

# SrTiO<sub>3</sub> 掺杂 La-K-Mn-O 系统的电磁性质<sup>\*</sup>

吴 坚<sup>1)†</sup> 张世远<sup>2)</sup>

1) 河海大学理学院, 南京 210098)

2) 南京大学物理系, 南京 210093)

(2006 年 4 月 17 日收到, 2006 年 6 月 25 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶制备了 La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>(LKMO/STO) 系列样品, 并研究了它们的结构、磁性和输运特性. X 射线衍射实验表明, 1200°C 烧结的 LKMO/STO (STLK12) 是一个均匀的固溶相. 其电阻率表现为绝缘体的行为, 而纯 La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub> (LKMO) 样品随温度的升高则有金属-绝缘体转变. 在低场下 ( $\mu_0 H = 0.02$  T) 对 STLK12 样品, 当温度从 220 K 降低到 4 K 时, 磁电阻从 0.2% 升高到 11%. 在高场下 ( $\mu_0 H = 5.5$  T) 随着温度降低, 磁电阻几乎是线性增大. 在 4.2 K 时, 达到 65%. 比纯 LKMO 样品 40% 的磁电阻高出了 25%. 我们用晶界处的自旋极化隧穿效应定性地解释了这种增强的磁电阻效应.

关键词: 低场磁电阻, 高场磁电阻, 自旋极化隧穿, 钙钛矿

PACC: 7530V, 7570C, 7550G, 7550S

## 1. 引 言

近十多年来, 在  $R_{1-x}A_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$  (其中  $R$  是 3 价的稀土离子,  $A$  是 2 价的碱土金属离子) 系统中发现了庞磁电阻效应 (CMR) 及其蕴涵的奇异的电磁性质<sup>[1-6]</sup>. 要达到应用的价值, 要求 CMR 效应出现在比较低的磁场之下, 并使其响应在合适的温度区间. 但目前在  $R_{1-x}A_x(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3$  系统中发现的 CMR 效应一般都在居里温度  $T_C$  附近和较高的磁场 (几个 T) 下. 这些都和实际应用的要求相差较远. 在近年, 有些研究表明: 大块多晶钙钛矿材料中, 居里温度以下很大的一段温区内、较低的磁场下, 可以观测到较大的磁电阻效应<sup>[7,8]</sup>. 和居里温度附近出现的、较强自旋-晶格耦合和双交换作用造成的本征磁电阻不同, 一般把它叫作非本征磁电阻 (extrinsic magnetoresistance). 通常情况下, 在晶界和两相交界面, 铁磁自旋的排列处于一定程度上的无序状态. 对高度极化的  $\text{Mn}^{3+} e_g$  传导电子来说, 这些可以作为散射中心, 从而导致较高的电阻率. 外加一个磁场可以使晶界和相界处的自旋排列趋于一致, 电阻率下降, 产生磁电阻效应. 对非本征磁电阻效应

的微观机理有几个模型, 例如: 自旋极化隧穿模型 (spin-polarized tunneling, SPT)<sup>[9]</sup> 或自旋相关散射模型 (spin-dependent scattering, SDS)<sup>[10]</sup>. 这些模型提出了一定的理论解释, 但不是所有的讨论都有一致的结论, 有些还存在一定的相互矛盾性. Hwang 等人<sup>[9]</sup> 基于铁磁颗粒和绝缘层之间自旋极化隧穿理论提出了自旋极化模型. Guinea<sup>[11]</sup> 认为在晶界中, 载流子通过顺磁杂质态之间的隧穿过程起着重要的作用. Ziese 等人<sup>[12]</sup> 描述了通过势垒中铁磁有序态之间隧穿电子输运特征. Chatchai 等人<sup>[13]</sup> 指出抑制磁阻扰 (magnetic frustration) 对磁电阻效应起一定的作用. Pin 等人<sup>[14]</sup> 通过计算得出由于晶界内局域自旋的集体激发导致晶粒间非弹性隧穿以及电子自旋极化的改变这两个因素对低场磁电阻随温度上升而快速下降的特性同时起着重要的作用. 为了进一步澄清磁电阻的微观机理, 我们制备了 La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>(LKMO/STO) 系列样品, 测量了低场磁电阻随温度变化的特性. 当 SrTiO<sub>3</sub>(STO) 进入 La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub>(LKMO) 晶格时会非常剧烈地影响 LKMO 系统的电磁性质. 这些和在 Mn 位加入外来离子对 CMR 效应的影响相似<sup>[15,16]</sup>. 由于 STO 从晶界到晶粒内部的分布不均匀极大地改变了晶界的状况, 可产生较

<sup>\*</sup> 河海大学校基金(批准号 2013/406083, 1014/405139)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jwucnwl@yahoo.com

大的增强磁电阻效应.

