



钙钛矿锰氧化化合物的 磁熵变及电磁性质

The Magnetic Entropy Change and Electromagnetic
Properties of Perovskite Manganese Oxides

郭载兵



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS

作者简介



郭载兵,男,1968年5月生,1986年9月至1990年7月在山东大学物理系读本科,1990年8月至1992年8月在江苏南通电声总厂工作,1992年9月至1995年7月在南京大学物理系攻读硕士学位,1995年9月至1998年4月在南京大学物理系攻读博士学位,1998年5月至今在新加坡 Data Storage Institute 作博士后和高级访问学者。作者在南京大学物理系师承都有为教授从事铁氧体和类钙钛矿化合物的磁卡效应和巨磁电阻效应研究。近两年来,主要从事 magnetic nanostructures, spin - valve, magnetic tunneling junctions, MRAM 和 ferromagnet/antiferromagnet exchange bias 方面的研究,以及 ion beam etching, focused ion beam 在 GMR heads, MRAM, magnetic tunneling junction devices 方面的应用研究。

62

导师简介



都有为,男,1934年12月出生于浙江省杭州市,南京大学物理系教授,博士生导师。1957年毕业于南京大学,留校工作。1985—1988年在美国 Johns Hopkins 大学天文物理系任客座教授,1992年享受国务院特殊津贴,获省、部级奖8项。编著《铁氧体》、《磁记录材料》等书5本,发表学术论文200余篇。长期从事磁学与磁性材料的教学与研究

研究工作。曾任磁学教研室主任,国家“八五”攀登计划“纳米材料科学”项目专家委员会委员,国家“九五”攀登预选计划“纳米材料科学”项目首席科学家,江苏省颗粒学会理事长,国家磁性材料工程技术研究中心工程技术委员会委员等职。现任中国物理学会磁学专业委员会副主任,中国电子学会应用磁学专业委员会委员,中国颗粒学会超微颗粒专业委员会副主任,江苏省颗粒学会名誉理事长,中国科学院物理所国家磁学开放实验室学术委员会委员,兰州大学应用磁学开放实验室学术委员会主任,南京大学固体微结构物理国家实验室学术委员会委员,南京大学纳米科学与技术中心主任,国家重点基础研究发展规划项目《纳米材料和纳米结构》学术顾问,上海交通大学、石油大学(华东)、西安交通大学兼职教授等职,以及《磁性材料与器件》、《功能材料》、《中国粉体技术》等刊物编委。

摘 要

自从 1989 年在空穴掺杂的钙钛矿结构的锰氧化合物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (其中, R 为三价稀土金属离子, A 为两价碱土金属离子) 中发现巨磁电阻效应以来, 由于其在磁记录、磁传感器方面潜在的应用前景, 以及金属-绝缘体相变等所涉及的强关联效应, 使该类化合物吸引了物理学界的广泛兴趣。在最近的几年里, 在这类材料中相继发现了许多非常有趣的现象, 例如大的磁致伸缩、磁致结构相变, 以及异常的体积热膨胀, 等等。本论文着重对钙钛矿锰氧化合物的磁熵变以及 $La_{0.7-x}Pr_xSr_{0.3}MnO_3$ 和 $La_{0.67-x}Gd_xCa_{0.33}MnO_3$ 的电磁性质进行了研究, 现将论文主要工作简述如下。

1. 钙钛矿锰氧化合物的磁熵变

对于 $T > 20$ K 温区的磁致冷工质, 从前的研究主要集中在过渡金属化合物以及稀土-过渡金属的合金, 对这类材料的研究发现, 金属 Gd 具有最大的磁熵变。由于 Gd 的居里温度为 293 K, 接近室温, 因此 Gd 被认为是最佳室温磁致冷工质。我们测量了钙钛矿锰氧化合物的磁熵变, 在 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2, 0.33$) 中发现了磁熵变比 Gd 大的实验结果。与稀土以及稀土-过渡金属的合金相比较, 钙钛矿锰氧化合物具有较高的化学稳定性, 较高的电阻率有利于降低涡流损耗, 以及具有较低的价格, 因而这类材料有可能是高温, 特别是室温磁致冷的较好候选者。

