

## Permeability Characterization of Polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ under Applied Magnetic Fields

Hsiao-Wen Yu\*, YuShan Huang, Liu Fung Jung

Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, 700301, Taiwan

\* E-mail : hwyu@mail.nutn.edu.tw

### Abstract

The polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  samples have been prepared to investigate the phase transition temperature and the permeability spectra under various applied magnetic fields. The temperature dependence of permeability shows the ferromagnetic to paramagnetic phase transition and the temperature dependence of resistivity shows the corresponding metal to semiconductor phase transition. All the measured spectra display pronounced dispersion with relaxation character due to the domain wall displacement. As the applied magnetic field increases, the permeability decreases and the domain-wall relaxation frequency  $f_{dw}^r$  increases. The measured spectra can be described by the sum of two relaxations, which are corresponding to the domain-wall displacements and the domain rotations, respectively. Since the resistivity of the samples is very small, the damping mainly originates from the eddy currents associated with the domain-wall displacement, and the measured  $f_{dw}^r$  are consistent with the value calculated from the correlated formula. As the applied magnetic field increases from 0 to 500 Oe,  $f_{dw}^r$  could increase from 380 kHz to 980 kHz.

Keywords:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , permeability, domain-wall displacement, relaxation frequency

---

\* Corresponding author: hwyu@mail.nutn.edu.tw  
DOI : 10.53106/222344892023101302004

## 多晶態鏷錳錳氧磁譜在磁場下的特徵

尤孝雯 黃郁珊 劉芳榕

國立臺南大學材料科學系

### 摘要

本實驗製作  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  塊材，量測其磁導率與電阻率對溫度的關係，並探討在外加磁場下複數磁導率的變化行為。磁導率隨溫度升高顯現鐵磁到順磁的相轉變，電阻率隨溫度增高呈現對應的金屬到半導體相轉變。所量測到的磁譜皆具明顯色散行為，且顯現磁壁位移鬆弛特性。隨外加磁場增加，磁導率減少，磁壁位移鬆弛頻率  $f_{dw}^r$  增加。磁導率對頻率的色散關係，可用多域內磁壁位移與單域內磁域旋轉兩項相加而得。由於樣品電阻率很小，渦電流阻滯為磁壁位移主要阻滯來源， $f_{dw}^r$  與相關公式計算出之數值相符。量測到的  $f_{dw}^r$  數值，在 0 到 500 Oe 的外加磁場變化下，可從 380 kHz 變化到 980 kHz。

