

Electromagnetic Transport Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ Composite

Bin Zhuang, Guanzhong Huo, Liqun Xiong, Shuiyuan Chen, Yingbin Lin, Zhigao Huang*

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian
Email: *zghuang@fjnu.edu.cn

Received: Apr. 5th, 2016; accepted: Apr. 20th, 2016; published: Apr. 25th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Selecting high Curie temperature ($T_c = 350$ K) and high spin polarization $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ as magnetic phase, weak magnetic dilute magnetic semiconductor materials $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ as border material, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3:x\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ mol) composite was prepared by sol-gel method. The results measuring crystal structure and electromagnetic transport properties indicated that, boundary materials have effect on the magnetic resistance significantly; magnetic resistance increases with the x value; with small magnetic field, the low field's high magnetic resistance exists.

Keywords

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$, Boundary Materials, Composite, Electromagnetic Transport

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 复合体系的电磁输运特性

庄彬, 霍冠忠, 熊力群, 陈水源, 林应斌, 黄志高*

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州
Email: *zghuang@fjnu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 庄彬, 霍冠忠, 熊力群, 陈水源, 林应斌, 黄志高. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/x\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 复合体系的电磁输运特性[J]. 应用物理, 2016, 6(4): 77-82. <http://dx.doi.org/10.12677/app.2016.64011>

收稿日期：2016年4月5日；录用日期：2016年4月20日；发布日期：2016年4月25日

摘要

选取高居里温度(T_c 约350 K)、高自旋极化率的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 为磁性相，弱磁性的稀磁半导体材料 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 作为边界材料，采用溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3:\text{xZn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ($\text{x} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ mol}$)复合体系。对样品的结构、电磁输运特性测量结果分析表明，边界材料对磁电阻的影响显著， x 值增大导致磁电阻增加；当加上小磁场后，出现了低场下的高磁电阻。

关键词

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ， $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ，边界材料，复合体系，磁电输运

1. 引言

近年来，钙钛矿结构锰氧化物如 La-Ca(Sr,Ba)-Mn-O₃ 体系，尖晶石结构铁氧化物如 Fe₃O₄ 等，因具有丰富的磁、电特性：如与自旋极化相关的隧穿磁电阻效应、庞磁电阻效应、霍尔效应以及电致电阻效应等[1]-[4]而成为研究热点。在选择该类氧化物作为铁磁基体后，结合 ZnO、CeO₂ 等材料形成两相复合体更是激发了研究者的兴趣[5]-[10]，以期通过表面效应和界面效应来改善复合材料的磁电阻特性。 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 是稀磁半导体，不仅具有半导体的性质，同时还具有些新奇的磁特性[11] [12]。本文选取了高居里温度的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 作为铁磁相，配比不同比例的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ，形成 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{xZn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 复合材料，并测量了它们的结构、电阻和磁电阻特性等。实验表明，复合材料在绝缘体 - 金属转变温度附近 MR 值发生了明显改变，磁电阻效应明显增强。

2. 样品的制备

通过溶胶凝胶法制备了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3:\text{xZn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ($\text{x} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ mol}$)系列样品。利用超声对 LSMO 颗粒进行表面处理，按 x 分别为 0%、10%、20%、30%、40%的摩尔比将 LSMO 原粉和一定体积的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 溶胶混合，加入无水乙醇形成悬浊液后，超声清洗 30 mins 后于 60℃水浴中直至水分全部蒸干。将上述工艺处理得到的粉末在 10 MPa 的压力下压成 1 cm 的圆片，并在 1050℃下常压保温 10 h 后随炉冷却至室温，从而获得名义组分为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3:\text{xZn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ (下文中简称为 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 复合体系)。

3. 样品的晶体结构

采用 MiniFlex-II X 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)进行结构分析，测量结果表明，母体材料 LSMO 具有良好的单相结构，没有可探测的杂相出现。然而，当 $\text{x} > 0.10$ 时，出现了六角结构的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 相，且峰值强度随 x 的增加而逐渐增大。图 1 中给出了三个典型样品($\text{x} = 0.0, 0.20, 0.40$)的 XRD 图谱，其中 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 衍射峰(在图中用*表示)。结果发现，LSMO 相和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 相没有发生偏移，LSMO 和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 相之间并没有发生明显反应， $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 只是作为第二相，分布在 LSMO 相的表面和界面，使系统形成了一种两相结构。

