文章编号：1000-5773(2004)01-0036-04

制备压力对 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 的磁电阻效应的影响*

唐雁坤[1,2]，隋 郁[1]，千正男[1]，刘玉强[1]，许大鹏[2]，苏文辉[1,2]

(1. 哈尔滨工业大学理学院凝聚态科学与技术研究中心，黑龙江哈尔滨 150001；
2. 吉林大学物理学院凝聚态物理系，吉林长春 130023)

摘要：研究了制备压力对纳米块状样品 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 的结构、磁学和电学性质的影响。结果表明：样品的晶粒尺寸随制备压力的增加而变小，且不同样品的磁电阻效应不同。低场磁电阻效应在整个实验温区都随制备压力的升高而变弱，这主要是由制备压力使样品晶粒界面连接更紧密所导致；$T<200$ K 时，高场磁电阻效应随制备压力的升高而变强，$T>200$ K 时，高场磁电阻效应随制备压力的升高反而变弱，这主要是由制备压力改变样品的晶粒尺寸所引起。

关键词：低场；高场；磁电阻；尺寸

中图分类号：O521；TM27 **文献标识码**：A

1 引 言

磁电阻效应在磁记录、磁存储器件及传感器上有广泛的应用前景。1993 年，Helmolt 等人[1]在 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 钙钛矿型铁磁薄膜中发现，在室温及 3.978 MA/m 的外磁场下其磁电阻 $\Delta R/R_H$ 达 150%，从而类钙钛矿结构 Mn 系氧化物的磁电阻效应开始被广泛研究。$RMnO_3$（R 为稀土元素）为反铁磁绝缘体，掺杂 $R_{1-x}M_xMnO_3$（M 为碱土金属，x 在一定范围内）由反铁磁变为铁磁，同时在居里点附近存在金属－绝缘体转变，从而导致在一定温度范围内存在庞磁电阻效应（CMR），双交换作用被认为是该现象的一种解释。对于块状磁电阻样品，其晶粒的尺寸大小、界面情况及晶格的畸变等对其磁电阻效应都能产生影响。而高压作为一种极端条件，常能影响物质的结构和性能。如 Hwang 等[2]对掺杂 $LaMnO_3$ 进行原位加压，发现居里温度随压力单调上升。本工作将 $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 纳米粉先加高压，再卸压得块状样品，进行磁、电学测试，研究制备压力对样品的电磁学性质，特别是磁电阻效应的影响。

2 样品制备及表征

$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 前驱粉用溶胶凝胶法制得，经 600 ℃烧结 2 h 得到黑色纳米粉。将粉末先用压片机压成∅6 mm 柱状样品，再将柱状样品放于大型两面顶液压机中进行冷压，保压 30 min 后卸压得块状样品。样品的制备压力分别为 0.4 GPa、1.0 GPa、2.0 GPa、3.0 GPa 和 4.0 GPa。样品的 X 射线衍射谱（XRD）是在英国 Bede 公司生产的 D^1 型 X 射线衍射仪上测得的，采用的是 Cu 靶 K_α 射线；样品的电学、磁学性质用 Quantum 公司的 PPMS（Physics Property Measurement System）测试。

3 结果及分析

样品的 X 射线衍射分析结果表明：烧结得到的黑色纳米粉末为单相菱方钙钛矿结构，而且制备压

* **收稿日期**：2003-04-07；**修回日期**：2003-06-20
作者简介：唐雁坤（1974—），男，硕士研究生
通讯作者：隋 郁，主要研究方向为稀土、过渡金属纳米功能材料. E-mail：suiyu@hit.edu.cn

力并没有改变样品的菱方钙钛矿结构,但使衍射峰的半峰宽明显变宽。为了弄清楚是否是卸压后的残余应力导致峰宽增加,将样品在 500 ℃下缓慢退火,消除应力,发现退火后峰宽无变化,这说明峰宽变化主要是由晶粒尺寸变化引起的。通过对(024)晶面慢扫,由 Scherrer 公式得出各样品晶粒尺寸。图 1 给出了不同制备压力,样品(024)晶面的慢扫峰及相应晶粒尺寸。从图 1 可以看出,制备压力越大,峰宽越宽,即晶粒尺寸越小,且尺寸随制备压力变化不是线性的,压力低时变化较大,压力高时变化趋缓。

