

# 纳米多晶 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ 的输运性质 和磁电阻效应研究\*

席力† 杨啸林 李成贤 葛世慧

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2005 年 1 月 12 日收到, 2005 年 7 月 14 日收到修改稿)

利用溶胶-凝胶法制备了纳米多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) 块体样品. 详细研究了在不同烧结温度下的 LSM 样品电阻率随测量温度的变化关系和磁电阻效应. 随着测量温度从室温降低, 电阻率  $\rho$  都在 250K 附近存在最大值, 低于该温度后, 样品表现为金属导电特性, 随后在 50K 左右存在一极小值, 即随着温度从 50K 左右降低到 4.2K,  $\rho$  反而逐渐升高, 表现为绝缘性的导电特性. 研究表明, 在低温下 ( $< 50\text{K}$ ),  $\rho$  随温度降低而升高的现象与隧穿效应的理论模型 ( $\ln\rho \propto T^{1/2}$ ) 符合得很好, 表明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致. 而在 50—250K 的温度范围内, 其电阻率与  $T^2$  成正比, 表现为 LSM 本征的金属导电特性. 因此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. 本文还详细研究了相应的隧道磁电阻效应.

关键词: 多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 隧道效应, 隧道磁电阻效应

PACC: 7530V, 7570P, 7340G

## 1. 引言

自从巨磁电阻效应 (GMR)、隧道磁电阻效应 (TMR) 和特大磁电阻效应 (CMR) 分别在 Fe/Cr 多层膜<sup>[1]</sup>、Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe 隧道结<sup>[2]</sup> 和类钙钛矿锰氧化物<sup>[3]</sup> 中发现以来, 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, 而且由于在磁感应器件、磁存储器等方面有着潜在的应用价值. 研究表明<sup>[4]</sup> 在单晶或外延的掺杂锰氧化物中, 在很强的磁场下, 在金属-绝缘体转变点 ( $T_p$ ) 附近存在特大的磁电阻效应 (CMR), 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. 目前大多数的研究都集中在这类材料的高温顺磁相中影响其输运性质的电-声耦合和极化子的形成等问题, 并取得了重大进展<sup>[4]</sup>. 由于该类材料中的 CMR 效应有很强的温度 ( $T_c$ ) 和强磁场 (几个 T) 依赖性, 因而限制了进一步的应用<sup>[3]</sup>. 显然, 研究如何在很宽的温

度范围内、较低的磁场下得到 MR 效应会使该类材料得到更广泛的应用. 本文利用该类材料对微结构和氧含量非常敏感的特点<sup>[5,6]</sup>, 详细研究了不同烧结温度下由纳米晶粒组成的多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) 块体材料的输运性质和低温低场磁电阻效应.

## 2. 实验过程

多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  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℃, 使其完全溶解. 然后加入上述硝酸盐溶液, 搅拌一个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

\* 国家自然科学基金 (批准号 50371034) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xili@lzu.edu.cn

形,然后再在不同的温度下在空气中烧结.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.磁电阻定义为  $\rho(\chi H_c) - \rho_0(\chi H_c)$  是在矫顽力  $H_c$  下样品的电阻率.  $\rho_0$  为在磁场  $H$  作用下的电阻率与  $\rho(\chi H_c)$  之差.

### 3. 结果和讨论

图 1 所示为不同烧结温度下的多晶  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品的 X 射线衍射图.由衍射谱图可以看出在不同的烧结温度下均得到了立方结构、晶格常数  $a$  约为  $0.388\text{nm}$  的纯相 LSM 样品.随着烧结温度的升高,衍射谱图中的最强峰(110)的宽度逐渐变窄,表明晶粒尺寸随烧结温度的提高而逐渐增大.根据(110)峰的半高宽,利用谢乐公式估算了晶粒尺寸  $d$  的大小,如图 1 所示.

