , 76 : 1173.
- [7] ZHU C F ,ZHENG R K. Phys Rev B ,1999 ,59 :11669 ; Appl Phys Lett ,1999 ,74 :3504.
- [8] LI K B ,LI X J ,LIU C S ,et al. Phys Rev B ,1997 ,56 : 13662.
- [9] DE BRION S , CIROCAS F , CHOUTEAU G. Phys Rev B ,1999 ,59 :1304.
- [10] SEJI M A ,DAGOTTO E. Science ,1999 ,283 :2034.
- [11] ALLODI G , DERENLI R , GUIDI G , et al. Phys Rev B ,1997 ,56 :6036.
- [12] RAQUET B , et al. Phys Rev Lett ,2000 ,84 :4216.
- [13] MOREO A , et al. Phys Rev Lett ,2000 ,84 :5568.
- [14] FRONTERA C , et al ,Phys Rev B ,2000 ,62 :3381.
- [15] UEHARA M , et al , Nature(London) ,1999 ,399 :560.
- [16] FÄTH M , et al. Science ,1999 ,285 :1540.
- [17] YUNOKI S , MOREO A , HU J ,et al. Phys Rev B , 1998 ,58 :6414.
- [18] YUNOKI S , HU J , MOLREZZI A ,et al. Phys Rev Lett , 1998 ,80 :845.