

掺杂锰基氧化物中的相分离和渗流效应*

张 留 碗[†]

(清华大学物理系 清华大学先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 目前,相分离仍是锰基氧化物超大磁电阻材料研究的热点,渗流效应假设已广泛用于解释其电输运特性.作者用变温磁力显微镜首次在 $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 薄膜中直接观察到了渗流过程,微观上证明了渗流效应假设的正确性.实验发现,降温过程中电阻率的陡降是铁磁金属相的渗流效应引起的,升温过程中电阻率的上升,则是由导电路径上磁畴的磁化强度随温度的升高而降低引起的,而导电路径一直存在.微观的磁回滞和宏观的电阻回滞相吻合.当然要定量解释锰氧化物中的超大磁电阻效应还需要做大量的理论和实验工作.

关键词 超大磁电阻效应 相分离 渗流效应 掺杂锰基氧化物

Phase separation and percolation in doped manganites

ZHANG Liu-Wan[†]

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Currently, phase separation is still a hot topic in the study of colossal magnetoresistive materials. Percolation is widely used to explain its temperature dependent resistivity. In this paper, the percolative process has been observed for the first time using a low temperature magnetic force microscope in $\text{La}_{0.33}\text{Pr}_{0.34}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. It is found that upon cooling the abrupt decrease in the resistivity is related to the formation of percolation of the ferromagnetic metallic phase in the insulating matrix, while the rapid increase in the resistivity during the warming process is due to the decrease in the magnetization. The microscopic magnetic hysteresis is consistent with the macroscopic resistivity hysteresis. Further work is needed to explain quantitatively the colossal magnetoresistance effect in the doped manganites.

Key words colossal magnetoresistive effect, phase separation, percolation, doped manganese oxides

1 引言

所谓磁阻效应是材料的电阻率在外加磁场的作用下发生改变的效应.磁阻效应的大小常用磁电阻比率 MR (magnetoresistance) 来表征,定义 $MR = \Delta R/R_H = (R_0 - R_H)/R_H$, 其中 R_0 表示零磁场下的样品电阻, R_H 为磁场下的样品电阻.常见的几种磁阻效应包括:普通金属中的正常磁阻效应 ($MR \sim 1\%$);铁磁金属中的各向异性磁阻效应 (anisotropic magnetoresistance, AMR, $MR \sim 4\%$);磁性金属多层

膜中的巨磁电阻效应 (giant magnetoresistance, GMR, $MR \sim 100\%$) 和掺杂锰基氧化物材料中的超大磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR, $MR \sim 10^6\%$) 效应.

最初发现的具有 CMR 效应的掺杂锰基氧化物材料的通式为 $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ ($A = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ 等三价稀土元素, $A' = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$ 等).未掺杂母相 AMnO_3 为反铁磁绝缘体,其中锰为 +3 价.随着二价元素的

* 2003-04-15 收到

[†] E-mail: lwzhang@tsinghua.edu.cn

掺杂,样品中 Mn^{4+} 浓度随之增加,样品经历了一系列复杂的相变,作为特例,见 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 相图(图1)。除 Mn^{4+} 浓度外,A位平均离子半径也会影响材料物理性质(见图2)。 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 呈钙钛矿结构,其离子分布如图3所示。在理想无畸变情况下,体心的锰离子和周围6个面心氧离子构成了正八面体结构, $Mn-O-Mn$ 链的键角为 180° 。当A位金属离子过大或过小时, $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 就会发生畸变,畸变程度可以用容忍因子(tolerance factor) T 来表征, T 定义为 $T = d_{A-O} / (\sqrt{2}d_{Mn-O})$, 这里 d_{A-O} 为A位离子和最近氧离子之间的距离,而 d_{Mn-O} 为Mn离子和最近氧离子之间的距离。

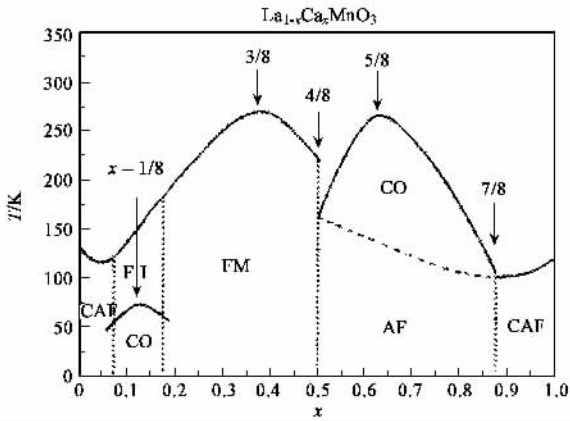


图1 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 相图

[FM表示铁磁金属相(ferromagnetic metal);FI为铁磁绝缘相(ferromagnetic insulator);AF为反铁磁相(antiferromagnetism);CAF为倾斜的反铁磁相(canted antiferromagnetism);CO表示电荷/轨道有序相(charge/orbital ordering)]^[1]