图 2 是 0.4 GPa 制备压力的样品在零磁场下的降温电阻曲线。在温度大于 60 K 时,电阻变化比较慢,而温度小于 60 K 时,电阻增大很快,呈绝缘体性质,其它样品的电阻随温度的变化趋势和 0.4 GPa 样品一致。对于冷压成型的块状样品,其电阻主要是由两部分组成:一是晶粒的本征电阻;二是晶粒间的界面电阻。在低温时,电阻主要为界面电阻,其绝缘特性被认为由库仑阻塞所引起[3~5],此时,电阻可表示为 $R(T)=AR_0+B\exp\sqrt{\Delta/T}$。其中 R_0 为晶粒电阻,相对于第二项在低温时可忽略,第二项是由库仑阻塞在界面所引起的隧穿电阻,Δ 是与势垒厚度成正比的一个量。图 2 中的内嵌图给出了 $\ln R$-$T^{-1/2}$ 的关系曲线,低温时 $\ln R$ 与 $T^{-1/2}$ 成明显的线性关系,由该部分的斜率可得到 Δ 值。对应于 0.4 GPa、1 GPa、2 GPa、3 GPa 和 4 GPa 的样品,其 Δ 值分别为 52 K、46 K、44 K、42 K、40 K。很明显,随制备压力的升高,样品的 Δ 值变小,即界面势垒厚度变小。

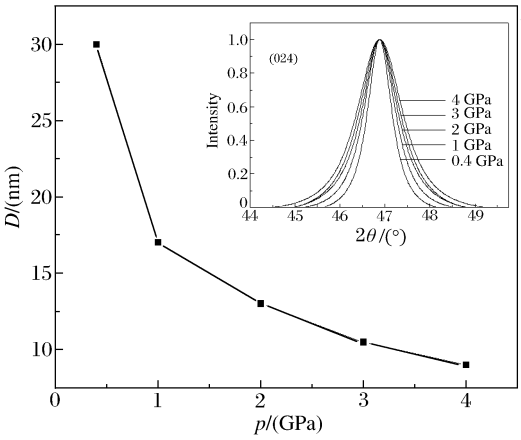


图 1　不同制备压力样品的晶粒尺寸
(嵌图为不同制备压力样品在(024)晶面
慢扫 X 射线衍射峰的 Lorentz 拟合曲线)

Fig. 1　Relative change of the grain size against preparation pressure for different samples
(Inset: Lorentz fitted and normalized XRD profiles of peak (024) for different preparation pressure samples)

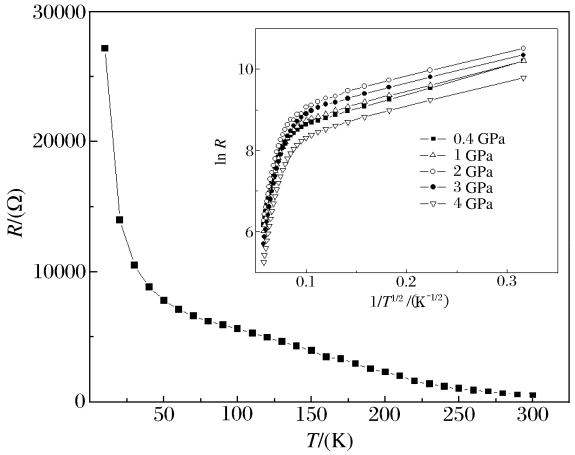


图 2　0.4 GPa 样品零磁场下电阻-温度曲线
(嵌图为不同制备压力样品的
$\ln R$-$T^{-1/2}$ 曲线)

Fig. 2　Resistance dependences of temperature for the sample of 0.4 GPa
(Inset shows $\ln R$ versus $T^{-1/2}$ for samples with different preparation pressure)

