

文章编号:1673-9981(2007)02-0103-05

# La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>纳米复合体系的电性、磁性及磁电阻效应

邹代峰<sup>1,2</sup>, 聂国政<sup>1,2</sup>, 贾伟尧<sup>3</sup>

(1. 湖南科技大学物理学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 中南大学物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083;  
3. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

**摘要:** La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>复合体系的磁滞回线形状特征以及体系的剩磁增强, 表明 La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>与SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>两相之间存在铁磁交换耦合作用. 随SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>复合量的增加, 体系的电阻率增大、低场磁电阻减小, 并且出现了金属-半导体的转变, 该转变温度低于La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>的居里温度.

**关键词:** 纳米复合体系; 电性; 磁性; 磁电阻; 交换耦合

**中图分类号:** O482.5

**文献标识码:** A

近十年来, 掺杂钙钛矿的锰氧化物材料因具有巨磁电阻效应而引起人们的极大关注. 但由于其单晶、体相及外延薄膜材料一般在低于室温的居里温度附近且有一个较大的外加磁场时才表现出较强的磁电阻效应, 从而限制了其应用<sup>[1]</sup>. 1996年, Hwang等人<sup>[2]</sup>发现纳米多晶锰氧化物在较低磁场下仍表现出显著的磁电阻效应, 这对锰基氧化物非本征属性的研究具有潜在的应用价值. 受铁磁/绝缘复合材料(如Co/SiO<sub>2</sub>)中自旋极化输运的启发<sup>[3]</sup>, 人们发现在锰的氧化物中引入绝缘相可使所形成的锰氧化物/绝缘体复合材料具有较大的低场磁电阻效应<sup>[4-7]</sup>. 本文对La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>复合体系两相的磁交换耦合相互作用及其对低场磁电阻效应的影响进行了研究.

## 1 实验部分

用溶胶-凝胶方法制备La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>和SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. 以La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O为原料, 按La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>所含金属阳离子比计算所需要的各种盐的质量. 将物料称重后溶于去离子水中, 再加入适量的络

合剂(柠檬酸和乙二醇), 于343K恒温加热并搅拌, 蒸干水分, 便形成凝胶. 将凝胶放入干燥箱(373K)烘干, 烘干后研磨, 便形成棕褐色的凝胶干粉. 将凝胶干粉在空气中加热使其自燃, 以分解其中的有机物, 所得的产物经研磨后放入马弗炉中, 在1073K烧结5h, 然后随炉冷却, 即得La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>多晶样品. 用同样的方法, 以Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O为原料, 将所得的产物在1073K烧结2h, 并随炉冷却, 得到SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>样品. 将SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>按复合量 $x$ 分别为0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4与La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>进行充分混合, 混合后的粉料(La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>(1-x)</sub>(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sub>x</sub>在60MPa压力下压成片, 然后在1073K烧结30min, 随炉冷却后便得到La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>/SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>复合体系.

用X射线衍射仪检测样品的物相, 用振动样品磁强计测量样品的磁性, 用标准四探针法测量样品的电阻率.

## 2 结果和讨论

### 2.1 X射线分析

图1是样品(La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>)<sub>(1-x)</sub>(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)<sub>x</sub>

收稿日期: 2006-09-27

作者简介: 邹代峰(1976-), 男, 湖南邵阳人, 讲师, 硕士研究生.

( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )在室温下的X射线衍射图. 由图1可以看出, 当 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合量 $x=0.1$ 时, 在衍射图谱中已出现 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰; 而从 $x=0.2$ 开始,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰很明显(图1中箭头所指). 可见, 在高温烧结过程中体系中的2种物质 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 和 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 没有发生反应, 而是以两相复合的形式存在. 根据Scherrer公式可计算出样品的晶粒度, 五个样品中 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的晶粒度为40nm,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的晶粒度为52nm.

