

不同烧结环境对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 结构与电磁性能的影响

杨 艺, 许义开, 董 鑫, 邹福刚, 陈 杰

兴义民族师范学院, 贵州 兴义
Email: 2536202285@qq.com

收稿日期: 2021年4月1日; 录用日期: 2021年5月7日; 发布日期: 2021年5月14日

摘 要

采用固相反应方法制备了名义成分为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的系列样品。通过X射线衍射谱、扫描电镜、电阻率-温度曲线、磁电阻-温度曲线, 研究了烧结环境对样品电阻和磁电性质的影响。实验结果显示, 随烧结环境氧含量的减少, 铁磁性减弱, 导电性降低, 由于烧结氛围的变化, 改变了样品中的氧含量, 样品中载流子的浓度以及Mn离子的局域环境随之发生变化, 以及铁磁与反铁磁作用的相互竞争的结果, 改变了材料的磁电性能。

关键词

庞磁电阻效应, 烧结环境, 稀土锰氧化物

Effect of Different Atmospheres on Structure, Magnetic and Electrical Properties in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Systems

Yi Yang, Yikai Xu, Xin Dong, Fugang Zou, Jie Chen

Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi Guizhou
Email: 2536202285@qq.com

Received: Apr. 1st, 2021; accepted: May 7th, 2021; published: May 14th, 2021

Abstract

The solid state reaction method was used to prepare $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ series sample. Influence of

different atmospheres on the structure, magnetic and electric properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ were studied by measuring the X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), resistivity-temperature (ρ -T) and magnetoresistivity-temperature (MR-T) curves of samples under different temperatures. The results show that with the reduction of oxygen content in the sintering environment, the ferrite is weakened and the conductivity is lowered. Due to the change of sintering atmosphere, changing the oxygen content in the sample, then the concentration of charge carriers in the sample and the local environment of Mn ions changing accordingly, and as a result of the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic interaction, the magnetoelectric properties of the material are changed.

Keywords

CMR Effect, Annealing Atmosphere, Manganese Oxide Compound

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来,强关联电子体系掺杂稀土锰氧化物 $\text{R}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (R 为三价稀土金属离子; A 为二价碱土金属离子)材料,其中电荷有序的压力效应、巨压电阻效应、相分离现象、电荷有序和轨道有序现象、锰氧化物中的庞磁电阻效应等奇特的电输运特性和磁特性而成为凝聚态物理的研究热点之一[1][2][3][4][5]。而其在磁存储及传感技术等方面都具有诱人的应用前景,也引起了人们对该类材料的广泛关注。

对锰氧化物 $\text{R}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ 体系特性的研究,通常是用不同尺寸和价态的离子在 R 或 Mn 位进行掺杂或取代来实现,这是改变其结构和电磁特性、理解其物理机制的重要研究方法[6][7][8]。在 RMnO_3 母相中,二价碱土离子部分替代三价 R 离子时会引入空穴,改变体系中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子的比例,影响通常所说的 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 间的“双交换作用”,使样品表现出很强的铁磁性和金属型电导[7],以及通过不同半径 R 位离子的取代,调节 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的键长和键角,从而影响双交换作用来改变样品性能[8]。减少稀土掺杂锰氧化物中的氧含量,会在体系中产生氧空位,与二价阳离子掺杂类似,氧空位也可以产生 Mn^{4+} 离子,从而改变锰氧化物体系中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子的比例,使材料的晶体结构和电磁性能发生显著的变化[9][10][11],通过改变烧结环境,能够在稀土锰氧化物中有效的引入氧空位,从而研究氧空位对其输运特性和磁学性能的影响。本文研究不同烧结环境对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品结构和电磁输运性质的影响。

2. 实验

2.1. 样品的制备

利用标准固相反应法制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 系列样品。按照 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的化学计量比精确计算,称取高纯的(>99.99%)氧化镧(La_2O_3)、碳酸锶(SrCO_3)、二氧化锰(MnO_2) (称量前,为除去水分 La_2O_3 需要在 500°C 干燥四小时),混合研磨充分,将其放置于高温马弗炉中,分别在 800°C 和 900°C 空气中预烧 12 小时,每次预烧后均随炉冷却至室温并充分研磨。将预烧研磨好的样品压成直径为 13 mm、厚度为 2 mm 的圆片,分别在不同的烧结氛围下 1100°C 烧结 12 h。为方便起见,文中将使用 a、b、c、d 代表在流动氧气氛围、空气气氛、0.1 P 真空下、0.01 P 真空下这四种氛围下烧结的样品。

