

- [ 6 ] Madanski L, Rasetti F. *Phys. Rev.*, 1950, 79 :397
- [ 7 ] Cherry W. Ph. D dissertation. Princeton University, 1958
- [ 8 ] Groce D E, Costello D G *et al.* *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1968, 13 : 1397
- [ 9 ] Canter K F, Coleman P G *et al.* *J. Phys. B*, 1972, 5 : L167
- [ 10 ] Stein T S, Kauppila W E *et al.* *Phys. Lett. A*, 1975, 51 :327
- [ 11 ] Pendyala S, McGowan J W. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980, 19 :161
- [ 12 ] Pendyala S, Bartell D *et al.* *Can. J. Phys.*, 1976, 54 :1527
- [ 13 ] Mills Jr. A P, Platzman P M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41 : 1076; Mills Jr. A P. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41 :1828
- [ 14 ] Vehanen A, Lynn K G *et al.* *Appl. Phys. A*, 1983, 32 :163
- [ 15 ] Gullikson E M, Mills Jr A. P. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 57 :376
- [ 16 ] Lynn K G, McKee B T A. *Appl. Phys.*, 1979, 19 :247
- [ 17 ] Merrison J P, Charlton M *et al.* *J. Phys.*, 1992, 4 :L207
- [ 18 ] 郁伟中, 袁佳平. *物理*, 1999, 28 :429 [ YU Wei-Zhong, YUAN Jia-Ping. *Wuli (Physics)*, 1999, 28 :429 (in Chinese) ]
- [ 19 ] Weaver W B, Shi M, Gerola D. *Mat. Sci. Forum.*, 1995, 175 - 178 :115
- [ 20 ] 王天民, 王宝义, 陈红民等. *物理*, 1999, 28 :572 [ WANG Tian-Min, WANG Bao-Yi, CHEN Hong-Min *et al.* *Wuli (Physics)*, 1999, 28 :572 (in Chinese) ]

## 稀土锰酸盐纳米颗粒复合体系的软化学制备 及磁电阻增强效应\*

严纯华 黄云辉 朱涛<sup>1)</sup> 王哲明 陈省 徐志刚 廖春生

(北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室 北京大学 - 香港大学稀土材料  
和生物无机化学联合实验室 北京 100871)

**摘要** 介绍了一类具有增强磁电阻效应的新型稀土锰酸盐多晶颗粒复合体系及其化学制备方法,并对增强的机理进行了初步的探讨.

**关键词** 稀土锰酸盐,颗粒复合,磁电阻

## SOFT CHEMISTRY SYNTHESIS AND ENHANCED MAGNETORESISTANCE OF GRANULAR COMPOSITES OF LANTHANUM MANGANITES

YAN Chun Hua HUANG Yun Hui ZHU Tao WANG Zhe Ming  
CHEN Xing XU Zhi Gang LIAO Chun Sheng

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,  
PKU-HKU Joint Laboratory in Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** By soft chemical processing several lanthanum manganite nano- and micro-sized granular composites have been fabricated, including  $\mu\text{m}/\text{nm}$   $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{PPP}$  (poly para-phenyl) combined systems. Enhancement in magnetoresistance is observed in all these composites. Different compounds embedded in the granular manganites result in different temperature ranges where the enhancement occurs. It is believed that the phenomenon is associated with tunneling between various of grains and spin dependent scattering.

**Key words** lanthanum manganites, granular composites, magnetoresistance

\* 国家自然科学基金(批准号:29525101, 29701001, 29832010)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1998061314)、国家教育部博士点基金和北大方正基金资助课题