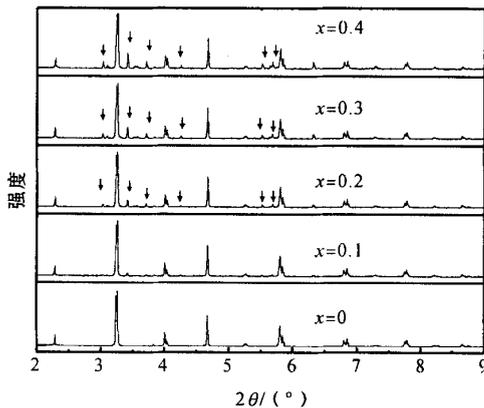


图1 室温下样品 $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$ 的X射线衍射谱(箭头处为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 绝缘相)

Fig. 1 X-ray power diffraction patterns for  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  at room temperature (the arrowhead indicate the lines corresponding to the insulating  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  phase)

## 2.2 磁性

图2为 $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  ( $x=0, 0.2, 0.4$ )在50K下的磁滞回线. 用振动样品磁强计测得软磁相 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的矫顽力为 $9.15 \times 10^3 \text{ A/m}$ , 硬磁相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力为 $5.06 \times 10^5 \text{ A/m}$ , 硬磁相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的矫顽力远大于软磁相 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的矫顽力. 如果这两相之间没有磁交换耦合相互作用, 那么当反转场增加时, 体系的反转过程将分为两步反转, 其磁滞回线中应出现阶梯跳跃的曲线段. 而图2显示, 复合样品的磁滞回线是光滑的, 这说明 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 两相之间存在强烈的铁磁交换耦合作用.

图3为50K时复合体系 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的剩磁与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合量的关系曲线. 由

图3可知, 随 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合量的增加, 体系的剩磁增加. 考虑到复合样品中成分的不同, 剩磁绝对值的高低并不能表示交换耦合的强弱. 因此, 用剩磁 $Mr$ 减去各成分磁体无耦合交换作用时的剩磁 $Mr^*$ , 就得到晶粒间由于交换耦合作用而引起的剩磁增加 $\Delta Mr = Mr - Mr^*$ . 如果 $\Delta Mr = 0$ , 则表示体系颗粒之间不存在磁交换耦合作用. 晶粒间无相互耦合作用的剩磁为:

$$Mr^* = Mr_L \cdot (1-x) + Mr_S \cdot x \quad (1)$$

式(1)中: $Mr_L$ 为 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的剩磁, 取值为 $14 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $Mr_S$ 为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 体系的剩磁, 取值为 $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . 由式(1)可得到晶粒间无相互耦合作用的剩磁 $Mr^*$ , 从而得到晶粒间由交换耦合作用引起的剩磁增加 $\Delta Mr$ , 如图3的曲线2和曲线3所示. 从图3可看出, 复合体系的剩磁增加 $\Delta Mr$ 随 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 复合量的增加而变大, 说明该体系产生了剩磁增强效应. 在剩磁状态, 该体系的软磁相 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 颗粒界面的磁矩保持在硬磁相 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的平均方向, 从而产生剩磁增强效应. 当晶粒之间存在交换耦合作用时, 在退磁过程中软磁相的磁矩保持在硬磁相的平均方向, 从而表现出剩磁增强效应. 剩磁增强效应是软硬磁交换耦合的特征之一.  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 纳米复合体系的剩磁增强效应证明了 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 颗粒与 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的颗粒之间存在着铁磁交换耦合作用.

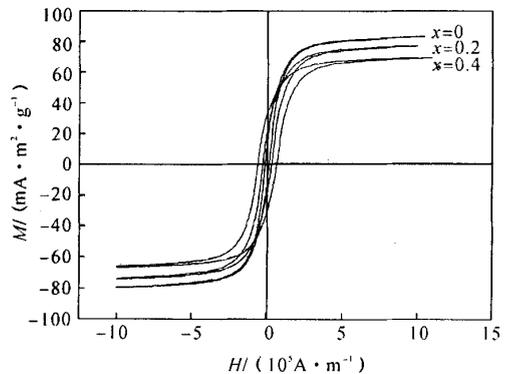


图2 50K下 $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$ 的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loop of  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  at 50K

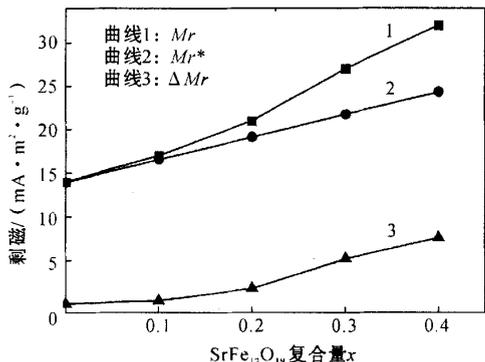


图 3 50K 下  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的剩磁与复合量  $x$  的关系