对于冷压制备块状样品及陶瓷样品等多晶样品,其磁电阻效应存在两部分,低场磁电阻效应和高场磁电阻效应。本文中磁电阻 $R_M=[R(H)-R(0)]/R(0)$,$R(H)$为加磁场后的电阻,$R(0)$为不加磁场的电阻。图 3 显示了不同制备压力下,样品在 130 K 时的低场 R_M-H 曲线。发现高压力制得的样品的低场磁电阻效应比低压力制得的样品的低场磁电阻效应要弱,且这一现象不随温度发生变化。这是因为压力越小,样品越疏松,边界接触越弱,从而界面两侧的颗粒的磁耦合相应较弱,所以加较小的磁场就可以使两个单畴颗粒的磁矩同向排列,电阻迅速变小,得到大的低场磁电阻。前文中样品的 Δ 随制备压力升高而变小,也反映了样品的势垒厚度变小,即晶粒边界接触越紧密,这和低场磁电阻效应随制备压力升高而变弱是一致的。X. L. Wang 等通过不同方法制备 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$,详细讨论了晶粒边界连接情况对低场磁电阻效应的影响,给出了类似的结论[6]。

对高场磁电阻效应的观察,发现一个有趣的现象。图 4 是 $H>1$ T 时不同制备压力样品的

dR_M/dH和温度的关系图。从图中看出，在 10～130 K 时，样品制备压力越高，其磁电阻 R_M 随磁场变化越快，即高场磁电阻效应越强。在 200 K 时，不同样品磁电阻随磁场变化的快慢几乎差不多。而在 300 K 时，却发生了一个反转，样品制备压力越高，其磁电阻 R_M 随磁场变化越慢，即高场磁电阻效应越弱。迄今，对高场磁电阻效应的产生机制没有一个系统的看法。其来源主要有两方面：一是由界面的磁部分无序产生的[7,8]；一是由晶粒内的自旋波动所产生[9]。本文中所有的样品尺寸都在 10 nm 量级，晶粒表面占很大比重，可以将颗粒分成体相和表面相。表面相的原子晶格对称性差，结构比晶粒内部无序，有较大的畸变，其原子间的交换作用要比体内弱，导致表面相有低的居里温度，同时表面相的自发磁化强度要比体相的低。Zhang 等认为，在 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ 纳米烧结块状样品中，就存在低居里温度的表面相[10]。我们认为，低温时纳米尺寸样品的高场磁电阻效应主要由表面相的磁无序决定，高磁场使样品表面相的部分磁无序趋于有序，从而降低样品电阻，引起高场磁电阻效应。制备压力越高的样品，其尺寸越小，表面相所占比重越大，从而低温高场下其磁电阻随磁场变化越快，高场磁电阻效应越强。当温度接近 200 K 时，到达了表面相的居里温度，表面相成为非磁层，从而对各样品的高场效应影响大致相同，所以，此时各样品的高场 dR_M/dH 大致相同。继续升高温度到 200 K 以上，这时样品的本征磁电阻效应逐渐增强，体相内的自旋波动将对高场磁电阻效应产生大的影响。由于低制备压力样品的颗粒尺寸大，体相所占比重大，所以高场磁电阻效应明显。

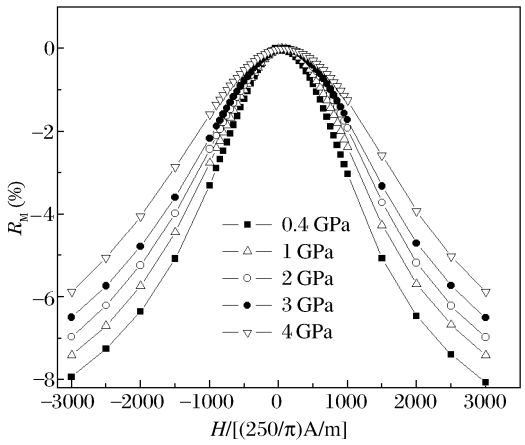


图 3 不同制备压力下样品在 130 K 的低场 R_M-H 曲线

Fig. 3 Low-field magnetoresistance versus field for samples with different preparation pressure at 130 K

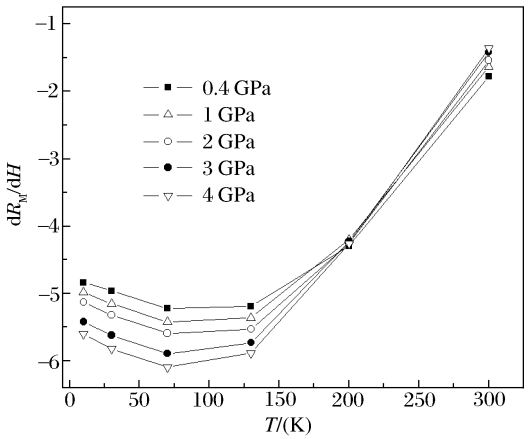


图 4 不同制备压力样品在 1 T 磁场以上的高场 dR_M/dH-T 曲线

Fig. 4 dR_M/dH above 1 T versus temperature for samples with different preparation pressure