4. 样品的电、磁输运特性

利用振动样品磁强计(VSM-VersaLab)及磁电效应综合测试系统我们测量了样品的电、磁输运特性。

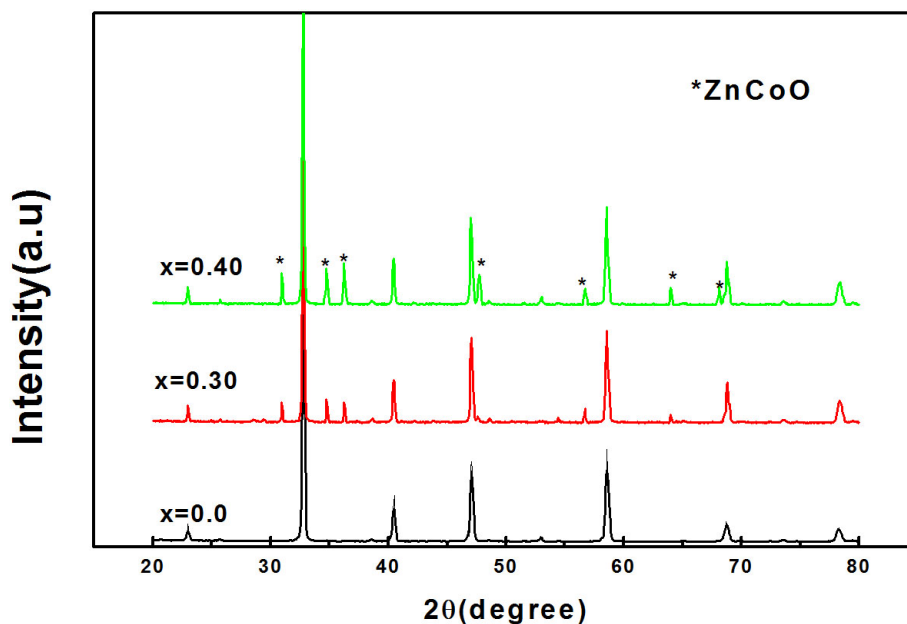


Figure 1. X-Ray diffraction patterns of three typical composites

图 1. 三个代表性样品的 X 射线衍射图谱

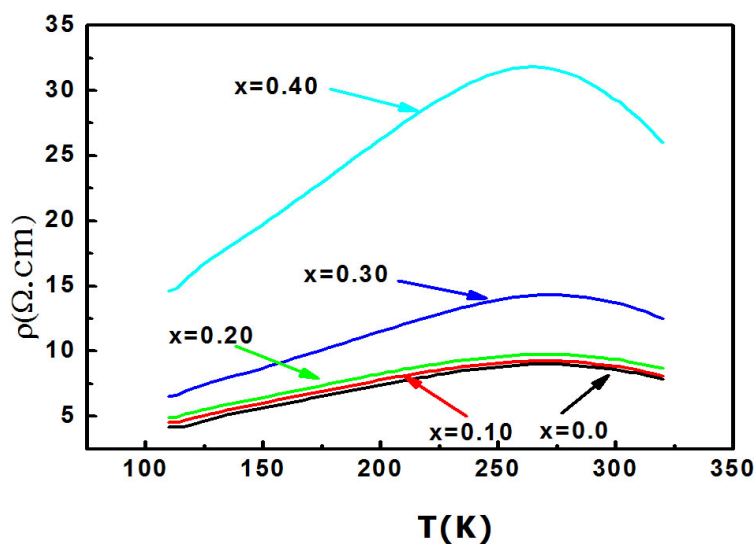


Figure 2. Temperature dependence of the resistivity at zero field for the composites

图 2. 零场下样品的电阻率随温度的变化关系

图 2 为升温过程中全部样品零场下的电阻率 ρ 随温度 T 变化关系图，可发现以下特征：所有样品均出现了金属 - 绝缘体转变温度 (T_p)， $x = 0.0$ 样品的 T_p 为 278 K， $x = 0.1$ 到 $x = 0.4$ 样品的 T_p 依次为 272 K，266 K，263 K，261 K，这表明，随着包覆量 x 增加，复合样品的金属绝缘体转变温度逐渐降低。同时，随着 x 增大，复合体系的电阻率随之增加，这是高电阻率的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 表面效应作用的结果。弱磁性的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 在 LSMO 颗粒边界形成势垒，势垒的厚度随着 x 值增加，导致了电阻率增大。

