

多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的低温输运性质 和磁电阻效应*

席 力 葛世慧† 杨啸林 李成贤

(兰州大学教育部磁学与磁性材料重点实验室, 兰州 730000)

(2002 年 11 月 19 日收到 2003 年 4 月 21 日收到修改稿)

详细研究了由纳米晶粒组成的块体多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM) 的电阻率和磁电阻效应, 以及它们的温度依赖性. 随着温度从室温降低, 电阻率 (ρ) 在 250K 附近存在一最大值, 低于该温度后, 样品表现为金属导电特性, 随后在 50K 附近存在一极小值. 也就是说在低于 50K 的温度范围内, 随着温度降低, ρ 反而升高, 表现为绝缘体性的导电特性. 经研究发现, 这种随温度降低 ρ 反而增加的现象与隧穿效应的理论模型 ($\ln\rho \propto T^{-1/2}$) 符合得很好. 这种现象是由于传导电子在通过邻近 LSM 晶粒间表面/界面层时的隧道效应所导致的. 这种低温下电阻率的极小值现象来源于隧穿效应和 LSM 晶粒本征的金属导电特性的相互竞争. 还详细研究了相应的隧道磁电阻效应的温度依赖性.

关键词: 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, 隧道效应, 隧道磁电阻效应

PACC: 7530V, 7570P, 7340G

1. 引 言

自从巨磁电阻 (GMR) 效应在 Fe/Cr 多层膜中发现以来^[1], 磁电阻 (MR) 效应引起了人们的广泛关注. 这不仅是因为其在基础研究领域的广泛内涵, 而且其在磁感应器件、磁存储器等方面有着潜在的应用价值. 1992 年, Chen 和 Berkowitz 在 Co-Cu 金属颗粒膜中分别独立报道了 GMR 效应^[2,3], 它和多层膜中的 GMR 效应一样, 都来自于传导电子自旋相关的散射. 随后在 Fe/ Al_2O_3 /Fe 隧道结^[4]以及在 Cd(Ni)- SiO_2 颗粒膜^[5]中发现了基于自旋极化的传导电子隧穿绝缘势垒的隧道磁电阻效应 (TMR). Julliere 对 TMR 的理论研究表明 TMR 的大小与铁磁性金属的自旋极化率 (P) 有关^[6]: P 越大, TMR 的值也越大. 近些年来在掺杂的锰氧化物中发现它们具有 100% 的自旋极化率, 这表明如果用这种材料作为铁磁电极而形成隧道结, 则会得到大的 TMR 值. 最近的研究还发现在单晶或外延的掺杂锰氧化物中在很强的磁场下, 在其金属—绝缘体转变点附近还存在特大的磁电阻效应 (CMR)^[7], 该转变点往往和该类材料

的顺磁—铁磁转变点温度 (T_c) 相一致. 目前很多研究都集中于在这类材料的顺磁相中影响其输运性质的电-声偶合和极化子的形成等问题, 并取得了重大的进展^[8]. 利用该类材料对结构非常敏感的特点^[9], 本文详细研究了由纳米晶粒组成的多晶 LSM 块体材料在低温下的输运性质和磁电阻效应.

2. 实验过程

多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 块体样品利用下述的溶胶-凝胶法 (sol-gel) 得到. 首先, 把 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 0.7:0.3:1.0 的摩尔比溶解于蒸馏水中, 再将一定量的聚乙烯醇 (PVA) 加入去离子水中并加热到 60—80°C, 使其完全溶解. 然后加入上述硝酸盐溶液, 搅拌一个半小时左右得到溶胶体. 将该溶胶体脱水后得到凝胶体. 最后使凝胶体在 520K 下分解, 并在 800K 下在空气中预烧结. 将得到的预烧产物在 250MPa 的压力下压成型, 然后再在 973K 下在空气中烧结. x 射线衍射 ($\text{CuK}\alpha$) 测量结果表明, 样品具有单相的多晶钙钛矿结构, 如图 1 所示, 表明得到了纯相的多晶 LSM 样

* 国家自然科学基金 (批准号: 59971023), 加拿大国际开发署 (CIDA) 以及兰州大学留校博士科研启动经费资助的课题.

