

Effect of High Resistivity Phase on Magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$

Fen-fen Wei^{1,2}, Cao-shui Xiong², Juan Hou¹, Xiu-ying Gan¹, Hai-bin Cao¹, Jian-jun Zhang¹

¹Key Laboratory of Ecophysics and Department of Physics, Normal College, Shihezi University, Shihezi 832003, China

²Department of Physics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

¹email: weifenfen_hust@sina.com, ²email: csxiong@mail.hust.edu.cn, ³email: hjuan05@shzu.edu.cn, ⁴email: gxy_tea@shzu.edu.cn,

⁵email: ryygcaohb@163.com, ⁶email: Zjj_tea@shzu.edu.cn

Abstract: $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (LCSMO/ x CFO) samples were prepared by solid state reaction method. X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and Dc four probed method were used to investigate the structure and properties. The results show that that CFO mainly segregated at the boundaries of LCSMO grains, which did not change the structure of LCSMO. In the doping range of 0 ~ 0.35, the resistivity rises remarkably, furthermore, the resistivity versus appears double peaks with increasing CFO doping amount. While T_C is unchanged, T_C is a dividing point, the magnetization changed with the increase of CFO. The composites present a sizable magnetoresistance at much lower temperature than T_P when applied a small field (~3 kOe), this is an extrinsic MR effect, and the magnetic scattering of polarized charge carriers may be responsible for enhanced extrinsic MR of the composites.

Keywords: manganites; Curie temperature; low field magnetoresistive; solid state reaction

高阻相对 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 磁电阻效应的影响

卫芬芬^{1,2}, 熊曹水², 侯娟¹, 甘秀英¹, 曹海宾¹, 张建军¹

¹单位石河子大学师范学院物理系生态物理重点实验室, 石河子, 中国, 832002

²华中科技大学物理学院, 武汉, 中国, 430074

¹email: weifenfen_hust@sina.com, ²email: csxiong@mail.hust.edu.cn, ³email: hjuan05@shzu.edu.cn, ⁴email: gxy_tea@shzu.edu.cn,

⁵email: ryygcaohb@163.com, ⁶email: Zjj_tea@shzu.edu.cn

摘要: 通过固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (LCSMO/ x CFO)复合样品, 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、振动样品磁强计(VSM)以及直流四探针法测试, 对复合材料的结构及磁电性能进行了研究。结果表明, 随着 CFO 的掺杂, 复合材料的结构没有发生变化, CFO 颗粒主要分布在 LCSMO 颗粒的晶界处, 但在 0 ~ 20% 的掺杂范围内, 电阻率大幅度增加, 出现了双峰; 而居里温度(T_C)没有发生变化, 在 $T < T_C$, 磁化强度逐渐减小, 在 $T > T_C$, 磁化强度又逐渐增大。复合样品在温度远小于绝缘体-金属转变温度(T_P)的低场下(~3 kOe)出现大的磁电阻效应, 这是一种非本征磁电阻效应, 起因于分布在 LCSMO 的颗粒晶界处 CFO 引起传导电子受到的自旋相关散射。

关键词: 锰氧化物; 居里温度; 低场磁电阻; 固相反应

1 引言

近几十年来, 钙钛矿结构锰氧化物因磁电阻效应受到越来越多的关注^[1-3], 关于其中 CMR 效应的研究方兴未艾, 其原因主要有两方面。一方面, 这类 CMR 材料具有新颖的电子输运和自旋输运特性, 尤其是在低温下具有 100% 的自旋极化率, 这有利于电子的自旋相关输运并产生大的磁电阻现象, 因而使 CMR 材料

在磁记录、磁传感器中具有巨大的应用潜力^[4,5]。另一方面, CMR 锰氧化物材料是强关联电子体系, 具有非常丰富的物理内涵, 涉及到磁学和凝聚态物理的许多基础层面, 对它们的深入认识也具有重要的意义。从 20 世纪 80 年代末以来, 在对强关联电子体系的理解不断深入的基础上, 一门新兴的分支学科--自旋电子学, 或者称作磁电子学, 得到了迅速的发展。低场磁电阻(LFMR)因为大的磁电阻值和低的外加磁场而引起了人们的高度重视, 它的产生归因于颗粒界面的