Fig. 3 Remanence VS  $x$  for  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  composite at 50K

### 2.3 电性

图 4 为  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) 的零场电阻率随温度变化的曲线。由图 4 可知, 随  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量的增加, 体系  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  的电阻率增大。由于  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的复合, 使  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒的间距增加, 也使电子在  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒隧穿的势垒增加, 即增强了  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的非本征属性, 从而出现体系的电阻率增加的现象。从图 4 可看出,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  纳米复合体系均出现了由金属-半导体导电的峰, 当  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量  $x$  分

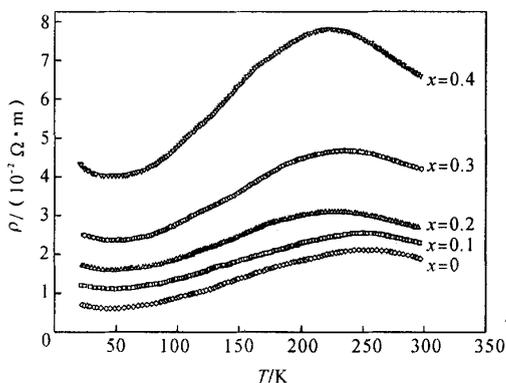


图 4  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  的零场电阻率与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity for  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  composites at a zero-field

别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 时, 其峰值对应的温度分别为 254, 249, 234, 229, 221K。可见, 复合体系的金属-半导体转变温度随复合量的增加向低温方向移动, 且这一转变温度低于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的居里温度 (360K)。原因是该转变峰是由  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒本征属性与非本征属性共同作用所产生的, 而不是由铁磁-顺磁相变引起的。

### 2.4 磁电阻效应

图 5 为 50K 时  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  的归一化电阻率  $\rho(H)/\rho(0)$  随磁场强度变化的曲线。从图 5 可看出, 当外加磁场强度低于  $1.6 \times 10^5 \text{ A/m}$  时, 体系的电阻率变化量随  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量  $x$  的增加而变小。当外加磁场强度低于  $1.6 \times 10^5$

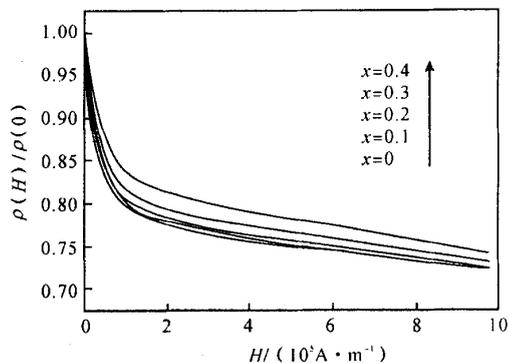


图 5 50K 下  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  的归一化电阻率与磁场强度的关系

Fig. 5  $\rho(H)/\rho(0)$  plotted against magnetic field for  $(\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3)_{(1-x)}(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_x$  composites at 50K

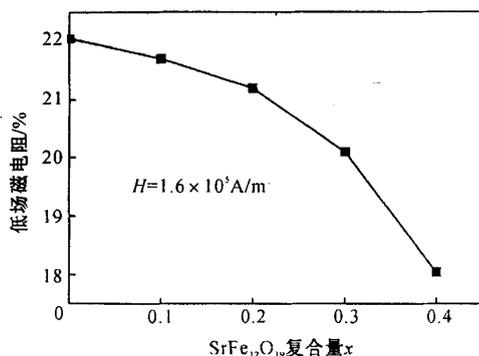


图 6 体系的低场磁电阻与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量  $x$  的关系  
Fig. 6 Low field magnetoresistance (LFMR) as a function of the  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  content for composites

A/m 时,体系产生的磁电阻效应称为低场磁电阻效应.用  $\rho(0)$  表示未加外磁场时体系的电阻率, $\rho(H)$  表示外加磁场为  $H$  时体系的电阻率, $MR$  表示磁电阻,根据磁电阻(magnetoresistance)的定义, $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ ,可计算出外加磁场强度为  $1.6 \times 10^5$  A/m 时,复合体系在 50K 时的低场磁电阻.考虑到此时磁电阻为负值,为讨论方便,用其绝对值表示(图 6).从图 6 可看出,随  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量的增加, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合体系的低场磁电阻减小.

