

# 巨磁电阻材料 $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的输运行为及磁性能研究

卢晓羽<sup>1</sup>, 贾楠<sup>1</sup>, 方必军<sup>1</sup>, 杨昭荣<sup>2</sup>, 张裕恒<sup>2</sup>

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164; 2. 中国科学院 固体物理研究所, 材料物理重点实验室, 合肥 230031)

**摘 要:** 过渡金属尖晶石型硫化物具有包括超巨磁电阻(CMR)效应在内的多种物理性能, 其 CMR 效应机理的研究对开发巨磁电阻材料有重要价值。目前, 铬基硫族尖晶石的 CMR 效应尚未深入研究。本论文通过固相反应法制备  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 样品, 研究磁性和非磁性元素掺杂对  $CoCr_2S_4$  晶体结构和磁性能的影响。XRD 检测表明, 掺杂的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 均呈现纯的尖晶石结构, 掺杂导致的晶胞参数变化与掺杂元素的离子半径成比例。磁电阻测定表明  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Fe$ ) 均具有巨磁电阻效应。掺杂削弱了铁磁相互作用, 导致  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的居里温度  $T_C$  降低。在 0.01 T 下,  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)曲线均呈现磁性不可逆现象。 $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 呈现典型的亚铁磁性磁滞回线, 其中  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的矫顽场最大。

**关 键 词:**  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; 巨磁电阻效应; 零场冷却(ZFC); 加场冷却(FC); 矫顽场

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Transport Behavior and Magnetism of Colossal Magnetoresistance Materials $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ )

LU Xiao-Yu<sup>1</sup>, JIA Nan<sup>1</sup>, FANG Bi-Jun<sup>1</sup>, YANG Zhao-Rong<sup>2</sup>, ZHANG Yu-Heng<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Spinel-type transition metal sulfides possess various super physical properties including colossal magnetoresistance (CMR). The research of the mechanism of the CMR effect is of great value for the development of the CMR sulfide materials, whereas the CMR effect of the spinel chrome-based sulfides is unclear up till now. The  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) samples were prepared by solid-state reaction method. Their effects of magnetic and non-magnetic metal elements on crystal structure and magnetic properties of  $CoCr_2S_4$  after doping were studied. XRD measurement shows that the doped  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) samples exhibit pure spinel structure, in which their crystal cell parameters increase proportional to the ionic radius of the doping elements. Magnetoresistance measurement shows that all the samples exhibit giant magnetoresistance effect. Doping weakens the ferromagnetic interaction, which leads to the decrease of  $T_C$  of  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ). In the low field of 0.01 T, the curves of the zero-field cooling (ZFC)

收稿日期: 2015-11-13; 收到修改稿日期: 2016-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(11074258, 51577015); 江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA43002); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

National Natural Science Foundation of China (11074258, 51577015); Major Projects of Natural Science Research in Jiangsu Province (15KJA43002); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 卢晓羽(1992-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1483326817@qq.com

通讯作者: 方必军, 教授. E-mail: fangbj@cczu.edu.cn; 杨昭荣, 研究员. E-mail: zryang@issp.ac.cn

and field cooling (FC) exhibit magnetic irreversible phenomena. All the samples exhibit typical ferrimagnetic hysteresis loops, among which  $\text{Zn}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$  shows the largest value of coercivity.

**Key words:**  $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ; colossal magnetoresistance; ZFC; FC; coercive field

由于巨磁电阻效应(GMR)在磁记录的读出磁头中有广泛的应用,引起了世界各国科研工作者的广泛兴趣。之后,科研人员又在类钙钛矿型结构的铁磁性锰氧化物Nd-Pb-Mn-O、钙钛矿型铁磁薄膜 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ <sup>[1]</sup>、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜<sup>[2]</sup>、钙钛矿钴氧化物<sup>[3]</sup>、焦绿石结构的 $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-6}$ <sup>[4]</sup>、尖晶石结构的 $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ <sup>[5]</sup>和 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ <sup>[6]</sup>、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )<sup>[7]</sup>和 $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ <sup>[8]</sup>材料中发现庞磁电阻效应(CMR),使得磁电子学的研究达到了一个新的高度。2005年,Hemberger等发现在铬基硫族尖晶石材料 $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ 中存在弛豫铁电性与铁磁序共存及磁电耦合效应<sup>[9]</sup>,过渡金属尖晶石型硫化物再次成为研究热点<sup>[10]</sup>。这类化合物中存在着多种多样的物理现象和效应,例如:CMR效应、庞磁电容效应<sup>[5,10-11]</sup>、电荷密度波、多铁性与磁电耦合效应、巨克尔旋转<sup>[12]</sup>、电荷有序以及双极子等物理现象。