† E-mail: gesh@lzu.edu.cn

品.根据 Scheller 的公式,利用最强峰(110)的半高宽(FWHM)估计了晶粒的大小,约为 12.5nm 左右.样品的直流输运特性用传统的四端法测得,样品的尺寸为 $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$.测量中施加的电流方向平行于样品的最长方向.磁电阻测量时,施加磁场的方向平行于电流方向或垂直于电流方向.值得注意的是,磁场沿不同的方向会导致不同的退磁场.样品的磁性利用 PPMS 6000 型量子磁强计(Quantum Design PPMS model 6000 system)测得.MR 定义为 $\Delta\rho/\rho(H_c)$, $\rho(H_c)$ 是在矫顽力(H_c)下样品的电阻率, $\Delta\rho$ 为在磁场 H 下的电阻率与 $\rho(H_c)$ 之差.

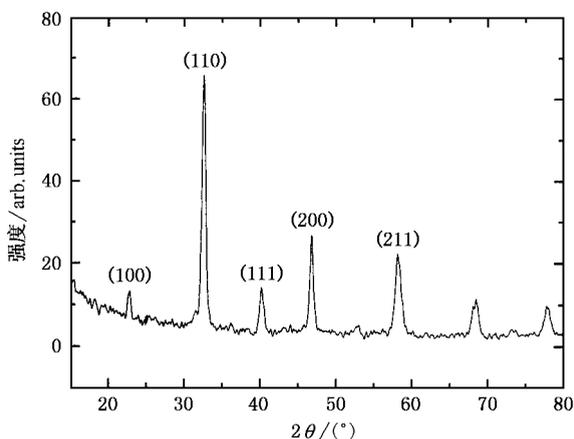


图1 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的 x-射线衍射图

3. 结果和讨论

图2所示为多晶样品在零磁场下电阻率 ρ 随温度的变化曲线.由图可以看出,随着温度从室温降低,电阻率曲线在 $T_p = 250\text{K}$ 左右呈现出一峰值,低于该温度后表现为金属性的导电特性,即 $d\rho/dT > 0$.然而样品的这种金属导电特性在 $T < 50\text{K}$ 后就消失了,也就是说在 50K 左右 ρ 存在最小值.值得指出的是,对于单晶或外延的这类钙钛矿材料来说,其中 $\rho-T$ 曲线中的峰值对应的温度为其金属-绝缘体转变点,并且在大多数情况下,该温度和其居里温度 T_c 一致^[10].然而对于由纳米晶粒所组成的样品来说,由零直流磁场下 AC 磁化曲线急剧下降可知, T_c 约为 320K 左右,如图3所示.这比单晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里点(360K)低很多,还可以看出由纳米晶粒所组成的样品的 T_c 和 T_p 值也有一定的差异.我们认为这可能是纳米晶粒组成的多晶样品与单晶或

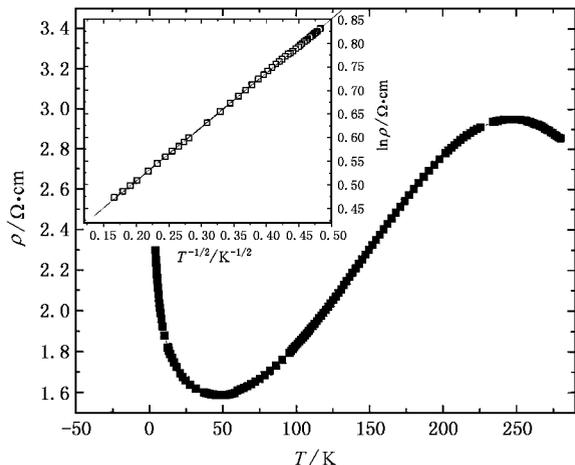


图2 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 零场电阻率(ρ)随温度的变化曲线(内插图为 $4.2\text{K}—40\text{K}$ 温度范围内 $\ln\rho-T^{-1/2}$ 关系曲线,实线为根据(1)式的拟和曲线)