基金项目: 石河子大学高层次人才启动资金 (RCZX200690)

自旋相关散射和隧穿, 与颗粒的尺寸和界面磁无序度有关, 是颗粒体系的特征。然而, 超大磁电阻的获得需要好几个特斯拉的磁场, 并且被限制在从绝缘体到金属转变的很窄的温度范围内, 这限制了它的应用。因此, 如何提高 CMR 锰氧化物本身的 LFMR 和降低其温度敏感性就成为我们面临的两大课题, 而最终目标是要获得对温度不敏感和 LFMR 很高的材料。为了获得较大的低场室温磁电阻, 人们采用不同元素对不同钙钛矿晶体的 A 位或 B 位元素进行替代或者通过改善材料微结构等方法加以研究^[6-8]。有的研究小组以稀土锰氧化物为基体, 在其中引入第二相材料(如绝缘体、半导体和金属材料等), 将其复合, 制成二元复合体系, 通过第二相材料的引入修饰稀土锰氧化物表面和边界来改善复合样品的磁电阻特性。研究表明 CFO 属于尖晶石结构的亚铁磁性铁氧体, 居里温度是 790 K, 它不仅具有高的饱和磁化强度、高的磁晶各向异性, 而且具有良好的化学稳定性和耐磨性。由于它具有的这些磁特性及物理化学特性, CFO 成为潜在的高密度磁记录介质, 特别是接触磁记录介质, 对它的研究具有重要意义。

本文以择优掺杂的钙钛矿锰氧化物 LCSMO 为基体, 将其与 CFO 进行复合, 通过对它的颗粒边界进行改性, 来改变 LCSMO 铁磁颗粒之间的耦合强度, 并对复合体系的电、磁输运行为及磁电阻效应进行研究。

2 实验

采用传统的固相反应法, 制备 LCSMO/xCFO(其中 CFO 为第二相, 以质量比 x 分别为 2%, 4%, 5%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20% 与 LCSMO 混合) 系列样品, 实验原料为分析纯 La_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 和 Co_2O_3 (使用前将 La_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 、 Fe_3O_4 和 Co_2O_3 于 150 °C 焙烧 2 h 以除去吸附的 CO_2 和 H_2O)。首先, 将 La_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 和 MnO_2 按 LCSMO 名义组分进行精确配比, 然后把称量好的粉料放入研钵中手磨 8 h, 均匀混合, 并将混合后的粉末置于小瓷舟中, 在管式炉中预烧, 升温速率为 5 °C/m, 预烧温度为 800 °C, 保温时间 10 h, 自然冷却至室温。预烧后的粉料经过 2 h 研磨之后, 在 1400 °C 的空气中高温烧结, 保温时间 10 h, 自然冷却至室温, 这样我们就获得了具有钙钛矿结构的 LCSMO 母体材料。其次, 以分析纯 Co_2O_3 和 Fe_3O_4 按 CFO 名义组分进行配料, 制

备方法与 LCSMO 母体相同, 只是最后的烧结温度选的是 1200 °C 保温 10 h, 这样我们得到了具有立方结构的 CFO。最后, 按照比例称量好母体 LCSMO 和 CFO 粉末, 并将二者进行混合、研磨, 在 15 MPa 的压强条件下压成 $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 长方形薄片, 再在 1000 °C 的空气中烧结, 保温时间 3 h, 自然冷却至室温, 便得到一系列 LCSMO/xCFO 复合样品。

通过 XRD 分析样品的物相及结构, 利用 SEM 观察样品的形貌, 采用 VSM 测量磁特性, 最大磁场为 25 kOe, 温度从 77 ~ 400 K 连续可调; 采用标准的四引线法在升温过程中测量电阻率; 磁电阻是在外加磁场 3 kOe 下测量的, 测量时磁场方向平行于样品的长方向并与电流方向平行。