在众多的尖晶石型化合物(记为 $\text{AB}_2\text{X}_4$ )中,铬基尖晶石最引人关注,其中B位 $\text{Cr}^{3+}$ 离子占据八面体位置;A位Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Hg占据四面体位置,通常为+2价。磁性离子 $\text{A}^{2+}$ ( $\text{A}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )的化合物在临界温度( $T_C$ )经历了磁相变,当 $\text{A}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 时,在 $T(<T_C)$ 时,会发生一个额外的磁转变。出乎意料的是, $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ 在 $T'(<T)$ 有一个附加的磁转变。它是一个从不相称相转变为相位相称相( $\delta=2/3$ )的锁定型转变<sup>[13-14]</sup>。 $\text{ACr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ )都是正尖晶石结构, $\text{A}^{2+}$ 和 $\text{Cr}^{3+}$ 是反向平行排列的,因为A-Cr之间的相互作用强于A-A和Cr-Cr间的相互作用,因此 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ 是上面三种物质中居里温度最高的, $T_C=240 \text{ K}$ <sup>[15-16]</sup>。中子衍射的数据表明, $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ 的高居里温度来自A-B间强烈的反铁磁相互作用, $J_{AB}$ 约为 $17 \text{ K}$ <sup>[17]</sup>。然而,掺杂对其磁性质的影响未见相关报道。

本研究以高居里温度的铬基硫化物 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ 为基体,分别掺杂磁性与非磁性离子Zn、Ni、Cd、Fe,通过固相法制备 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )样品,研究A位掺杂磁性与非磁性离子对 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ 晶体结构和磁性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

通过固相反应法制备尖晶石结构铬基硫化物 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )。将纯度为

99.9%的金属粉A( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )、99.9%的Co粉、99.9%的Cr粉、99.9%的S粉按照0.05:0.95:2:4摩尔比混合研磨均匀,然后封装在石英管中抽真空(真空度优于 $6.67 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ )。封装后的样品放入烧结炉内从 $450^\circ\text{C}$ 开始缓慢升温,每天约升温 $50^\circ\text{C}$ ,一星期后升温到 $850^\circ\text{C}$ 。冷却后,取出样品研磨压片,再封装到真空石英管中,在 $950^\circ\text{C}$ 烧结3 d,得到 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $0 \leq x \leq 1.0$ )多晶材料。

### 1.2 测试方法

用MXP18AHF X射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha 1$ , 工作电压40 kV, 工作电流40 mA)检测 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 样品的晶体结构,通过MDI Jade 6.5软件计算晶胞参数。用MPMS-XL超导量子干涉仪(SQUID, Quantum Design)测定样品的磁化强度与温度的关系,测量磁场为0 T(ZFC)、0.01 T(FC),测量温度范围为5~300 K。通过四线法、用M-9300振动量子磁强计结合亥姆霍兹线圈测定样品的磁电阻,测量磁场为0 T、4.5 T,测量温度范围为5~300 K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂对 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ 晶体结构的影响

图1给出了 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )样品的XRD图谱。从图中可以看出,不同组分的 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )与 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ (PDF 21-0255)的X射线衍射峰的数量及位置一致,表明掺杂没有改变尖晶石晶体结构,形成了固溶体。衍射峰窄而尖锐,表明 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )样品结晶良好,所有样品均呈现纯相立方晶系尖晶石结构。根据标准物质 $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ (PDF 21-0255)对 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )的XRD衍射曲线进行指标化,通过MDI Jade 5.0软件标定 $\text{A}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Cr}_2\text{S}_4$ ( $\text{A}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Fe}$ )每一个衍射峰的 $2\theta$ 角,得到每一个晶面的晶面间距,根据立方晶系晶面间距和晶胞参数的关系公式:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