關鍵詞： $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、磁導率、磁壁位移、鬆弛頻率

## 1. 前言

自從在錳系氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (其中  $M$  為二價陽離子, 如鹼土金屬) 發現龐磁阻 (CMR) 效應以來, 它的傳輸特性一直是學術界關注的議題[1, 2]。然而, 由於產生 CMR 效應需要極大的外加磁場(數 Tesla), 操作溫度亦需控制在相轉變溫度附近, 限制了此效應的應用價值。多晶態  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  的磁阻(MR)現象, 除了 CMR 效應, 還有穿隧磁阻 (TMR)。而源於自旋偏極化電子於晶界界面穿隧的 TMR 效應[3], 僅在非常低溫時明顯, 一但溫度升高就立刻降了下來, 所以  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  的 TMR 效應, 在應用上也受到限制。對於處於金屬鐵磁態的  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ , 它還有另一個特性, 即阻抗  $Z = R + jX$  在極低的外加磁場下會有巨大的變化量, 稱為巨磁阻抗(GMI)效應[4, 5]。以銅線纏繞的多晶態  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  塊材, 於室溫時 600 G 的外加磁場下, 10 MHz 的交流磁阻率  $\Delta R/R_0$  可達到 -93%, 500 kHz 至 10 MHz 的頻率範圍內, 磁阻抗率  $\Delta X/X_0$  可達到 -59%[6]。這顯示其具有成為磁場感測器的潛能。雖然微晶態鐵磁合金的 GMI 值高出  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  數個數量級[7], 然而它們的傳輸原理相當不同,  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  的傳輸性質是由自旋偏極化電子藉由氧離子於異價錳離子間躍遷所造成, 即雙交換作用[8, 9], 若能詳盡的基礎研究探討其 GMI 效應的原因, 應能找出有效提升其 GMI 量值的方法。研究報告顯示  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  在外加磁場下交流電阻  $R$  與電抗  $X$  的改變, 分別來自於複數磁導率  $\mu = \mu' - j\mu''$  的實部  $\mu'$  與虛部  $\mu''$  的變化[10]。在錳系氧化物中,  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  由於具有最高的居禮溫度  $T_C$ , 且室溫時處金屬鐵磁態, 所以最常被拿來研究與應用。而製作時, 由於 La 與 Sr 離子 2/3 與 1/3 的莫爾數比例不好調配, 所以常以  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  代替。複數磁導率對頻率的關係稱為磁譜, 多晶態  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  磁譜及其在纏繞線圈所造成的交流磁場下顯現的磁壁釘扎(pinning)行為, 已被 Jinhui Wang 等人詳盡探討[11, 12]。但關於  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  磁譜在外加直流磁場下的文獻, 卻沒有那麼充足。因此, 本實驗研究 10 kHz 到 10 MHz 射頻範圍  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的磁譜, 並觀察在 0 到 500 Oe 的外加直流磁場下, 磁譜的變化行為。計算時, 我們將磁導率分為單域內磁域旋轉與多域內磁壁位移兩項色散來源線性相加, 並將計算結果與量測值互相比較。我們也探討磁壁位移鬆弛頻率在磁場下的變化量, 結果在以下詳盡討論。

## 2. 實驗方法

我們利用固態反應法製作  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  環狀與錠狀塊材。高純度的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  與  $\text{MnO}_2$  粉末依計算而得的莫耳比例配重, 再用瑪瑙研鉢研磨、均勻混合後放置於坩鍋內, 於高溫爐以 850°C 鍛燒 20 小時。鍛燒後的粉末加入 1-1.5 wt.% 聚乙烯醇(PVA)凝膠, 再經研磨、壓片成為環狀與錠狀靶材, 置於高溫爐內以 1300°C 燒結 8 小時。燒結後的環狀樣品外徑為 10 mm、內徑為 6 mm、厚度為 1 mm, 錠狀樣品外徑為 10 mm、厚度為 1 mm。XRD 繞射結果顯示樣品為單一菱方晶系的鈣鈦礦結構。錠狀塊材切割成長條狀, 以四點量測方式測量電阻率。圖 1 顯示以漆包線纏繞的環狀樣品, 圖 2(a)為圖 1 之示意圖, 環形線圈兩端點 A、B 的等效電路則示於圖 2(b), 圖中  $R_s$  為 A、B 兩端點間的



圖 1：以漆包線纏繞的環狀  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  樣品。



圖 2：(a)以漆包線纏繞的環狀樣品示意圖。(b) 示意圖中兩端點 A、B 的等效電路。

直流電阻，數值非常小，須以四點量測方式才可測得。我們以阻抗分析儀 HP4192 量測出 A、B 兩端點的交流電阻  $R$  與電抗  $X$ ，並由公式計算出  $\mu'$  與  $\mu''$ ：

$$\mu'(f) = \frac{2\pi X(f)}{u_0 N^2 h \ln\left(\frac{b}{a}\right)}$$

$$\mu''(f) = \frac{2\pi [R(f) - R_s]}{u_0 N^2 h \ln\left(\frac{b}{a}\right)}$$

(1)

其中  $N$  為纏繞的線圈匝數， $h$  為樣品高度， $f$  為通過線圈的交流電流頻率， $b$  與  $a$  分別為樣品的外徑與內徑， $\mu_0$  為真空磁導率  $4\pi \times 10^{-7}(\text{H/m})$ [13]。直流磁場以鈦鐵硼磁鐵搭配通電流的螺線管產生，施加方向與環形線圈內部的交流磁場垂直。當量測磁導率或電阻率對溫度關係時，樣品置於自製恆溫器中，以 LakeShore 331S 溫控器加熱電阻以控制溫度。