## 2. 样品的制备和测试方法

首先用 Sol-Gel 方法制备了多晶的 LKMO 粉末, 在 800, 1000, 1200 °C 烧结后比较了它们的晶体结构特征, 选择 800 °C 烧结 10 h 后的粉料进行掺杂. LKMO 在 800 °C 烧结后已形成较稳定的钙钛矿相. 把 LKMO 粉末加入用 Sol-Gel 方法制备的 STO 前驱体溶液中, 混和搅拌约 3 h. 然后把混和溶液过滤、去除多余的 STO 前驱体溶液, 通过这样处理后, 把这些粉料进一步干燥, 预烧压成块材. 块材在 800, 1000 和 1200 °C 3 种不同的温度下烧成最终的样品 LKMO/STO. 这 3 种样品分别记为: STLK08, STLK10 和 STLK12. 我们之所以采用这样的制备工艺, 是出于以下的目的: 先烧好 LKMO 粉料, 然后在其表面涂覆一层 STO 溶液的薄膜, 在随后的烧结过程中, 我们期待这一层 STO 薄膜能够较多地留在已经成形的 LKMO 晶粒粉料表面, 从而在 LKMO 多晶体中形成类似三明治的多层膜结构. 用 X 射线衍射仪测定样品的晶体结构. 所用的 X 射线衍射仪为 Rigaku D/max- $\gamma$ c 型旋转阳极式, 采用 Cu-K $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.1542$  nm) 和石墨单色器, 加速电压 50 kV, 电流为 100 mA, 扫描的角度  $2\theta$  从 20° 到 90°, 步距是 0.02°. 样品的电阻用标准的直流四端法测量. 测量时, 样品被切割成 1 cm  $\times$  (0.2—0.3) cm  $\times$  (0.2—0.3) cm 的长方体块材. 磁电阻的变化率  $R_{MR}$  值定义为  $R_{MR} = [R(H) - R(0)] / R(0) \times 100\%$ ,  $R(H)$ ,  $R(0)$  分别代表磁场为  $H$  和 0 时的电阻值. 磁性用振动样品磁强计和超导量子干涉磁强计 (SQUID) 测试系统进行测定.

## 3. 实验结果

图 1 示出了不同温度烧结后 LKMO 样品室温下的 X 射线衍射谱. 从图 1 中可见 800 °C 时 LKMO 样品呈立方对称的钙钛矿相结构. 当烧结温度提高后, X 射线衍射图上的衍射峰变为双峰, 表示样品逐渐过渡到菱面体型对称性. 1200 °C 烧结的 LKMO 样品呈现典型的菱面体对称性. 另外从图 1 中可以看出, 1200 °C 烧结的 LKMO 样品在低角度上有一些小的杂峰, 表明样品中存在一些杂相.

图 2 是 LKMO/STO 样品的室温下的 XRD 图. 从图 2 中可见: 虽然 LKMO 在 800 °C 首先形成钙钛矿

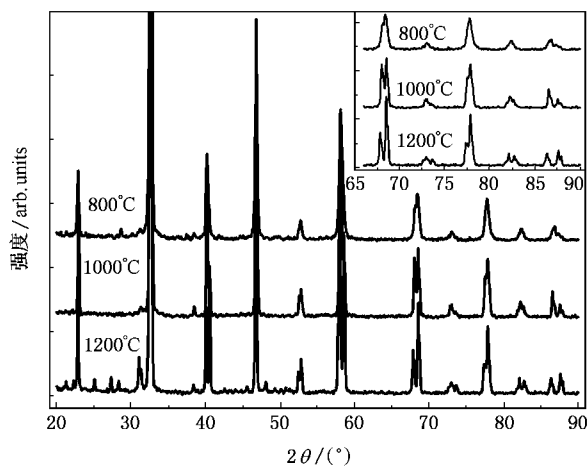


图 1 不同温度烧结后 LKMO 样品室温下的 X 射线衍射谱

相, 然后加入 STO 烧结, 但最终 XRD 图显示的是单一、均匀的钙钛矿相, 表明 LKMO 和 STO 形成了均匀的固溶体. 图 2 与图 1 相比较可以看出两个明显的差别: (1) 样品的相变所对应的烧结温度发生了变化. 对 LKMO 样品 1000 °C 烧结后, 结构是菱面体相, 而 LKMO/STO 样品在 1000 °C 烧结后仍然是正交相结构. (2) 1200 °C 烧结的 LKMO/STO 样品的 XRD 图中杂峰明显比 1200 °C 烧结的 LKMO 样品 XRD 图的杂峰少得多. 具体的原因, 我们在讨论部分加以展开. 为了确定 LKMO 和 STO 是否形成了固溶体, 我们进一步扫描了样品的 XRD 衍射图. 图 3 是 LKMO, STO 和 STLK12 在角度  $2\theta = 38^\circ - 70^\circ$  范围内扫描的 XRD 衍射图. 图 4 是 LKMO, STO 和 STLK12 在角度为  $2\theta = 85^\circ - 89^\circ$  范围内慢扫描的 XRD 衍射图. 从图 3 中可见, STLK12 样品中无 STO 相存在. STLK12 样品的衍射峰和 LKMO 的衍射峰相类似, 但向低角度平移, 反映了样品的晶格常数变大.

为了讨论 LKMO 和 STO 相的反应, 我们还采用了另一种方法烧结. 先用 1200 °C, 10 h 烧结制备成 STO 块材 (STO1200) 和 LKMO 块材 (LKMO1200). XRD 确认它们成相后, 然后再机械研磨, 均匀混和, 压成块材, 再次在 1200 °C 温度下烧结 10 h, 成为 LKMO + STO1200. 它的 XRD 衍射谱如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 经过 1200 °C 的烧结, LKMO1200 为菱面体相结构, STO1200 为缺少氧含量的四角结构. 当它们相互混和、在 1200 °C 下烧结 10 h 后, 成为了一个新的相 (正交相结构). 图 5 中这两种固体相互混和然后在 1200 °C 下烧结的相和图 3 中用 Sol-Gel 方法制备的 STO 前驱体溶液混和 LKMO 在 800 °C, 1000 °C 下烧的