式中 $d$ 为晶面间距, $h, k, l$ 为晶面指数, $a$ 为晶胞参数。利用每一个指标化的衍射峰计算晶胞参数,通过最小二乘法进行数据处理得到样品的晶胞

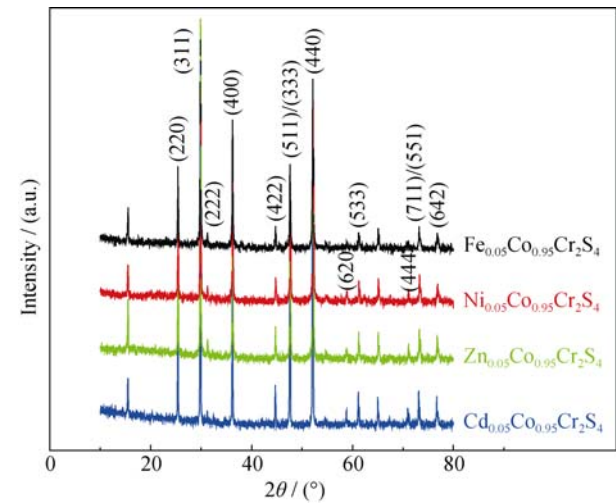


图 1  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ 、 $Fe$ )的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ 、 $Fe$ )

参数, 列于表 1 中。 $Co^{2+}$ 的离子半径为 0.058 nm, 标准物质  $CoCr_2S_4$  的晶胞参数为 0.9910 nm, 可见,  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ 、 $Fe$ )的晶胞参数略有增大, 增大幅度与掺杂元素的离子半径<sup>[18]</sup>成正比。

2.2 掺杂对  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  输运行为的影响

图 2 给出  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ )分别在零场和 4.5 T 外场下的电阻率( $\rho$ )、磁电阻( $MR$ )随温度的变化关系, 插图是零场下  $\ln\rho$ -1000/ $T$  关系。可以看出, 每个样品在零场和 4.5 T 磁场下电阻率随温度的变化趋势相似。对于  $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  来说, 电阻率  $\rho$  在一个较窄的温度区间内略有下降然后缓慢上升, 在低温端和  $T_C$  以上, 电阻率随温度降低而增加, 表现出半导体的输运行为, 在  $T_C$  以下一段温区, 电阻率随温度降低而减少, 表现出类金属型的输运行为。 $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Ni$ )的电阻率随温度降低呈现增长趋势,  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的电阻率在达到  $CoCr_2S_4$  的居里温度  $T_C$  附近时增长趋势略有缓和, 然后快速增加, 而  $Ni_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的电阻率则随温度降低一直增加。相应的磁电阻的变化  $MR(\%) = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$  也在图 2 中给出, 从图 2 的插图可以看出各样品的磁电阻都超过了  $10^5$ , 显