2.2. 样品的表征

用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(Nifilter, Cu-K α)对系列样品结构进行表征,采集角度范围为 10°~80°的数据,速度为 0.02 度/秒。样品的微观形貌用美国 AMARY 公司 1000B 型扫描电子显微镜测定。用标准的四引线法测量零场和磁场下($H = 0, 0.6 \text{ T}$)的 R-T 曲线,外加磁场方向与电流方向垂直,温度范围为 50 K 至室温。本文中磁电阻的定义与参考文献[12]一致。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 衍射结果

图 1 是系列样品的 XRD 图。由衍射结果可以看出,没有杂相出现,样品单相性良好。同时,我们计算了系列样品的晶格常数 a 、 c , 计算了晶胞体积 V 和晶粒大小 D , 结果如表 1 所示。

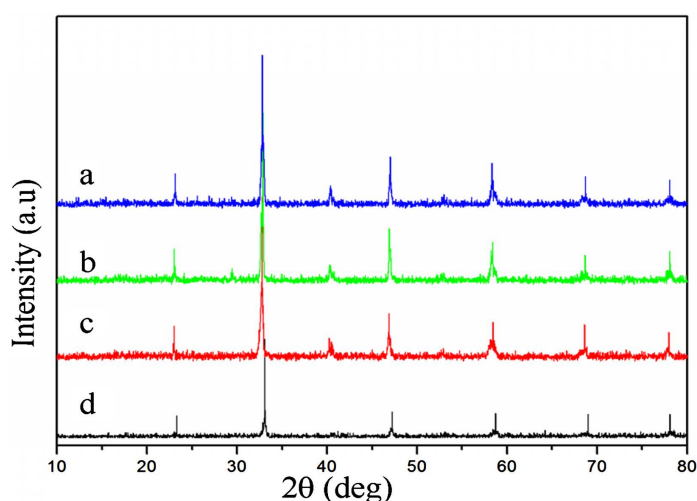


Figure 1. XRD patterns of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples under different sintering atmospheres

图 1. 不同烧结氛围下 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 衍射图

Table 1. Calculation results of lattice constant, ell volume and crystal size of samples prepared under different sintering atmosphere

表 1. 不同烧结氛围下制备样品的晶格常数、晶胞体积和晶体粒度的计算结果

烧结氛围	a	c	V	D
O_2	5.4749	13.3701	347.08	22.57
air	5.4805	13.3655	347.66	26.46
0.1 P	5.4736	13.3821	347.22	28.56
0.01 P	5.4951	13.2783	347.24	67.25

从表 1 中可以看出,相同的样品,在不同的烧结氛围下,晶胞体积和晶体颗粒尺寸随之发生变化。由表 1 可以看出,由于烧结氛围的不同,虽然起始成分完全相同,样品的晶胞体积和晶粒尺度还是发生了变化。这说明在不同的烧结氛围下,各组分元素化学反应的速度和程度都是不同的,晶胞体积和结晶程度也随之发生大的变化。说明适当的烧结氛围,是可以消弱晶格畸变应力,从而促进晶粒的生长,可以看出提高材料的品质及物理性能是可以通过选择烧结氛围来实现。

3.2. 扫描电镜图

图 2 是系列样品的扫描电镜实验结果。图 2(a)为氧气氛围中烧结样品，样品颗粒较大，形状比较规则，圆球状的小颗粒分散均匀，且有尺寸比较均一的空洞。图 2(b)是空气氛围中烧结样品，有较多的大颗粒，少数小颗粒不均匀的分布在大颗粒之间，样品颗粒形状不规则，有较大尺度的空洞出现。0.1 P 真空氛围中烧结样品如图 2(c)所示，颗粒比较均匀，呈棒状分布，样品的颗粒尺寸明显变小，小尺度空洞的数目变多，样品致密性变好，从而使晶界的数目增多，晶粒之间的界限清晰，我们认为小颗粒团聚在一起造成了一些大颗粒的出现。0.01 P 真空氛围中烧结样品如图 2(d)所示，样品形貌同样呈棒状分布，但颗粒不均匀，颗粒之间样品的致密性变的更好，从而使颗粒尺寸明显变大。由实验结果可知，由于烧结氛围的不同，在完全相同的实验制备条件下，样品的形貌及缺陷有很大不同，这是因为烧结氛围的不同，在相同的烧结温度和烧结时间下，各组样品的化学反应的速度和程度的不同，使样品的形貌和缺陷都发生了较大变化。

