

$\text{Nd}_{0.67}(\text{Sr,Ca})_{0.33}\text{Mn}(\text{O,F})_3$ 磁电阻材料的结构与性能*

刘耀诚^{a,b} 郭永权^a 周和平^{a,b} 陶 琨^a

^a(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

^b(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

摘 要

通过掺 CaF_2 制得了 $\text{Nd}_{0.67}(\text{Sr,Ca})_{0.33}\text{Mn}(\text{O,F})_3$ (NSMO) 磁电阻材料, 并对它们作了结构分析和磁性性能测量. X 射线衍射结果表明, NSMO 化合物保持 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的钙钛矿结构, 空间群为 Pbnm , $Z=4$, F^- 离子占据 $8d$ 位置, 随着 CaF_2 掺入量的增加, 晶格常数减小, 居里温度降低, 而磁电阻性质呈明显的递增趋势. 当掺入量为 20mol% 时, $\Delta R/R(0)$ 的峰值达到 99.7%.

关 键 词 磁电阻, $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, Rietveld 方法

分 类 号 TM 271

1 引言

磁电阻材料可以用于磁记录、传动装置和传感器等方面, 应用前景十分广阔. 近年来, 在钙钛矿结构锰酸盐 $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Re 是稀土金属离子, A 是碱土金属或铅等的二价离子) 中的巨磁电阻效应引起了众多研究者的关注, 大量的文献报道了各种各样锰酸盐的磁电阻性质^[1,2]. ReMnO_3 是一个反铁磁绝缘体, 当掺入二价金属离子或通过其他方式使 Mn^{4+} 达到一定浓度时, 它可以变成铁磁性导体, Mn^{4+} 浓度在 33% 左右可以获得最佳的铁磁特性^[3]. Zener 等提出的双交换作用可以解释这些特性^[4,5], Millis 等人则对此提出了极化模型^[6]. 稀土金属氧化物巨磁电阻性质的发现, 使其成为继高温超导之后材料研究领域的又一大热点. 从实际应用角度出发, 追求低磁场、高居里温度、大的巨磁电阻效应已成为磁电阻材料研究的关键.

本论文通过在 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中掺入 CaF_2 实现阴离子掺杂, 获得了具有正交钙钛矿结构的化合物 $\text{Nd}_{0.67}(\text{Sr,Ca})_{0.33}\text{Mn}(\text{O,F})_3$ (NSMO), 用 Rietveld 方法对晶体结构进行了精修, 测量表明, 它们具有良好的巨磁电阻性能.

2 实验

采用粉末合成法. 将 Nd_2O_3 、 SrCO_3 、 MnO_2 、 CaF_2 分别按表 1 的配比进行配料. 用玛瑙研钵研磨, 混合均匀. 再压成 $\phi 15\text{mm} \times 1\text{mm}$ 圆片, 900°C 加热 16h. 取出后重新研磨

* 1998-06-26 收到初稿, 1998-08-17 收到修改稿

粉碎, 压成 $\phi 15\text{mm} \times 1\text{mm}$ 圆片, 1200°C 加热 20h. 再次粉碎、压片, 进行第三次加热即烧结, 烧结温度为 1350°C , 保温 40h.

对所获得的试样进行 X 光衍射分析, 并用 Rietveld 方法作结构精修. 磁性能采用了振动样品磁强计和提拉样品磁强计进行测量. 分别在无磁场和 $H=3977\text{kA/m}$ 的外加磁场下测定磁电阻, 样品的电阻采用标准四引线法测量.

表 1 各试样的摩尔配比
Table 1 Chemical compositions of the specimens

Specimen	Nd_2O_3	SrCO_3	CaF_2	MnO_2
NF0	0.335	0.33	0	1
NF1	0.335	0.31	0.02	1
NF2	0.335	0.25	0.08	1
NF3	0.335	0.21	0.12	1
NF4	0.335	0.13	0.20	1

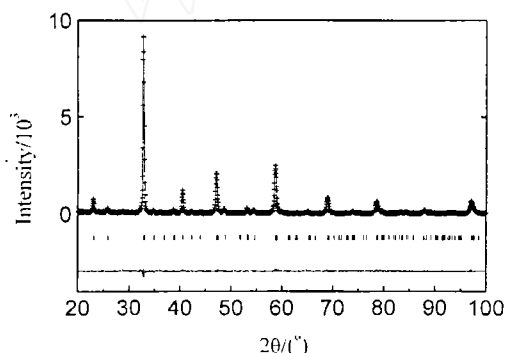


图 1 试样 NF4 的 Rietveld 精修 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of specimen NF4 with Rietveld analysis