3 结果与讨论

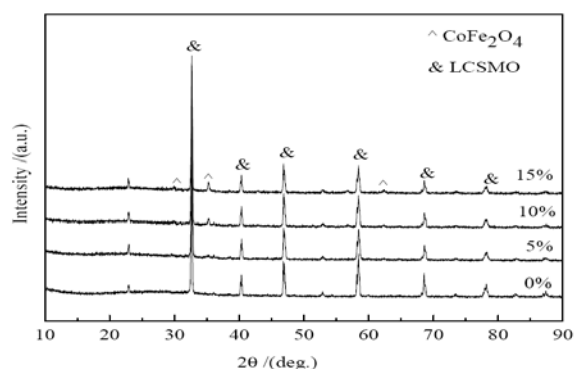


Figure 1. XRD patterns of some samples

图 1. 部分样品的 XRD 图

图 1 给出了一些具有代表性样品的 XRD 图, 可以看出, 纯 LCSMO 样品为单相的立方钙钛矿结构, 晶格常数为 5.4586 Å; 与纯 LCSMO 相比, 在 LCSMO/xCFO 复合样品中, 特征峰没有偏移, 除了立方相钙钛矿结构 LCSMO 的特征峰外, 还有尖晶石结构 CFO 的特征峰叠加在上面, 随着掺杂量的增加, 衍射峰的强度增强, 这表明在烧结温度为 1000 °C 保温 3 h 的制备工艺下, LCSMO 相和 CFO 相之间并没有发生反应, 复合样品为两相共存。

图 2 给出了纯 LCSMO 与掺杂量为 15% 样品的 SEM 对比图, 发现在烧结温度为 1000 °C 保温 3 h 的制备工艺下, SEM 图片显示复合样品的晶粒为微米量级, 纯 LCSMO 晶格完整, 晶界明显, 样品颗粒较大, 而加入 CFO 的样品颗粒较小, 晶粒与晶粒之间联结不

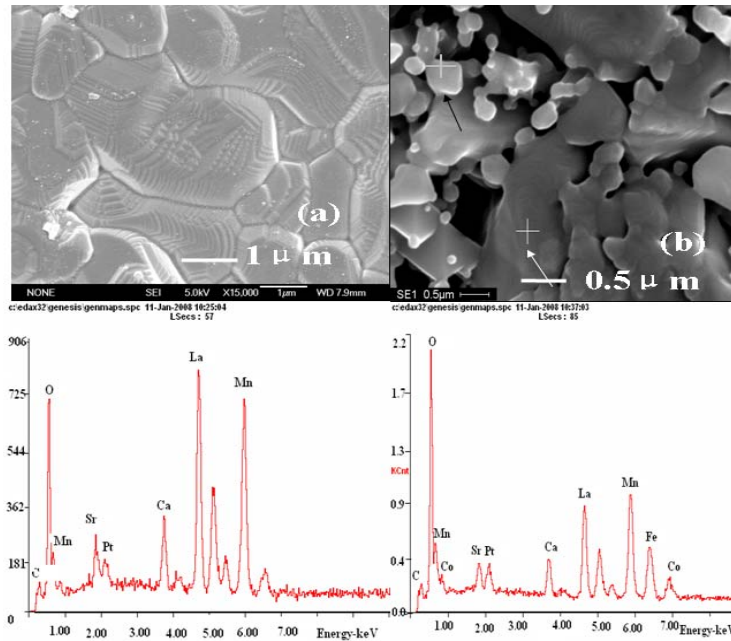


Figure 2. SEM images of samples with CFO content of (a) $x = 0$ and (b) $x = 15\%$ respectively.

图 2. 组分为 0, 15% 样品的 SEM 图 (a) $x = 0$, (b) $x = 15\%$

是很紧密。需要指出的是，我们所使用的纯 LCSMO 的 SEM 图是制备好的样品，没有再一次研碎进行 1000 °C 保温 3 h 的烧结，而加入 CFO 的样品是把制备好的纯 LCSMO 和 CFO 研磨了 2 h 再烧结的，因而在 SEM 图上，纯 LCSMO 样品的颗粒要大些。随着 x 的增加，CFO 小颗粒不均匀的分布在 LCSMO 周围，其中白色箭头指示对应左下图，为 LCSMO 晶粒表面的 EDX 衍射峰，黑色箭头指示右下图，为 LCSMO 晶粒边界的 EDX 衍射峰，这表明在复合样品中，CFO 主要分布在 LCSMO 的晶界处，复合材料是很好的两相共存系统。

