

Temperature Dependence of Complex Relative Permeability of the Polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Hsiao-Wen Yu

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

Abstract

The temperature-dependent resistivity and complex relative permeability of the polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ have been investigated in the frequency range 10 kHz -10 MHz. The measured room-temperature resistivity is of the order of $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. As the temperature increases, the resistivity increases and shows a metal-insulator transition. The transition temperature T_P is about 361 K. There are pronounced dispersions of the relaxation in the measured spectra, which are due to the domain-wall displacement. The magnitude of permeability increases with increasing temperature, reaches its maximum value near the Curie temperature T_C , and then abruptly drops. As the temperature increases, the relaxation frequency f_r almost remains a constant value. However, it rapidly increases around T_C due to the suddenly decrease of the permeability. The dispersion phenomena of the permeability spectra disappear above T_C . The consistence of the measured and calculated f_r value shows that the damping factor of domain-wall displacement mainly comes from the eddy current.

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

鏽錳氧相對複數磁導率對溫度的關係

尤孝雯

國立臺南大學材料科學系助理教授

摘要

吾人量測多晶態鏽錳氧變化溫度的電阻率與頻率範圍為 10 kHz 至 10 MHz 的相對複數磁導率特性。樣品室溫電阻率很小，僅為數 $m\cdot\Omega\text{cm}$ 。電阻率隨著溫度增加，在相轉變溫度 $T_P=361\text{ K}$ 附近顯現金屬到半導體的相轉變。室溫量測到的磁譜顯現與磁壁位移有關的鬆弛特性，色散情況非常明顯。隨著溫度升高，磁導率增加，在居禮溫度 T_C 前達到最大值，然後迅速下降。當溫度從室溫增加，磁壁位移鬆弛頻率 f_r 幾乎保持不變。當溫度升高到 T_C 附近，由於磁導率迅速降低， f_r 劇烈增加。在 T_C 以上，磁譜的色散現象消失。量測到的 f_r 與理論值相當符合，可看出磁壁位移的阻滯來源主要源自於渦電流阻滯。

關鍵詞：鏽錳氧、相對複數磁導率、鬆弛頻率、磁壁位移

1. 前言

具強烈自旋偏極化的半金屬鐵磁氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ，於自旋電子學、多功能元件、微波吸收、磁冷媒技術及固態氧化物燃料電池等應用，都受到強烈關注[1, 2]。其中自旋電子學與多功能元件以它的龐磁阻(CMR)與穿隧磁阻(TMR)效應為基礎 [3, 4]。而磁冷媒技術則利用了鐵磁材料的磁熱量(MCE)效應-即外加磁場下，鐵磁材料會轉變溫度的特性[5]。不但如此，當 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 處於金屬鐵磁態時，它的阻抗 $Z = R + jX$ 在極低的外加磁場下，也會有巨大的變化量，稱巨磁阻抗(GMI)效應[6, 7]。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%[8]。研究顯示， $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 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 μ' 與虛部 μ'' 的變化[9]。Hu 與 Qin 等人在發表 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多晶塊材的巨磁阻抗(GMI)效應時，亦探討了複數磁導率 $\mu = \mu' - j\mu''$ 對外加磁場的關係[10]。在極低的外加磁場 300 Oe 下，頻率 $f = 1$ MHz 時， $\Delta\mu'/\mu'$ 可達 -24.9%， $\Delta\mu''/\mu''$ 可達 -49.8%， $f = 5$ MHz 時， $\Delta\mu'/\mu'$ 可達-21.2%， $\Delta\mu''/\mu''$ 可達 -58.2%。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[11]，但 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 的傳輸性質與合金不同，是由雙交換作用造成[12, 13]，若能深入探討其 GMI 效應原因，即能找出提升 GMI 量值的方法。根據古典電磁學，當高頻交流電通過厚度為 $2d$ 、寬度為 l 、長度為 L 的金屬薄片時，阻抗 $Z = R + jX$ 可表示為 $Z = (1 + j)L\sqrt{\mu\omega\rho}/2\sqrt{2}l$ ，其中 $\omega = 2\pi f$ ， ρ 為電阻率， μ 為磁導率。外加直流磁場會強迫樣品磁矩與之排列一致，使得交流磁場難以改變磁矩方向，造成 μ 值降低，阻抗 Z 下降，導致 GMI 效應。由於在居禮溫度 T_c 附近，趨於凌亂的磁擾動最易受外加磁場影響，所以 GMI 效應在 T_c 最為明顯[14]。在 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 中，由於 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 具有最高的居禮溫度(~370 K) [15]，所以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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)代替。磁導率對頻率的關係稱為磁譜，Wang 等人於 2001 年發表頻率範圍為 10 Hz 至 10 MHz，變化溫度的 LSMO 磁譜與磁壁位移研究[16]。他們發現，隨著溫度由 77K 增加至 296 K，磁導率與磁壁位移鬆弛頻率 f_r 皆增加。而 LSMO 的 T_c 高於室溫數十 K，研究者必須了解室溫到 T_c 附近的 LSMO 磁譜行為，才能找出提升室溫 GMI 響應的最佳化條件。因此，本實驗製備 LSMO 多晶塊材，探討室溫到 T_c 附近的電阻率與 10 kHz 到 10 MHz 的磁導率特性。在室溫量測到的磁譜具有明顯的色散行為。當溫度升高到 T_c 以上，色散情形消失。以渦電流阻滯作為磁壁位移的主要阻滯來源，可以成功解釋量測到的 f_r 數值。詳細的實驗結果在以下討論。