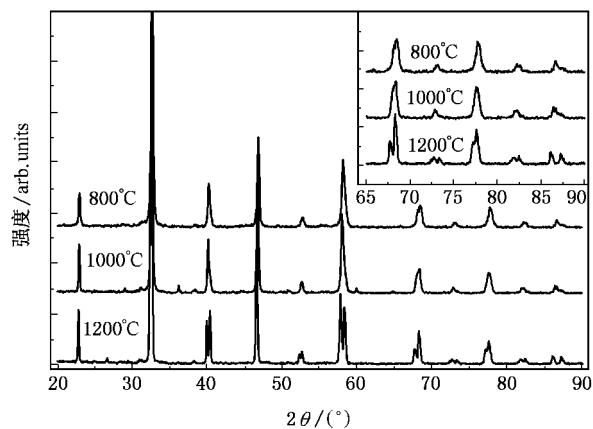


图 2 不同温度烧结的 LKMO/STO 样品室温下的 XRD 图

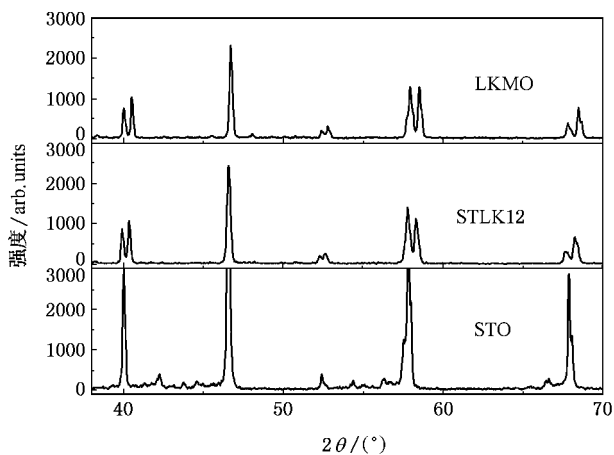


图 3 LKMO ,STO 和 STLK12 在角度 38°—70°范围内 XRD 衍射图

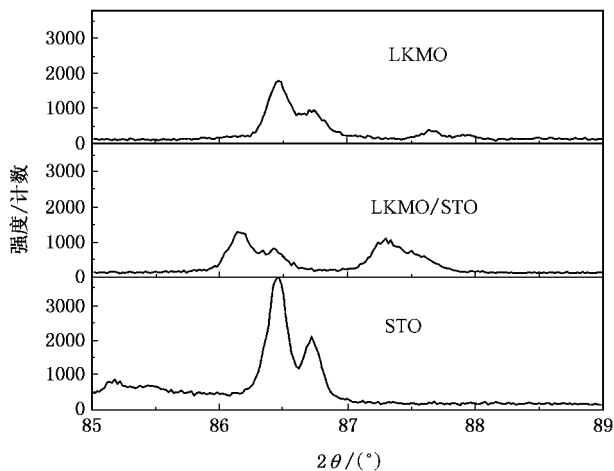


图 4 LKMO ,STO 和 STLK12 在角度 85°—89°范围内慢扫描的 XRD 衍射图

析的结果 ,可以看出 ,即使 LKMO 相和 STO 相已经形成 ,STO 和 LKMO 也可以相互融合反应 .其原因可能是由于 LKMO 是钙钛矿结构 ,而 STO 也是钙钛矿结构 ,两者的化学性质有相似之处 ,较易形成固溶体 ,混和的 LKMO 和 STO 粉料经过 1200°C 烧结后 ,STO 已经进入 LKMO 的晶格之中 ,在 XRD 精度范围内 ,样品中未观测到 STO 薄膜覆盖在 LKMO 表面 ,这和我们初期的目的有所出入 ,但样品的电、磁性质仍然发生了较大的变化 .

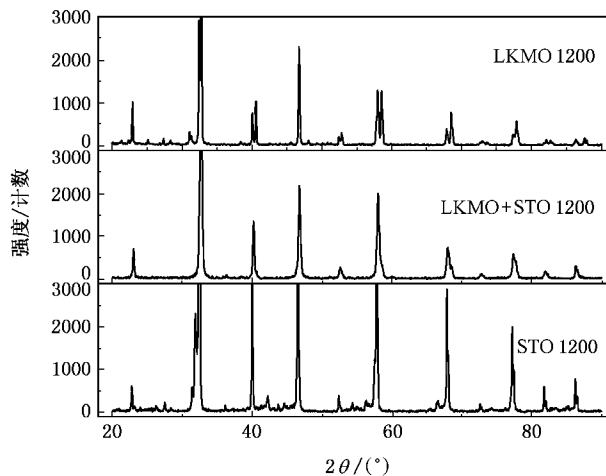


图 5 LKMO1200 ,STO1200 和 LKMO + STO1200 室温下的 X 射线衍射谱

图 6 是 LKMO/STO 样品晶粒尺寸随烧结温度变化曲线 ,晶粒尺寸值是从 (200) (204) 衍射峰的半宽度由 Scherrer 公式计算得出的 .从图 6 可以看出 :随烧结温度的提高 ,晶粒尺寸逐步增大 ,800°C 样品的尺寸为 32 nm 左右 ,而 1000°C 和 1200°C 烧结后的样品晶粒尺度约为 37 nm 左右 .插图是放大的 (200) (204) 衍射峰 ,其中  $2\theta_0$  约为 46.70° .800°C 样品对应的衍射峰的宽度较大 ,和晶粒尺度小相对应 .由 Rietveld<sup>[17]</sup> 方法精修可以得 LKMO 的晶格常数  $a = 0.5467(3)$  nm ,  $c = 1.3349(8)$  nm .STLK12 的晶格常数  $a = 0.5490(2)$  nm ,  $c = 1.3391(3)$  nm .