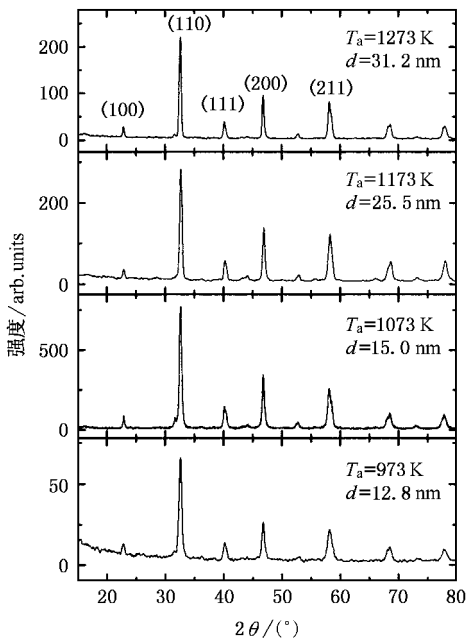


图 1 不同烧结温度 ( $T_a$ ) 下  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$  的 X 射线衍射图

不同烧结温度  $T_a$  下的多晶样品在零磁场下电阻率  $\rho$  随温度的变化曲线示于图 2 中.可以看出在相同的测量温度下,电阻率随着  $T_a$  的降低而增加,

这是由于烧结温度越低,晶粒尺寸越小,晶界所占的比重越大,相应的电子在传输过程中所受的散射也就越强而导致的.另外由图还可以看出,  $\rho-T$  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  $d\rho/dT > 0$ ;高于该温度后表现为绝缘体性的导电特性.因此通常将该峰值所对应的温度称为金属-绝缘体转变点( $T_p$ ).多晶样品的  $T_p$  值要比单晶样品的大约低  $100\text{K}$  左右<sup>[7]</sup>,对于多

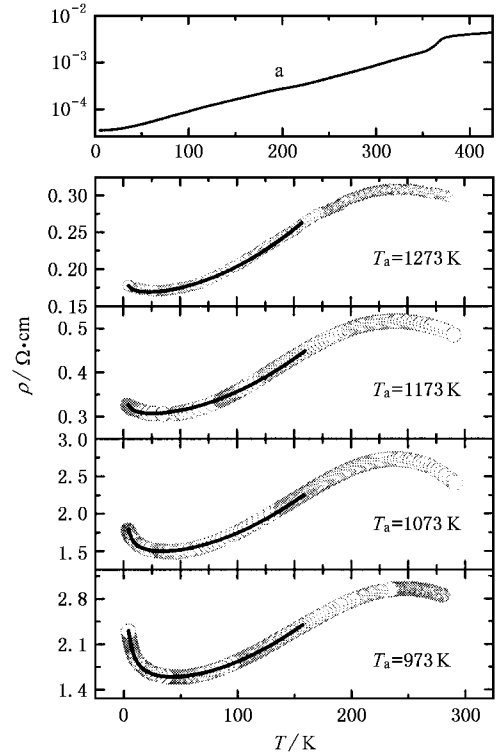


图 2 多晶 LSM 零场电阻率随温度变化曲线.其中单晶样品的结果 a 引自文献[7],点代表实验结果,实线代表由(3)式拟合得到的结果

晶样品来说,这是个普遍现象<sup>[5,8]</sup>.这是由于处于晶界处的 Mn 原子由于其对称性的失去,或者氧含量的不足,导致相邻 Mn 原子之间的双交换作用减弱或消失,因而居里温度、金属绝缘体转变温度降低.由图还可以看出随着  $T_a$  的增加,  $T_p$  逐渐增大,这可能也是由于晶界所占比重随烧结温度的升高而降低而引起的.对于多晶样品来说,在  $T < 50\text{K}$  后,随着温度的降低,  $\rho$  反而升高,表现为负的温度系数.  $\rho-T$  曲线在低温下呈现出一极小值,而且  $T_a$  越低,低温下的该电阻率的极小值现象也越明显,尤其是  $973\text{K}$  烧结的样品在  $4.2\text{K}$  条件下其电阻率已经上升到了电阻率最大值的  $78\%$ ,对于单晶样品则没有