图 3 给出了 8 kOe 磁场下复合样品的磁化强度 M 随温度 T 的变化关系，可以看出，掺杂 CFO 对材料磁性影响很小，这包括 M 和 T_C ，由 $|dM/dT|$ 斜率的最大值可以确定，纯 LCSMO 的 T_C 在 320 K，而复合体系的 T_C 在 318 K 左右，这说明 CFO 的掺杂没有明显影响 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的双交换作用，但可以看出少量掺杂就使母体材料 LCSMO 的 M 发生了变化，在 $T < T_C$ ，随着掺杂量的增加，样品的 M 逐渐减小；在 $T > T_C$ ，随着掺杂量的增加，样品的 M 逐渐增大，这是由于在 $T < T_C$ 这个温区，铁磁相 LCSMO 的磁性大于亚铁磁相 CFO，CFO 相的掺杂对 LCSMO 相起磁性稀释作用，导致 M 减小；在 $T > T_C$ 这个温区，LCSMO 变为顺磁相，

而 CFO 具有较高的 T_C ，为 790 K，在 $T > T_C$ ，CFO 的磁性还没有消失，所以随着 CFO 掺杂量的增加，复合体系的 M 逐渐增大。

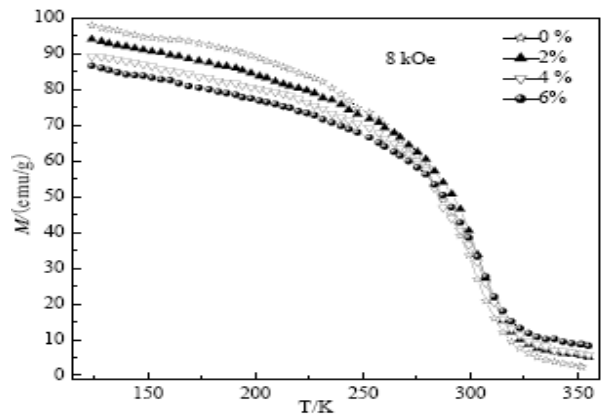


Figure 3. Temperature dependence of magnetization M at 8 kOe magnetic field for some typical samples

图 3. 8 kOe 磁场下部分样品的磁化强度 M 随温度的变化关系

图 4 给出了 LCSMO/ x CFO 复合样品在零场下的电阻率随温度的变化曲线。可以看出，随着高阻相 CFO 掺杂量的增加，复合样品的电阻率明显升高。纯

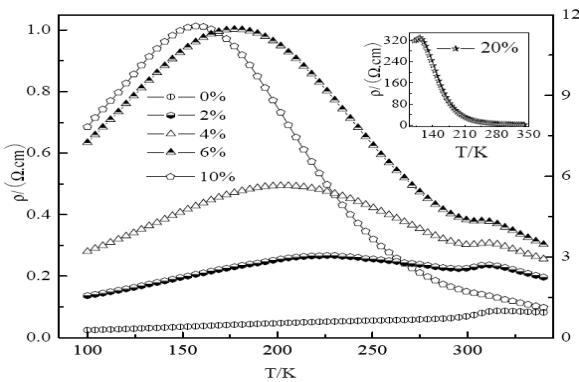


Figure 4. Temperature dependence of resistivity ρ for the samples

图 4. 样品的电阻率 ρ 随温度的变化关系

LCSMO 样品在约 320 K 附近发生绝缘体--金属转变，掺杂后的样品在该处都有一个本征绝缘体--金属转变峰(T_{P1})，且该峰所对应的温度基本上不随 CFO 掺杂量的增加而变化，这是由于该峰是由复合材料中 LCSMO 的内禀性质决定；随 x 增加，复合样品 T_{P1} 的强度迅速减弱变为一个平台，并逐步出现第二个电阻峰值 (T_{P2})，且 T_{P2} 随 x 的增加而逐渐向低温漂移，当 $x \geq 10\%$ 时，在整个测量范围内电阻率值明显增加。为了更好的观察这一现象，我们在内插图中标出了掺杂量为 20% 样品的 $\rho-T$ 曲线，可以看出，与纯 LCSMO 相比，电阻率增加了上千倍，这表明对该复合样品，高阻相 CFO 的影响极大，可以认为掺杂量 10% 为复合样品的渗透阈值。我们认为，第一个峰是锰氧化物的本征属性，由 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 之间的双交换作用决定，而第二个峰的产生显然与样品中的缺陷有关。对于 $\rho-T$ 曲线中的双峰现象，已有很多文献有过相应的报道。根据 Stduik 等^[9]的块层模型，认为多晶样品的电阻为晶粒电阻与晶界电阻之和，同时与晶粒大小和晶界厚度有关，具体表达为：