图 7 是 LKMO 及 STLK12 样品的交流磁化曲线 .居里温度  $T_c$  定义为曲线上斜率最大的拐点所对应的温度 .对 STLK12 和 LKMO 样品 ,居里温度分别为 :142 K 和 277 K .图 8 是 LKMO 和 STLK12 样品在强磁场下饱和磁化强度随温度的变化曲线 .在强磁场的作用之下 ,从图 8 上可以看出 ,居里温度向高温方向移动 .在 3 T 磁场下 STLK12 和 LKMO 的居里温度分别是 :164 K 和 294 K .这种相似的实验现象也被其

相是类似的 .综合这两种方法制备样品 XRD 物相分

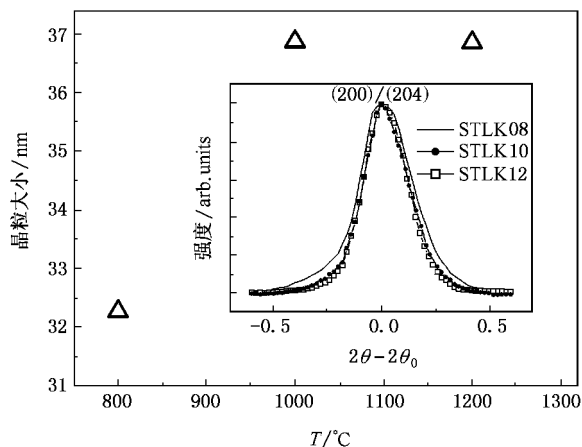


图 6 LKMO/STO 晶粒尺寸随烧结温度的变化 ( $\Delta$ ) 插图是不同样品、在  $2\theta_0 = 46.70^\circ$  归一化的 (200) (204) 衍射峰

他研究小组所报道<sup>[18-20]</sup>. 图 8 中的另外一个特征是在 4.2 K 的低温下, 饱和磁化强度从纯 LKMO 样品的 87.5 emu/g 下降到 STLK12 样品的 74.8 emu/g. 这个实验事实说明一些非磁性的  $Ti^{4+}$  离子已经进入了 LKMO 晶格并占据 Mn 位, 导致饱和磁化强度下降.  $Ti^{4+}$  离子占据 Mn 位还减弱了双交换作用, 造成居里温度大幅度下降. 从图 8 中还可以看出, 高场下, STLK12 样品磁转变所对应的温区比较大, 约为 200 K 左右, LKMO 系统磁转变所对应的温区相对 STLK12 样品比较小, 约为 80 K 左右(因仪器测量温度范围的限制, 高温区曲线不全). 对铁磁颗粒系统, 磁转变是伴随相邻铁磁颗粒的磁耦合发生而发生的, 对纯的 LKMO 颗粒系统, 颗粒边界是样品制备过程中自然形成的, 而对 LKMO/STO 样品颗粒系统, 颗粒边界可能会存在成分改变的过渡区, 因此, 对应的转变温区也较大.

图 9 是 STLK10, STLK12 样品在  $\mu_0 H = 0$  和 5.5 T 磁场作用下的电阻率随温度变化曲线. 图 10 是 LKMO 和 STLK12 样品在  $\mu_0 H = 0$  和 5.5 T 磁场作用下的电阻率随温度变化关系曲线. 从图 9 可以看到, STLK12 样品的电阻率要比 STLK10 的电阻率小一个数量级左右. 反映样品经过高温烧结后, 内部的性质相对均匀, 晶粒边界的势垒也大大减小. 从图 10 可以看到, 纯 LKMO 样品的电阻率比 STLK12 样品的电阻率要小将近  $10^6$  个数量级. 另外一个显著的特征是,  $SrTiO_3$  加入 LKMO 烧结后, 样品的电阻率随温度变化已经不再具有金属-绝缘体转变, 在整个温区范围内表现为半导体导电性质. 外加磁场后, 电阻率下降, 产生磁电阻, LKMO 在居里温度附近,

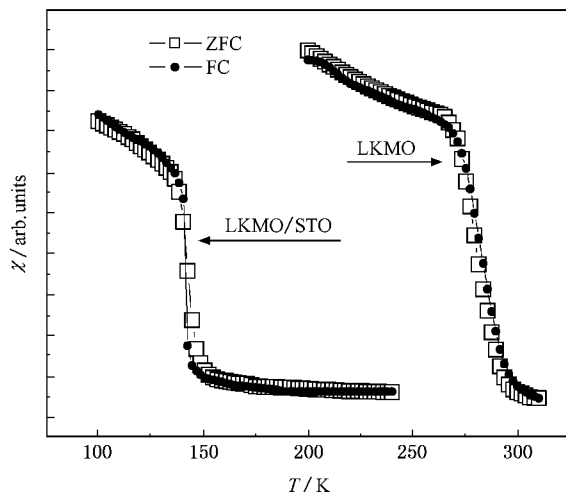


图 7 LKMO 及 STLK12 的样品的交流磁化曲线

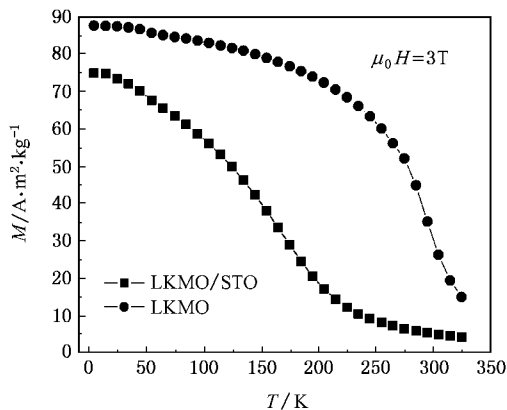


图 8 LKMO 和 STLK12 样品强磁场下饱和磁化强度与温度关系曲线

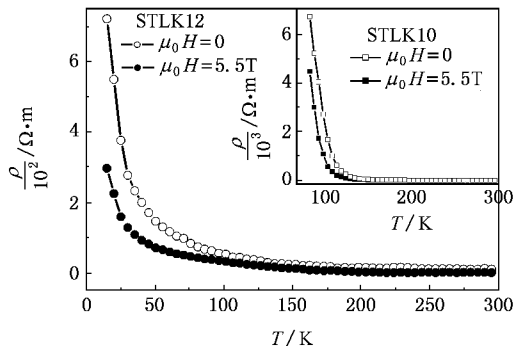


图 9 STLK10, STLK12 样品在 0 和 5.5 T 磁场下的电阻率随温度的变化曲线

CMR 最大, 而 LKMO/STO 样品则在低温区有明显的磁电阻. 如图 11 所示. 在 5.5 T 磁场的作用之下, 4.2 K 时 STLK12 样品的磁电阻可以高达 65%, 随温