以 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 为例,在 $0.175 < x < 0.5$ 范围内,从高温到低温,样品从顺磁半导体行为转变为铁磁金属行为,而超大磁电阻效应正好发生在相变温度(居里温度)附近。传统的双交换作用模型(double exchange)可以定性地解释这种现象,但至今还缺乏统一的理论模型来定量地解释这种现象并完美地解释整个相图。原因之一是,我们所研究的体系是一个复杂的强关联体系,存在着从纳米到亚微米尺度的相分离现象,这已被大量的实验所证实。

2 锰基氧化物材料中的相分离现象

早在1955年,Wollan和Koehler^[3]用中子散射技术(neutron scattering techniques)在 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中观察到了相分离现象。随着现代显微成像技术的发展,大量的实验令人信服地表明,锰基氧化物

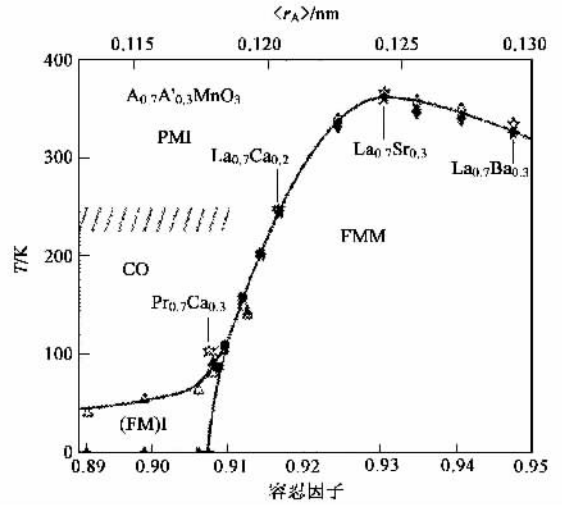


图2 $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ 随容忍因子变化的相图

[FMM代表铁磁金属相;PMI代表顺磁绝缘相(paramagnetic insulator)(FM)I为铁磁绝缘相]^[2]

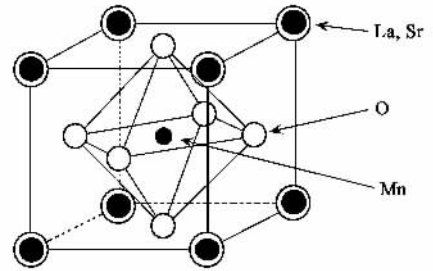


图3 以 $(La, Sr)MnO_3$ 为例说明锰基氧化物材料在钙钛矿结构中的离子分布

$A_{1-x}A'_xMnO_3$ 中普遍存在着相分离现象。Uehara等人^[4]用高分辨透射电镜研究 $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$ 时发现,即使在远低于居里温度的条件下,亚微米尺度的电荷有序(charge ordered)绝缘相和铁磁金属相共存。Fath等人^[5]用低温扫描隧道显微镜观察 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 单晶样品,在居里温度下,金属相和绝缘相同时存在,金属相的大小随磁场的增加而扩大。Renner Ch等人^[6]也用扫描隧道显微镜在 $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$ 体系里观察到了纳米尺度上的相分离现象。近几年来,人们用中子衍射、透射电镜、扫描隧道显微镜、扫描磁力显微镜、X射线吸收和核磁共振等多种方法,在 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 体系中普遍观察到相分离现象,同时许多奇特的实验结果也都能在相分离的框架内得到很好的定性解释。

在理论方面,考虑了双交换作用,John-Teller效应,超交换作用(super-exchange)并结合洪德规则(Hund coupling),无论是单轨道模型(one orbital model)还是双轨道模型(two orbital model)都预言,

在 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 体系中,电荷有序相和铁磁金属相在相当大的温区和掺杂范围内存在纳米尺度上的电子相分离.由于长程库仑相互作用,从能量的角度看,亚微米甚至微米尺度上的电子相分离是不可能发生的.现在人们倾向认为,业已观察到的亚微米尺度上共存的两相中,电荷浓度是一样的,由于掺杂引起的晶格应力的无序分布导致了相分离.