### 3. 結果與討論

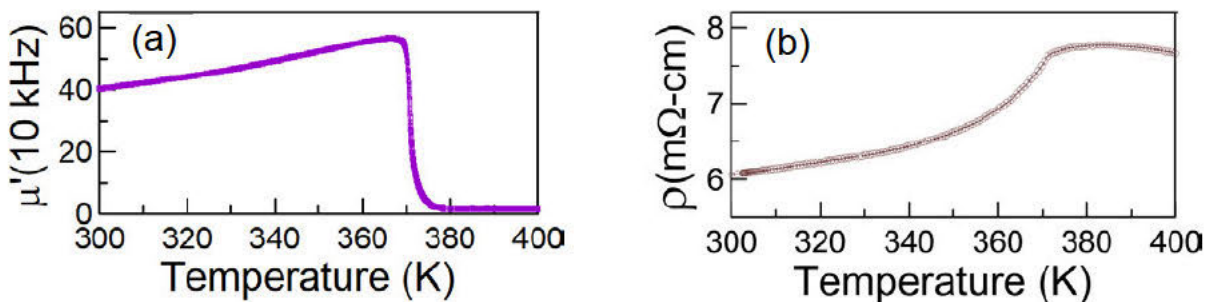


圖 3：(a)環狀樣品的  $\mu'(10 \text{ kHz})$  對溫度關係。(b) 長條狀樣品的電阻率  $\rho$  對溫度關係。

圖 3(a)顯示環狀樣品於 10 kHz 時量測到的複數磁導率實部  $\mu'(10 \text{ kHz})$  對溫度的關係。 $\mu'(10 \text{ kHz})$  隨溫度升高而上升，並顯現鐵磁到順磁的相轉變。曲線的最大值為  $\mu'_{\max}$ ，我們將相轉變區間內  $0.2\mu'_{\max}$  與  $0.8\mu'_{\max}$  兩點連線，並將連線與溫度軸的截距定義為居禮溫度  $T_C$ ，可得樣品的  $T_C$  為 373 K。圖 3(b)顯示長條狀樣品電阻率  $\rho$  對溫度的關係。樣品室溫電阻率為  $6.15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ，隨著溫度升高，樣品顯現對應的金屬到半導體相轉變，曲率最大處定義為相轉變溫度  $T_P$ ，所得  $T_P$  為 372 K。樣品的  $T_P$  略低於  $T_C$ ，這是因為當溫度低於  $T_C$  時，雖已產生磁性相變化，形成磁域，但自旋偏極化電子還需穿隧過晶界界面形成的能障才能形成導體，所以半導體到導體的相變溫度  $T_P$  會更低。圖 4 中的空心符號顯現在不同外加直流磁場下， $\mu'$  與  $\mu''$  對頻率的關係。所有圖形皆具明顯的色散行為，且顯示出磁壁位移鬆弛特性。我們可以看到，隨  $B_{dc}$  增大， $\mu'$  與  $\mu''$  皆下降。這是因為外加磁場強迫磁域的磁化方向與之一致，而線圈產生的交流磁場無法影響磁化方向，所以