3 结果和讨论

3.1 结构测定及 Rietveld 精修

XRD 结果表明, NF0、NF1、NF2、NF3、NF4 均为钙钛矿结构相, 用 Rietveld 方法对它们的 XRD 图谱进行图形拟合, 从而获得精修的晶体结构. 图 1 是 NF4 试样的 Rietveld 精修的图谱, 其中“+”表示实验图谱, 黑色实线表示计算图谱. 衍射谱下方的实线是误差线, 在误差线与衍射谱线之间的竖线是衍射线的峰位. 由图 1 可以看出, 拟合曲线与实验结果吻合得非常好, 试样有着很好的单相性. 表 2 列出了各试样 Rietveld 精修的部分数据及结构参数.

随着 CaF_2 掺入量的增加, NSMO 化合物的晶格常数呈递减趋势. 往 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中掺入 CaF_2 时, Ca^{2+} 取代部分 Sr^{2+} 而占据 $4c$ 位置, F^- 取代部分 O_2^- (占据 $8d$ 位置, Ca^{2+} 比 Sr^{2+} 离子半径小, F^- 比 O^{2-} 离子半径小, NSMO 化合物晶格常数的变化是 F^- 与 O^{2-} 共同作用的结果.

3.2 磁性能

图 2 是各试样的磁化强度-温度 ($M-T$) 曲线, 测热磁曲线的磁场强度为 $H=39.77\text{kA/m}$. 由图 2 可以看出, NSMO 化合物的居里温度随 CaF_2 量的增加呈明显的递减规律, 掺 $2\text{mol}\%\text{CaF}_2$ (NF1) 时 T_c 为 222K , 掺 $20\text{mol}\%$ (NF4) 时则为 124K , 降低了将近 100K . 在含稀土金属 (Re) 及过渡金属 (T) 的化合物中, 居里温度 T_c 主要是由 $Re-T$ 和 $T-T$ 间的交换作用决定的. 特别是 $T-T$ 间的原子距离变化, 会引起 $3d$ 电子波函数交叠程度的变化,

表 2 各试样的 Rietveld 精修结果
Table 2 Results of Rietveld analysis

Specimen	NF0	NF1	NF2	NF3	NF4
Space group	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm	Pbnm
$a/\text{\AA}$	5.4654	5.4595	5.4525	5.4473	5.4330
$b/\text{\AA}$	5.4501	5.4516	5.4549	5.4510	5.4513
$c/\text{\AA}$	7.6977	7.6954	7.6929	7.6847	7.6713
Atomic positions : Mn	4a	4a	4a	4a	4a
Nd, Sr, Ca	4c	4c	4c	4c	4c
O _I	4c	4c	4c	4c	4c
O _{II} , F	8d	8d	8d	8d	8d
$R_p/\%$	9.7	10.3	13.0	9.6	9.6
$R_{wp}/\%$	13.6	14.7	19.2	13.7	13.9
S	1.90	2.00	2.60	1.81	1.80

影响体系内的交换作用. 因而居里温度的变化可以认为是一种体积效应. 在钙钛矿结构的锰酸盐中, Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 离子借助于中间的 O^{2-} 发生交换作用, Mn-O 键的键长及 Mn-O-Mn 键角对磁性能有着重要的影响. 由于 F^- 离子半径比 O^{2-} 离子半径小, 在 $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系中掺入 CaF_2 后, F^- 取代 8d 位置的 O^{2-} , 造成晶胞体积变小, Mn-O 键长缩短, 按这一变化 T_c 应该升高; 但另一方面, Ca^{2+} 又取代 Sr^{2+} 使得钙钛矿结构 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 减小, 根据有关报道 [7], T_c 随着 $\langle r_A \rangle$ 的减小而降低. 在 NSMO 化合物中, 这两种作用共存, Ca^{2+} 和 F^- 对 T_c 分别产生了相反的影响, 从而形成两种作用之间的竞争. 由于 Ca^{2+} 的作用占优, 所以竞争的结果是使化合物的居里温度向低温方向移动.

