

Influence of Sintering Time on Complex Permeability for Polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Manganite

Hsiao-Wen Yu

Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, Taiwan

Abstract

Recently, perovskite manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) has spurred lots of research excitement due to the exhibition of low-field giant magnetoimpedance (GMI) effect. Since the GMI effect for manganites originates mainly from the magnetic-field-induced change of complex permeability, we have fabricated LSMO toroidal inductors with different sintering time to investigate the field-induced behavior of complex permeability. All the measured spectra show relaxation character due to domain wall displacement. As the sintering time increases, the permeability increases; however, the resonance frequency f_r and quality factor (Q factor) decreases. Under applied magnetic field B_{dc} , the permeability decreases. A giant field-induced change ratio of the real part for complex permeability $\Delta\mu'/\mu'$ of -84% , -86% and -85% at 50 kHz, 40 kHz and 30 kHz are obtained under a very small field $B_{dc} = 450$ G for the 8 hr, 16 hr and 24 hr sintering samples. Besides, a huge field-induced change ratio of the imaginary part for complex permeability $\Delta\mu''/\mu''$ of -94% , -94% and -93% at 260 kHz, 260 kHz and 160 kHz are found under $B_{dc} = 450$ G for the 8 hr, 16 hr and 24 hr sintering samples. The value of f_r increases with B_{dc} and a linearly dependence between f_r and B_{dc} is observed above 50 G. Our measured results are useful in understanding the GMI behavior of LSMO manganites and fabrication of LSMO magnetometers.

Index Terms — $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, complex permeability, sintering time, resonance frequency, domain wall displacement



燒結時間對鐳錳錳氧複數磁導率的影響

尤孝雯

國立臺南大學材料科學系

摘要

因具有在低磁場下的巨磁阻抗(GMI)效應，鈣鈦礦結構的錳氧化物鐳錳錳氧(LSMO)近年來成為製作射頻微波元件與磁量計可選用的材料之一。由於 LSMO 的 GMI 效應與複數磁導率在磁場下的變化行為有關，吾人製作不同燒結時間的樣品，探討在外加磁場下 LSMO 複數磁導率的行為。研究結果顯示，增加燒結時間雖然可提升樣品的磁導率，卻會因磁滯損耗與渦電流損耗而造成品質因子下降。當外加直流磁場時，樣品磁導率急遽減少。8 小時，16 小時與 24 小時燒結的樣品，在 450 G 的外加磁場下，複數磁導率實部變化率在 50 kHz，40 kHz 與 30 kHz 顯現 -84%，-86%與-85%的極大數值，複數磁導率虛部變化率在 260 kHz，260 kHz 與 160 kHz 顯現 -94%，-94%與-93%的極大數值。外加磁場也會造成共振頻率 f_r 增加，當磁場大於 50 G 時， f_r 會隨磁場線性增加，這個特性可應用於製作 LSMO 磁量計。