2. 實驗方法

吾人以固態反應法製作環狀及錠狀 LSMO 多晶塊材。環狀塊材的外徑為 10 毫米，



圖 1:(a)長條狀 LSMO 塊材。四個銀膠電極連接純銅導線。(b)以漆包線纏繞的環狀塊材。

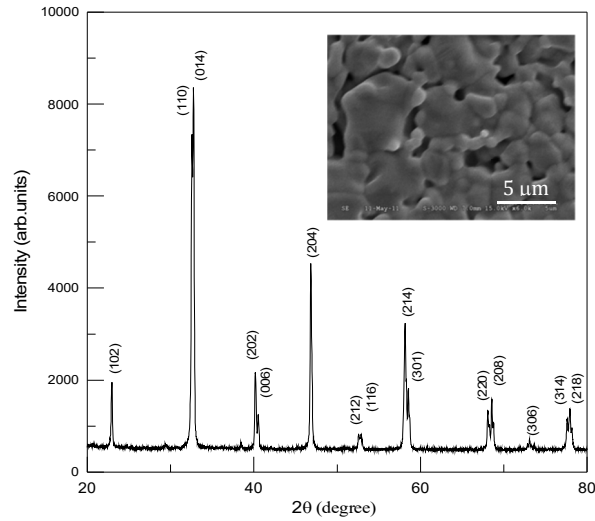


圖 2：樣品的 XRD 粉末繞射結果。插圖顯示塊材樣品的 SEM 表面形貌。

內徑為 9 毫米，厚度為 1 毫米。錠狀塊材的外徑為 10 毫米，厚度為 1 毫米。樣品燒結溫度為 1300°C，燒結時間為 24 小時，為增加樣品晶相純度，中間經兩次研磨與壓錠。吾人以 SEM 鑑定塊材樣品表面形貌，並將部分塊材研磨成粉末，以 XRD 鑑定粉末結晶態。接著將錠狀塊材切割為圖 1(a) 所示的長條狀，並以四點量測方式測量樣品的電阻率對溫度關係。環狀塊材則以漆包線纏繞，製作如圖 1(b) 的電感元件，利用 HP4192 阻抗分析儀，以四點量測方式測量漆包線端點間變化頻率的交流電阻 R 與電感 X ，則複數磁導率 $\mu = \mu' - j\mu''$ 的實部 μ' 與虛部 μ'' 可分別自 X 與 R 計算出來。而由於相對複數磁導率 $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ 為複數磁導率 μ 與真空磁導率 μ_0 的比值，即 $\mu_r = \mu/\mu_0$ ，則 μ_r' 、 μ_r'' 與 X 、 R 的關係為：

$$\mu_r'(f) = \frac{2\pi}{u_0} \frac{X(f)}{N^2 h \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} \quad (1)$$

$$\mu_r''(f) = \frac{2\pi}{u_0} \frac{R(f)}{N^2 h \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} \quad (2)$$