这种现象.多晶样品中该电阻率极小值的出现,说明在低温下其导电机理发生了某种变化.对于单晶的 LSM 来说,由于  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  离子之间通过氧原子发生的双交换相互作用是其铁磁性和低温下金属导电性的来源.然而对于由纳米晶粒所组成的 LSM,处于晶界上的 Mn 离子相对于处于晶粒内部的 Mn 离子来说,必然失去晶体的对称性,因此双交换相互作用也会相应的减弱或消失.因而导致晶界层低的  $T_c$  和电绝缘性.而对于纳米晶粒来说,处于晶粒表面的原子所占的比重也较大,因此我们认为<sup>[9]</sup>:由纳米晶粒所组成的 LSM 可以被看作为许多具有金属导电特性的 LSM 晶粒被其绝缘性的晶界所隔离而形成的类颗粒膜结构(由微隧道结形成了一种网状的结构).零场下电阻率的温度依赖性可表示为<sup>[10]</sup>

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

其中  $C$  是激活能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度.

利用热激发的隧道效应对多晶样品低温下电阻率的上升段进行了拟合,结果如图 3 所示.可以看出利用(1)式可以很好的描述实验曲线,表明在 50K 的温度下,其导电特性为热激发的隧道效应.对于用温度 973K 烧结的样品,拟合得到的隧道激活能  $C$  仅为 0.028meV,说明势垒高度非常低,这也从一个方面说明了纳米晶 LSM 中的隧穿效应只能发生在低温区,因为只有在较低的温度下,势垒高度才可以和传导电子携带的热能相比拟,而温度越低,传导电子所携带的能量就越低,这时势垒才会对传导电子从一个晶粒跳跃到另一个晶粒起阻碍作用,而随着测量温度的升高,传导电子将携带有更多的热能,这部分热能将有利于其克服势垒的阻碍,从而使电阻率很快降低,这样热激活的隧道效应的导电机理在高温下将不再起主要作用.由此可以说,隧道效应比较好的描述了低温下电阻率随温度的降低而上升的现象.随着烧结温度的提高,拟合得到的隧道激活能逐渐降低,说明势垒高度随着晶粒尺寸的增大而不断降低,这一方面表明隧道效应所占的比重越来越少,另一方面也验证了 LSM 的电阻率随烧结温度的升高而逐渐降低.

另外图 3 中还给出了  $3.98 \times 10^5$  A/m 磁场下多晶 LSM 的电阻率随温度的变化曲线,可以看出实验点和拟合线重合得很好.而且对同一样品来说,施加磁场后得到的隧道激活能基本不变,这正好反映了隧道效应的特点:即磁场仅仅降低了整个系统的磁

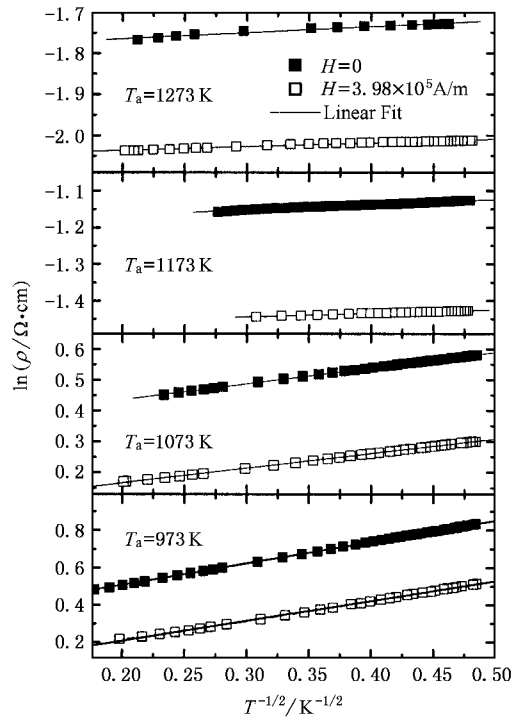


图 3 低温下,零场和外场下,多晶 LSM 样品的  $\ln\rho$  与  $T^{-1/2}$  关系曲线,其中点为实验结果,实线为由(1)式拟合得到的结果