關鍵字：鐳錳錳氧、複數磁導率、燒結時間、共振頻率、磁壁位移



壹、前言

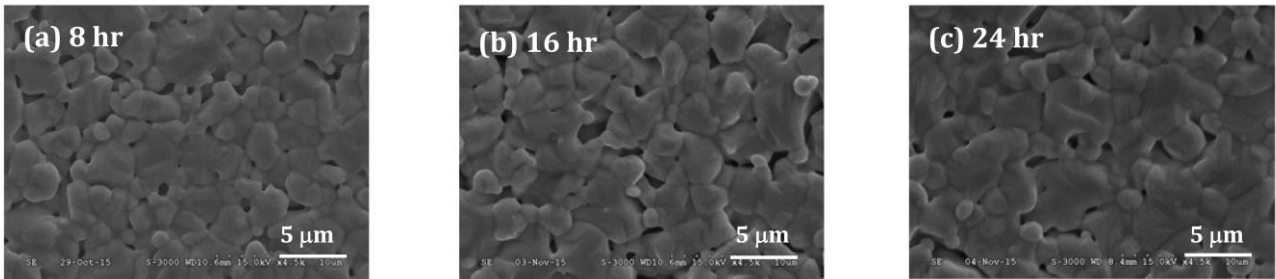
近年來，陶瓷氧化物 LSMO 因在低外加磁場下顯現的 GMI 效應，引起國內外研究群的關注[1, 2]。據文獻報導指出，以銅線纏繞的多晶態 LSMO 塊材，在 600 G 的外加磁場下，交流磁阻率在 10 MHz 可達到-93%，磁阻抗率在 500 kHz-10 MHz 的區間內可達到-59%[3]。如同微晶合金線的 GMI 效應，LSMO 的 GMI 效應也可用古典電磁學解釋[4-6]。當 LSMO 處於鐵磁金屬態時，外加磁場會造成穿透深度增加，導致阻抗降低，造成 GMI 效應，而磁導率減少為穿透深度增加的主要原因。Jifan Hu 等人在 2010 年著手 LSMO 的 GMI 效應與複數磁導率 $\mu = \mu' - j\mu''$ 關係的研究。他們以固態反應法製作 LSMO 塊材，燒結溫度為 1300°C，燒結時間為 24 小時。研究中發現 LSMO 的 GMI 效應來自於外加磁場下複數磁導率的變化[7]。而在他們 2011 年對鏷錳錳氧的磁阻抗(MI)效應與複數磁導率的研究中也指出，複數磁導率實部與虛部的變化，可分別造成交流電阻與電抗的改變[8]。複數磁導率對頻率的關係稱為磁譜，由以上實驗可以看出，研究者必須先了解哪些因素會影響 LSMO 磁譜在外加磁場下的行為，才能對 LSMO 的 GMI 效應做一全面的了解。因此，本實驗利用固態反應法於 1300°C 製作不同燒結時間的 LSMO 塊材，探討燒結時間對磁譜與磁場所導致的變化造成的影響。研究結果顯示，增加燒結時間會造成晶粒成長，磁導率提高及品質因子降低。外加磁場會造成磁導率降低，但其變化率不受燒結時間影響。詳細的實驗結果將在內文中討論。