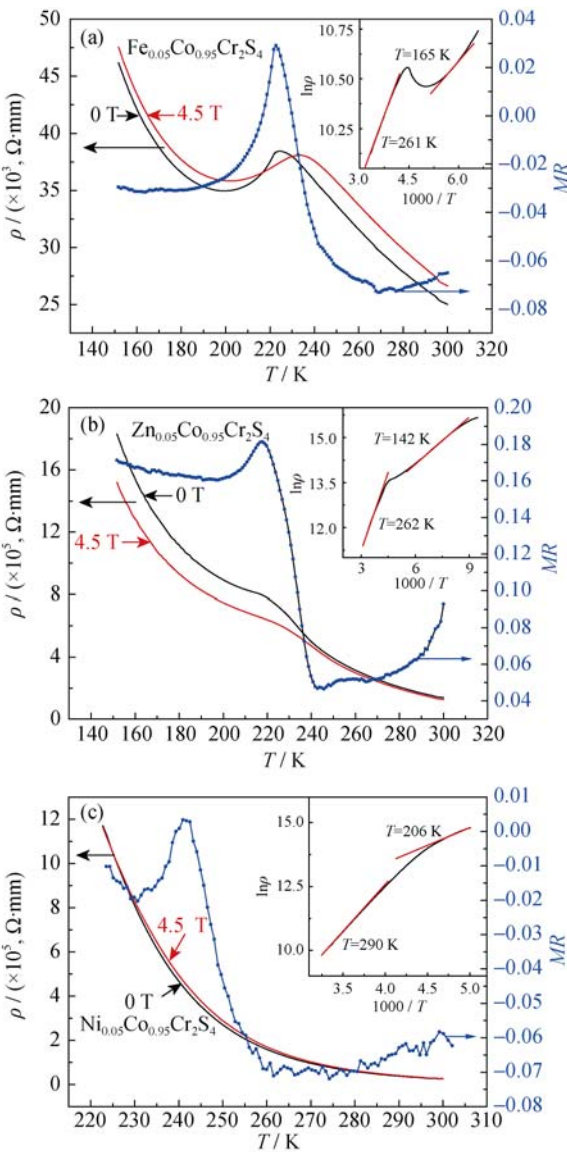


图 2  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe$ 、 $Zn$ 、 $Ni$ )在零场和 4.5 T 外场下的电阻率、磁电阻随温度的变化关系及零场下的  $\ln\rho$ -1000/ $T$  关系(插图)  
Fig. 2 Temperature dependence of resistivity and magnetoresistance measured at zero field and 4.5 T and the relationships of  $\ln\rho$ -1000/ $T$  under zero field (insets)  
(a)  $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (b)  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (c)  $Ni_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$

示了巨磁阻效应。所有样品的磁电阻  $MR$  都随温度降低而迅速增大, 但是  $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的磁电阻在  $CoCr_2S_4$  的居里温度  $T_C$  附近出现极大值, 之后随温度降低迅速增大。

对于半导体的输运行为, 通常采用半导体热激活模型 Arrhenius 法则来描述由于存在带隙  $E$  或者迁移率边而导致的激活过程<sup>[19]</sup>。图 2 的插图对曲线的高低端分别作切线, 得到高低端的激活能 ( $E_H$ 、 $E_L$ ), 列于表 2 中, 表 2 还给出了  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ 、 $Fe$ )的磁电阻参数。 $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  在低温端和  $T_C$  以上的激活能分别为 18 和 37 meV。

表 1 掺杂离子半径和 $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ )的晶胞参数				
Table 1 Ionic radius of doping elements and unit cell parameter of $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn$ 、 $Fe$ 、 $Ni$ 、 $Cd$ )				
Doping element	Fe	Zn	Ni	Cd
Ionic radius/nm	0.063	0.060	0.055	0.078
Cell parameter, a/nm	0.99325	0.99317	0.99253	0.99402

表 2  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn, Fe, Ni, Cd$ )的磁电阻参数  
Table 2 The magnetoresistance parameters of  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn, Fe, Ni, Cd$ )

Doping element	Fe	Zn	Ni	Cd
$MR_{4.5T}$	0.0290	0.1800	0.0035	—
$E_H/\text{meV}$	37	126	308	—
$E_L/\text{meV}$	18	45	119	—
$T_C/\text{K}$	218	215	218	213
$H_C/T$	0.01972	0.03712	0.01546	0.01998

图 3 给出零场下  $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的电阻率随温度的变化曲线。 $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的电阻率随温度的变化趋势与  $Ni_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  相似。从图中数据可以计算出  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Zn, Fe, Ni$ )的磁电阻的大小, 列于表 2 中, 从表 2 中可以看出  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的磁电阻效应最大。Vaquero 等<sup>[6]</sup>研究了  $Ni_xCo_{1-x}Cr_2S_4$ ( $0 \leq x < 1$ )体系, 发现当  $0 \leq x \leq 0.35$  时,  $Ni_xCo_{1-x}Cr_2S_4$  虽然不符合半导体热激活模型 Arrhenius 法则, 但  $d\rho/dT$  为负值显示了  $Ni_xCo_{1-x}Cr_2S_4$  具有半导体输运行为。