性无序度,使磁矩都沿磁场方向一致排列,使得在特定的温度下,电子的隧穿概率增加,从而降低了电阻率,当然也就导致了隧道磁电阻效应的存在.但是由于磁场对非磁性的势垒几乎没有影响,那么随着温度的降低,电子的隧穿概率同样将降低,从而导致电阻率的升高,整个系统将仍然表现出隧道型的导电特性,由于势垒高度几乎没有改变,所以隧道激活能将保持一定值,而不随外加磁场的有无而改变.这与隧道颗粒膜中的分析结果是一致的<sup>[11]</sup>,即隧道激活能是一个结构敏感量,与测量条件无关.

Urushibara 等人<sup>[12]</sup>对单晶 LSM 的运输特性的研究表明,在低于  $T_c/2$  以下的温度下,LSM 本身将表现为金属性的运输性质,电子-电子散射在运输过程中占主导地位,其电阻率可表述为

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad (2)$$

其中,  $\rho_0$ ,  $A$  为系数.利用(2)式的  $T^2$  关系拟合了多晶 LSM 在  $60K < T < 160K$  的温度区间内的导电特性,如图 4 所示.可以看出实验点和拟合曲线符合得很好,说明在较高的温度区间内确实表现出 LSM 本质的导电特性,即  $\rho \propto T^2$ .由此可以得到纳米多晶样品在  $T_c/2$  下总的电阻率为

$$\rho(T) = \rho_0 + A \exp\left(2\sqrt{\frac{C}{k_B T}}\right) + BT^2, \quad (3)$$

式中,  $B$  为系数. 图 2 中的实线给出了利用(3)式拟合得到的结果. 由图看出在很宽的温度范围内, 拟合结果仍很好, 表明纳米多晶样品中电阻率的极小值现象来源于热激活的隧道效应和材料本身所固有的金属导电性的竞争. 只不过在低温下热激活的隧道效应占主导地位, 而高温下材料本身所固有的输运性质占主导地位. 另外烧结温度越高, 晶粒越大, 晶界所占比重就越少, 势垒就越低, 因而隧道效应也就越弱. 因此随着烧结温度的升高, 电阻率极小值点对应的温度向低温移动, 并且低温下电阻率随温度的降低而升高的现象也越来越不明显, 对于单晶样品就完全消失了.