2000 - 05 - 09 收到初稿, 2000 - 10 - 08 修回

1) 现在中国科学院物理研究所工作

## 1 引言

掺杂的稀土锰酸盐体系由于具有庞磁电阻 (CMR) 效应,引起了人们极大的兴趣.但是其单晶、体相或外延薄膜材料,一般都是在低于室温的居里温度附近以及很高的外加磁场下才呈现强的磁电阻效应,因而限制了它们的实际应用<sup>[1,2]</sup>.近年来,人们的兴趣主要集中在如何降低外加磁场,提高该体系产生 CMR 的温度等方面.例如,通过制备方法和工艺的改变,得到具有诸如弱连接、多孔、低织构等特殊微观结构的多晶体相或薄膜材料,可以在较低磁场下获得可观的磁电阻效应<sup>[3-5]</sup>;具有 FM/I/FM 型“三明治”结构的  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  隧道结薄膜也因其隧穿行为,使它的磁电阻效应在低场区域对磁场的灵敏度大大增加<sup>[6,7]</sup>;FM/I 型  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$  多晶体相复合体系在接近渗流阈值时也具有增强的低场灵敏的磁电阻 (LFMR) 效应,甚至室温下 LFMR 也很显著<sup>[8]</sup>.锰酸盐小颗粒的多晶体系由于表面和界面效应,主要呈现粒间隧穿磁电阻 (IMR) 特性,其本身就具有 LFMR 响应,而且磁电阻比在很宽的温度范围内随温度的变化不大,因而具备潜在的应用价值<sup>[9-12]</sup>.

对于稀土锰酸盐多晶体系,当颗粒足够大的时候,界、表面相对于颗粒体心部分可以忽略不计,因此主要呈现本体的磁电阻行为;但是当颗粒尺寸逐渐减小时,界、表面的影响就越来越突出.由于颗粒在界、表面处的晶化程度远不如体心部分,界、表面不仅处于磁混乱状态,而且还充当了载流子输运过程的阻挡层,电子只能通过隧穿或散射进行传导.继续减小颗粒尺寸,当小至纳米量级时,样品主要呈现颗粒间隧穿的磁电阻行为.为了充分利用 IMR 特性,如果在锰酸盐体系中引入另一类颗粒,被锰酸盐小颗粒均匀地包覆,制备成二组元复合体系,被引入的颗粒与母体可以是同质也可异质,可以是铁磁性也可是反铁磁或顺磁性,可以是金属体也可以是绝缘体等等,这样就能够呈现丰富的物理图象.一方面,有望在小颗粒 LFMR 基础上,通过复合层的隧穿、散射、磁诱导或渗流效应,使磁电阻效应得以进一步改善;另一方面,也完全可能利用化学制备和组装方面的优势,通过对复合体系组成的调变、形貌和尺寸的有效控制,进而调控体系的磁电阻性质.

基于以上想法,本文着重介绍以稀土锰酸盐纳

米颗粒为介质相,采用不同类型的化合物与之复合所形成的二组元复合体系:不同尺寸的  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\mu\text{m}$ -LSMO/ $\text{n m}$ -LSMO) 同质复合,不同磁相的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (CF/LSMO) 和  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (NSMO/LSMO) 异质复合,以及“磁电阻颗粒/高分子”构型的  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  与聚苯高分子 (LSMO/PPP) 的复合体系,考察它们的磁电阻性能,并对其机理进行初步的探讨.

## 2 复合体系的制备

对于制备固体无机化学材料一般有两种途径:一是传统上用来制备陶瓷材料的高温固相反应法,俗称陶瓷烧结法;另一种是在较低温度下通过化学反应制备材料的方法.前一种方法是在“硬环境”中进行,所获得材料的过程必须处于热力学平衡态;后一种方法则在较低温度的“软环境”中进行,称之为“软化学”法.

显然,制备方法和工艺是影响材料磁电阻性能的重要因素.陶瓷烧结法虽可制备多晶样品,但反应温度高、时间长,尤其不利于样品的颗粒尺寸控制以及掺杂和复合.而软化学方法除了仪器设备简单、便于操作外,样品成相的温度大大降低,容易控制制备反应的过程和机制,并可以根据条件,依照结构和性能之间的关系对产物的组成和结构进行设计,进而达到“剪裁”其物理性质的目的.由于产物在较低温度下形成,可使一些高温下不稳定的组分存在于产物之中,或形成介稳态的结构.这样便有可能在同一材料体系中将不同类型的组元进行复合,如无机物-无机物、有机物-无机物以及无机物-高分子等的复合.