我们研究了具有不同颗粒尺寸的 $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ 的磁熵变, 发现较小的颗粒磁熵变的峰值较低, 但磁熵变与温度变化关系曲线的峰较宽。这一现象被归因于颗粒尺寸减小时, $M-T$ 曲线在居里温度附近变化较平缓所致。对 $La_{0.75}Ca_{0.25-x}Sr_xMnO_3$ 系列样品, 我们研究了晶格效应对磁熵变的影响, 在正交结构和菱形结

构的样品中我们均发现磁熵变随 A 位的平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的减小而增大的现象。

2. $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的晶格效应

我们测量了载流子浓度保持不变的 $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 多晶样品的电阻率、磁性和磁电阻,发现随着 La 位的平均离子半径减小, T_c 下降,居里点的电阻率升高,以及磁电阻增大。随 $\langle r_A \rangle$ 减小,高温顺磁性温区的导电性出现了金属-绝缘体转变。这些结果说明, $\langle r_A \rangle$ 和带结构之间具有紧密的联系。

对 $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的电性质的研究表明,自旋无序散射是影响材料电阻率的主要因素。随 $\langle r_A \rangle$ 减小,在结构从菱形相转变为正交相时观察到电阻率和激活能陡峭增大。

3. $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的电磁性质

我们研究了当 Gd 离子含量逐渐变化时 $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的电磁性质。随 x 增加,在 x 达到 0.10 时观察到材料从铁磁(FM)态转变为倾角的铁磁(Canted FM)态,磁性和导电性表现出明显的热滞后,表明了从倾角铁磁到顺磁的一级相变。对 $x=0.15$ 样品,1.5 T 的外磁场导致了从倾角铁磁序到铁磁序的转变,这种转变能保持到 95 K,在 1.5 T 的外磁场下观察到 90% 的巨磁电阻($\Delta\rho/\rho_0$),并且这一巨磁电阻数值具有约 30 K 的温度跨度。

Abstract

The discovery of colossal magnetoresistance (CMR) in hole-doped manganese oxides with perovskite structure, $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R is a rare-earth ion and A is a divalent alkali) has attracted much attention since 1989 due to its technological applications in magnetic recording and sensors, and the effects of the strong correlation concerning metal-insulator transition, etc. In recent years, a lot of interesting phenomena have been observed in these compounds. For example, large magnetostriction, structural phase transition driven by an external field, anomalous thermal expansion, etc. In this thesis we concentrated on the studies of the magnetic entropy change of perovskite-type manganese oxides, and the electrical, magnetic properties of $La_{0.7-x}Pr_xSr_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.67-x}Gd_xCa_{0.33}MnO_3$. Our main work includes:

1. Magnetic entropy in perovskite-type manganese oxides

For magnetic refrigerant used at high temperature ($T > 20$ K), the previous studies mainly concentrated on intermetallic compounds and alloys of rare-earths, the largest value of magnetic entropy change in the above group was found in Gd, the Curie temperature (T_c) of Gd is 293 K, therefore, Gd is thought to be the most adequate magnetic refrigerants used near room temperature. We measured the magnetic entropy change of perovskite-type manganese oxides, and found larger magnetic entropy change in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 0.2, 0.33$) than that of Gd. Compared with rare-earths and their alloys, the perovskite-type manganese oxides exhibit

higher chemical stability, higher resistivity that favors a lower value of eddy current loss and lower cost, and would be more suitable candidates for magnetic refrigerants at high temperature, especially the potential for application near room temperature.

Magnetic entropy change of perovskites with different particle size was studied in $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$. The smaller magnetic entropy change at T_c as well as a broader peak in magnetic entropy change versus temperature curve in the smaller particles was observed. This phenomenon was attributed to the comparatively gradual change in magnetization near T_c induced by the decrease in the particle sizes. Magnetic entropy change related to the lattice effects was studied in the samples of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. In a fixed crystal structure with orthorhombic or rhombohedral phase we found that the magnetic entropy change decreases with increasing of the average ionic radius of $\langle r_A \rangle$.