貳、實驗方法

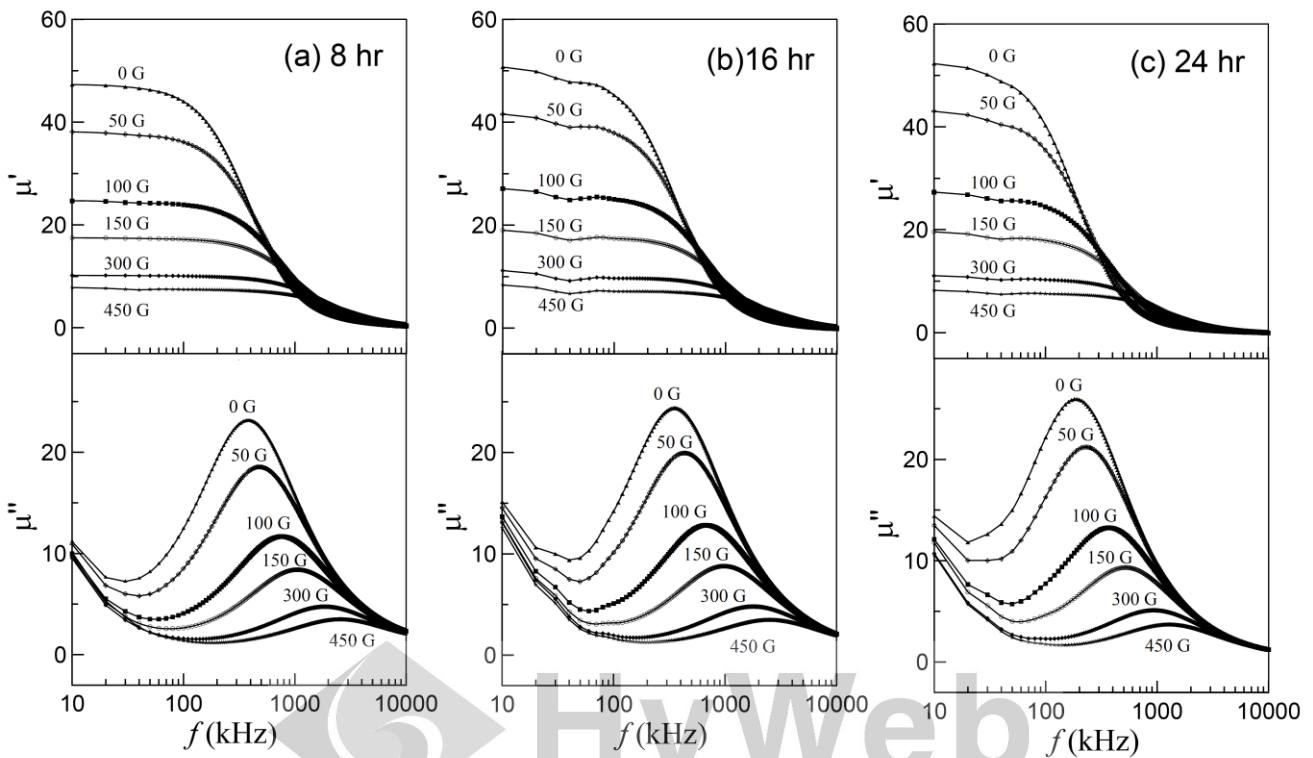
傳統上有一個很方便的方法可以量測出磁性材料的複數磁導率，即先製作環狀樣品，再纏繞線圈製成電感元件，接著量測電感元件的交流電阻 R 與電抗 X ，帶入公式計算出複數磁導率的實部 μ' 與虛部 μ'' ，公式為 $\mu' = X/[N^2 hf\mu_0 \ln(r_1/r_2)]$ 與 $\mu'' = R/[N^2 hf\mu_0 \ln(r_1/r_2)]$ ，其中 N 為纏繞樣品的漆包線圈匝數， h 為樣品高度， f 為通過線圈的交流電流頻率， r_1 與 r_2 分別為樣品的外徑與內徑， μ_0 為真空磁導率 $4\pi \times 10^{-7}(\text{H/m})$ [9]。由於這個公式很簡單，且電性測量比磁性測量所需的儀器容易取得，吾人採用這種方法測量複數磁導率。環狀塊材以固態反應法製作，三種樣品分別於 1300°C 燒結 8 小時，16 小時與 24 小時。製作樣品時在尺寸上須考量到，因為要在樣品上纏繞線圈製成電感元件，樣品不宜過小，否則不易加工。另外，為了配合量測時放置的金屬屏蔽盒內部空間大小，樣品也不宜過大。因此，吾人選擇製作外徑 10 mm，內徑 9 mm 與厚度 0.9 mm 的環狀塊材，如此一來，樣品容易加工也放得進屏蔽盒。XRD 繞射結果顯示所有樣品皆為具鈣鈦礦結構的菱方晶系。樣品以漆包線纏繞，製作成如圖一所示的電感元件，利用 HP4192 阻抗分析儀，以四點量測方式測量元件的交流電阻 R 與電抗 X 值，再帶入公式計算出複數磁導率 $\mu = \mu' - j\mu''$ 。為避免雜訊，量測時電感元件置於自製金屬屏蔽盒內，外接四條一公尺長的同軸電纜與阻抗分析儀相連，以鈹鐵硼磁鐵於屏蔽盒外施加與樣品內部交流磁場垂直的均勻直流磁場。