其中 N 為纏繞的漆包線圈匝數， h 為樣品高度， f 為通過線圈的交流電流頻率， r_1 與 r_2 為樣品的外徑與內徑， $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} (\text{H/m})$ [13]。測量時樣品先固定於樣品架上，再將樣品架置於恆溫器中，恆溫器連接四條一公尺長的同軸電纜與阻抗分析儀相連，由 Lakeshore 331s 溫度控制器輸出電流到樣品架上的電阻加熱器，變化樣品溫度。

3. 結果與討論

圖 2 顯現 LSMO 樣品的 XRD 粉末繞射結果，繞射峰上以菱方晶系的米勒參數標示，為

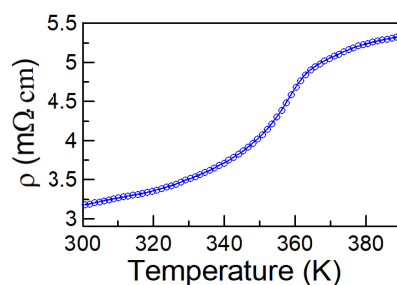


圖 3：LSMO 塊材的電阻率 ρ 對溫度 T 關係。

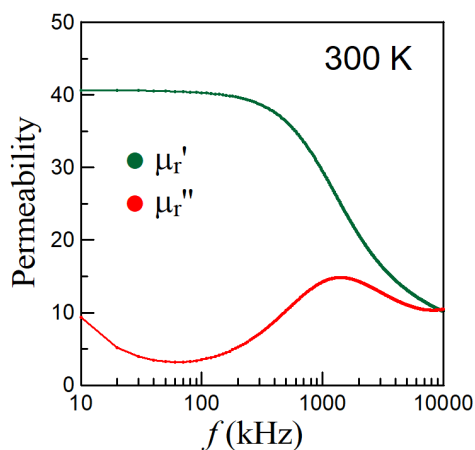


圖 4：室溫 300 K 時 LSMO 相對磁導率的實部 μ_r' 與虛部 μ_r'' 對頻率的關係。

單一鈣鈦礦結構，無第二相或雜相存在。插圖則顯示塊材樣品的表面形貌，可清楚看見其多晶特性。圖 3 顯示樣品在 300 K 到 390 K 的溫度範圍內，電阻率 ρ 對溫度 T 的關係。隨溫度升高，曲線呈現金屬到絕緣體相轉變，將相變區間內圖形曲率最大值所對應的溫度定義為相轉變溫度 T_P ， $T_P = 361$ K。在室溫 300 K 量測到的 μ_r' 與 μ_r'' 磁譜顯示於圖 4，磁譜顯現出明顯因磁壁位移而產生之色散關係。 μ_r' 在低頻具有高量值，在高頻時由於磁化無法跟上交流磁場頻率， μ_r' 大幅下降。 μ_r'' 則一開始隨頻率增加，在磁壁位移鬆弛頻率 f_r 到達極值