有人<sup>[4-7]</sup>对  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ /绝缘体双相复合体系研究时发现,绝缘相的复合会使体系的低场磁电阻增大,而本文的研究是磁性绝缘相  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的复合使体系的低场磁电阻减小.关于双相复合体系的低场磁电阻效应的解释主要有两种<sup>[4-7]</sup>,即自旋极化隧穿效应和界面散射效应,其中自旋极化隧穿效应理论逐渐被人们认可.自旋极化隧穿效应就是多晶中的每个晶粒为单畴,未加外磁场时,相邻晶粒的自旋随机排列,晶粒间电子隧穿几率较小,故呈高电阻态;加上外磁场后,相邻晶粒的自旋平行排列,从而出现低电阻态.按照这个模型,体系磁电阻的提高,取决于未加外磁场时相邻晶粒的自旋分布.在  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  体系中复合磁性的绝缘相  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,会引入  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  颗粒与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  颗粒之间的铁磁耦合作用.由于铁磁耦合作用,与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  晶粒相邻的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒的自旋磁矩将趋向于  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  晶粒的磁矩方向.未加外场时, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒的自旋趋向于有序排列,故体系的  $\rho(0)$  减小.据磁电阻的定义, $\rho(0)$  的减小将使体系的磁电阻减小.可见,在低场下随硬磁相  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量的增加,复合体系  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  的磁电阻减小,这是由于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  颗粒与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  颗粒之间存在铁磁交换耦合作用.

### 3 结论

(1) 制备的纳米复合材料  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/$

$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  中  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  均以各自的独立相存在,且两相之间存在铁磁交换耦合作用.

(2) 随  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量的增加,该体系的电阻率增大,并且均出现了金属-半导体的转变,转变温度低于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  的居里温度.这些现象的产生都是由  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  晶粒本征属性与非本征属性共同作用的结果.

(3) 随  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  复合量的增加,体系的低场磁电阻减小.这是由于  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  与  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  两相之间存在铁磁交换耦合作用所致.

### 参考文献:

- [1] JIN S, TIEFEL T H, MCCORMACK M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films[J]. Science, 1994, 264:413-415.
- [2] HWANG H Y, CHEONG S W, ONG N P, et al. Spin-Polarized intergrain tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(10):2041-2044.
- [3] MILNER A, GERBER A, GROISMAN B, et al. Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76(3):475-478.
- [4] XIA Z C, YUAN S L, ZHANG L J, et al. Enhancement of magnetoresistances at room temperature in YSZ doping  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  system [J]. Solid State Commun, 2003, 125:571-574.
- [5] YAN Chunhua, XU Zhigang, ZHU Tao, et al. A large low field colossal magnetoresistance in the  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Combined system[J]. J Appl Phys, 2000, 87(9):5588-5590.
- [6] HUESO L E, RIVAS J, RIVADULLA F, et al. Magnetoresistance in mangnite/alumina nanocrystalline composites[J]. J Appl Phys, 2001, 89(3):1746.
- [7] LIU J M, YUAN G L, SANG H, et al. Low-field magnetoresistance in nanosized  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  composites[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78(8):1110-1112.

## Electrical and magnetic properties and magnetoresistance of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocomposites

ZOU Dai-feng<sup>1,2</sup>, NIE Guo-zheng<sup>1,2</sup>, JIA Wei-yao<sup>3</sup>

(1. School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. School of Physics and Technology, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Physics and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** The magnetic and electric properties and magnetoresistance of the nanocomposites  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  were investigated. The exchange coupling must exist between  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  according to the characteristic of the hysteresis loop and the effect of remanence enhancement of composites. We observe the resistivity of the samples is greater than without  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  addition and a metal-insulator transition peak in the resistance can be observed and the transitional temperature is lower than the Curie temperature of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Meanwhile, we observe a decrease of the low-field magnetoresistance with content of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  increase. According to theoretical research, it is found that the decreasing of the low-field magnetoresistance is caused by the ferromagnetic exchange coupling.

**Key words:** nanocomposite; electric properties; magnetic properties; magnetoresistance; exchange coupling