圖一 以漆包線纏繞環狀 LSMO 塊材製作出來的電感元件。



圖二 於 1300°C 燒結(a)8 小時，(b)16 小時與(c)24 小時的 LSMO 塊材，其表面形貌的 SEM 影像。



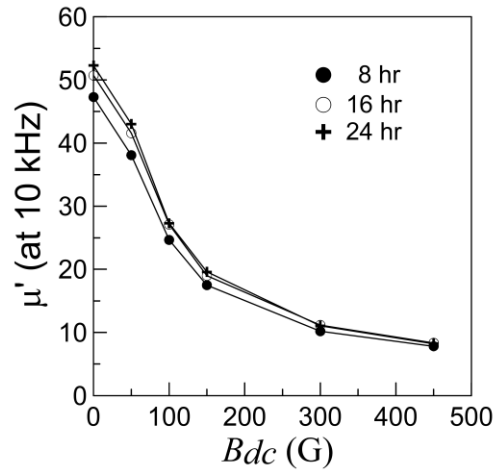
圖三 於 1300°C 燒結(a)8 小時，(b)16 小時與(c)24 小時的 LSMO 塊材，其複數磁導率的實部與虛部在外加直流磁場下的行為

參、結果與討論

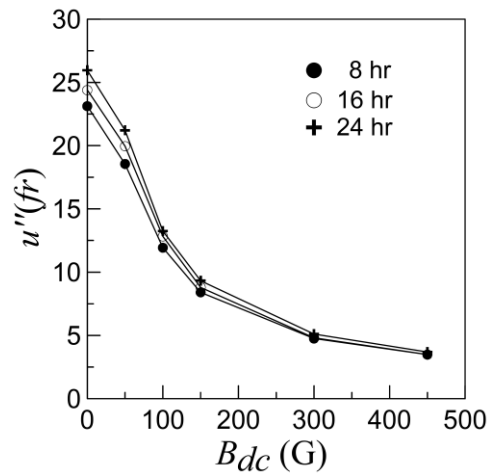
圖二顯示經：小時、38 小時與 46 小時燒結的樣品 UGO 表面形貌。從圖中可以看出，增加燒結時間會導致晶粒成長。圖三顯示在不同外加磁場下，：小時、38 小時與 46 小時的樣品，其複數磁導率對頻率的關係。所有磁譜都展現出因磁壁位移而造成的鬆弛特性。由圖中可以看出，磁導率隨燒結時間增加，燒結 46 小時的樣品具有最高的磁導率。在磁性材料中，小晶粒裡容易存在單域，在外加磁場下，單域內沒有磁壁位移，磁導率僅能由磁域旋轉提供，但磁域旋轉所能提供的磁導率遠小於磁壁位移所能提供的磁導率。當燒結時間增加，晶粒成長，越來越多晶粒由單域轉為多域，磁導率開始以磁壁位移為主要貢獻，造成磁導率增加。 μ 在低頻時具有較高的量值，在高頻時由於磁化無法跟上線圈內交流磁場的頻率， μ 大幅下降。 μ 隨著頻率增加，在共振頻率 f_r 到達最高值然後降低，同時也是 μ 下降一半時對應到的頻率。由於在 f_r 時，線圈磁場與樣品磁偶極頻率相符，最大的能量可從外加磁場轉移到晶格，造成 μ 達到峰值。