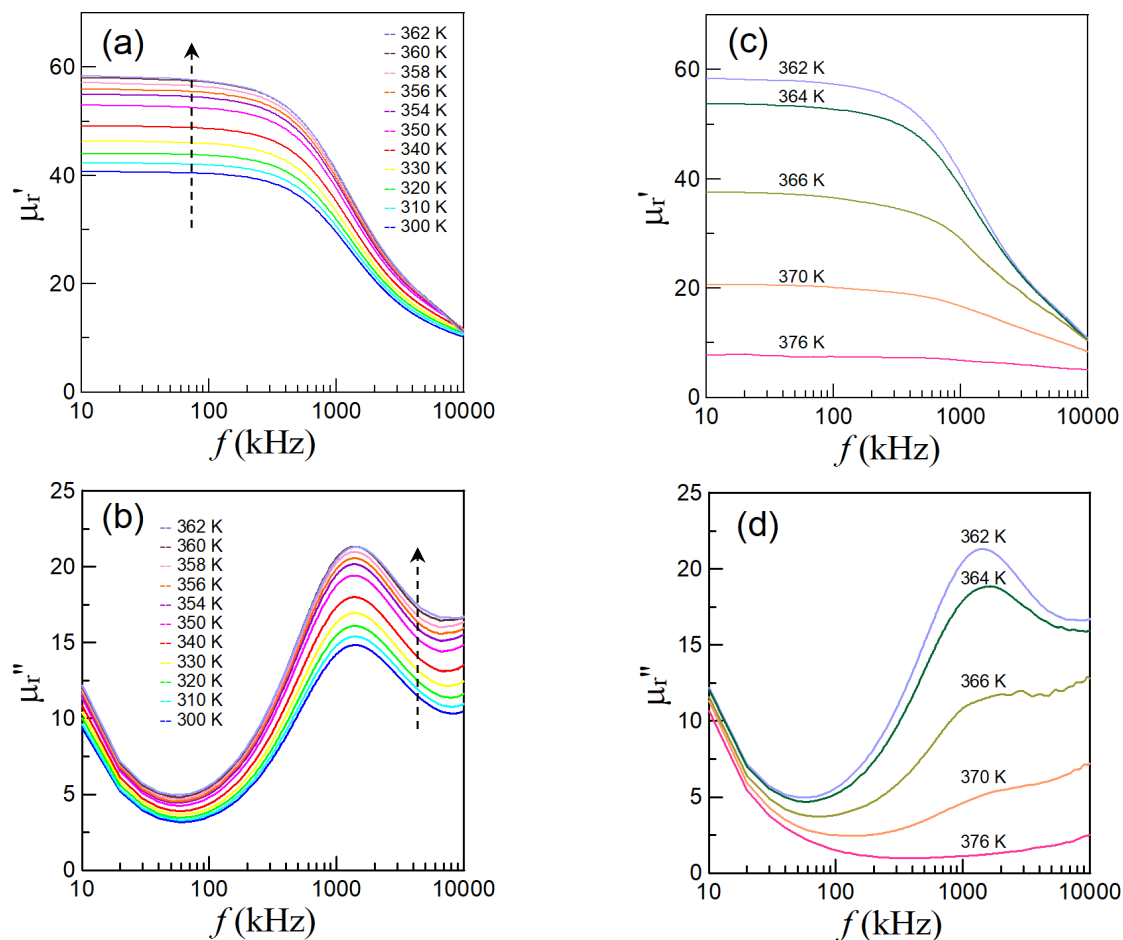


圖 5：LSMO 塊材變化溫度的相對複數磁導率實部 μ_r' 與虛部 μ_r'' 。(a)與(b)圖中的測量溫度範圍為 300 K 到 362 K，溫度標示於圖內且延著虛線方向變化。(c)與(d)圖中的測量溫度範圍為 362 K 到 370 K，溫度標示於曲線上。