图 3 为室温下所有样品的磁滞回线图。其中，插图(a)和(b)分别为每单位质量的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的饱和磁化强度 M_s 和矫顽力 H_c 的变化关系图。从中可以看出，样品的 M_s 随着 x 值的增加迅速减少，而矫顽

力 H_c 减少缓慢。这是因为随着 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 颗粒嵌在铁磁颗粒表面, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 铁磁颗粒之间的距离增加, 导致 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 颗粒间的铁磁耦合减弱, 随着 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 含量的增加, 颗粒间的铁磁有序削弱, 而铁磁无序增强。

图 4、图 5 分别为温度 $T = 120\text{ K}$ 时, 复合样品的磁电阻值 MR 随磁场强度 H (最大磁场为 20 koe) 及在磁场强度为 20 kOe 下磁电阻(MR)随温度的变化关系图。对比发现, 复合样品的磁电阻增加(相比纯 LSMO), 且在低场下($B = 5\text{ kOe}$)、温度 $T = 120\text{ K}$ 时, 复合样品 $x = 0.10, 0.20, 0.30$ 的磁电阻逐渐

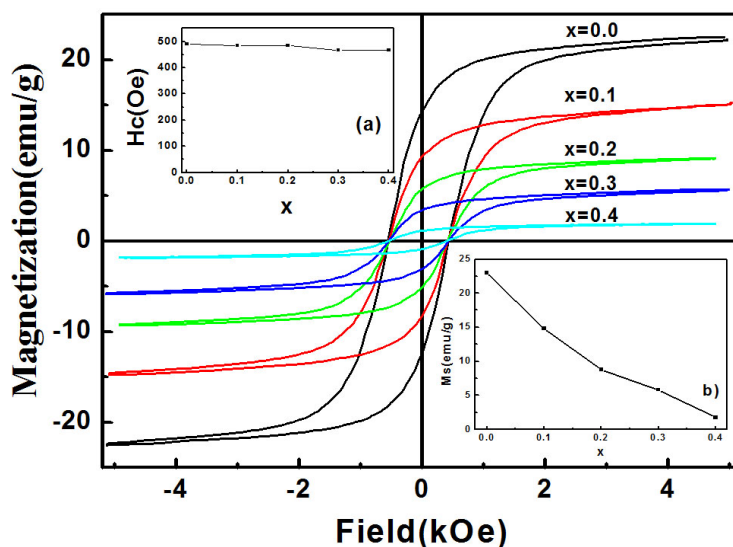


Figure 3. Magnetic hysteresis loops at room temperature for the composites of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3;xZn_{0.95}Co_{0.05}O$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$). The inset (a) means the coercivity H_c at room temperature as a function of x ; The inset (b) represents the saturated magnetization M_s at room temperature as a function of x

图 3. 室温下 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3;xZn_{0.95}Co_{0.05}O$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 的磁滞回线。插图(a)为室温下矫顽力随着包覆量 x 的变化关系; 插图(b)为饱和磁化强度 M_s 随着掺杂量 x 的变化关系

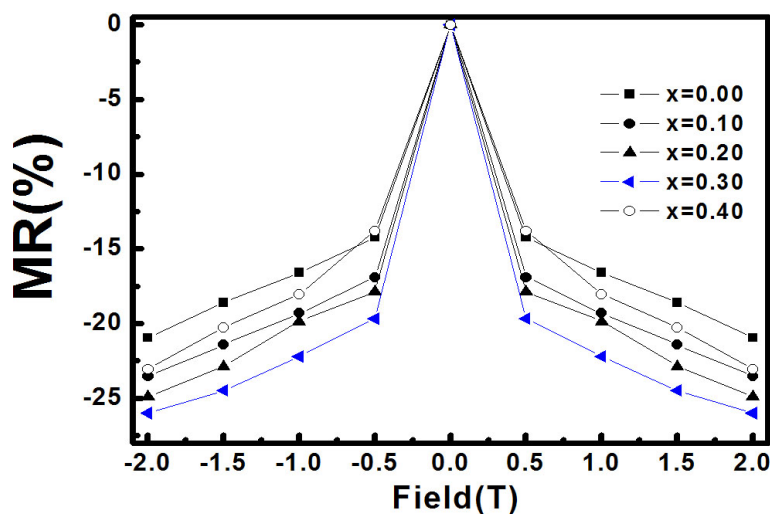


Figure 4. Magnetic field dependence of the magnetoresistance (MR) in a magnetic field (0 - 20 kOe) at 120 K for the composites