圖三顯示，在外加直流磁場 B_{dc} 下，樣品磁導率降低。這是因為 B_{dc} 強迫磁域的磁化方向與之一致，因此線圈產生的交流磁場無法影響磁化方向，造成磁導率降低。由於低頻的 μ 值與在 f_r 附近的 μ 值在外加磁場下的變化最為明顯，吾人將不同樣品在 32 mT 的 μ 值與在 f_r 的 μ 值對 B_{dc} 之關係繪於圖四與圖五。從圖中可以看出當 B_{dc} 小於 72 T，圖形斜率較大，磁導率對外加磁場較為敏感，當 B_{dc} 大於 72 T，變化則趨於緩和。由實驗數據可計算出：小時、38 小時與 46 小時燒結的樣品，在 $B_{dc}=72$ T 時，於 32 mT，62 mT 與 52 mT 具有最大的複數磁導率實部變化率 $\Delta\mu' / \mu' = \mu' / B_{dc} \cdot f_r - \mu' / \mu' \cdot f_r$ ，數值為 -6%，-8% 與 -7%。在 $B_{dc}=72$ T 時，三個樣品也分別在 482 mT，482 mT 與 382 mT 具有最大的複數磁導率虛部變化率 $\Delta\mu'' / \mu'' = \mu'' / B_{dc} \cdot f_r - \mu'' / \mu'' \cdot f_r$ ，數值為 -6%，-6% 與 -5%。根據古典電磁學，當高頻交流電通過一厚度為 $4d$ 、寬度為 l 、長度為 L 的金屬薄片內部時，由於集膚效應顯著， $d/\delta \gg 3$ ，其中 δ 為穿透深度，此時阻抗 $Z = R + jX$ 可表示為 $Z = (1 + j)L\sqrt{\mu_0\omega\rho} / 2\sqrt{2}l$ ，其中 $\omega = 2\pi f$ ， ρ 為電阻率。從這個式子可以看出來，室溫時處於鐵磁金屬態的 NUO Q，在 B_{dc} 下磁導率 μ 的減少會造成阻抗 Z 降低，造成 OK 效應。由於在本實驗中，很小的外加磁場 B_{dc} 會導致極大的 μ 與 μ 變化，可看出 NUO Q 的 IOK 效應確實與磁導率在 B_{dc} 下的急遽變化有關。另外，我們可以看到，燒結時間最長為 46 小時的樣品， $\Delta\mu'$ 與 $\Delta\mu''$ 的最大值發生在較低的頻率。在本實驗室先前關於 NUO Q 磁阻效應的研究中發現，結晶性越好的樣品，由於電阻率降低導致集膚效應提升，在外加磁場下的磁阻抗 ΔZ_I 、磁電阻 $\Delta R_I R$ 與磁電抗 $\Delta X_I X$ 都會增加，且最大值會往較低的頻率移動 [32]。由於增加燒結時間可提升結晶性與降低電阻率，且 μ 與 μ 值分別由電抗 X 與電阻 R 計算而得， $\Delta\mu'$ 與 $\Delta\mu''$ 應分別跟 $\Delta R_I R$ 與 $\Delta X_I X$ 直接相關，所以燒結時間最長、結晶性最好的 46 小時燒結樣品，其 $\Delta\mu'$ 與 $\Delta\mu''$ 的最大值應發生在較低的頻率。