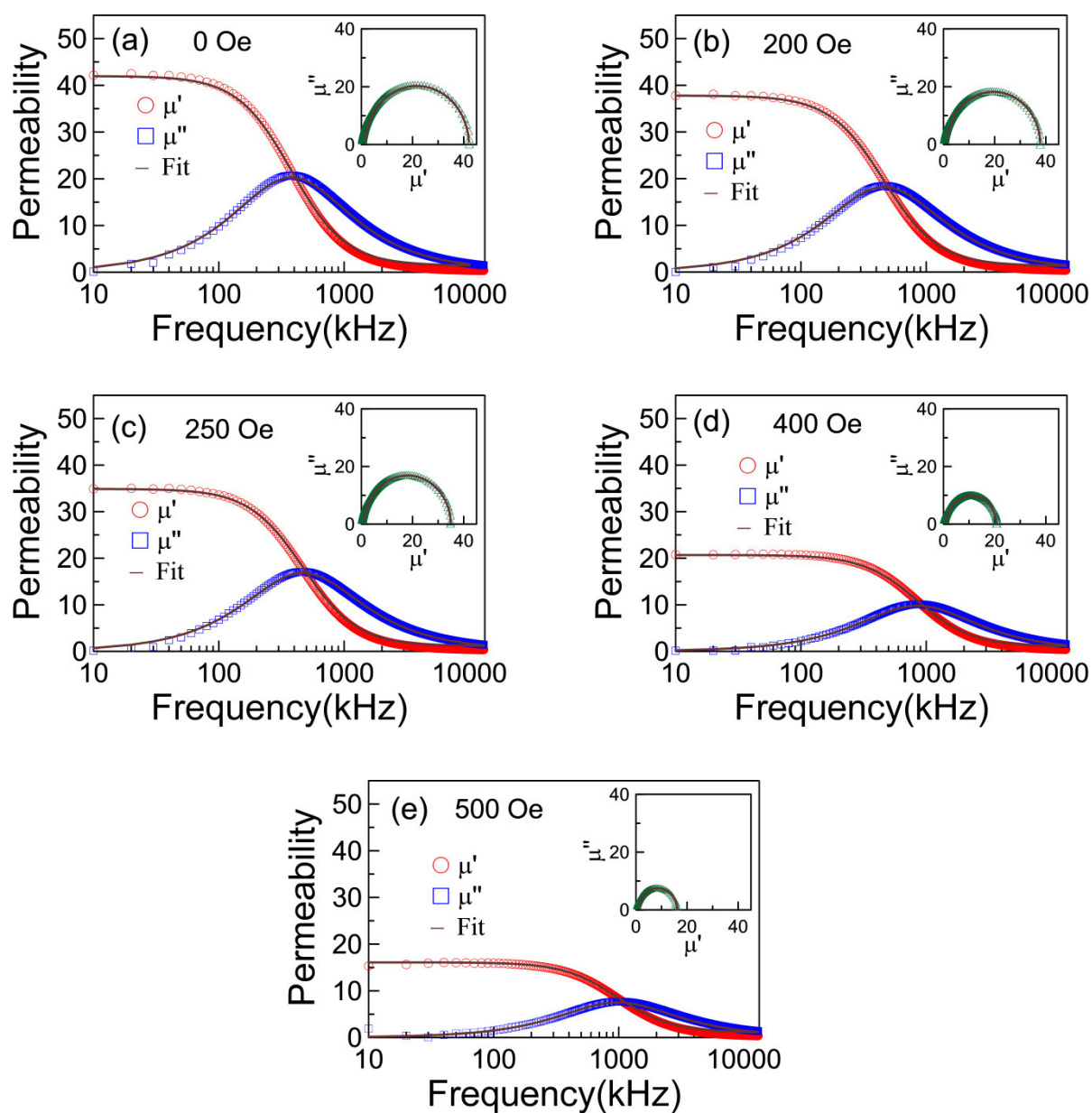


圖 4：在不同外加磁場下， $\mu'$  與  $\mu''$  對頻率的關係。空心符號為量測到的數據，實線為用公式(2)計算出來的數值。圖中右上方插圖為  $\mu'$  對  $\mu''$  的關係。