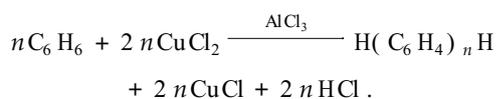
稀土锰酸盐磁电阻体相材料通常采用陶瓷烧结法制备,随着其多晶粉末和小颗粒体系倍受关注后,软化学方法已越来越成为研究和开发这类材料不可或缺的重要手段.软化学方法中最简单的一类就是前驱体法(即初产物法),其基本思路是:首先通过准确的分子设计,合成出具有预期组成、结构和化学性质的前驱体,再在温和的条件下对前驱体进行处理,从而得到预期的产物.其关键在于对前驱体分子的设计和制备.

本文采用软化学法制备复合氧化物样品时,按目的产物中金属离子的摩尔计量比,称取其硝酸盐试剂作为起始反应物.用二次水溶解后,加入金属离子 1.5—2.0 倍摩尔量的乙二胺四乙酸 (EDTA) 或

柠檬酸作络合剂,搅拌溶解,并将溶液的 pH 值调至 8—9(EDTA)或 3—4(柠檬酸),得到透明的前驱体溶胶溶液.在蒸发皿中将此溶液小火蒸干,形成透明的非晶态配合物前驱物,继续加热至一定程度后,前驱物产生自燃分解,得到黑色的疏松粉末.在 600 °C 预烧 1 h,然后根据颗粒尺寸要求在适当的温度下烧结 1—2 h,无需压片烧结,即可得到单相.

颗粒复合体系的制备分两步进行,被引入的大颗粒的样品按上述方法预先在较高的温度下合成,然后将它们研磨、分散成微细粉末,分别分散到制备纳米尺寸小颗粒 LSMO 或 LCMO 的溶胶溶液中,在蒸发皿中控温小火蒸干浓缩,继续控制温度加热,使拟包覆大尺寸微粒的配合物前驱物分解或燃烧,得到黑色疏松粉末,再在适当低的成相温度下快速烧结一定时间,使所包覆在大尺寸颗粒外的纳米小颗粒成相,即可获得所需的颗粒复合样品.这里,除必须根据不同性质、相态的复合体系进行设计外,复合体系的大、小颗粒成相温度必须有较大的差别,以消除两种颗粒间的熔融和相互扩散,同时最后复合烧结的温度必须尽可能低,时间必须尽可能短,否则难以保证大、小颗粒两者各自独立的相态.例如,制备 CF/LSMO 时,若反应条件控制得不合适,CF 中的  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子就有可能进入 LSMO 中 Mn 的格位,形成 B 位掺杂.以柠檬酸为络合剂的 sol-gel 法和以 EDTA 为络合剂的配合物前驱体热分解法均可用于合成这类复合样品<sup>[12,13]</sup>.其中 EDTA 几乎对所有的金属离子都具有非常强的络合作用,具有很强的分散能力,适用性非常广,而且由于前驱体溶胶溶液为弱碱性,复合时对体系的溶解作用较小,因而这种方法在制备这类复合体系时具有一定的优势.

高分子复合体系中所采用的高分子为聚(对-苯撑)(PPP),它是由性质稳定的苯环构成,不溶于有机溶剂,能耐 600 °C 的高温,可进行 P 型或 N 型掺杂,因此在将来锰酸盐磁电阻材料的实际应用过程中,如能将这类高分子复合其中,将有利于其加工成型,很方便地制备各种器件.PPP 合成的反应方程式如下<sup>[14,15]</sup>:



PPP 合成后,将它和预先制备好的锰酸盐纳米多晶粉末混合,用无水乙醇加以调和分散,加热搅拌,使溶剂缓慢蒸出,形成均匀分散的复合体系.由

此得到的粉末研磨后在 6 MPa 的压力下压片,于 400 °C 烧结 1 h,得到所需的高分子复合样品.

### 3 不同类型的复合体系的磁电阻增强效应

#### 3.1 不同尺寸的 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 同质颗粒复合

制备这类复合体系时,被引入的大颗粒  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  ( $\mu\text{m}$ -LSMO) 于 1300 °C 烧结 1 h 得到,复合分散后的体系在 600 °C 烧结,由 SEM 观察,其大颗粒尺寸介于 1—2  $\mu\text{m}$ ,小颗粒 LSMO 约为 25 nm,每个大颗粒的周围均被小颗粒分隔包围,形成分布比较均匀的非均相颗粒体系,因而可以认为大小颗粒在某种程度上是两种不同的磁相.事实上由  $dM/dT$  最小值求得  $\mu\text{m}$ -LSMO 和 25 nm-LSMO 的  $T_C$  分别为 370 K 和 300 K,这可能是纳米颗粒表面磁不均匀性以及氧的含量不同所致<sup>[16]</sup>.