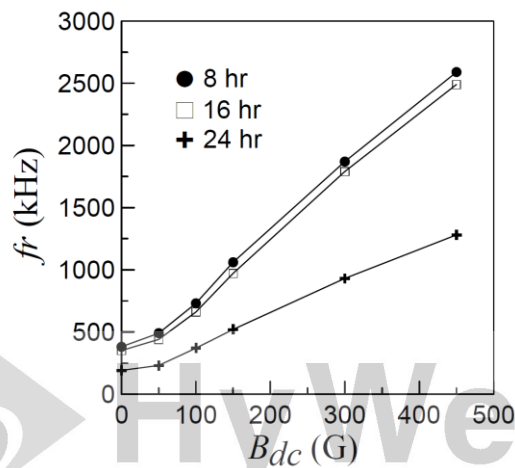




圖四 不同燒結時間的樣品在 10 kHz 的 μ' 值與外加直流磁場 B_{dc} 的關係。



圖五 不同燒結溫度的樣品在共振頻率 f_r 的 μ'' 值與外加直流磁場 B_{dc} 的關係。

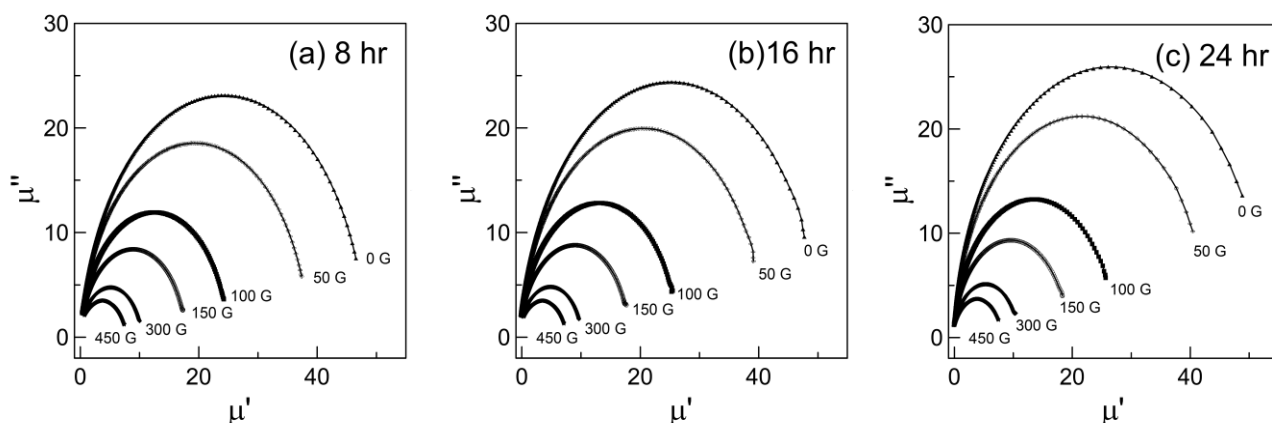


圖六 不同燒結時間樣品的共振頻率對外加直流磁場 B_{dc} 的關係。

圖六顯示不同燒結時間樣品的 f_r 對 B_{dc} 關係，從圖中可明顯看出， f_r 隨 B_{dc} 增加，而當燒結時間增加， f_r 降低。這是由於共振頻率 $f_r = \alpha/2\pi\beta$ ，其中 α 為恢復力， β 為磁壁位移的阻滯因子， μ_0 為靜磁導率，而 $\alpha =$