造成磁導率降低。 $\mu''$ 的極值對應到的頻率為磁壁位移鬆弛頻率 $f_{dw}^r$ ，這是磁壁位移來回振動的自然頻率，由於此時環形線圈內部交流磁場頻率與之相同，產生共振，所以能量的損耗最大，由公式(1)中交流電阻 $R$ 換算出的 $\mu''$ 數值，會顯現峰值。而當頻率大於 $f_{dw}^r$ 時，磁壁位移開始無法跟上線圈內交流磁場的頻率， $\mu'$ 大幅下降。由於外加磁場會增加磁壁剛性，由圖(a)至(e)可看到隨磁場增加， $f_{dw}^r$ 往高頻位移。圖4中的插圖為 $\mu'$ 與 $\mu''$ 的柯爾-柯爾(Cole-Cole)圖，圖中半圓顯示出磁壁位移鬆弛機制，隨磁場增加， $\mu'$ 與 $\mu''$ 減少，半圓面積亦隨之下降。我們將磁導率分為多域中磁壁位移與單域內磁域旋轉兩項貢獻，並使用公式計算磁導率對頻率關係[11]:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{dw} + \mu_{sp} - j(\mu_{dw}'' + \mu_{sp}'') \\ &= 1 + \frac{\mu_{dw}^s}{1+(f/f_{dw}^r)^2} + \frac{\mu_{sp}^s}{1+(f/f_{sp}^r)^2} - j \left( \frac{\mu_{dw}^s(f/f_{dw}^r)}{1+(f/f_{dw}^r)^2} + \frac{\mu_{sp}^s(f/f_{sp}^r)}{1+(f/f_{sp}^r)^2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\mu_{dw}$ 與 $\mu_{sp}$ 分別為磁壁位移與磁域旋轉造成的磁導率，而 $\mu_{dw}^s$ 與 $\mu_{sp}^s$ 為兩者的靜磁導率， $f_{sp}^r$ 為磁域旋轉鬆弛頻率。我們將 $1 + \mu_{dw}^s + \mu_{sp}^s$ 的數值以在低頻10 kHz量測到的磁導率實部 $u'(10 \text{ kHz})$ 數值估算，利用公式(2)，計算出實部 $\mu' = \mu'_{dw} + \mu'_{sp}$ 與虛部 $\mu'' = \mu''_{dw} + \mu''_{sp}$ 對 $f$ 的關係，並將計算出之數值以實線繪於圖4。計算時所帶入的參數與測量到的 $u'(10 \text{ kHz})$ 皆列於表1。由於 $f_{sp}^r$ 超出HP4192的量測範圍之外，我們參考文獻，以30 MHz帶入 $f_{sp}^r$ [11]。表1中顯示 $\mu_{dw}^s \gg \mu_{sp}^s$ ，所以磁導率以磁壁位移為主要貢獻。我們也發現，雖然磁域旋轉貢獻的磁導率 $\mu_{sp}$ 遠小於磁壁位移貢獻的磁導率 $\mu_{dw}$ ，計算時 $\mu_{sp}$ 的項次不能忽略，否則計算出來的數值(實線)與量測出來的數值(空心符號)，會有很大偏差。我們將圖4中 $f_{dw}^r$ 對外加磁場 $B_{dc}$ 的關係以實心圓表現於圖5。由於樣品的

表 1 計算磁導率時所使用的參數

$B_{dc}$	$u'(10 \text{ kHz})$	$\mu_{dw}^s$	$f_{dw}^r(\text{kHz})$	$\mu_{sp}^s$
0	42.2	40.5	380	0.5
200	37.8	36.4	460	0.4
250	34.9	33.7	470	0.2
400	20.8	19.6	850	0.1
500	15.3	15.0	980	0.1

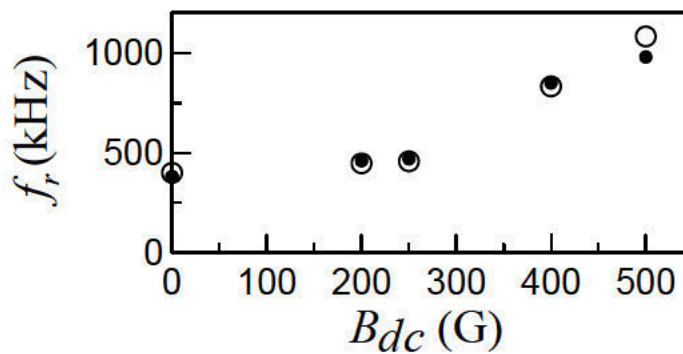


圖 5： $f_r$ 量測值(實心圓)與計算值(空心圓)對 $B_{dc}$ 的關係。

電阻率為  $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$  數量級，渦電流阻滯為磁壁位移主要阻滯來源，此時  $f_{dw}^r$  可以公式估算：