图 1 为  $\mu\text{m}$ -LSMO/20 wt%25 nm-LSMO 复合体系及母体 LSMO 的磁电阻比  $MR-T$  曲线, $MR$  定义为  $(R_0 - R_H)/R_H$  或  $(\rho_0 - \rho_H)/\rho_H$ .在 5—300 K 范围内可观察到  $MR$  的“平台”,这是隧穿磁电阻的显著标志<sup>[11]</sup>,从上半图低温区复合体系电阻率  $\rho$  随  $T$  的降低而反增,亦可说明这一点<sup>[12]</sup>;在 200—300 K 之间,复合体系的  $MR$  无论与母体  $\mu\text{m}$ -LSMO 还是与 25 nm-LSMO 相比,均有明显的提高,表明复合后具有增强的磁电阻效应.图 2 为该

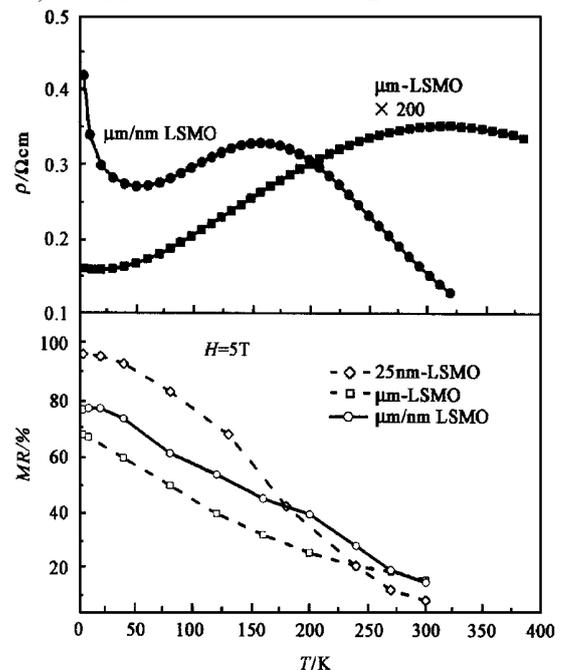


图 1  $\mu\text{m}$ -LSMO/20 wt%25 nm-LSMO 复合体系及母体 LSMO 的  $MR-T$  曲线,上半图为电阻率  $\rho$  随  $T$  的变化曲线

复合体系  $\rho/\rho_0$  随外加磁场  $H$  的变化回线,在  $\pm 90 \text{ Oe}$  ( $1 \text{ Oe} = 10^{-4} \text{ T}$ ) 处出现两个峰,低场区域电阻率随  $H$  的变化尤为敏感,随着外场的进一步增加,  $\rho$  的降低变得缓慢;  $H = 500 \text{ Oe}$ 、 $T = 5 \text{ K}$  时,  $MR$  值为  $17\%$ ,相比之下  $25 \text{ nm-LSMO}$  的  $MR$  为  $14\%$ 。

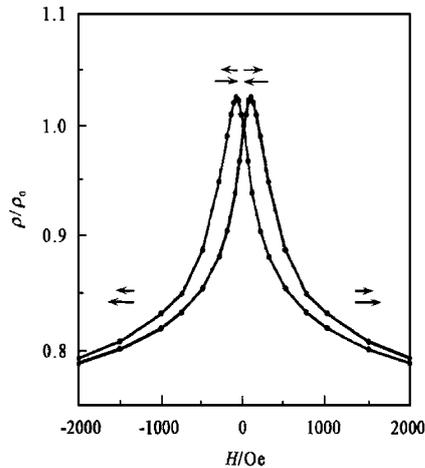


图2  $\mu\text{m-LSMO}$  与  $20\text{wt}\%25\text{nm-LSMO}$  复合体系  $\rho/\rho_0$  随外加磁场  $H$  的变化曲线