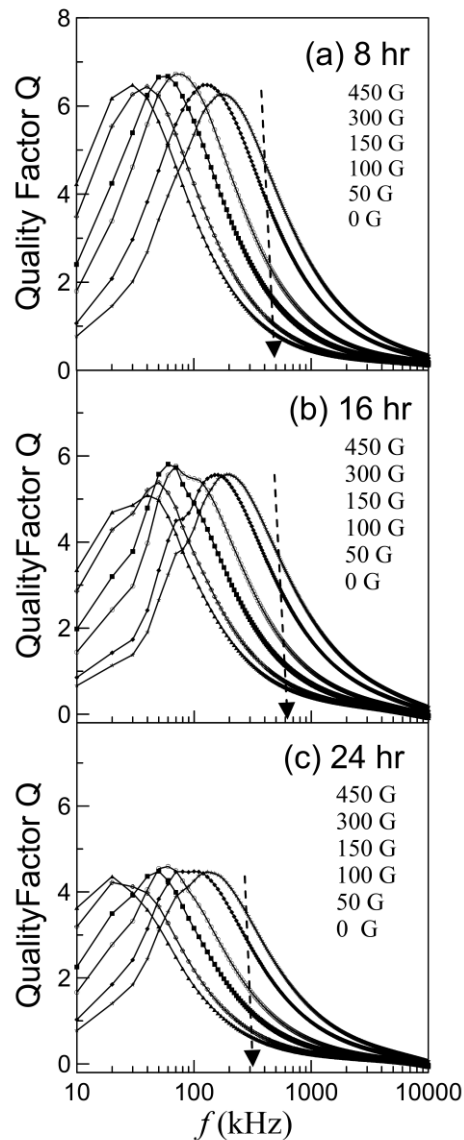
$M_u^4 \mu_0^{-3} d$, M_u 為樣品的飽和磁化, d 為磁域平均厚度。在多晶材料中, d 通常正比於晶粒大小 D , β 主要來自於與電阻率 ρ 成反比的渦電流阻滯, 所以 f_r 可寫成 $f_r = c \rho \mu_0^{-3} D$, 其中 c 為與樣品飽和磁化有關的常數[33]。由這個式子可以看出, 當樣品的電阻率 ρ 越大, 晶粒尺度 D 越小, f_r 越大。增加燒結時間可提升樣品結晶性、降低電阻率與增加晶粒尺度, 導致 f_r 降低。而 f_r 隨 B_{dc} 增加的原因是因為磁壁剛性提高與磁導率降低造成的結果。我們如果在公式中, 以 32 mT 量測到的 μ 值 $\mu_{32 \text{ mT}}$ 代替 μ_0 , 則 $f_r = c \rho \mu_{32 \text{ mT}}^{-3} D$, 這樣可以清楚看出, $\mu_{32 \text{ mT}}$ 的減少會導致 f_r 增加。由於圖四中顯示 $\mu_{32 \text{ mT}}$ 隨 B_{dc} 減少, 所以 f_r 會隨 B_{dc} 增加。我們同時可由這個公式看出, 當樣品的 ρ 越大、 D 越小, 相同的 $\mu_{32 \text{ mT}}$ 變化會造成較大的 f_r 改變, 這在圖六中可得到驗證。圖中: 小時樣品的 f_r 隨 B_{dc} 增加的情形最為明顯, 這是因為它的電阻率最高與晶粒最小造成的結果。另外, 在圖中可看出, 當 B_{dc} 大於 72 T 時, f_r 會隨著 B_{dc} 線性增加, 其中: 小時燒結的樣品具有最大的磁場對頻率轉換率 705 mT/s , 這種在外加磁場下 f_r 線性增加的行為, 可應用於設計 NUOQ 磁量計。Upqgm 曾在 3; 6: 年發表的文獻中提出, f_r 與 μ 的乘積為定值[34]。在我們的實驗結果中, 無論變化燒結時間或是外加磁場, 只要 μ 值提高, f_r 就會降低, 此與 Upqgm 所提出的模型相符。

“
”



圖七 燒結 8 小時、16 小時與 24 小時的樣品在變化外加磁場下 μ'' 對 μ' 的柯爾圖。





圖八 燒結(a)8 小時, (b)16 小時與(c)24 小時樣品的 Q factor 在變化外加磁場下對頻率的關係。外加磁場的大小標示於圖內, 且沿著虛線箭號方向變化。

圖七顯示不同燒結溫度的樣品在不同磁場下, μ' 對 μ'' 的柯爾圖。圖中半圓形的特徵來自於晶粒效應, 由於磁導率隨著燒結時間增加, 半圓形面積也隨著燒結時間增大。在外加磁場 B_{dc} 下, 磁導率降低, 半圓形面積也因而減少。圖八顯示樣品的相對品質因子 (Q factor) 在 B_{dc} 下對頻率的關係。所有圖形皆具有相同的特徵, Q factor 一開始先隨著頻率增加, 到達峰值後即隨著頻率減少。在 B_{dc} 下, 由於磁導率往高頻位移, 而 $Q \equiv \mu'/\mu''$, 所以 Q factor 也會往高頻位移。圖中可看出 Q factor 隨著燒結時間增加而降低, 這是由於增加燒結時間一方面會造成晶粒成長, 導致不可逆磁壁位移所造成的磁滯損耗增加, 另一方面增加燒結時間會降低電阻率, 導致渦電流損耗增加, 這些因素都會降低 Q factor。本研究結果顯示, 8 小時燒結的樣品在 150 G 的外加磁場下於 70 kHz 有最高的 Q factor。