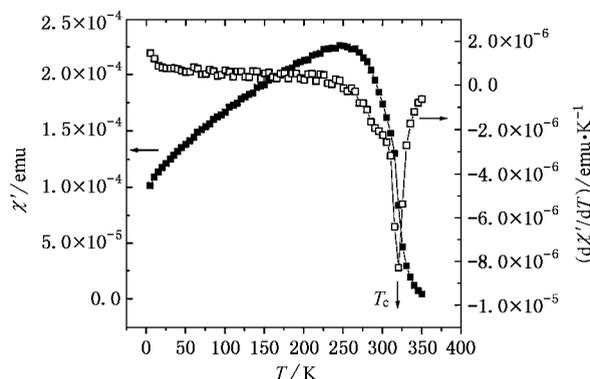


图3 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的零场冷却交流磁化率(χ')随温度的变化曲线,以及 $d\chi'/dT-T$ 曲线

外延样品的最大区别之一.本文最有趣的结果在于 $\rho-T$ 曲线在低温下($T < 50\text{K}$)随 T 的降低反而上升的现象,这与单晶和外延样品的行为有所不同^[11,12].对于由纳米晶粒所组成的样品来说,由于晶粒非常小,因此晶粒表面的 Mn 原子相对晶粒内部的 Mn 原子来说,必然失去晶体的对称性,而由于该类材料有很高的结构灵敏性^[9],因而对于该样品来说,可能会呈现出不同的特性,例如,纳米晶粒的表面层具有低的 T_c 和电绝缘性.因此该样品可以被看作为许多具有金属导电特性的 LSM 晶粒镶嵌在绝缘介质中,这里的绝缘层由纳米晶粒的表面原子层所组成,因而其具有一种颗粒膜的结构(由微隧道结形成了一种网状的结构).而 Sheng 对颗粒膜的导电特性的理论研究表明:零场下电阻率的温度依赖性可表示为^[13]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(2\sqrt{\frac{C}{k_B T}}\right), \quad (1)$$

其中 C 是激活能, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是温度. 图 2 中的插图给出了 LSM 在低温下 ($T < 40\text{K}$) 电阻率的对数与 $T^{-1/2}$ 的关系. 由此看出 (1) 式可以非常好的拟合实验结果. 表明我们对该样品所提出的微隧道结模型是正确的. 这意味着低温下 ($T < 50\text{K}$) ρ 随温度的降低而上升的现象来源于 (1) 式所描述的传导电子隧穿过由晶粒表面原子层所组成的绝缘势垒的隧道效应. 拟和得到的激活能 C 大约是 0.028meV , 这表明该势垒高度非常低. 因此, 对 $\rho-T$ 曲线上电阻率的极小值现象可以作如下解释: 当 T 从 4.2K 开始升高时, 一方面, 热能将使传导电子越过隧道势垒的概率增高, 因而导致了电阻率随温度的升高而降低. 当温度进一步升高时 ($< T_C$), 传导电子所携带的热能足以使其克服隧道势垒的阻碍, 这时隧道效应将趋于消失, 因而样品表现为单晶 LSM 本身所固有的金属导电特性 (即 $d\rho/dT > 0$), 因此 $\rho-T$ 曲线在低温下存在着极小值. 也就是说在低温下, 隧道型的导电机理占主导地位, 而在高温下 LSM 本征的金属导电特性占主导地位.