$$\rho(T) = \rho_g + \left(2 \frac{\delta}{d}\right) \rho_{gb} \quad (1)$$

其中 $\rho(T)$ 为多晶样品的总电阻， ρ_g 为晶粒电阻， ρ_{gb} 为晶界电阻， δ 为晶界厚度， d 为晶粒直径。从样品的 $\rho-T$ 曲线可以看出，晶界电阻比晶粒电阻要大得多，晶界被看作电子自旋极化隧穿的势垒，根据量子力学中关于自旋极化隧穿的相关理论，我们可以近似地把晶界电阻看作：

$$\rho_{gb} = \rho_0 e^{2\delta \sqrt{\frac{2\mu U}{\hbar^2}}} \quad (2)$$

在这里 ρ_0 为一常数与材料的物理特性有关， μ 为电子质量， \hbar 为普朗克常数除以 2π ， U 为自旋电子隧穿过程中的势垒，很显然晶界厚度会随 CFO 的增加而增加从而会影响 U 的大小。我们把晶粒的磁化强度记为 M_g ，晶界的磁化强度记为 M_{gb} ， $\Delta M = M_g - M_{gb}$ 记为二者磁化强度之差。由于晶界处存在大量的价键断裂和晶格的破坏，晶界处磁性离子的耦合比晶粒内要弱的多；另外复合样品晶界处聚集了绝缘性的 CFO，晶界处存在大量的应力^[10]，因此晶界的居里温度(T_{C2})比晶粒的居里温度(T_{C1})要低很多。

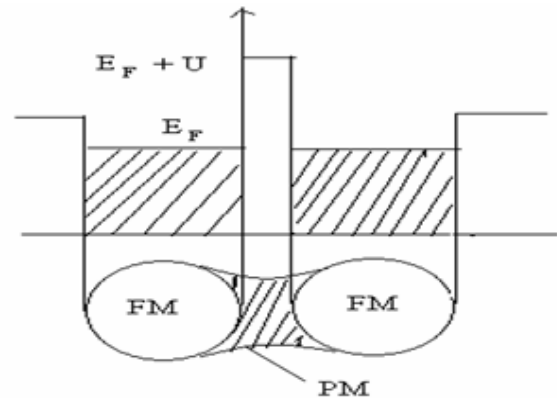


Figure 5. Schematic graph of two FM grains perovskite-separated by PM intergrain barrier

图 5. 铁磁钙钛矿颗粒被顺磁晶界隔离示意图

根据双交换理论，当 $T_{C2} < T < T_{C1}$ ，在 LCSMO 颗粒内部， Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子自旋平行，晶粒内则是铁磁状态；而在相邻两个铁磁 LCSMO 颗粒之间，由于晶界的存在和处于顺磁状态材料产生的块层，如图 5 所示，导致晶界处 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子自旋不平行，晶界相磁矩处于顺磁状态，因此晶粒间的界面(包括相邻晶粒的表面相与晶粒间距离)相当于一个势垒 U 。当 $T < T_{C2}$ ，晶界相和晶粒相都处于铁磁状态； $T > T_{C1}$ ，晶界相和晶粒相都处于顺磁状态，因此当晶界由铁磁变为顺磁时， ΔM 将会有个最大值，晶界电阻在此处会出现一个最大值，因此在低温部分我们可以看到有一个峰值。随着 CFO 掺杂量的增加，晶界处磁性离子被稀释， T_{C2} 将会降低，这导致样品的 T_{P2} 降低，进一步增加 CFO 的组分，最终导致晶界处的势垒 U 完全阻断了锰氧化物颗粒的铁磁耦合， T_{P2} 变化的减缓；对于 T_{P1} ，它是锰氧化物的本征属性，由 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 之间