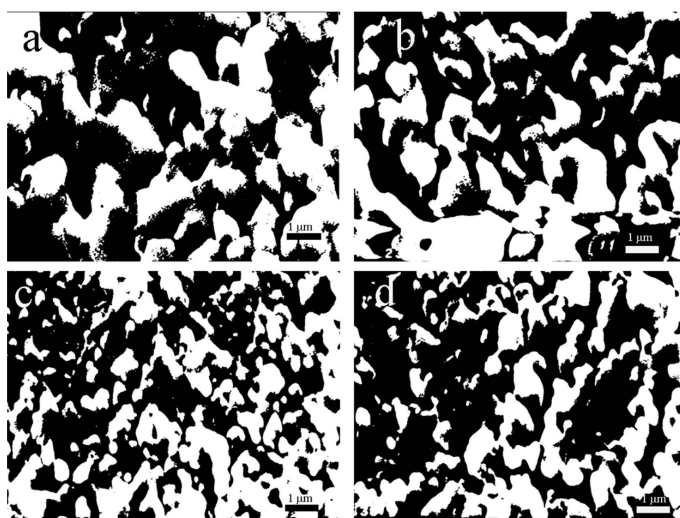


Figure 2. SEM of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples under different sintering atmospheres
图 2. 不同烧结氛围下样品的扫描电镜照片

3.3. 样品的输运性质

图 3 显示的是在不同的烧结氛围下 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品在磁场为 0 T 和 0.6 T 下的 ρ -T 和 MR-T 图。

由图 3(a)可以看出：氧气环境下烧结样品电阻率最小，0 T 和 0.6 T 的数据变化不大，样品呈金属型导电，当温度低于 150 K 时，出现明显的磁阻效应，主要是因为磁场下样品的电阻率变大。

从图 3(b)可知：与图 3(a)相比，0.6 T 磁场下电阻率要高于无场电阻率。本样品的 ρ -T 曲线在 0 T 与 0.6 T 下的变化与刘宁等人的研究结果明显不同，这是因为样品烧结温度与其不同，从而影响到样品的氧含量，造成氧缺位的缘故[13]。

从图 3(c)可以观察到：样品的变化与前面样品明显不同，电阻率曲线随温度变化出现金属 - 半导体转换峰。在零场下，峰值对应的温度大约为 250 K，0.6 T 磁场下，对应的温度约为 245 K。从图 3(c)还可以明显观察到：在 140 K 以上，磁阻几乎没有变化，0.6 T 磁场下的电阻在温度低于 100 K 时变大，样品磁阻效应明显。样品电阻率峰值和 MR 峰值的出现以及所对应的温度值发生变化的原因，是样品磁性结构，磁特性与电性随氧含量的变化而发生变化。外加磁场下，样品磁有序结构发生变化，这主要是外场通过对自旋方向的调制作用的结果[14]。

图 3(d)仍然有金属 - 导体转换峰的出现，在温度高于 250 K 时两条曲线大致重合，有相同的变化规

律, 零场下电阻率峰值温度为 235 K, 0.6 T 磁场下峰值温度为 220 K, 明显朝低温方向移动。这与前人研究结果一致, 氧含量的减少使材料的电阻率增大, 磁相变峰向低温移动[15]。在温度高于 245 K 时曲线有相同的变化规律。峰值明显大于前几个样品, 0.6 T 磁场下的电阻率与前面情况一致, 在温度低于 120 K 时又变大, 使样品呈现明显的磁阻效应。由此可见, 样品性质和磁阻效应的大小与烧结过程密切相关, 烧结温度和烧结时间会影响样品性能, 烧结气氛也是重要的影响因素。