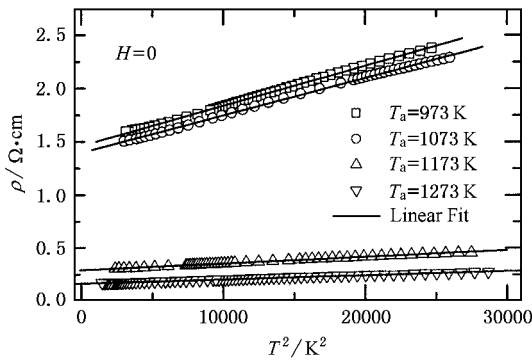


图 4 多晶 LSM 零场电阻率  $\rho$  与  $T^2$  的关系曲线, 其中点代表实验结果, 实线代表由(2)式拟合得到的结果

图 5 给出了  $3.98 \times 10^5 \text{ A/m}$  磁场下多晶 LSM 样品的磁化强度  $M$  随温度  $T$  的变化关系. 可以看出随着烧结温度的提高, 饱和磁化强度  $M_s$  逐渐增大, 显然这是因为随着晶粒尺寸的增大, 晶界相对减少, 也就是磁无序所占比重逐渐降低, 故饱和磁化强度增大. 表 1 中给出了不同烧结温度下 LSM 的铁磁有序温度 ( $T_c$ ). 由该表可以看出, 随着烧结温度的提高, 也就是晶粒尺寸变大, 居里点也逐渐提高, 并且接近于单晶 LSM 的  $T_c$  值 ( $\sim 355\text{K}$ ). 多晶样品的  $T_c$  值比单晶样品的  $T_c$  值低的原因可能是晶粒表面层 Mn 原子由于对称性的失去或者缺氧导致具有比核心层低的铁磁性转变温度而导致的, 这与 Sanchez 等人在  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  中观察到的结果相一致<sup>[13]</sup>.

众所周知, 单晶或外延生长的类钙钛矿锰氧化物在居里点附近、强磁场下存在庞磁电阻效应 (CMR). 但是其特定的温度依赖性和强磁场依赖性

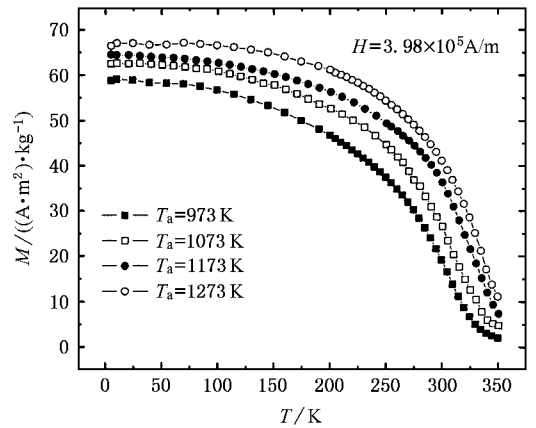


图 5 不同烧结温度  $T_a$  下 LSM 的磁化强度随温度的变化关系

限制了它在工业上的应用. 在  $4.2\text{K}$  温度下多晶 LSM ( $T_a = 973\text{K}$ ) 的电阻率随磁场的变化关系如图 6 所示. 在单晶样品中不存在的低温磁电阻效应存在于多晶的 LSM 中, 并且整个曲线可以分为两个部分, 在小于  $3.18 \times 10^5 \text{ A/m}$  的磁场内, 随着磁场的增加电阻率迅速的降低, 导致磁电阻比值急剧增大; 在大于  $3.18 \times 10^5 \text{ A/m}$  的磁场以后电阻率随着磁场的增加而近似线性的缓慢降低. 多晶 LSM 在低温下的磁电阻效应可以分为两个部分, 即低场部分的由于传导电子隧穿相邻晶粒之间的绝缘晶界而导致的隧道磁电阻效应 (TMR) 和高场下的 MR 效应 (记为 HFMR)<sup>[9]</sup>. 多晶样品低温下的 TMR 和 1T 和 3T 磁场下的 HFMR 值示于表 1 中. 可以看出对于不同样品, TMR 效应都只具有弱的温度依赖性. 并且随着烧结温度的升高, TMR 值逐渐降低, 而相同温度和磁场下的 HFMR 也随烧结温度的升高而逐渐降低.