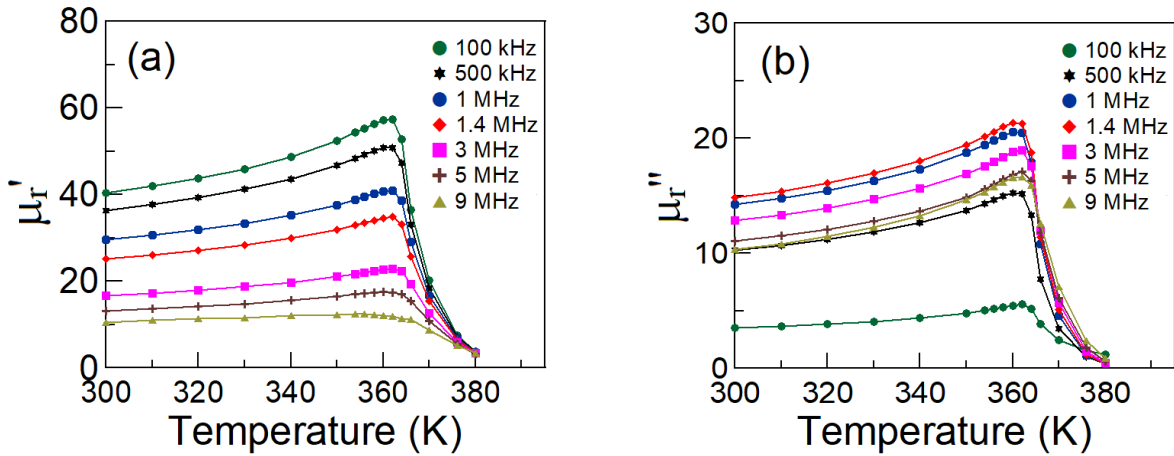


圖 6：不同頻率的(a) μ_r' 與(b) μ_r'' 對溫度的關係。

然後迅速降低， f_r 也是 μ_r' 下降一半時對應到的頻率。圖 5 顯示樣品在不同溫度時，相對磁導率對頻率的關係。圖 5(a)與 5(b)分別顯示溫度範圍為 300 K 到 362 K 的 μ_r' 與 μ_r'' 對頻率關係，在這個溫度範圍， μ_r' 與 μ_r'' 隨著溫度升高而增加。圖(c)與(d)則顯示溫度範圍為 362 K 到 370 K 的 μ_r' 與 μ_r'' 對頻率關係，在這個溫度範圍， μ_r' 與 μ_r'' 隨著溫度升高而急速下降。從圖中可看出在 364 K 以下，所有磁譜皆具強烈的色散行為，展現出因磁壁位移而導致的鬆弛特性。在 364 K 以上，色散特性減弱，鬆弛頻率變得不明顯。為清楚看出相對磁導率對溫度的變化行為，圖 6 將不同頻率的 μ_r' 與 μ_r'' 對溫度作圖。圖中可以看出，隨著溫度增加，磁導率逐漸增大並達到極值，接著急速下降。圖 6(a)中顯示所有的 μ_r' 數值皆隨著頻率增加而減少，而圖 6(b)中顯示的 μ_r'' 數值一開始隨著頻率增加而增加，在 1.4 MHz 達到最大值，然後隨著頻率增加而減少，這是由於鬆弛頻率 f_r 約在 1.4 MHz 的關係。吾人找出圖 6(a)中 100 kHz 量測到的 μ_r' 曲線最大值 $\mu_{r' \max}$ ，再將相轉變區間內 $0.2\mu_{r' \max}$ 與 $0.8\mu_{r' \max}$ 兩點連線，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 約為 375 K。多晶態 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 的 T_p 較 T_c 低，這是由於自旋偏極化電子須穿隧過晶界界面形成的位障才能在樣品中傳導。Rebello 等人對 LSMO 的交流電阻 R 與電抗 X 的量測結果分別與圖 6 中 μ_r'' 與 μ_r' 對溫度的變化行為一致，皆在 T_c 附近顯現最大值[14]。這些在 T_c 附近顯現極值的 μ_r'' 與 μ_r' ，在外加磁場下會被大幅抑制，導致文獻中在 T_c 附近顯現的 R 與 X 最大變化量。

吾人將量測到的 f_r 對溫度作圖，並與理論值相較。由於鬆弛頻率 $f_r = \alpha/2\pi\beta$ ，其中 α 為恢復力， β 為磁壁位移的阻滯因子[16]。而 $\alpha = M_s^2/(\mu_s - 1)d$ ， M_s 為樣品的飽和磁化， d 為磁域平均厚度， μ_s 為靜磁導率(即頻率接近於零的 μ_r' 數值)。在多晶材料中， d 通常正比於晶粒

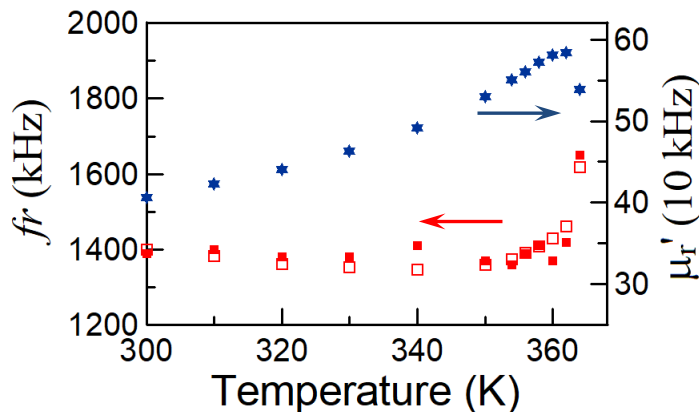


圖 7：量測到的鬆弛頻率(實心方塊)，計算出來的鬆弛頻率(空心方塊)及 10 kHz 的 μ_r' (星形)對溫度關係。

大小 D ，由於樣品電阻率僅為 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 的數量級，所以磁壁位移的主要阻滯來源為與電阻率 ρ 成反比的渦電流阻滯，也就是 β 反比於 ρ ，因此鬆弛頻率 f_r 可寫成：