事实上,在电阻测量方面,人们早就注意到:

(1)即使 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 表现出金属行为,但其电阻率与普通金属相比,仍很高(2)一般说来,对于同一体系,如 $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$,随着 y 的增加,其居里温度降低,但磁电阻比率增加(3)对于固定组分样品,其最大磁阻效应发生在居里温度附近.对于变组分样品,其最大磁电阻比率出现在金属-绝缘相变温度附近.总之,对于 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 体系,其最大磁阻效应总是发生在金属-绝缘相变的边缘.这暗示着在 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 体系中,金属、绝缘相共存现象普遍存在,从高温到低温发生的由绝缘-金属相变很可能是导电金属相在绝缘背景下的渗流效应引起的.

3 锰氧化物中渗流效应的直接观察

$A_{1-x}A'_xMnO_3$ 中的渗流效应是指,高温时样品处于绝缘态,当温度降低时,金属相开始形核、长大,最终形成导电的通路,从而导致电阻率的大幅度下降.作为一个合理的假设,这种解释已经被越来越多的人所接受,但仍有待于实验的进一步证实.我们用自制的变温磁力显微镜在 $La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜中直接观察到了这种渗流效应.

变温磁力显微镜用美国 DI 公司 Nanoscope III a 型控制仪控制,真空探头部分由自己加工而成.实验中使用的针尖为美国 Veeco Instruments 公司生产的压电型探针,针尖的一侧用电子束蒸发的方法镀上一层 40 nm 厚的铁膜.实验前用永久磁铁将针尖沿轴向磁化.实验采用所谓的 LiftMode 工作模式,这样可以同时得到样品的表面形貌和样品表面的磁畴分布.实验时样品的变温速率为 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$.

$La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜样品用脉冲激光沉积法在 $NdGaO_3(110)$ 基片上制备,基片温度为 820°C ,氧分压为 400 mTorr(1 Torr = 133.322 Pa),沉积速率为 0.1 nm/s ,薄膜厚度为 60 nm.图 4(b)为样品的电阻-温度曲线.降温时,样品电阻率首先随着温度的降低而升高, $T_{p1} = 120\text{K}$ 时达到峰值,然后电阻

率急剧下降,直到 $T_{k1} = 114 \text{ K}$,最后电阻率缓慢降低.升温时电阻率的变化趋势与降温基本相同,只是 $T_{k2} = 128 \text{ K}$ 和 $T_{p2} = 140 \text{ K}$ 比对应的温度高,从而表现出电阻率回滞现象.值得一提的是,升温时电阻率的快升(T_{k2} 到 T_{p2} 阶段)比降温时电阻率的陡降(T_{p1} 到 T_{k1} 阶段)变化缓慢,预示着导致电阻率变化的微观机制不同.

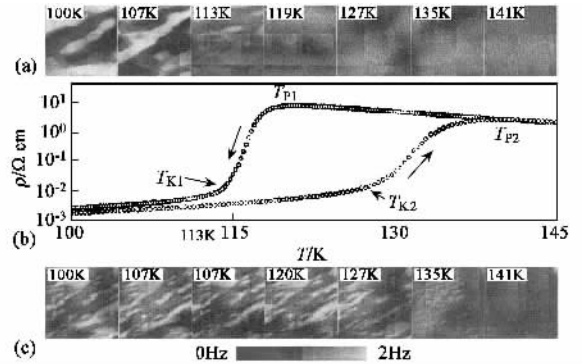


图4 $La_{0.33}Pr_{0.34}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜样品的磁畴在降温(a)和升温(c)过程中随温度的变化(b)为电阻率-温度曲线(箭头表示变温方向)^[7]

降温时同一区域的磁畴变化如图 4(a)所示.

T_{p1} 温度以上, MFM 图像均匀一片,表明样品处于非铁磁状态.温度稍低于 T_{p1} , MFM 图像有微弱的对比度,说明铁磁畴开始形成.温度进一步降低,铁磁畴逐渐长大,磁化强度逐渐加强.当温度降至 T_{k1} 以下时,铁磁畴已经连成一起形成通路,渗流效应已经形成.也就是说,降温时,从 T_{p1} 到 T_{k1} 电阻率的陡降对应于铁磁金属相渗流效应的形成.令人意想不到的是,从 T_{k1} 到液氮温度,虽然电阻率的变化比较缓慢,但磁畴仍不停地运动、合并、扩大,温度为 95 K 时整个视场中只见一个大畴.其原因还不清楚.