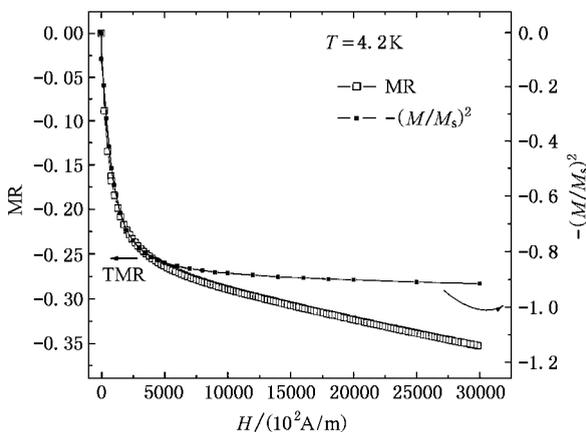


图 4 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 4.2K 下的磁电阻曲线和 $(M/M_s)^2-H$ 曲线

本文还研究了在低温下磁电阻效应的温度依赖性. 图 4 给出了 4.2K 下的磁电阻曲线. 由图看出, 在低场下 ($< 4\text{kOe}$, $1\text{Oe} = 79.57747\text{A/m}$), 由于电阻率的急剧降低, 因而导致磁电阻比值也急剧增大. 而在较高的磁场下磁电阻比值随磁场的进一步增强而呈现出近似线性的下降. 在如此低的温度下所观察到的较强的磁电阻效应是在单晶或者外延样品中所观察不到的. 而由以上的电性讨论知道, 在该温度下隧道

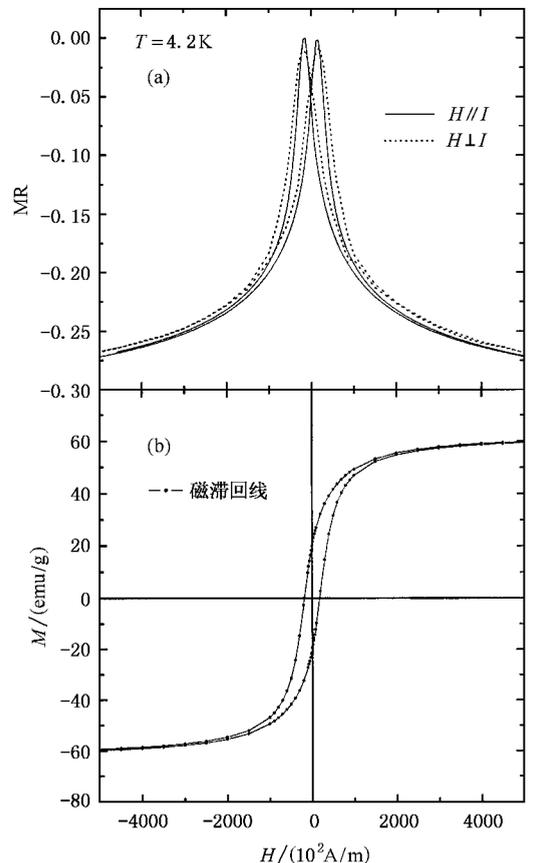


图 5 多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 4.2K 下磁场平行于电流方向 (实线) 和磁场垂直于电流方向 (虚线) 时的磁电阻曲线 (a); 磁滞回线 (b)

型的导电机理占主导地位, 而由于较低的磁场就可以在零场下颗粒间磁矩的混乱排列变为在外场下的一致排列, 导致传导电子的隧穿概率增大, 因而电阻率降低, 呈现出隧道磁电阻效应 (TMR). 而电阻率在高场下近似线性的降低可能来源于其他的机理, 比如在高场作用下颗粒表面自旋无序度降低, 因而它对传导电子的散射降低, 从而导致电阻率降低. 图 4 中还给出了 $(M/M_s)^2-H$ 曲线, 这里的 M 是磁化强度, M_s 是饱和磁化强度. 由图 4 可以看出在低场下磁电阻曲线和该曲线符合得较好, 表明 $\text{TMR} \propto (M/M_s)^2$, 这与在颗粒膜中观察到的现象一致. 利用这一特点, 简单地取磁电阻曲线和 $(M/M_s)^2-H$ 曲线开始分开的点的纵坐标取为 TMR 的饱和值就可以从总的磁电阻效应中分离出 TMR 的贡献. 利用这种近似可以估计出多晶 LSM 样品在其他温度下的 TMR 比值. 研究发现在 4.2K , 20K 和 40K 时, TMR 比值分别约为 25.8% , 25.2% 和 24% . 这表明 TMR 具有较弱的温度依赖性, 这与 Inoue 关于 TMR 的温度依赖