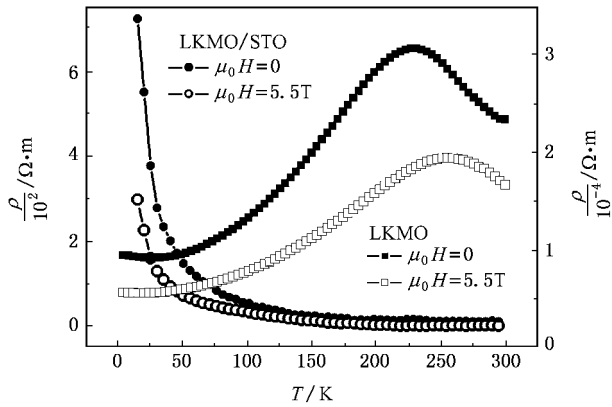


图 10 LKMO, STLK12 样品在 0 和 5.5 T 磁场下的电阻率随温度变化曲线

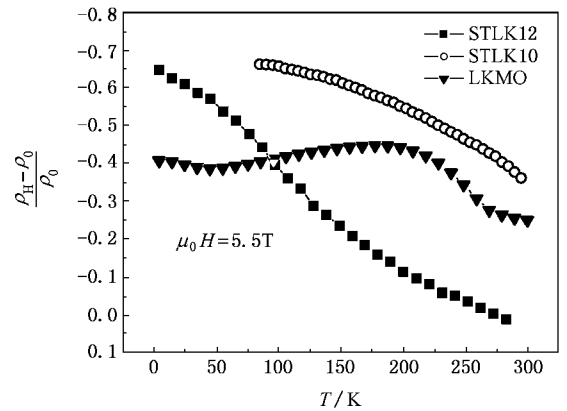


图 11 5.5 T 下, LKMO 和 LKMO/STO 样品的强场磁电阻温度曲线

度的增加, STLK12 样品的磁电阻几乎线性下降. 值得一提的是 STLK10 样品 100 K 以上的温区范围内的磁电阻具有相当大的数值, 在整个测量温度区间, LKMO 样品的磁电阻也比 STLK10 的强场磁电阻小. 两种样品对磁电阻效应的差异, 可能的原因如下: 从制备的过程来看, 首先形成 LKMO 相, 其次在 LKMO 相外面包裹 STO 薄膜, 然后在不同的温度下烧结. 在烧结的过程中, STO 开始逐步进入 LKMO 晶格, STO 进入 LKMO 晶格的过程和烧结的温度有关, 温度越高, 这种扩散过程进行得越完全. 在烧结温度为  $1000^\circ\text{C}$  的情况下, 根据试验结果, 我们认为还是有少部分 STO 存在于晶界的位置, 至少 STO 的扩散还不是那么完全, 这一点正是当初做这个系列样品时的要求和初衷, 我们就是要在 LKMO 晶粒外部形成 STO 层, 在多晶中形成类似于多层膜的结构. 若这一个结论是成立的, 那么,  $1000^\circ\text{C}$  下烧结的样品, 由于 STO 在 LKMO 晶粒界面处比  $1200^\circ\text{C}$  下烧结的样品多, 增大自旋极化隧穿 (spin-polarized tunneling effect) 效应. 这样, 在  $1000^\circ\text{C}$  烧结的 LKMO/STO 样品中我们看到了增强的磁电阻效应, 而  $1200^\circ\text{C}$  烧结的 LKMO/STO 样品中, STO 的扩散相对完全一些, 进入 LKMO 晶格后, 减弱了磁的双交换作用, 所以在高温区 (居里温度) 附近, 磁电阻效应反而减小. 但在低温区, 本征磁电阻很小, 对磁电阻效应起主要作用是自旋极化隧穿过程, 所以低温区, 我们能在 STLK12 样品中观测到增强的磁电阻效应. 从以上试验结果可以看到,  $\text{SrTiO}_3$  加入 LKMO 低温烧结后, 在边界及两相交界面处的状态和纯的 LKMO 样品相比有着极大的不同. 非本征磁电阻在强磁场下也可能有非常大的数值. 这一理论, 在其他工作小组中也有报道<sup>[21, 22]</sup>.

在不同温度下, LKMO 和 STLK12 样品归一化的电阻率随磁场的变化曲线如图 12, 13 所示. 从图 12, 13 中可以看出, 在低磁场下 ( $< 0.1\text{T}$ ) 电阻率快速下降, 然后电阻率曲线以另一个不同的斜率随磁场的增加而线性下降. 这一点和 Hwang 等人<sup>[9]</sup>在 La-Sr-Mn-O 系统中报道的结果极其相似.