与降温过程显著不同,升温时,从液氮温度到 T_{k2} ,磁畴的大小、形状和强度都没有发生变化.从 T_{k2} 到 T_{p2} ,磁化强度虽然像正常铁磁体那样随温度的升高而减弱,但铁磁畴的大小和形状几乎没有发生改变,好像被钉扎住一样,当温度高于 T_{p2} 时,磁畴消失,样品处于非铁磁状态.即升温时,导电的路径一直存在,电阻率在从 T_{k2} 到 T_{p2} 时出现的快升现象,是由样品磁化强度随温度的上升而下降引起的,这也是电阻率-温度曲线上从 T_{k2} 到 T_{p2} 段比从 T_{p1} 到 T_{k1} 段变化缓慢的微观原因.同时实验也表明,微观上的磁的回滞与宏观上电阻率的回滞几乎完全一致.

4 结论

迄今为止,大量实验无一例外地表明,所有具有显著超大磁电阻效应的锰氧化物材料 $A_{1-x}A'_xMnO_3$ 都存在着相分离,渗流效应假设能够很好地定性解释电阻输运行为和超大磁电阻效应,而渗流效应的微观观察直接证明了渗流效应假设的正确性。但是,要定量解释锰氧化物中的超大磁电阻效应还需要大量的理论和实验工作。

参 考 文 献

- [1] Elbio D , Takashi H , Adriana M. Physics Reports 2001 ,344 : 14
- [2] Elbio D , Takashi H , Adriana M. Physics Reports 2001 ,344 : 25
- [3] Wollan E O , Koehler W C. Phys. Rev. ,1955 ,100 545
- [4] Uehara M , Mori S , Chen C H *et al.* Nature ,1999 399 560
- [5] Fäth M *et al.* Science ,1999 285 1540
- [6] Renner Ch *et al.* Nature 2002 416 518
- [7] Zhang L W , Israel C , Biswas A *et al.* Science ,2002 298 805

· 物理新闻与动态 ·

在 Z 装置上的热核聚变 (First fusion at the Z machine)

2003 年 4 月,在美国费城召开的美国物理学会的会议上,新墨西哥洲 Sandia 国家实验室的 R. Leeper 博士宣布,他们已经在 Z 装置上第一次产生了高温高密度等离子体,并生成了与热核聚变相关的中子。Z 装置的直径约为一个足球场的三分之一大小,其中心靶位处安置有 BB 型的氘盒,热核反应所发射的中子就由此产生。与托卡马克装置要用强磁场约束来产生高温等离子体不同,Z 装置只要在靶心附近在确定的时间内将激光束聚焦来产生强大的电脉冲(约为 $12 \times 10^6 J$)。由这个脉冲生成的强磁场将把 360 条钨丝挤压入海绵状的柱体内,并产生出能撞击埋置在柱体内燃料盒表面的 X 射线,X 射线的能量形成一个冲击波去挤压燃料盒内的氘气,从而导致热核聚变发射中子。Sandia 实验室的科学家们测到中子的流量约为 100 亿左右,其平均能量是 2.45 MeV,这正是核聚变的能量。在挤压过程中,在 7ns 的时间内,氘盒的直径由 2mm 压缩到 $160 \mu m$,温度上升到 $11.6 \times 10^6 K$ 。

他们的研究结果得到了同行的确认,康奈尔大学的 D. Hammer 教授认为 Sandia 研究组为核聚变反应作出了一系列出色的试验工作,同时也表明 Z 装置在不断改进后将有可能是实现热核聚变的一种有效途径。现在 Sandia 研究组正在制定到 2006 年的三年规划,但他们认为要想使聚变成为一种新型的能源,现在的工作还只是万里长征走出的第一步。

(云中客 摘自 April Meeting of the American Physical Society in Philadelphia , April 2003)

最小的固态光发射器 (The tiniest solid - state light emitter)

最近美国 IBM 公司的 P. Avouris 博士及其同事们制作了一种最小的固态光发射器,发射器的构造是在两个电极间安置了一个单壁的碳纳米管,并利用第三个电极来作控制。这个微小晶体管的工作部分是一根只有 1.4 nm 宽的半导体纳米管,其中从一个极发出的电子将与另一个极的正电荷“空穴”相遇,当它们结合时就会发射一束微光,这是一束波长为 $1.5 \mu m$ 并极易操作的不可见光,但它非常适用于光学上的应用。我们要问,在一块较大的半导体也能很好地发射光束的情况下,为什么还要发展与使用纳米发光管呢?其原因有两点,一是纳米发光管具有高能量效率,二是它的光发射区很密集。在过去人们也谈到过单一分子的光发射问题,但从未议论过这项发光是由固态元件来完成。目前从实验结果来看,纳米固态光发射器工作相当稳定,它的电流可达到 $6 \mu A$,即它的电流密度可达到 $10^8 A/cm^2$ 的程度。

(云中客 摘自 Science , 2 May 2003)