$$f_{dw}^r = c\rho/(\mu_0 - 1)D \quad (3)$$

其中  $\rho$  為電阻率， $\mu_0$  為靜磁導率， $D$  為平均晶粒大小， $c$  為與飽和磁化有關的常數[14]。我們以  $u'$ (10 kHz) 近似  $\mu_0$  代入公式，將計算出之  $f_{dw}^r$  以空心圓表示，發現計算值皆與實驗值相當吻合。由於  $f_{dw}^r$  在 0 到 500 Oe 的磁場變化範圍，能達到 600 kHz 的變化量，這種頻率對外加磁場的敏感變化，也可以用來量測磁場。

#### 4. 結論

本實驗探討外加直流磁場下， $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  塊材複數磁導率行為。研究發現磁導率隨外加磁場增加而降低，磁壁位移鬆弛頻率  $f_{dw}^r$  增加。磁導率可以多域中磁壁位移與單域內的磁域旋轉兩項貢獻線性相加而得，其中磁壁位移為主要貢獻。在頻率高於  $f_{dw}^r$  之後，磁導率實部  $u'$  迅速下降，與公式(2)計算出之結果相當吻合。而以公式(3)計算出來的  $f_{dw}^r$  數值與量測值非常吻合，證明對電阻率很小的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  塊材，磁壁位移的主要阻滯來源為渦電流阻滯。實驗成果對探討錳系氧化物的 GMI 效應來源，能有所幫助。而由於  $f_{dw}^r$  對外加磁場變化非常敏感，我們建議也可利用這種特性來製作磁場感測器。

#### 5. 致謝

感謝國立台南大學補助學術計畫案提供研究經費贊助。感謝陳名傑博士協助自動化量測程式撰寫。

#### 6. 參考文獻

- [1] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, "Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films", *Physical Review Letters*, 71(14), 2331-2333, 1993.
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films", *Science*, 264(5157), 413-415, 1994
- [3] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, "Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ", *Physical Review Letters*, 77(10), 2014-2044, 1996.
- [4] A. Rebello and R. Mahendiran, "Influence of length and measurement geometry on magnetoimpedance in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", *Applied Physics Letters*, 96(3), 032502, 2010.
- [5] Pawan Kumar, Km Rubi, and R. Mahendiran, "Room temperature giant magnetoimpedance in polycrystalline  $\text{La}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{MnO}_3$ ", *AIP Advances* 6, 055913, 2016.
- [6] Jifan Hu, Yifei Wang, Juan Chen, Hongwei Qin and Bo Li, "Giant magnetoimpedance and colossal ac magnetoresistance of a Cu coil wound on  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ", *Solid State Communications*, 151(1), 47-50, 2011.

- [7] M. H. Phan and H. X. Peng, “Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications”, *Progress in Materials Science*, 53(2), 323-420, 2008.
- [8] C. Zener, “Interaction Between the d Shells in the Transition Metals”, *Physical Review*, 81(3), 440-444, 1951.
- [9] P. de Gennes, “Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals”, *Physical Review*, 118(1), 141-154, 1960.
- [10] Jifan Hu, Hongwei Qin, Bo Li, Yifei Wang and Yongjia Zhang, “Correlation between magnetoimpedance and permeability in  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(9), 1185-1190, 2011.
- [11] Jinhui Wang, Gongqiang Liu, Gang Ni, and Youwei Du, “Domain wall pinning in polycrystalline perovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280(2-3), 316-321, 2004.
- [12] Jinhui Wang, Gongqiang Liu, Xiaolong Jiang, and Youwei Du, “Effects of grain size on reversible and irreversible domain wall displacements in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskite”, *Physica Status Solidi (A)*, 202(6), 1155–1160, 2005.
- [13] Sistané, Mireia Alenyà. “Permeability characterization of ferrites in the radio frequency range”, 2016.
- [14] Jinhui Wang, Benxi Gu, Hai Sang, Gang Ni, Youwei Du, “Grain-size dependence of complex permeability in polycrystalline perovskite  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 223(1), 50-54, 2001.