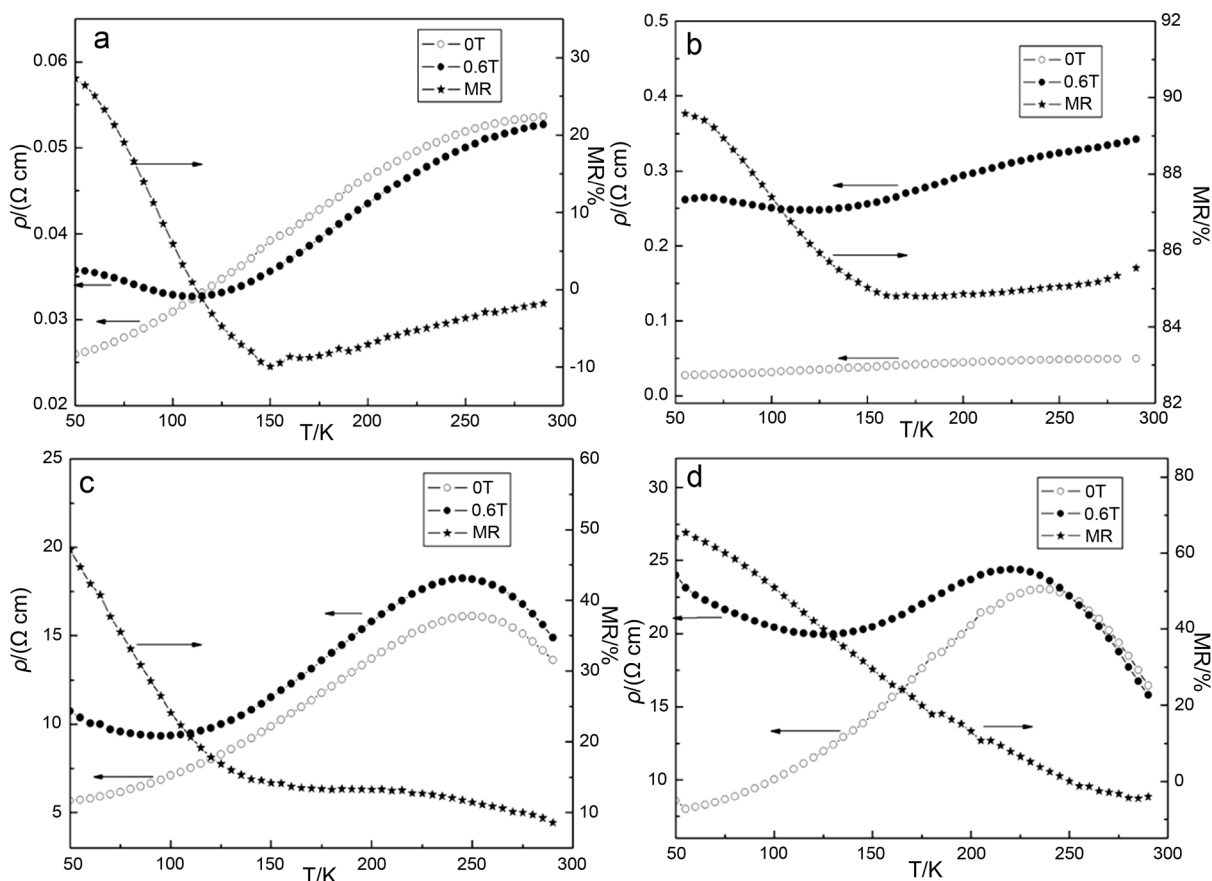


Figure 3. R-T curves of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ samples under different sintering atmospheres

图 3. 不同烧结氛围下 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的 R-T 关系曲线

真空烧结样品的电磁性质之所以与氧气和空气中烧结样品有着很大变化, 主要原因在于真空烧结会造成样品氧缺失, 会使样品中出现氧空位, 产生局域的结构畸变, 影响 Mn-O 链中电子的迁移; 氧空位的出现也会引起晶格和自旋发生变化, 从而与双交换作用产生竞争[15]。

氧气氛围中烧结样品具有较低电阻率, 受磁场作用的影响不大, 主要是样品中的有效氧空位最少, 其对晶格的作用要远低于双交换作用。随着烧结氛围的变化, 氧含量降低, 有效氧空位增多, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比例变大, Mn^{4+} 的浓度的减小, 使双交换作用变弱, 为了满足价态平衡的需要, 离子团簇效应增强, 促进了空穴载流子的产生, 载流子局域化效应增强, 这也是导致参与运输的空穴载流子浓度降低, 进而导致电阻率变大。

随着有效氧空位的增加, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例变大, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的双交换作用减弱, 氧空位对晶格的作用超过双交换作用, 使真空烧结样品在低温下出现了 I-M 转变。磁场作用下的电阻率峰值向低温方向移动, 可能是在低温区, 样品的铁磁相、反铁磁相和氧空位的共同作用的结果, 这有待于进一步的实验研究。