2.3 掺杂对  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  磁性能的影响

图 4 给出外加磁场 0.01 T 下测量的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )样品的零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)的磁化强度与温度的关系曲线。从图中可以得到  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )的居里温度, 列于表 2 中。 $CoCr_2S_4$  的居里温度  $T_C$  为 240 K, 从表 2 中可以看出这些元素掺杂都降低了  $CoCr_2S_4$  的居里温度。非磁性元素 Zn、Cd 的掺杂导致  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  居里温度的下降比磁性元素 Fe、Ni 的掺杂下降的更多<sup>[20]</sup>。 $CoCr_2S_4$  是亚铁磁材料, 其中, 四面体位置上的  $Co^{2+}$  和八面体位置上的  $Cr^{3+}$  反向平行耦合,  $r_{Fe^{2+}} > r_{Co^{2+}} > r_{Ni^{2+}}$ ,  $Fe^{2+}$  离子掺杂削弱了 Co-Cr 之间

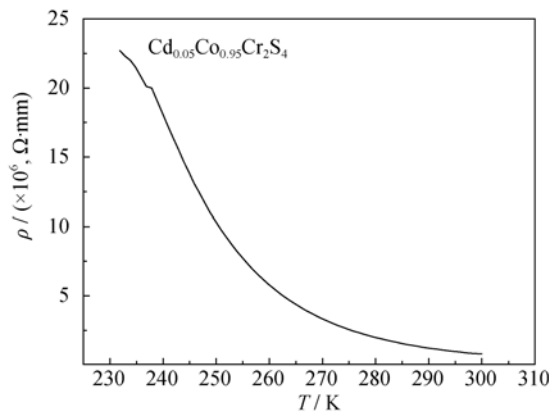


图 3 零场下  $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的电阻率随温度的变化曲线  
Fig. 3 The curve of resistivity change with temperature of  $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  under zero field

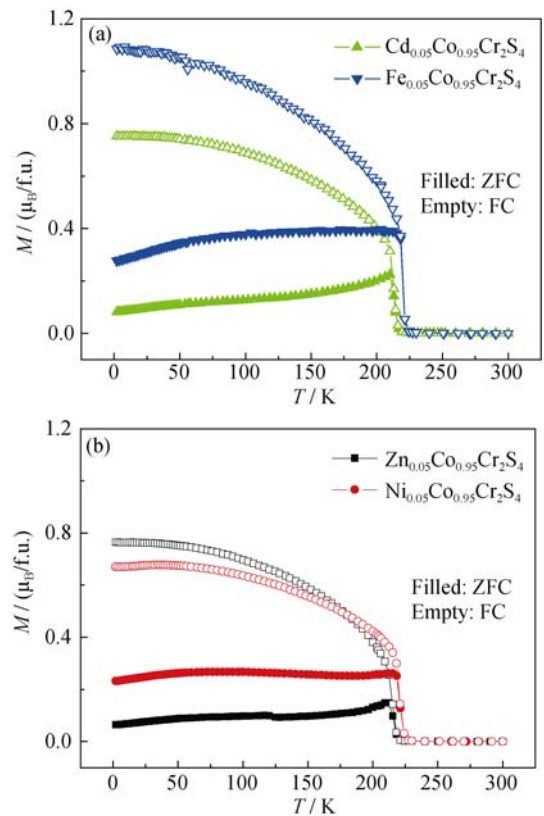


图 4 外加 0.01 T 磁场下  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ ) 零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)的磁化强度与温度的关系  
Fig. 4 The relationships of ZFC and FC magnetization versus temperature measured at  $H=0.01$  T of  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )  
(a)  $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  and  $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (b)  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  and  $Ni_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$

的相互作用,  $Ni^{2+}$  离子取代  $Co^{2+}$  降低四面体位置上的饱和磁化强度<sup>[20]</sup>, 导致  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Ni$ ) 居里温度的降低。而非磁性元素 Zn、Cd 部分取代 Co 后, 使得四面体位置上 Co 亚晶格铁磁相互作用减弱, 导致  $T_C$  降低。