的双交换作用决定, 由于 CFO 的加入对双交换作用影响较小, T_{P1} 变化不大, 只是随着高阻相 CFO 的加入, 使得晶界变厚, T_{P1} 的强度减弱。

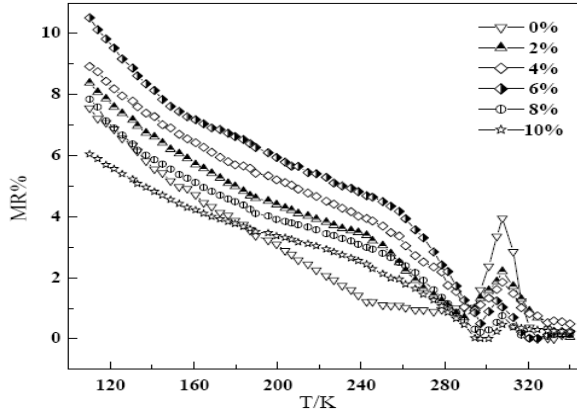


Figure 6. Magnetoresistance ratios as a function of temperature for some typical samples

图 6. 几个典型样品的磁电阻随温度的变化关系

图 6 给出了外加磁场为 3 kOe 时的磁电阻与温度的关系。这里磁电阻定义为:

$$MR(\%) = [(\rho_0 - \rho_H) / \rho_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中 ρ_0 和 ρ_H 分别是在零场和外加磁场下样品的电阻率。可以看到, 所有样品均表现出两类磁电阻效应: 一是出现在 T_C 附近的本征 CMR 效应, 其特征是 $MR-T$ 曲线上有一个峰值, 但磁电阻值随着掺杂量的增加而逐渐减小; 另一是出现在低温区与界面隧穿相关的低温磁电阻, 其特征是磁电阻值随温度的降低而单调的增加。这说明在 T_C 附近, 磁电阻是由双交换作用引起的, 而掺杂在 LCSMO 晶粒间的 CFO 影响了双交换作用, 导致磁电阻下降; 而在 $T < T_C$ 很宽的温度范围内得到了显著增强的磁电阻效应, 这是颗粒体系的特征, 磁电阻源于颗粒边界处的电子产生的自旋极化相关隧穿, 随着电子自旋极化率增强, 晶粒边界的自旋隧穿效应也增强了, 使得磁电阻随温度下降而单调增加, 这说明, 通过调节复合体系的掺杂比例可以实现人工的颗粒晶界效应。Zhang 等^[11]用一种芯-壳结构解释了颗粒型钙钛矿锰氧化物中的界面隧穿磁电阻, 其中, 芯, 是指晶粒内部部分, 处于铁磁金属态, 壳, 是指晶粒的表面层, 处于一种绝缘的非磁性态, 认为每一个晶粒可分为两部分, 即表面相(或晶界)和中心核(或体相), 由于表面相的 T_C 比体相的 T_C 要低, 在低于 T_C

的温度下表面相中局域自旋的平均相对夹角大于体相中的自旋夹角, 晶粒间的界面(包括相邻晶粒的表面相与晶粒间距离)相当于一个势垒。根据相关理论计算可知在低于 T_C 的温度下磁电阻将增大, 反映的是体相与表面相磁序不同所引起的界面隧穿效应。随着 CFO 掺杂量的增加, 将导致晶界处缺陷增多, Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子自旋不平行, LCSMO 与 CFO 在界面上存在铁磁性和亚铁磁性耦合, 增加了颗粒边界上的磁无序程度, 从而增加了自旋极化隧穿势垒层的高度^[12,13]。而外加磁场会使表面相中的离子自旋趋于一致排列, 改善了表面相的结构有序和磁有序, 从而减小了表面相与体相之间的磁序差别, 降低了晶界的势垒。因此, 随着掺杂量的增加, 低温处磁电阻也随之增大。这是因为钙钛矿锰氧化物具有较小的矫顽力, 在很低的外加磁场下就可以使颗粒磁矩发生旋转, 沿着磁场方向排列。因此, 外加较小磁场时, 电子在相邻 LCSMO 颗粒间的自旋极化隧穿几率增大, LFMER 效应得到显著增强。当掺杂量大于 8% 时, 低温处的磁电阻减小, 产生这种现象的原因可能是, 在高掺杂时颗粒晶界变的非常厚, 以致不能发生电子隧穿。