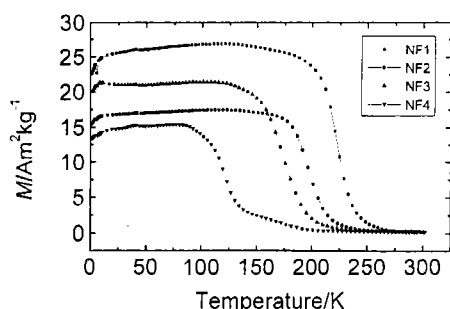


图 2 各试样的磁化强度-温度 ($M-T$) 曲线
Fig. 2 $M-T$ curves of specimens NF1, NF2, NF3 and NF4

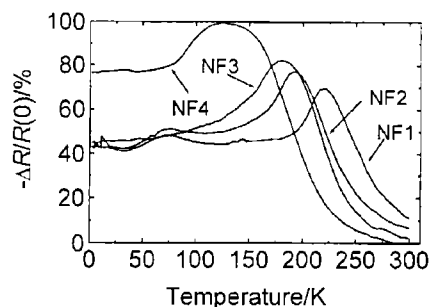


图 3 各试样的巨磁电阻曲线
Fig. 3 Magnetoresistant curves of specimens NF1, NF2, NF3 and NF4

NSMO 化合物的巨磁电阻性质随掺氟量的提高发生了显著的变化. 图 3 各试样的巨磁电阻性质曲线. 其中, 巨磁电阻性质用 $\Delta R/R = |R(H) - R(0)| / R(0)$ 表征, $R(H)$ 、 $R(0)$ 分别为加外磁场 $H=3977\text{kA/m}$ 和未加外磁场时试样的电阻. NF1、NF2、NF3、NF4

的 $\Delta R/R(0)$ 峰值依次增大, NF_4 (掺 20mol% CaF_2) 达到了 99.7%. 在磁电阻峰右边的区域, $\Delta R/R(0)$ 随温度的升高也呈急剧下降的趋势. 各试样中, 电阻越大的巨磁电阻性质也越好.

4 结论

NSMO 化合物属钙钛矿结构, 空间群为 Nd 、 Sr , Pbnm , $Z=4$, 晶格常数随着 CaF_2 掺入量的增加而减小. Rietveld 精修结果表明, 4Mn 、 $4(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ca})$ 、 4O_I 、 $4(\text{O}_\text{II}, \text{F})$ 分别占据 $4a$ 、 $4c$ 、 $4c$ 和 $8d$ 位. 随着 CaF_2 掺入量的增加, 晶格常数减小, 居里温度降低, 而巨磁电阻性质则呈明显的递增趋势. 掺入 20mol% CaF_2 时居里温度为 124K, $\Delta R/R(0)$ 的峰值达到 99.7%.

参 考 文 献

- 1 Jin S, Tiefel H, McCormack M, *et al. Science*, 1994, **264**: 413–15
- 2 Mahendiran R, Raychaudhuri A K, Chaini A, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 233–235
- 3 Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 3336–3339
- 4 Zener C. *Phys. Rev.*, 1951, **82**: 403–405
- 5 Anderson P W, Hasegawa H. *Phys. Rev.*, 1955, **100**: 675–681
- 6 Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**: 5144–5147
- 7 Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 914–917

Structure and Properties of $\text{Nd}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{Mn}(\text{O}, \text{F})_3$ with Colossal Magnetoresistance

LIU Yao-Cheng^{1,2} GUO Yong-Quan¹ ZHOU He-Ping^{1,2} TAO Kun¹

1(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

2(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University
Beijing 100084 China)

Abstract

Compounds of $\text{Nd}_{0.67}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.33}\text{Mn}(\text{O}, \text{F})_3$ (NSMO) with colossal magnetoresistance (CMR) were prepared with CaF_2 as dopant. X-ray diffraction with Rietveld analysis showed that NSMO compounds were of perovskite structures, with space groups of Pbnm , $Z=4$, and F^- occupying $8d$ positions. As more amount of CaF_2 were used, the lattice parameters and T_c of NSMO declined. The magnetoresistance ($-\Delta R/R$) increased to a maximum of 99.7% when 20mol% CaF_2 was doped.

Key words colossal magnetoresistance, Rietveld analysis, $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$