$$f_r = c\rho/(\mu_s - 1)D \quad (3)$$

其中 c 為與飽和磁化 M_s 及阻滯因子 β 有關的常數。若吾人以低頻 10 kHz 量測到的 μ_r' 值 $\mu_r'(10 \text{ kHz})$ 代替 μ_s ，將量測到隨溫度變化的電阻率 ρ 代入公式，把 c 值設為 $1.75 \times 10^6 \Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ，並將計算出來的 f_r 值與量測值對溫度作圖，繪於圖 7，可看出實驗與理論值相當吻合。吾人同時在圖中顯示 $\mu_r'(10 \text{ kHz})$ 對溫度的關係。雖然隨溫度升高而增加的 $\mu_r'(10 \text{ kHz})$ 會導致式 (3) 中的 f_r 減少，但隨溫度升高而增加的電阻率 ρ 卻會導致式 (3) 中的 f_r 增加，所以計算出的 f_r 會維持接近 1.4 MHz 的定值，與實驗結果相符。這表示渦電流阻滯確實是樣品中磁壁位移阻滯的主要來源，所以式 (3) 相當適用。

4. 結論

本實驗探討 LSMO 磁譜隨溫度的變化。研究結果顯示，磁導率隨溫度增加，在 T_C 以下具有明顯的色散特性，在 T_C 以上，磁導率急速減少且色散情形消失。因為樣品的電阻率很小，磁壁位移的阻滯來源主要來自於渦電流，鬆弛頻率 f_r 的行為可由 $\mu_r'(10 \text{ kHz})$ 及電阻率的數值估算出來。量測出的 μ_r'' 與 μ_r' 磁譜對溫度關係，與文獻報導中的交流電阻 R 與電抗 X 的頻譜量測結果一致。本實驗結果對探討半金屬鐵磁氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 在居禮溫度附近的 GMI 效應，能有所幫助。

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，感謝許文延先生協助溫度校正。

6. 參考文獻

- [1] Shuyuan Zhang, and Quanxi Cao, "Electromagnetic and microwave absorption performance of some transition metal doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{TM}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ (TM=Fe, Co or Ni)", *Materials Science and Engineering: B*, 177(9), 678-684, 2012.
- [2] Y. W. Ju, J. Hyodo, A. Inoishi, S. Ida, T. Ishihara, "A dense $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_{3-\delta}$ nano-film anode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(7), 3586-3593, 2015.
- [3] A-M Haghiri-Gosnet and J-P Renard, "CMR manganites: Physics, thin films and devices", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36, R127-R150, 2003.
- [4] 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, 2041-2044, 1996.
- [5] K. A. Gschneidner and Jr. V. K. Pecharsky, "Magnetocaloric materials", *Annual Review of Materials Science*, 30, 387-429, 2000.

- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Jifan Hu, Hongwei Qin, Yifei Wang, and Bo Li, "Giant magnetoimpedance and permeability change in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite under low fields", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21), 3245-3249, 2010.
- [11] M. H. Phan and H. X. Peng, "Giant magnetoimpedance materials: Fundamentals and applications", *Progress in Materials Science*, 53(2), 323-420, 2008.
- [12] C. Zener, "Interaction Between the d Shells in the Transition Metals", *Physical Review*, 81(3), 440-444, 1951.
- [13] P. de Gennes, "Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals", *Physical Review*, 118(1), 141-154, 1960.
- [14] A. Rebello, V. B. Naik, and R. Mahendiran, "Huge ac magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in subkilogauss magnetic fields", *Journal of Applied Physics*, 106(7), 073905, 2009.
- [15] Manh-Huong Phan, and Seong-Cho Yu, "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308(2), 325-340, 2007.
- [16] Jinhui Wang, Gang Ni, Wenli Gao, Benxi Gu, Xiaobin Chen, and Youwei Du, "Temperature Dependence of Complex Permeability and Domain Wall Relaxation in Polycrystalline Perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ", *Physica Status Solidi (a)*, 183(2), 421-426, 2001.