4 结论

利用固相反应法制备了 LCSMO/xIrO₂ 复合材料, 研究了复合体系的电磁输运行为及磁电阻效应。CFO 的掺杂对样品的输运行为和磁电阻效应产生了重要影响, 分析表明, CFO 颗粒主要分布在 LCSMO 的晶界处, 并没有改变 LCSMO 的结构, 随着掺杂量的增加, 复合体系的电阻率大幅度增加, 磁化强度 M 在 T_C 前后变化情况不同, 这与 CFO 颗粒在 LCSMO 颗粒晶界的分布和 CFO 本身的性质有关; 在低场下(~3kOe), LCSMO/xCFO 复合样品在低温处出现大的磁电阻效应, 这是一种非本征的磁电阻效应, 起源于分布在 LCSMO 的颗粒晶界处 CFO 引起传导电子受到的自旋相关散射。在低的外加磁场作用下, 晶界处的自旋无序得到抑制, 从而出现异于本征 CMR 的磁电阻峰。在 $H = 3$ kOe, $T = 110$ K, $x = 6\%$ 的样品 MR 达到 10.52%。

References (参考文献)

- [1] R Von Helmolt, J Wecker, B Holzapfel, L Schultz, K Samwer. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ Ferromagnetic Films [J]. Physical Review Letters, 1993, 71(4): 2331-2333.
- [2] M McCormack, S Jin, T H Tiefel, R M Fleming, Julia M Phillips.

- Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64: 3045-3047.
- [3] S Jin, T H Tiefel, M McCormack, P A Fastnachr, R Ramesh, L H Chen. Thousandfold change in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*. 1994, 264: 413-415.
- [4] P Schiffer, A P Ramirez, W Bao, S-W Cheong. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75: 3336-3339.
- [5] 蔡建旺, 赵见高, 詹文山, 沈保根. $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的结构、电磁性质和巨磁电阻 [J]. *物理学进展*, 1997, 17(2): 119-149.
- Jianwang Cai, Jianga Zhao, Wenshan Zhan, Baogen Shen. Structure, electromagnetic properties and giant magnetoresistance in $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Progress in Physics*, 1997, 17(2): 119-149.
- [6] L Righi, P Gorria, M Insausti, J Gutierrez, J M Barandiaran. Influence of Fe in giant magnetoresistance ratio and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ perovskite type compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(8): 5767-5771.
- [7] Xiaobo Yuan, Yihua Liu, Na Yin, Chengjian Wang, Liangmo Mei. Electronic transport and extra large magnetoresistance in LCBMO/Pdx composites [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39: 1028-1033.
- [8] Juhong Miao, Songliu Yuan, Guangming Ren, Xun Xiao, Gongqi Yu, Yongqiang Wang, Shiyan. Enhancement of magnetoresistance in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{xCuMn}_2\text{O}_4$ nanocomposites [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: 707-711.
- [9] Z M Stadiuk, P Griesbach, G Dehe, P Gutlich, T Kohara, G Stroink. ^{61}Ni Mossbauer study of the hyperfine magnetic field near the Ni surface [J]. *Physical Review B*, 1987, 35(13): 6588-6592.
- [10] Q Huang, Z W Li, J Li, C K Ong. The magnetic, electrical transport and magnetoresistance properties of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0-0.20$) thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Physics: Condens. Matter*, 2001 13: 4033-4047.
- [11] Ning Zhang, Weiping Ding, Wei Zhong, Dingyu Xing, Youwei Du. Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review B*, 1997, 56: 8138-8142.
- [12] J M Liu, G L Yuan, H Sang, Z C Wu, X Y Chen, Z G Liu, Y W Du, Q Huang, C K Ong. Low-field magnetoresistance in nano-sized LSMO/PSMO composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(8):1110-1112.
- Q Huang, J Li, X J Huang, C K Ong, X S Gao. Effect of magnetic coupling on the magnetoresistance properties in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaFe}_{11.3}(\text{ZnSn})_{0.7}\text{O}_{19}$ composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(6): 2924-2929.