复合体系 LFM R 的增强可归因于自旋极化隧穿机理,由于大小颗粒之间界面的存在,整个体系与 FM/I/FM 型“三明治”结构的隧道结极为相似<sup>[6]</sup>,其中界、表面相当于“三明治”中间的绝缘层.体系中  $MR$  来源于三种颗粒界面之间的隧穿作用,即大颗粒与大颗粒、大颗粒与小颗粒、小颗粒与小颗粒,对于不同比例的复合,这三种作用所占份额各不相同.但是与 FM/I 型颗粒膜<sup>[17,18]</sup>隧穿效应不同的是,锰酸盐颗粒体系中除隧穿磁电阻(IMR)行为外,不可避免地仍包含有本征 CMR,从图 2 中  $H$  较高时  $MR$  随  $H$  而增加也说明了这一点。

### 3.2 不同磁相的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 异质颗粒复合

为了考察不同磁相、不同电导性能的化合物复合后对磁电阻的影响,我们分别采用具有高  $T_C$  ( $790 \text{ K}$ ) 的铁磁性的绝缘氧化物  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  以及具有铁磁-顺磁转变的低  $T_C$  (约  $170 \text{ K}$ ) 半金属体  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  与  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  纳米颗粒进行复合,比较它们的性能。

对 CF/LSMO 复合体系,预先制备的 CF 于  $1200^\circ\text{C}$  烧结  $1\text{h}$ ,由 SEM 测得其颗粒尺寸为  $500 \text{ nm}$  左右,复合后烧结温度为  $800^\circ\text{C}$ ,LSMO 颗粒的平均大小约为  $60 \text{ nm}$ ,大颗粒的 CF 比较均匀地被小颗粒的 LSMO 所包覆.而 NSMO/LSMO 复合体系中,NSMO 于  $1000^\circ\text{C}$  绕结  $1\text{h}$ ,其颗粒尺寸约为  $120 \text{ nm}$ ,

复合烧结温度为  $700^\circ\text{C}$ ,LSMO 颗粒大小约为  $40 \text{ nm}$ ,其形貌与 CF/LSMO 较为相似.由 XRD 衍射峰可以确定,CF、LSMO 和 NSMO 在所采用的烧结温度下均已形成单一的钙钛矿相。

图 3 为 CF ( $20\text{wt}\% \text{ CF}$ )/LSMO 复合样品与 LSMO 母体的电阻率  $\rho$  及磁电阻比  $MR$  随温度  $T$  的变化曲线,复合后样品的金属-非金属性 ( $M-I$ ) 转变温度  $T_{MI}$  仍然明显宽化,而且宽化区域进一步向低温方向移动,说明复合没有改变体系 IMR 的特性;另一方面,复合后的  $\rho$  值比母体的  $\rho$  值要高出一个数量级,这些现象可能与 CF 磁性颗粒表面 LSMO 自旋电子的无序散射有关.从磁电阻效应来看,在  $5 \text{ kOe}$  的外加磁场下,复合样品  $MR$  值在所测量的  $40-290 \text{ K}$  区域内均比母体  $MR$  值高得多,这表明 CF 复合后  $MR$  效应增强,而且高温区域  $MR$  的增强要比低温区域大得多.但在接近室温时, $MR$  值的变化较为特别,在  $5 \text{ kOe}$  磁场下,  $290 \text{ K}$  和  $280 \text{ K}$  时复合样品的  $MR$  值分别为  $10\%$  和  $5\%$ ,而母体  $MR$  值则分别为  $2\%$  和  $1\%$ 。