2. Lattice effect in Pr doped $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ perovskites

We measured resistivity, magnetization, and magnetoresistance in polycrystalline $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ with fixed carrier concentration. With decreasing the average ionic radius of the La site $\langle r_A \rangle$, we found a decrease in T_c , an increase in resistivity at T_c , and an increase in the magnitude of the magnetoresistance. The samples show a metal - insulator transition in the high-temperature paramagnetic phase with decreasing of $\langle r_A \rangle$. These results demonstrate the close relationship between $\langle r_A \rangle$ and the band structure.

The studies of electrical properties of $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ indicated that in the temperatures below T_c the spin-disorder scattering process has been regarded to play an important role in the resistivity. With decreasing $\langle r_A \rangle$, the structural transition from rhombo-

hedral to orthorhombic phase accompanied with the sharp increase in resistivity at T_c and the increase of the activation energies has been observed.

3. Electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{-MnO}_3$

We investigated the variations of the electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.67-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ with the change of gadolinium content. As x increased, We observed a transition from ferromagnetic state to canted ferromagnetic state at $x = 0.10$. The magnetization and conductivity show considerable thermal hysteresis, indicating a first-order canted ferromagnetic state to paramagnetic state transition. For the sample with $x = 0.15$, the application of a magnetic field $B = 1.5$ T leads to a metamagnetic transition from canted ferromagnetic ordering to ferromagnetic ordering up to 95 K, and magnetoresistance ($\Delta\rho/\rho_0$) larger than 90% over a temperature range ~ 30 K has been observed.

目 录

第 1 章	绪 论	1
1.1	引言	1
1.2	钙钛矿锰氧化合物研究的简单回顾	1
1.3	晶体结构	3
1.4	磁性与导电性	4
1.5	磁性与晶格的耦合	6
1.6	双交换作用理论	8
	参考文献	9
第 2 章	样品制备及表征	12
2.1	样品制备	12
2.2	结构表征	13
2.3	形貌表征	14
2.4	电磁性质表征	14
	参考文献	14
第 3 章	钙钛矿锰氧化合物的磁热效应	16
3.1	引言	16
3.2	磁熵变的计算	17
3.3	La-Ca-Mn-O 钙钛矿的磁熵变	18
3.4	磁熵变与颗粒尺寸的关系	25

3.5 磁熵变与晶格效应的关系	29
小结	34
参考文献	35
第 4 章 晶格效应对电磁性质的影响	37
4.1 引言	37
4.2 晶体结构	40
4.3 中子衍射实验结果	41
4.4 电磁性质	43
小结	49
参考文献	50
第 5 章 La-Gd-Ca-Mn-O 的电磁性质	51
5.1 引言	51
5.2 磁性、导电性与巨磁电阻效应	58
5.3 倾角铁磁态和磁性转变	65
小结	68
参考文献	68
博士期间发表的论文	70
致谢	72

第1章 绪论

1.1 引言

自从发现高温超导以来,钙钛矿结构混合价的 3d 过渡金属系统表现出的强电子关联引起了科学界的广泛兴趣。在钙钛矿的家族里,空穴掺杂的锰氧化合物系统由于内在的强载流子-自旋耦合而呈现的特有的磁输运特性,尤其是自 1994 年在钙钛矿锰氧化合物($R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$, 其中 R 为稀土金属离子, A 为碱土金属离子)中发现特大的巨磁电阻效应以来,由于该类材料在作为磁传感器方面潜在的应用前景而吸引了众多原来从事光学、超导、磁学等领域的理论和实验工作者的兴趣,使得这一领域成为当今凝聚态物理的热点。

1.2 钙钛矿锰氧化合物研究的简单回顾

20 世纪 50 年代初, Santen 和 Jonken 就开始了对 Ca、Sr、Ba 掺杂钙钛矿锰氧化合物的磁性和导电性研究,发现了掺杂导致低温

下的反铁磁-铁磁、绝缘体-金属电导转变^[1]。Zener 用双交换(double exchange)模型定性解释了这种磁和电性质转变现象^[2]。50 年代中期,Anderson 和 de Gennes 对双交换相互作用进行了计算^[3,4],与此同时 Goodenough 提出了 Mn 的 d 电子和 O 的 p 电子杂化的半共价键耦合理论,定性地解释了磁、晶体结构与导电性之间的相互关系^[5]。