4 结 论

（1）$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 纳米粉在不同压力下被压成块状样品，制备压力不改变样品的菱方钙钛矿结构，但引起压致碎化。制备压力越高，样品晶粒尺寸越小。

（2）制备压力越高，晶粒界面接触越紧密，从而界面势垒厚度越小，单畴晶粒之间磁耦合越强，在整个实验温度范围内低场磁电阻效应越弱。

（3）制备压力对高场磁电阻效应的影响主要由制备压力对晶粒尺寸的影响所决定。高制备压力样品的尺寸小，表面相所占比例大，低温时其高场磁电阻效应强于低制备压力样品；温度在 200 K 以上时，表面相成为非磁层，体相本征磁电阻效应增强，高制备压力样品体相比例小，高温时其高场磁电阻效应弱于低制备压力样品。

References:

[1] von Helmolt R, Wocker J, Holzapfel B, et al. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskite $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ Ferromagnetic Films [J]. Phys Rev Lett, 1993, 71: 2331.

[2] Hwang H Y, Palstra T T M, Cheong S-W, et al. Pressure Effects on the Magnetoresistance in Doped Manganese Perovskites [J]. Phys Rev B, 1995, 52 (21): 15046.

[3] Coey J M D. Powder Magnetoresistance(Invited) [J]. J Appl Phys, 1999, 85(8): 5576.

[4] Dai J B, Tang J K. Temperature Dependence of the Conductance and Magnetoresistance of CrO_2 Powder Compacts [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 64410.

[5] Hernandez M G, Guinea F, de Andres A, et al. Coulomb Blockage versus Intergrain Resistance in Colossal Magnetoresistive Manganite Granular Films [J]. Phys Rev B, 2000, 61(14): 9549.

[6] Wang X L, Dou S X, Liu H K, et al. Large Low-Field Magnetoresistance over a Wide Temperature Range Induced by Weak-Link Grain Boundaries in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(3): 396.

[7] Fontcuberta J, Martinzz B, Laukhin V, et al. Bandwidth Control of the Spin Diffusion through Interfaces and the Electron-Phonon Coupling in Magnetoresistive Manganites [J]. Phil Trans R Soc Lond A, 1998, 356: 1577.

[8] Evetts J E, Blamire M G, Mathur N D, et al. Defect-Induced Spin Disorder and Magnetoresistance in Single-Crystal and Polycrystal Rare-Earth Manganite Thin Films [J]. Phil Trans R Soc Lond A, 1998, 356: 1593.

[9] Hwang H Y, Cheong S-W, Ong N P, et al. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(10): 2041.

[10] Zhang N, Ding W P, Zhong W, et al. Tunnel-Type Giant Magnetoresistance in the Granular Perovskite $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ [J]. Phys Rev B, 1997, 56(13): 8138.

Effect of Preparation Pressure on Magnetoresistance of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$

TANG Yan-Kun[1,2], SUI Yu[1], QIAN Zheng-Nan[1], LIU Yu-Qiang[1],
XU Da-Peng[2], SU Wen-Hui[1,2]

(1. *Center for Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin* 150001, *China*;
2. *Department of Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Jilin university, Changchun* 130023, *China*)

Abstract: The effect of preparation pressure on the structural, magnetic and electronic properties has been investigated for nanostructured bulk samples of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. The results show that the grain size decreases and magnetoresistance varies with preparation pressure growth. Low-field magnetoresistance weakens in the whole experimental temperature range when preparation pressure increases, which can mainly attribute to strong-link grain boundaries of samples under high preparation pressure. And high-field magnetoresistance gradually becomes stronger at $T<200$ K, however becomes weaker at $T>200$ K with the increase of preparation pressure, which can mainly due to the change of grain size caused by preparation pressure.

Key words: low-field; high-field; magnetoresistance; size