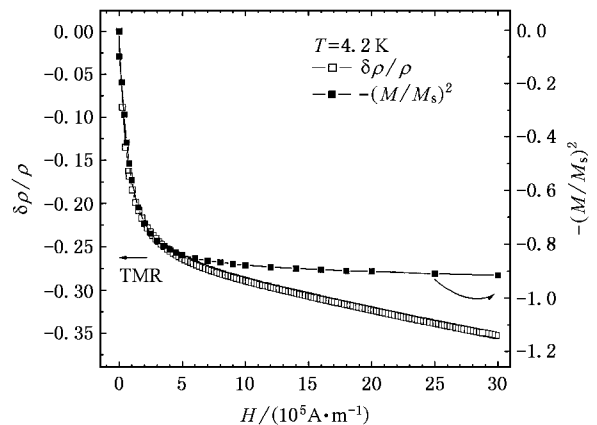


图 6 多晶 LSM 在  $4.2\text{K}$  下的磁电阻曲线和  $(M/M_s)^2$ - $H$  曲线

表 1 多晶 LSM 的  $T_c$  和 4.2K 下的  $M_s$  以及 TMR 和 HFMR 的值

$T_a/K$	$T_c/K$	$M_s/(A \cdot m^2) \cdot kg^{-1}$	$T = 4.2K$		$T = 20K$		$T = 40K$	
			TMR	HFMR(3T)	TMR	HFMR(1T)	TMR	HFMR(1T)
973	320	60.7	-25.8	-35.8	-25.2	-29.3	-24.0	-27.3
1073	325	63.9	-24.3	-34.4	-24.0	-27.5	-22.8	-25.9
1173	330	64.5	-24.1	-34.5	-23.9	-27.5	-22.4	-25.7
1273	334	66.4	-23.4	-33.5	-22.8	-27.0	-21.7	-24.1

## 4. 结 论

本论文详细研究了由纳米晶粒组成的多晶块状 LSM 样品的输运性质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制. 而在较高温度下, 其本征的金属

导电特性占主导地位. 因此  $\rho-T$  曲线中电阻率的极小值来源于这两种导电机制的相互竞争. 研究还发现在低温下 ( $< 40K$ ) 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 , Fert A *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [ 2 ] Miyazaki T , Tezaka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231
- [ 3 ] Ramirez A P 1997 *J. Phys. C* **9** 8171
- [ 4 ] Millis A J 1998 *Nature ( Lond. )*, **392** 147
- [ 5 ] Zhang N , Ding W , Wei Z *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8138
- [ 6 ] Wang X J , Ong C K , Cheng J G *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 907 ( in Chinese ) [ 王先杰 , Ong CK , 程金光 等 2005 物理学报 **54** 907 ]
- [ 7 ] Hwang H Y , Cheong S W , Ong , N P *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [ 8 ] Liu J , Li J , Huang Q *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2286
- [ 9 ] Xi Li , Ge S H , Yang X L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 260 ( in Chinese ) [ 席 力、葛世慧、杨啸林等 2004 物理学报 **53** 260 ]
- [ 10 ] Sheng P , Abeles B 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 44
- [ 11 ] Xue Z Q 1989 *Physics of thin films* ( Beijing : Science Press ) P330 ( in Chinese ) [ 薛增泉 1989 薄膜物理 ( 北京 : 科学出版社 ) P330 ]
- [ 12 ] Urushibara A , Moritomo Y , Arima T *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103
- [ 13 ] Sanchez R D , Rivas J , Vazquez C V *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 134

# Transport properties and magnetoresistance of nano-polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ \*

Xi Li<sup>†</sup> Yang Xiao-Lin Li Cheng-Xian Ge Shi-Hui

(Key Lab for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(Received 12 January 2005; revised manuscript received 14 July 2005)

## Abstract

The resistivity and magnetoresistance of bulk polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , fabricated to produce nanoscale grains sintered at different temperatures, have been investigated as functions of temperature. With decreasing temperature below room temperature the resistivity ( $\rho$ ) exhibits a maximum near 250K, below which it shows "metallic" behaviour, i. e.  $\rho \propto T^2$  in the temperature range from 50K to 170K. However,  $\rho$  subsequently exhibits a minimum near 50K, below which it is well fit by the predictions of 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  $\rho$  occurring in these samples may result from the competition of the tunneling effect and the intrinsic metallic transport mechanism of LSM. The temperature dependence of the associated tunneling magnetoresistance is also reported.

**Keywords** : polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ , tunneling effect, tunneling magnetoresistance

**PACC** : 7530V, 7570P, 7340G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.50371034 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xili@lzu.edu.cn