图 4. $T = 120\text{ K}$ 下复合样品的磁电阻值 MR 随磁场强度 B 的变化关系

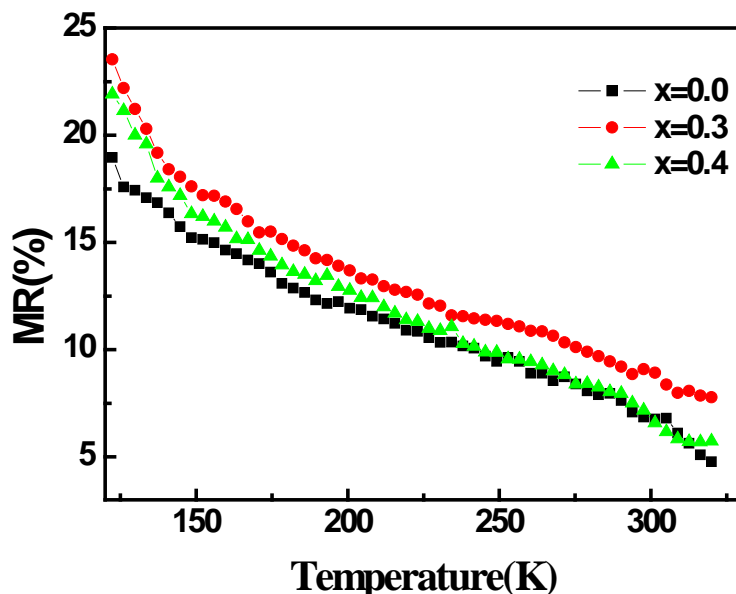


Figure 5. Temperature dependence of the magnetoresistance (MR) in a field of 20 kOe for the composites

图 5. 复合样品在磁场强度为 20 kOe 下磁电阻(MR)随温度的变化关系

增强, 相应的磁电阻值分别为 16.9%, 17.9%, 19.8%, 比 $x = 0$ 时的 14.24% 有增加, 然而, 当 $x = 0.40$ 时, 磁电阻值明显减少(小于 $x = 0.1$ 的磁电阻值), 这是由于势垒层变厚, 阻止了电子的自旋极化隧穿。这也进一步表明, 电子在 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 包覆层上的自旋极化隧穿是磁电阻提高的主要来源。一方面, 当颗粒表面包覆上弱磁性的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 后, 颗粒表面磁无序增强, 传导电子在颗粒表面将产生自旋相关的隧穿过程, 当加上外加磁场后, 自旋无序受到抑制, 表面原子排序逐渐趋于一致, 增强了电子自旋极化隧穿, 形成了低场下的磁电阻增强[13]。另一方面, 颗粒表面的磁无序同时也增加了电子在边界处的磁畴散射[14]-[16]。在纯 LSMO 中, 导电电子在每一个磁畴中基本上是极化的, 并且容易在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 离子对之间转移。然而, 当这些传导电子在晶粒之间跃迁时, 电子在晶粒边界/表面的自旋相关散射会导致高电阻率。当加上适当的低磁场时, 可以使得晶界表面的原子磁矩和自旋取向趋于平行排列, 导致电阻率下降和低场磁电阻的产生。因此, 低温下的低场磁电阻的形成是由于电子在晶界处的自旋无序度得到增强, 从而增强了电子的自旋极化隧穿几率。而自旋极化隧穿几率取决于 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 层的厚度。

5. 小结

$\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 与 LSMO 所形成的复合材料, 对样品的电磁特性和磁电阻特性有着显著的影响。随着 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 嵌在 LSMO 晶粒表面, 晶粒间距离增加, 磁耦合减弱, 从而导致了晶粒铁磁无序减弱, 自旋无序增加。更重要的是, 复合体系($x = 0.1, 0.2, 0.3$)的磁电阻比 $x = 0.0$ 有所增强, 可见晶粒表面或边界材料对磁电阻的提高起了重要作用, 电子通过自旋极化隧穿在晶界处形成自旋无序, 当加上小磁场后, 自旋无序受到抑制, 从而导致了低场下(0.5 T)的高磁电阻的形成。