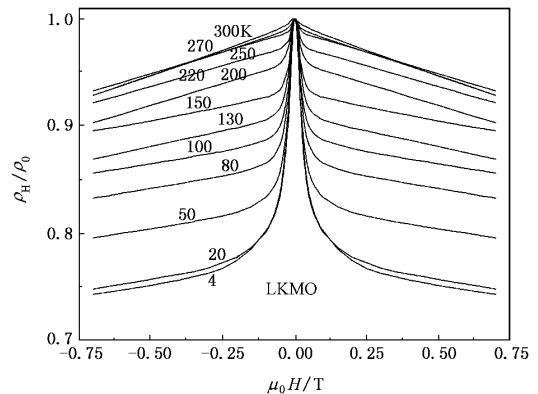


图 12 LKMO 样品在不同温度下, 归一化的电阻率随磁场关系曲线

LKMO 和 STLK12 样品低场磁电阻随温度的变化关系曲线如图 14, 15 所示. 在低温区间 ( $4\text{--}50\text{K}$ ), STLK12 样品在低磁场 0.02, 0.05 和 0.1 T 的作用下, 磁电阻分别为 10%, 13% 和 17%. 而 LKMO 样品在低磁场 0.02, 0.05 和 0.1 T 的作用下, 磁电阻分别为 7%, 17% 和 20%. 它们的磁电阻都随温度上升而快速下降到零. 比较这两者之间的数据, 我们可以看到  $\text{SrTiO}_3$  加入 LKMO 烧结后并没有明显地改善低场磁电阻效应. 但从图 11 可以看出在低温高场下, 磁电阻效应却明显增加. 另外一点就是 LKMO 的低场磁电阻随温度上升而直线下降, 而 STLK12 样品

的低场磁电阻却比 LKMO 样品变化的较为平缓,特别在低温区(4—50 K)尤为明显.

## 4. 讨 论

从图 1 中我们可以看出,1200℃ 烧结的 LKMO 样品有明显的杂相存在其中.而 800℃ 和 1000℃ 烧结的样品则好的多,基本看不到杂相.根据文献 [21]  $K^+$  离子进入钙钛矿晶格和烧结温度有很大的依赖性.烧结温度高,  $K^+$  离子就很容易挥发.当烧结温度超过 1000℃,过多的  $K^+$  离子挥发造成样品中的化学成分非正分,产生杂相.而 1200℃ 烧结的 STLK12 样品的 XRD 图上则没有杂相.从我们的烧结工艺可以看出,在 STLK12 烧结前,在 LKMO 表面有  $SrTiO_3$  先驱体溶液包裹.在干燥和烧结过程中  $SrTiO_3$  会在 LKMO 样品表面形成一层薄膜,所以 STLK12 中  $K^+$  离子的挥发比 LKMO 要少的多,当烧结温度高达 1200℃,  $Sr^{2+}$  离子和  $Ti^{4+}$  离子进入钙钛矿晶格,形成固溶相. STLK12 样品的晶格常数比 LKMO 样品的晶格常数略大是因为以下两个原因: 1) 在 A 位的  $K^+$  的离子半径(0.133 nm)比  $La^{3+}$  离子的离子半径(0.122 nm)大.烧结过程中,  $SrTiO_3$  薄膜包裹 LKMO 晶粒使  $K^+$  离子不易挥发,从而 STLK12 样品的晶格常数比一些  $K^+$  离子已经挥发的 LKMO 样品的晶格常数要大. 2) 当烧结温度高达 1200℃,  $Ti^{4+}$  离子进入钙钛矿晶格取代 Mn 离子而占据 B 位.  $Ti^{4+}$  离子的离子半径(0.064 nm)比  $Mn^{4+}$  离子的离子半径(0.052 nm)要大,所以造成 STLK12 样品的晶格常数变大.  $Ti^{4+}$  离子进入钙钛矿晶格取代 Mn 离子而占据 B 位这一推论也可以从居里温度的测量和强场下磁化强度随温度的变化曲线得到证明.图 7 示出的交流磁化曲线表明 LKMO 的居里温度(277 K)比 STLK12 样品的居里温度(142 K)要高出 132 K. Kallel 等人<sup>[24]</sup>研究了在  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Ti_xO_3$  系统中  $Ti^{4+}$  离子取代  $Mn^{4+}$  离子的 CMR 效应.他们发现经过 1200℃ 烧结后  $Ti^{4+}$  离子进入钙钛矿晶格取代  $Mn^{4+}$  离子减弱了  $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$  之间的双交换作用造成居里温度下降.从图 8 中我们可以看到 STLK12 样品的铁磁-顺磁转变所对应的温区要远大于 LKMO 样品铁磁-顺磁转变所对应的温区.这说明在 STLK12 样品内的  $Ti^{4+}$  离子和  $Sr^{2+}$  离子的分布是不均匀的,结合样品的烧结过程来看,我们认为样品中  $Ti^{4+}$  离子和  $Sr^{2+}$  离子在晶粒的表面处比晶粒内部的掺杂浓度更高一些,由于试验条件的限制,目前还无法直接观测到离子分布的