性的研究结果相一致^[14].而对于由 3d 过渡金属-绝缘体所组成的颗粒膜来说,在 4.2K 下其中 TMR 的最大值约为 17% 左右^[15],这远远低于多晶 LSM 中的 TMR 值.这可能是由于 LSM 的自旋极化率比 3d 过渡金属的自旋极化率大而导致的.图 5 给出了 4.2K 下横向($H//I$)和纵向($H\perp I$)的磁电阻曲线以及磁滞回线.由图可以看出磁电阻曲线呈现出典型的蝴蝶形回线,回线上的两个峰值对应的磁场强度的大小和磁滞回线上的矫顽力的大小一致,这表明样品中电阻率的变化与整个样品的磁化状态密切相关.在矫顽场处,各个晶粒的磁矩在整个样品中无序排列,因而总和为零,这时传导电子的隧穿概率最小,电阻率最高.随着磁场的进一步增大,各个晶粒的磁矩逐渐沿着磁场的方向一致取向,传导电子隧穿概率增大,导致电阻率下降,因而呈现出磁电阻效应.

还可以看出横向和纵向下的磁电阻曲线间仅有微小的差别,这来自于退磁因子的影响.这说明在多晶样品中 MR 效应是各向同性的.

4. 结 论

本文详细研究了由纳米晶粒组成的多晶块状 LSM 样品的电性和低温下的磁电阻效应.电阻率的温度依赖性研究表明,在低温下它满足热激发的隧道型导电机理.这也是 $\rho-T$ 曲线具有极小值的原因.研究还发现在低温下($< 40\text{K}$)隧道磁电阻效应具有弱的温度依赖性.由于这种多晶材料相对于单晶或外延样品来说,在较宽的温度范围内,较低的磁场下就可以得到较强的磁电阻效应,因而具有一定的应用前景.

- [1] Baibich M N, Brato J M *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [2] Xiao J Q, Jiang J S and Chien C L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3749
- [3] Berkowitz A E, Mitekell J R *et al* 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3745
- [4] Miyazaki T, Tezaka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231
- [5] Milner A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 475
- [6] Julliere M 1975 *Phys. Lett.* **54** 225
- [7] Ramirez A P 1997 *J. Phys. C* **9** 8171
- [8] Millis A J 1998 *Nature*(Lond.) **392** 147

- [9] Zhang N, Ding W *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8138
- [10] Walter T, Dorr K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2218
- [11] Hwang H Y, Cheong S W *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [12] Li X W, Gupta A *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1124
- [13] Sheng P, Abeles B 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 44
- [14] Inoue J, Maekawa S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R11297
- [15] Mitani S, Fujimori H, Ohnuma S 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **165** 141

Transport properties and magnetoresistance effect of polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ at low temperatures^{*}

Xi Li Ge Shi-Hui Yang Xiao-Lin Li Cheng-Xian

(*Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 19 November 2002; revised manuscript received 21 April 2003)

Abstract

The resistivity and magnetoresistance of bulk polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM), deliberately fabricated to produce nanoscale grains, has been investigated as functions of temperature. With decreasing temperature below room temperature the resistivity (ρ) exhibits a maximum near 250K, below which it displays a "metallic" behaviour. However, ρ exhibits subsequently a minimum near 50K, below which it is well fit by the predictions for the tunneling of conduction electrons through insulating interfacial layers viz. $\ln\rho \propto T^{-1/2}$, a result interpreted as conduction-electron tunneling between adjacent LSM granules. The minimum of ρ occurs in this particular sample may result from the competition of the tunneling effect and the intrinsic transport mechanism of LSM. The temperature dependence of the associated tunneling magnetoresistance is also reported in this low temperature regime.

Keywords : polycrystalline, tunneling effect, tunneling magnetoresistance

PACC : 7530V, 7570P, 7340G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59971023), the Canadian International Development Agency (CIDA), and the Science Research Foundation of Lanzhou University.