肆、結論

本實驗以固態反應法製作不同燒結時間的NUO Q電感元件，探討磁譜在外加磁場下的行為。研究結果發現，增加燒結時間可造成晶粒成長與磁導率提升，卻會因磁滯損耗與渦電流損耗造成品質因子下降。在外加磁場 B_{dc} 下，磁導率大幅下降，當 $B_{dc}=672\text{I}$ ，38小時燒結樣品的 $\Delta\mu/\mu$ 值在 $62\text{m}|$ 可達 -8% ，小時與38小時燒結樣品的 $\Delta\mu/\mu$ 值在 $482\text{m}|$ 可達 -6% 。這種在很小的外加磁場下，磁導率大幅降低的行為，可解釋NUO Q的I O K效應。另外，外加磁場 B_{dc} 會導致共振頻率 f_r 增加，且當 B_{dc} 大於 72I 時， f_r 隨 B_{dc} 線性增加，這種特性可應用於製作NUO Q磁量計。由於晶粒尺度減少與電阻率提升都可提高磁場對頻率轉換率，所以：小時燒結的樣品轉換率最高，為 $705\text{m}|$ 。本研究成果不但對了解NUO Q的I O K效應非常有幫助，也提供了除了I O K效應之外，設計NUO Q磁量計可參考選用的另一種性質。未來本實驗室將利用 f_r 隨 B_{dc} 線性變化的特性，朝著製作高轉換率的NUO Q電感型磁量計方向進行研究。

伍、參考文獻

- [3] "Influence of length and measurement geometry on magnetoimpedance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$." *Crr r0Rj {u0Ngw0}*; 8*5+ 'Ctv0P q02547240'
- [4] "Effect of nanometric grain size on room temperature magnetoimpedance, magnetoresistance, and magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles." *L0Crr r0Rj {u. "324*9+ 'Ctv0P q0295; 280 "*
- [5] "Giant magnetoimpedance and colossal ac magnetoresistance of a Cu coil wound on $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$." *Uqrf "Ucvg'Ego o wp0'373*3+ 'rr 069/720'*
- [6] "Magneto-impedance effect in amorphous wires." *Crr r0Rj {u0Ngw0'87*+ 'rr 033; ; /33; 30'*
- [7] "Modeling the magnetoimpedance in anisotropic wires." *L0Crr r0Rj {u0: 9*+ 'rr 06: 23/6: 250'*
- [8] "Giant magnetoimpedance: concepts and recent progress." *L00 ci p00 ci p0' O cvgt0'464/467*3+ 'rr 055/620'*
- [9] "Giant magnetoimpedance and permeability change in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ manganite under low fields." *L00 ci p00 ci p00 cvgt0'544. 'rr 05467/546; 0'*
- [10] "Correlation between magnetoimpedance and permeability in $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$." *L00 ci p00 ci p00 cvgt0'545. 'rr 033: 7/33; 20'*
- [11] "Magnetic properties of MnZn ferrites prepared by soft chemical routes." *L0Crr r0Rj {u0: 9*+ 'rr 08454/84560"*
- [12] "Influence of Sintering Temperature on the Magnetoimpedance Effect of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Manganite." *kp" vj g" rtqeggf lpi " qh' P cpqo gvg/Uecrg" Vgej pqmqi { " cpf " O cvgtkcn' U{ o r qukw0 '4233. 'F c{ gj 'wpkxgtukv{. 'Vcky cp. 'F gego dgt '38. '42330'*
- [13] "Grain size dependence of complex permeability in polycrystalline perovskite $La_{0.7}Sr_{2/5}MnO_3$." *L00 ci p00 ci p00 cvgt0'445. 'rr 072/760'*
- [14] "Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies above One Mc/s." *Rj {ulec. '36*6+ 'rr 0429/4390'*