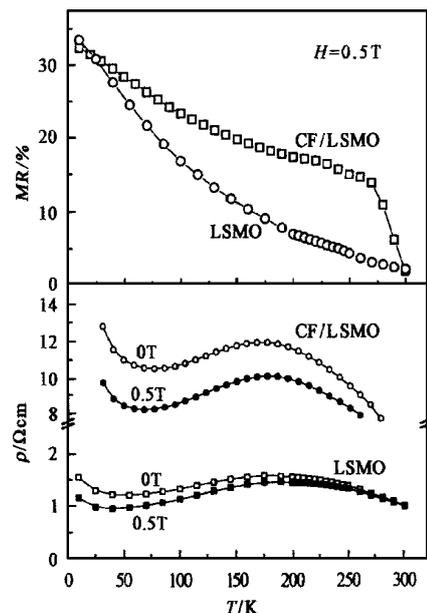


图3 CF/LSMO 复合体系及母体 LSMO 电阻率  $\rho$  和  $MR$  随  $T$  的变化曲线

图 4 为 NSMO/LSMO 复合体系零场电阻  $R_0$  随  $T$  的变化情况,随着 NSMO 含量的增加,体系电阻明显增大,而且均比 LSMO 和 NSMO 母体大  $1-3$  个数量级,说明复合以后,由于大量存在两者的均质和异质界面,而界面对体系的电子传输起着阻碍作用,因此电子通过隧穿机制在界面之间的跃迁就更为困难,从而导致电阻的增大.另一方面,复合以后仍然可以看到  $M-I$  转变,并且随着 NSMO 含量

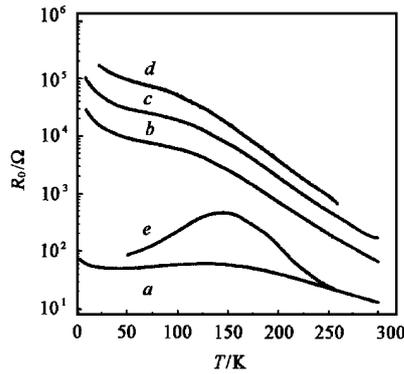


图4 不同比例的 NSMO/LSMO 复合体系零场电阻  $R_0$  随  $T$  的变化曲线  
( a .LSMO; b .10 wt %NSMO; c .30 wt %NSMO; d .50 wt %NSMO; e .NSMO)

的增加,  $T_{MI}$  向低温方向移动, 当 NSMO 含量达到 50 wt % 时在整个温区均呈现非金属性. 由 700 °C 烧结的 LSMO 和 1000 °C 烧结的 NSMO 样品的磁热曲线中的  $dM/dT$  最小值, 确定两者的居里温度  $T_C$  分别为 365 K 和 170 K. NSMO 母体的  $T_{MI}$  为 154 K, 与其  $T_C$  较为接近, 而且从图 5 的磁电阻比  $MR$  值随温度的变化曲线上亦可以看到它在  $T_C$  附近磁电阻效应最强, 因此可以认为它的机理主要是由双交换作用所控制. 而 LSMO 的情况则不同, 它的  $T_{MI}$  远远低于  $T_C$  值,  $MR-T$  曲线在较宽的温度范围内出现一平台, 而且无论  $R_0$  还是  $MR$  值在低温区都出现反增现象, 这些都有效地说明了 LSMO 磁电阻效应是由于自旋极化颗粒隧穿机制所致<sup>[12]</sup>. 由图 5 可以看出, 当 LSMO 和 NSMO 这两种不同尺寸不同机制控制的颗粒复合以后,  $MR$  值低于 200 K 时比 LSMO 本身要大得多, 尤其是在低温区, 增强幅度在 2 倍以上, 并且与 NSMO 相比, 复合体系  $MR$  值在低温区同样明显增强. 随着 NSMO 含

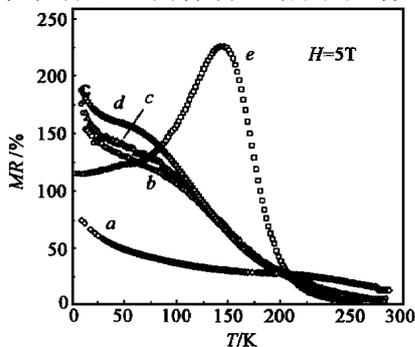


图5 不同比例的 NSMO/LSMO 复合体系  $MR$  随  $T$  的变化曲线  
( a .LSMO; b .10 wt %NSMO; c .30 wt %NSMO; d .50 wt %NSMO; e .NSMO)

量的增加,  $MR$  值也略有增加.