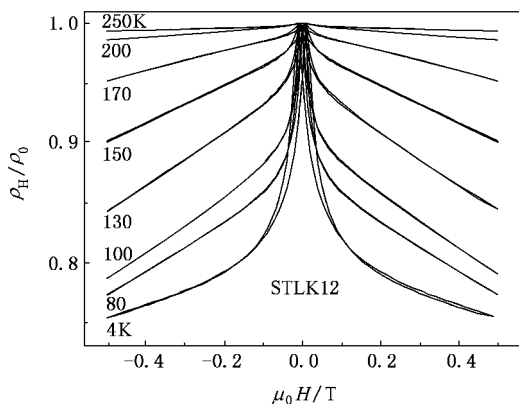


图 13 STLK12 样品在不同温度下,归一化的电阻率随磁场的变化

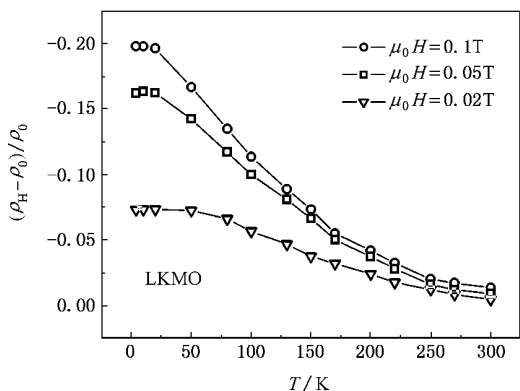


图 14 LKMO 样品低场磁电阻随温度变化关系曲线

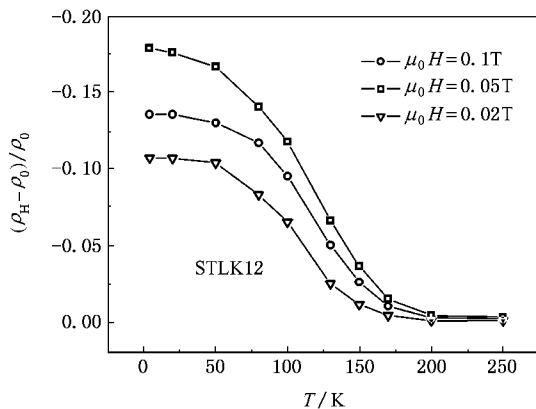


图 15 STLK12 样品低场磁电阻随温度变化关系曲线

具体情况.

在 STLK12 样品中的庞磁电阻效应主要来源于本征磁电阻和非本征磁电阻两部分. 本征磁电阻中包含  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{3+}$  离子之间的双交换作用, 在居里温度附近自旋-晶格耦合产生极化子的退局域化作用, 及 O 含量不正分或 A 位  $K^+$  离子缺位等都对磁电阻有影响<sup>[25, 26]</sup>, 本文以下部分主要讨论晶界附近的非本征磁电阻效应, 而把以上所提到的这些效应都归结为本征磁电阻. 根据 Scherrer 公式 STLK12 样品的晶粒尺寸为 37 nm, 所以样品只能形成单畴颗粒, 畴壁对电子输运散射的影响, 在这里我们就略去不计. 因此, 在此系统中, 非本征磁电阻我们只考虑自旋极化隧穿的影响<sup>[9, 12]</sup>, 我们把电阻率简单地写为

$$\rho = \rho_{ex} + \rho_{in}, \quad (1)$$

$\rho_{ex}$ ,  $\rho_{in}$  分别代表非本征电阻率和本征电阻率. 由于 LKMO 样品的电阻率在居里温度以下随温度的降低而减小, 比较 STLK12 和 LKMO 样品电阻率随温度变化的关系曲线(图 10), 可以看出在居里温度以下的区域, STLK12 样品的电阻率主要是由非本征磁电阻构成. 根据其他小组的研究成果(例如: Hwang<sup>[9]</sup>等人 and Neeraj 等人<sup>[27]</sup>), 在低温情况下, 我们把 STLK12 样品中晶界处电阻率主要归结为电子隧穿的过程(忽略电子的自旋相关散射, 声子, 磁子等其他散射过程的影响)相应的, 磁电阻可以表示成

$$R_{MR} = R_{MR\_SPT} + R_{MR\_in}, \quad (2)$$

$R_{MR\_SPT}$ ,  $R_{MR\_in}$  分别代表自旋极化隧穿所引起的非本征磁电阻和本征磁电阻. 由于自旋极化隧穿效应在高温情况下很小<sup>[28]</sup>, 所以在居里温度(约 142 K)附近的磁电阻主要来自本征磁电阻的贡献.

$$\frac{\Delta\rho_H}{\rho_0} = \frac{\Delta\rho_{ex} + \Delta\rho_{in}}{\rho_{ex} + \rho_{in}} \sim \frac{\Delta\rho_{in}}{\rho_{ex} + \rho_{in}}, \quad (3)$$

在居里温度(约 142 K)附近, 对 STLK12 样品, 分母上的电阻率总和  $\rho_{ex} + \rho_{in}$  为  $23 \Omega \cdot m$ , 比 LKMO 样品的电阻率(约  $2.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ )要大得多. 而且, 由于  $Ti^{4+}$  离子取代  $Mn^{4+}$  离子减弱了双交换作用, 所以  $\Delta\rho_{in}$  也相应减小. 由上式可以看出, STLK12 样品居里温度附近的磁电阻效应大大降低, LKMO 样品中磁电阻在居里温度附近出现的峰值现象, 在 STLK12 样品中已经完全消失.

在低温区域(特别是  $< 100 K$ ), 本征磁电阻很小, 但对 STLK12 样品的磁电阻随温度的下降却直线上升. 去除本征磁电阻的影响, 我们把低温下的磁电阻效应归结为隧穿效应<sup>[29, 30]</sup>.  $Sr^{2+}$  离子和  $Ti^{4+}$  离子进入磁性相 LKMO 晶格, 改变了晶粒之间能量势垒的高度和宽度, 从电阻率随温度下降而急速上升可以看出这一点. 对 LKMO 4.2 K 时剩余电阻率  $\rho_0$  为  $9.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ , 而 STLK12 样品的剩余电阻率  $\rho_0$  为  $7.2 \times 10^2 \Omega$ . 由于势垒的改变, 隧穿磁电阻效应也得到了极大的增强. 在 4.2 K 时, 强场磁电阻从 LKMO 样品的 40% 增加到了 STLK12 样品的 65%.

## 5. 结 论

简而言之, 低温 4.2 K, 我们在 STLK12 样品中观测到了 11% 的低场(0.02 T)磁电阻和 65% 的强场(5.5 T)磁电阻. SrTiO<sub>3</sub> 加入 LKMO 系统改变了晶界及晶粒表面的势垒, 大大增加了低温下的磁电阻效应. 我们用自旋隧穿磁电阻和本征磁电阻对总磁电阻的相对贡献定性解释了 LKMO/STO 系统中的磁电阻现象.