Searle 和 Wang 较早地测量了钙钛矿锰氧化合物的磁电阻效应,他们于 1970 年报导了在 $(\text{La}, \text{Pb})\text{MnO}_3$ 材料中观察到磁电阻高达 20% 的实验结果,这一数值比 Fe-Ni 合金的磁电阻高一个量级^[6]。1989 年, Kusters 等人在 $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ 单晶中观察到在居里温度附近高达 50% 的磁电阻^[7]。Helmolt 等人较早地开展了单晶外延生长钙钛矿锰氧化合物的研究,在 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察到 5 T 磁场下 60% 的磁电阻^[8]。1994 年, Jin 等人发现 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜在 6 T 磁场下有 99.9% 的巨磁电阻^[9]。这一数值远远超过多层膜、颗粒膜等材料的巨磁电阻(GMR),因此钙钛矿锰氧化物特大的巨磁电阻被通称为 CMR(colossal magnetoresistance)。特大巨磁电阻效应的发现引起了许多科研工作者的兴趣,人们相继在多晶钙钛矿锰氧化物中也发现了数值很大的巨磁电阻^[10-14]。本科研小组在 $\text{La}_{0.52}\text{Gd}_{0.15}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 多晶样品中观察到 1.5 T 磁场下 97% 的巨磁电阻现象^[15]。随着研究工作的深入,该类化合物丰富的物理性质也逐一被揭示出来。Asamitsu 等人在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 单晶样品中观察到外磁场导致结构相变^[16]。Radaelli 等人利用同步辐射的 X 射线衍射发现了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列在居里温度附近异常的晶格热膨胀^[17]。Kuwahara 等人在 $(\text{Nd}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 中观察到巨大的磁致伸缩^[18]。这些实验事实都反映了钙钛矿锰氧化物中潜在的磁性与晶格的强耦合。在晶格效应研究方面, Hwang 等人发现 A 位平均离子半径减少导致居里温度明显下降,电阻率升高,磁电阻增

大^[11,12]。与这一研究相对应,等静压研究方面发现,外加压力引起居里温度升高,电阻率下降^[19~21]。在反铁磁、自旋玻璃态样品的研究中,许多研究者都发现这样的实验事实,即磁场诱导的反铁磁-铁磁^[22,23]、自旋玻璃态-铁磁态的转变^[24,25],以及电荷有序态崩溃的现象^[23,26],同时观察到导电性的绝缘体-金属转变有相当大的巨磁电阻,实验研究中也发现了存在于该类化合物中的 Jahn-Teller 效应^[27,28]。对于钙钛矿锰氧化合物这些丰富多彩并且区别于其它材料的物理性质的起因,我们在其晶体结构、磁及电的运输机理上再加以阐述。

1.3 晶体结构

理想的 ABO_3 钙钛矿为立方结构($Pm3m$ 空间群)。A 原子位于立方晶胞的中心,B 原子位于氧八面体的中心,见图 1.1。

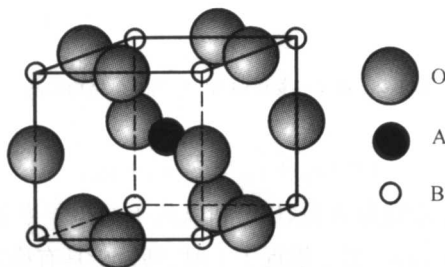


图 1.1 理想的 ABO_3 钙钛矿结构

实际的 ABO_3 钙钛矿往往畸变为正交结构(Orthorhombic),所属空间群为 $Pbnm$,或菱面体结构(Rhombohedral),所属空间群为 $R\bar{3}c$,见图 1.2(a)和图 1.2(b)。

评价 ABO_3 型钙钛矿结构的稳定性,目前文献中通常都引用下列几何关系式^[29]:

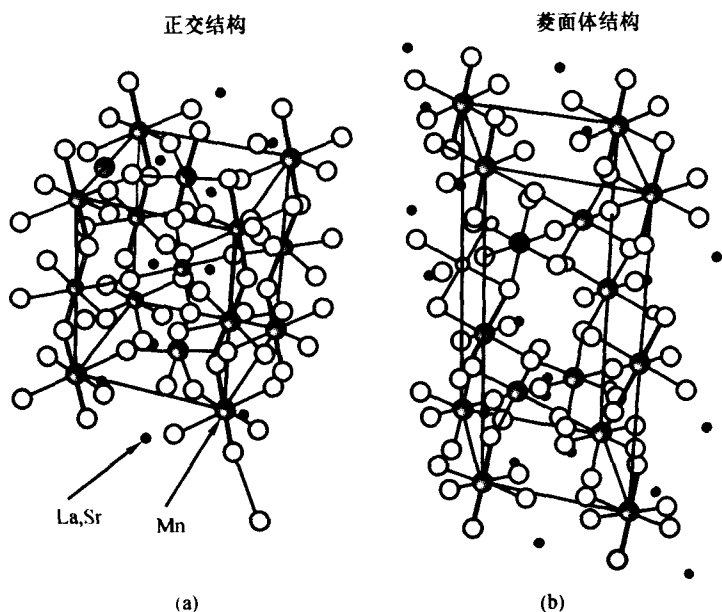


图 1.2 正交和菱形的 ABO_3 钙钛矿结构简图

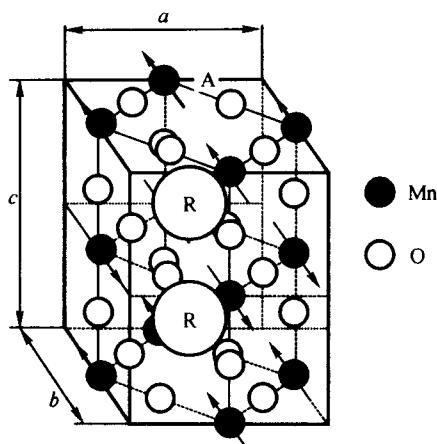
$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

其中 r_A 、 r_B 、 r_O 分别为 A 位、B 位和氧离子的离子半径, t 为公差因子(Tolerance factor)。当 t 接近于 1 时, 钙钛矿具有稳定的结构。

1.4 磁性与导电性

未掺杂的钙钛矿锰氧化物 ($RMnO_3$) 一般地表现为反铁磁绝缘体导电性, 其磁结构为 Mn—O 平面内铁磁序, Mn—O 平面间为反铁磁序, 其磁结构如图 1.3。

当稀土 R^{3+} 离子逐渐被二价碱土金属 A^{2+} 离子替代时, 使得部分 Mn^{3+} 变成 Mn^{4+} 从而出现 Mn^{3+}/Mn^{4+} 混合价态, 即 R_{1-x}^{3+} —

图 1.3 RMnO_3 的磁结构

$\text{A}_x^{2+} \text{Mn}_{1-x}^{3+} \text{Mn}_x^{4+} \text{O}_3$ 。对 $\text{La}_{1-x} \text{A}_x \text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 样品的研究表明, 当 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 时, 基态由母体的反铁磁绝缘体导电行为转变为铁磁金属导电行为, 更吸引人的现象是在铁磁-顺磁转变点(居里点)附近出现金属-绝缘体转变^[30~34]。由于潜在的反铁磁超交换背景和二价离子掺入引起的铁磁双交换之间的竞争, 实验中已发现除铁磁性和反铁磁性状态以外的多种多样的磁结构, 例如, 自旋玻璃态(SG)^[24,25], 自旋倾角的(spin-canted)反铁磁和铁磁态^[11,35], 等等。对铁磁性基态, 外加磁场引起居里温度升高已有很多报道^[30,36,37], 见图 1.4, 其磁电阻特征表现为外加场引起电阻率的下降, 同时金属-绝缘体转变温度向高温移动, 巨磁电阻在居里温度附近达到极大值(见图 1.4)。

在对反铁磁性基态的掺杂钙钛矿锰氧化合物的研究中发现了磁场诱导的反铁磁-铁磁性转变, 伴随着导电性的绝缘体-金属转变, 观察到相当大的巨磁电阻^[22,23]。这种同时磁性与导电性质的转变说明了钙钛矿锰氧化物中潜在的磁性与电性质的关联。