CF 具有较高的  $T_C$ , 与 LSMO 复合后, 在高温区产生增强的  $MR$ , 而 NSMO 磁性较弱、 $T_C$  较低, 与 LSMO 复合后, 在低温区产生增强的  $MR$ . 由于两种复合体系的电阻处于同一数量级上, 它们的磁输运性质具有可比性. 纳米量级的 LSMO, 晶粒间的磁不均匀性导致界面成为强烈的散射中心, 散射强度受外加磁场的影响很大, 因此  $MR$  在低场时本身对磁场灵敏度就较高<sup>[12]</sup>. CF/LSMO 复合样品与同尺寸的 LSMO 母体相比,  $T < 300$  K 时, 低场磁电阻 (LFMR) 效应明显增强. 纳米 LSMO 相当于连续相, 大颗粒的 CF 分散其中, 两者界面之间自旋极化的载流子强烈的磁散射有利于 LFMR 的增强, LSMO 纳米粒子形成一个单畴<sup>[19]</sup>, 而 CF 又具有较大的矫顽力和剩磁<sup>[20]</sup>, 这样较小的外加磁场就可使畴的排列处于自旋平行的构型, 使得电子的输运变得更加容易, 可以认为 CF/LSMO 体系  $MR$  的增强与电子散射有关. 在 NSMO/LSMO 复合体系中, 由于 LSMO 纳米颗粒的隧穿磁电阻行为, 致使  $MR$  值在低温区反增, 并且宽化了产生磁电阻效应的温度范围, 同时 NSMO 较强的磁电阻效应又使得整个体系的  $MR$  值进一步增加. 从复合后的  $MR-T$  曲线上来观察, 低温反增是 LSMO 隧穿行为所致, 不很明显的  $MR$  峰值仍然反映出 NSMO 本身的磁电阻行为. 复合以后, LSMO 之间的同质隧穿以及 LSMO 和 NSMO 之间的异质隧穿, 使得 NSMO 本身的磁电阻效应向低温方向移动的同时, 也使低温区隧穿磁电阻效应得到了加强. 因此, 初步迹象表明, 参与复合的化合物本身的磁性对复合体系磁电阻的变化起着至关重要的作用, 高  $T_C$  有助于使  $MR$  的增强移向高温区, 而低  $T_C$  则使  $MR$  的增强出现在低温区域.

### 3.3 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 与高分子复合体系

图 6 为不同重量比的 LCMO/PPP 复合体系电阻  $R$  和  $MR$  值随温度  $T$  的变化曲线. 随着 PPP 重量比的增加, 体系的电阻值大幅度升高,  $T_{MI}$  逐渐向低温方向移动. 零场时  $T_{MI}$  由母体 LCMO 的 172 K 降低至 10 %PPP 复合时的 56 K. 当 PPP 体积比超过 20 % 时,  $R-T$  曲线单调下降, 不出现  $M-I$  转变. 另一方面, 低温区磁电阻效应成倍增强,  $T = 20$  K 时, 母体 LCMO 的  $MR$  值为 104 %, 10 %PPP 复合 LCMO 体系的  $MR$  值增至 318 %, 峰值  $MR$  也由未复合时的 170 % 增至 10 % 复合时的 370 %. 当 PPP 含量达到 60 % 时, 低温区  $MR$  值仍能超过 300 %.

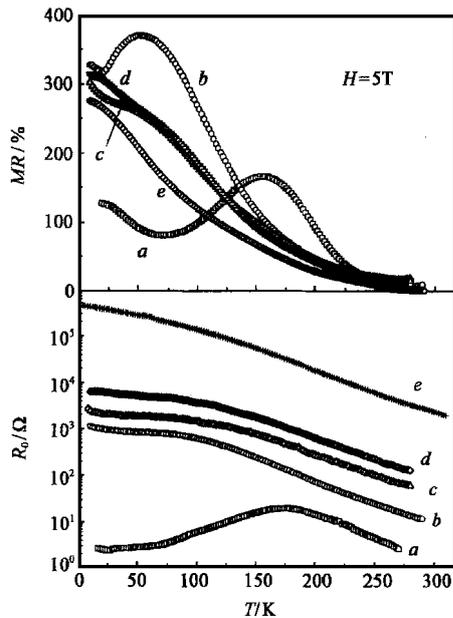


图6 不同比例的 LCMO/PPP 复合体系  $R_0$  和 MR 随 T 的变化曲线  
(a . LCMO; b .10 wt %PPP; c .20 wt %PPP; d .40 wt %PPP; e .60 wt %PPP)

对于 PPP 复合的  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) 体系,也观察到了类似的 MR 增强现象.由此可见,PPP 复合以后,锰基氧化物体系的磁电阻性能得到了很大的提高,尤其在低温区域.