基金项目

国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2011CBA00200)、国家自然科学基金(批准号: 60876069)、教育厅 B 类(JB14028)、福建省大学生创新创业计划项目(201510394051)资助的课题。

参考文献 (References)

- [1] Coey, J.M.D., Berkowitz, A.E., Balcells, L., *et al.* (1998) Magnetoresistance of Magnetite. *Applied Physics Letters*, **72**, 734-736. <http://dx.doi.org/10.1063/1.120859>
- [2] Naftalis, N., Bason, Y., Hoffman, J., *et al.* (2009) Anisotropic Magnetoresistance and Planar Hall Effect in Epitaxial Films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 023916.
- [3] Thiele, C., DÖrr, K., Bilani, O., *et al.* (2007) Influence of Strain on the Magnetization and Magnetoelectric Effect in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$). *Physical Review B*, **75**, Article ID: 054408. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.054408>
- [4] Chen, S.Y., Ye, Q.Y., Wang, D.H., *et al.* (2011) Effect of Electric Field on Magneto-Transport Properties in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Laminated Composite. *Journal of Applied Physics*, **109**, Article ID: 07D723.
- [5] Das, D., Choury, P., Das, R.N., *et al.* (2002) Solution Sol-Gel Processing and Investigation of Percolation Threshold in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3:\text{xSiO}_2$ Nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **238**, 178-184. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00859-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00859-9)
- [6] Barcells, L., Carrillo, A.E., Martinez, B., *et al.* (1999) Enhanced Field Sensitivity Close to Percolation in Magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$ Composites. *Applied Physics Letters*, **74**, 4014-4016. <http://dx.doi.org/10.1063/1.123245>
- [7] Kameli, P., Salamati, H., Eshraghi, M., *et al.* (2005) The Effect of TiO_2 Doping on the Structure and Magnetic and Magnetotransport Properties of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ Composite. *Applied Physics Letters*, **98**, 43904-43908.
- [8] Lei, L.W., Fu, Z.Y., Zhang, J.Y., *et al.* (2006) Synthesis and Low Field Transport Properties in a ZnO-Doped $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Composites. *Materials Science and Engineering: B*, **128**, 70-74. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.11.023>
- [9] Huang, Y.H., Yan, C.H., Luo, F., *et al.* (2002) Large Enhancement in Room-Temperature Magnetoresistance and Dramatic Decrease in Resistivity in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Ag Composites. *Applied Physics Letters*, **81**, 76-78. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1491029>
- [10] Yuan, X.B., Liu, Y.H., Wang, C.J., *et al.* (2006) Electronic Transport and Extra Large Magnetoresistance in LCBMO/Pdx Composites. *Journal of Physics D*, **39**, 1028-1033. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/6/006>
- [11] Wu, Q.Y., Chen, Z.G., Wu, R., *et al.* (2007) First-Principles and Monte Carlo Combinational Study on $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Diluted Magnetic Semiconductor. *Solid State Communications*, **142**, 242-246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.01.048>
- [12] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., *et al.* (2000) Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, **287**, 1019. <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- [13] Huang, Z.G., Chen, Z.G., Peng, K., Wang, D.H., Zhang, F.M., Zhang, W.Y. and Du, Y.W. (2004) Monte Carlo Simulation of Tunneling Magnetoresistance in Nanostructured Materials. *Physical Review B*, **69**, Article ID: 094420, 7 p.
- [14] deAndres, A., Garcia-Hernandez, M., Martinez, J.L. and Prieto, C. (1999) Low-Temperature Magnetoresistance in Polycrystalline Manganites: Connectivity versus Grain Size. *Applied Physics Letters*, **74**, 3884-3886. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124212>
- [15] Ju, H.L., Gopalakrishnan, J., Peng, J.L., Li, Q., Xiong, G.C., Venkatesan, T. and Greene, R.L. (1995) Dependence of Giant Magnetoresistance on Oxygen Stoichiometry and Magnetization in Polycrystalline $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, **51**, 6143-6145. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6143>
- [16] Schiffer, P., Ramirez, A.P., Bao, W. and Cheong, S.W. (1995) Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review Letters*, **75**, 3336-3338. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3336>