4. 结论

在不同的烧结氛围下制备了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 系列样品, 研究了不同烧结氛围对样品电磁输运性质的影响。结果发现, 由于烧结氛围不同所造成的氧含量不同, 改变了样品的形貌和内部结构。真空烧结会使样品中出现氧空位, 产生局域的结构畸变, 引起晶格和自旋发生变化, 从而与双交换作用产生竞争; 氧气中烧结样品具有较低电阻率, 主要是样品中的有效氧空位最少, 其对晶格的作用要远低于双交换作用。样品的氧含量随烧结氛围而变化, 从而使样品中载流子的浓度发生变化, 样品中 Mn 离子局域环境的变化, 以及铁磁、反铁磁和氧空位相互作用的结果, 使样品的磁电性能发生了明显变化。

致 谢

感谢贵州省 2019 年大学生创新创业训练计划项目(20195201881)对本研究的资助, 感谢项目指导老师张星教授对本项目研究、论文撰写的指导和帮助。

参考文献

- [1] Kraft, N., Wang, G.X., Bryja, H., Prager, A., Griebel, J. and Lotnyk, A. (2021) Phase and Grain Size Engineering in Ge-Sb-Te-O by Alloying with La-Sr-Mn-O towards Improved Material Properties. *Materials and Design*, **199**, Article ID: 109392. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109392>
- [2] Olsen, F.K., Bang, A.D., Digernes, E., Sløtjes, S.D., Scholl, A., Chopdekar, R.V., et al. (2021) Enhanced Magnetic Signal along Edges of Embedded Epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **521**, Article ID: 167324. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167324>
- [3] 齐伟华, 唐贵德, 阎有花, 刘国会, 赵旭, 侯登录. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ 块体材料的室温磁电阻效应[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2008, 32(6): 749-752.
- [4] 税子怡, 何娜娜, 陈黎, 赵炜, 陈曦. 多孔钙钛矿型氧还原催化剂在柔性铝空气电池中的应用研究[J]. 化学学报, 2020, 78(6): 557-564.
- [5] Cao, G., Zhang, J., Xu, Y., Wang, S., Yu, J., Cao, S., et al. (2005) Action of Strong Coupling on Steplike Magnetization and Transport Properties in Phase-Separated Manganite. *Applied Physics Letters*, **87**, Article ID: 232501. <https://doi.org/10.1063/1.2135882>
- [6] 王仁龙, 梅明, 潘一路, 陈甘霖, 潘瑞琨, 曹万强. Ag 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 磁性和导电性的影响机制研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018, 40(4): 339-343.
- [7] Vanderbemden, P., Vertruyen, B., Ausloos, M., Rivas, B., And, M. and Lovchinov, V. (2009) Grain Boundary Effects in Bulk Colossal Magnetoresistive(CMR) Manganites and Manganite-Insulator Composites: Electrical and Magnetic Properties. *Optoelectronics and Advanced Materials*, **11**, 1115-1121.
- [8] 王闻琦, 严国清, 杨杰, 王桂英, 唐永刚, 宋启祥, 等. $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}_{1-y}\text{K}_y)_x\text{MnO}_3$ 的电输运性质及磁电阻的温度稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12): 1958-1962.
- [9] Singh, V., Kumar, P. and Dwivedi, R.K. (2021) Structural and Magneto-Electrical Properties of $(1-x)\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.10$ and 0.20). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **34**, 525-530. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05715-8>
- [10] Fabris, F.W., Pekala, M., Drozd, V., Liu, R.-S. and Ausloos, M. (2007) Magnetocaloric Effect and Magnetic Properties of $\text{Tb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{MnO}_3$. *Journal of Applied Physics*, **101**, Article ID: 103904. <https://doi.org/10.1063/1.2732453>
- [11] 谭兴毅, 金克新, 赵省贵, 陈长乐. 真空退火 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的光诱导特性[J]. 材料研究学报, 2009, 23(4): 395-398.
- [12] 张星, 郝艳玲, 路庆凤. 铁掺杂对锰酸镧体系磁电性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(12): 1270-1274.
- [13] 刘宁, 徐素军, 郭焕银, 童伟, 张裕恒. A 位的 Sm 掺杂对 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系磁电性质的影响[J]. 物理学报, 2005, 54(2): 912-919.
- [14] 徐明祥, 焦正宽. $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})(\text{Mn}_{(3-x)}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ 体系磁电阻行为的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 307-311.
- [15] 刘宁, 郭焕银, 严国清, 唐永刚. 缺氧 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_{2.825}$ 体系磁电性质[J]. 功能材料与器件学报, 2008, 14(4): 735-741.