聚(对-苯撑)(PPP)具有耐高温、性能稳定等特点.它本身是很好的绝缘体,但若将微粒状的导电物质加入并分散其中时,当添加的导电物质超过一定量后,复合物的电导率将急剧增大,变成导体,一般认为这是由于导电链的形成引起的.通常当复合材料中导电物质的体积比例超过 5% 时,导电链的形成几率就急剧增大,产生渗流效应.大多数高分子材料的电传导,除了导电粒子间的直接接触形成导电链之外,还存在由隧道效应引起的导电粒子间的电荷转移等因素.由于  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  在一定温度下本身是很好的导电物质,故与绝缘高分子复合可形成导电的复合材料.我们认为 PPP 复合锰酸盐体系磁电阻效应的增强可能与上述渗流效应、隧道效应有关,但尚需进行进一步的研究和论证.

#### 4 展望

利用不同磁性和电性的氧化物以及高分子化合物对稀土锰酸盐颗粒体系进行复合,研究结果表明复合后均能够使磁电阻效应显著增强,并且不同复合导致 MR 增强的温度区域也不尽相同,对于纳米

稀土锰酸盐颗粒,大颗粒 LSMO 和铁磁性 CF 与之复合使增强发生在较高的温度区域,而 NSMO 和高分子 PPP 则使增强移向低温.其中所包含的物理图象非常复杂,其增强的机理也有待进一步的深入研究.

总之,纳米颗粒复合体系磁电阻材料的研究,大大丰富和拓展了磁电阻材料的研究领域,同时由于纳米材料本身有别于单晶和体相的特殊的非本征磁电阻行为,因而完全有可能在此领域获得一些新现象和新发现.特别是引入高分子材料进行复合,将为氧化物磁电阻材料的进一步实用化创造更有利的条件.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Von Helmlolt R, Wecker J, Holzapfel B *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71 :2331
- [ 2 ] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al.* Science, 1994, 264 :413
- [ 3 ] Teo B S, Mathur N D, Isaac S P *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 83 :7157
- [ 4 ] Wang X L, Dou S X, Liu H K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 :396
- [ 5 ] Steenbeck K, Eick T, Kirsch *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 :2506
- [ 6 ] Sun J Z, Abraham D W, Roche K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 :1008
- [ 7 ] Viret M, Drouet M, Nassar J *et al.* Europhys. Lett., 1997, 39 :545
- [ 8 ] Balcells L I, Carrillo A E, Martinez B *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 74 :4014
- [ 9 ] Hwang H Y, Cheong S W, Ong N P *et al.* Phys. Rev. Lett., 1996, 77 :2041
- [ 10 ] Li X W, Gupta A, Xiao G *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 71 :1124
- [ 11 ] Zhang N, Ding W P, Zhong W *et al.* Phys. Rev. B, 1997, 56 :8138
- [ 12 ] Huang Y H, Xu Z G, Yan C H *et al.* Solid State Comm., 2000, 114 :43
- [ 13 ] Yan C H, Xu Z G, Zhu T *et al.* J. Appl. Phys., 2000, 87 :5588
- [ 14 ] Oziomek J. J. Org. Chem., 1964, 29 :100
- [ 15 ] Kovacic P, Kyriakis A. J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85 :454
- [ 16 ] Sánchez R D, Rivas J, Vázquez Vázquez C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68 :134
- [ 17 ] Fujimori H, Mitani S, Ohnuma S. Mater. Sci. Eng. B, 1995, 31 :219
- [ 18 ] Zhu T, Wang Y J. Phys. Rev. B, 1999, 60 :11918
- [ 19 ] Vázquez Vázquez C, Blanco M C, Lopez-Quitela M A *et al.* J. Mater. Chem., 1998, 8 :991
- [ 20 ] Cheng F X, Peng Z Y, Liao C S *et al.* Solid State Comm., 1998, 107 :471