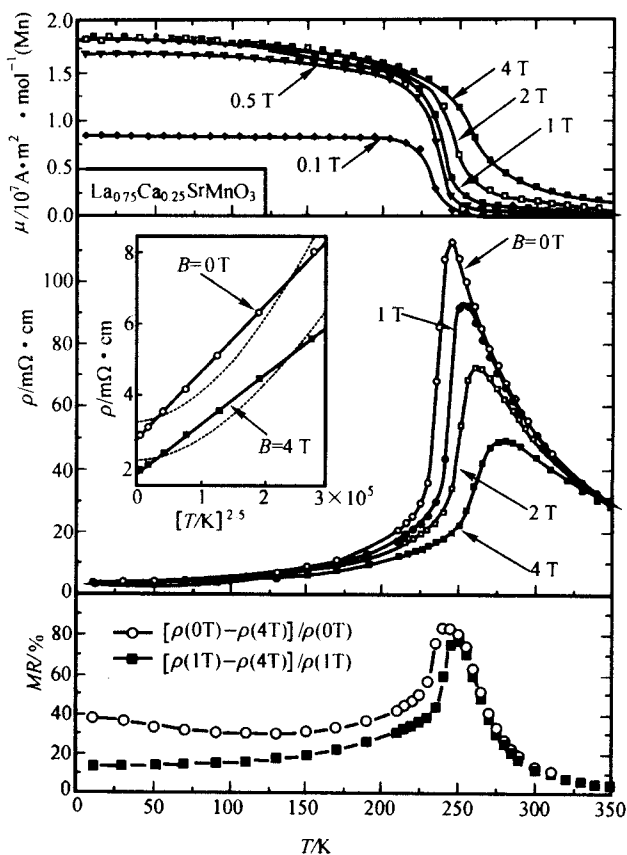


图 1.4 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{SrMnO}_3$ 的磁性及磁电阻

1.5 磁性与晶格的耦合

关于磁与晶格的耦合,主要体现在三个方面的实验发现。

(1) Kuwahara 等人在 $(\text{Nd}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 中观察到

居里温度附近的超磁致伸缩^[18], 见图 1.5。

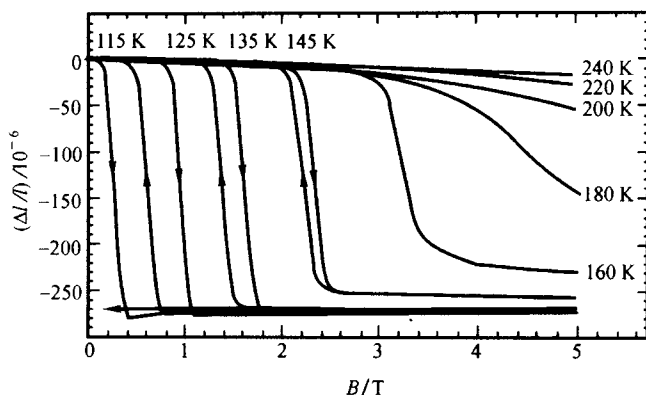


图 1.5 $(\text{Nd}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 的磁致伸缩

(2) Asamitsu 等人在 $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ 中发现外磁场诱导的结构相变^[16], 见图 1.6。

(3) Ibarra 等人发现存在于居里温度附近的体积异常热膨

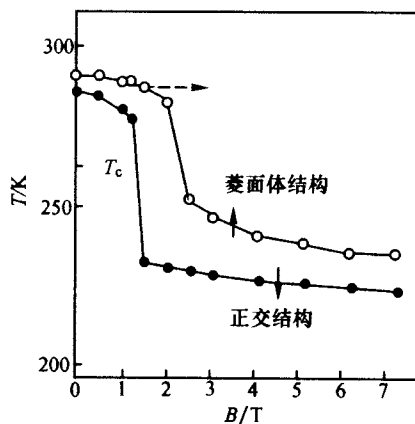


图 1.6 $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ 晶体的温度和磁场的相图