[1] Gao P, Zheng Z M, Xin D Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2128 (in Chinese)[高 鹏、郑之明、邢定钰 2002 物理学报 **51** 2128]

[2] Wang X J, Sui Y, Qian Z N, Cheng J G, Liu Z G, Li Y, Su W H, Ong C K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 907 (in Chinese)[王先杰、隋郁、千正男、程金光、刘志国、李 妍、苏文辉、Ong C K 2005 物理学报 **54** 907]

[3] Yao J L, Wang R W, Yang D R, Yan M, Zhang L G 2004 *Chin. Phys.* **13** 542

[4] Tang W H, Li P G, Lei M, Guo Y F, Chen L M, Li L H, Song P Y, Chen C P 2006 *Chin. Phys.* **15** 767

[5] Tang T, Cao Q Q, Gu K M, Xu H Y, Zhang S Y, Du Y W 2000

*Appl. Phys. Lett.* **77** 723

[6] Guo Z B, Zhang J R, Zhang N, Ding W P, Huang H, Du Y W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1897

[7] Gupta A, Gong G Q, Xiao G, Duncombe P R, Lecoer P, Trouilloud P, Wang Y Y, Dravid V P, Sun J Z 1996 *Phys. Rev. B* **54** R15629

[8] Balcells L, Martinez B, Sandiumenge F, Fontcuberta J 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 193

[9] Hwang H Y, Cheong S W, Ong N P, Batlogg B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041

[10] Li X W, Gupta A, Xiao G, Gong G Q 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1124

- [ 11 ] Guinea F 1998 *Physica B* **58** 9212
- [ 12 ] Ziese M , Hyedon G , Hohne R , Esquinazi P , Dienelt J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1481
- [ 13 ] Chatchai S , Michaei Z 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1140
- [ 14 ] Pin L , Xing D Y , Dong J M 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **202** 405
- [ 15 ] Hidekazu T , Kiyoshi B , Horoshi K Y , Tomoji K 2002 *Solid State Commun.* **122** 677
- [ 16 ] Das A , Sahana M , Hegde M S 2002 *J. Magn. Magn. Mater.* **247** 99
- [ 17 ] Rietveld H M 1967 *Acta Crystallogr.* **22** 151  
Rietveld H M 1969 *J. Appl. Crystallogr.* **2** 65
- [ 18 ] Manoharan S S , Kumar D , Hegde M S 1995 *J. Solid State Chem.* **117** 420
- [ 19 ] Gupta A , McGuire T R , Duncombe P R , Rupp M , Sun J Z , Gallagher W J , Xiao G 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3494
- [ 20 ] Joseph J V L 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3747
- [ 21 ] Boudaya C , Laroussi L , Dhahri E , Joubert J C , Cheikh-Rouhou A 1998 *J. Phys. Condens. Matter* **10** 7485
- [ 22 ] Yuan S L , Xia Z C , Liu S , Li Z Y , Peng G , Tang J , Zhang G H , Zhang L J , Feng W , Xiong C S 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1168
- [ 23 ] Stuart S P P , Christian K , Alex P , Philip M R , Brian H , Mahesh S , Yang S H 2004 *Nature Materials* **3** 862
- [ 24 ] Kallel N , Dezanneau G , Dhahri J , Oumezzine M , Vincent H 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **261** 56
- [ 25 ] Frohlich K , Vavra I , Gomory F , Souc J , Bydzovsky J , Kovac P , Dobrovodsky J , Marysko M 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 67
- [ 26 ] Raveau B , Martin C , Maignan A 1998 *J. Alloys and Compounds* **275 – 277** 461
- [ 27 ] Neeraj , Moharil U P , Gupta A K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 325
- [ 28 ] Inoue J , Maekawa S 1996 *Phys. Rev. B* **53** R11927
- [ 29 ] Lee S , Hwang H Y , Shraiman B I , Ratcliff II W D , Cheong S W 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4508
- [ 30 ] Gross R , Alff L , Buechner B , Freitag B H , Hoefener C , Klein J , Lu Y F , Mader W , Philipp J B , Rao M S R , Reutler P , Ritter S , Thienhaus S , Uhlenbruck S , Wiedenhorst B 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **211** 150

## Magnetic and electronic transport properties of SrTiO<sub>3</sub>-doped La-K-Mn-O system<sup>\*</sup>

Wu Jian<sup>1)†</sup> Zhang Shi-Yuan<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Sciences , Hohai University , Nanjing 210098 , China )

<sup>2)</sup> Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China )

( Received 17 April 2006 ; revised manuscript received 25 June 2006 )

### Abstract

La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub>( LKMO ) and La<sub>0.833</sub>K<sub>0.167</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>( LKMO/STO ) are fabricated at different temperatures. STLK08 , STLK10 and STLK12 stand for the samples sintered at 800 , 1000 and 1200 °C respectively. X-ray diffraction ( XRD ) shows that all of the three samples consisted of homogeneous solid solution phases. The resistivity for LKMO shows insulator-metal transition with decreasing temperature , but the resistivities of STLK10 and STLK12 show an insulator behavior over the whole temperature regime ( 4—300 K ). The low-field ( 0.02 T ) magnetoresistance increases from 0.2% to 11% with temperature decreases from 250 K to 4 K for STLK12 sample. The high field (  $\mu_0 H = 5.5$  T ) magnetoresistance almost increases linearly with decreasing temperature , which is much higher than the magnetoresistance of LKMO ( The high field magnetoresistance are 65% and 40% at 4 K for STLK12 and LKMO , respectively ). The enhancement in magnetoresistance is quantitatively explained by spin-polarized-tunneling at grain boundaries.

**Keywords** : low-field magnetoresistance , high-field magnetoresistance , spin-polarized tunneling , perovskite

**PACC** : 7530V , 7570C , 7550G , 7550S

<sup>\*</sup> Project supported by the Found of Hohai University ( Grant Nos.2013/406083 ,1014/405139 ).

<sup>†</sup> E-mail : jwuencwl@yahoo.com