图 5 给出 5 K 下测量的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )的磁滞回线, 插图为磁滞回线在  $-0.25 \sim 0.25$  T 之间的放大图。从图中可以看出  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )均具有亚铁磁性, 只是矫顽力大小不同。表 2 中给出了  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )的矫顽力, 对比图 5 可以发现, 矫顽力大的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ )样品, 相应的 ZFC 和 FC 的磁化强度的差别也大。表 2 显示  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的矫顽力较大, 其磁滞回线较宽, 矫顽力和磁晶各向异性密切相关, 非磁性  $Zn^{2+}$  离子掺杂到  $CoCr_2S_4$  中作为磁畴壁的钉扎中心, 因而, 随着 Zn 的掺杂,  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的矫顽力增大。



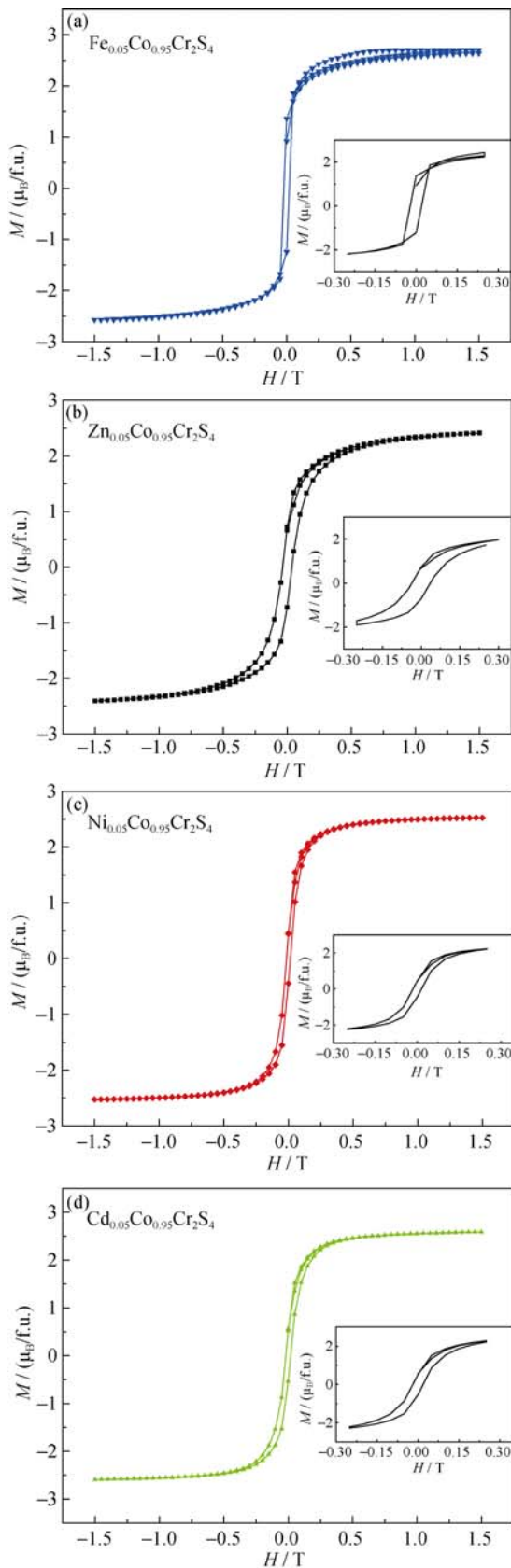


图 5 5 K 下测量的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ ) 的磁滞回线

Fig. 5 Magnetic hysteresis loops of  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Fe, Zn, Ni, Cd$ ) measured at 5 K

(a)  $Fe_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (b)  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (c)  $Ni_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$ ; (d)  $Cd_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$

### 3 结论

本研究探讨了巨磁阻材料  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的输运行为和磁性能。XRD 检测表明,  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 结晶良好, 均呈现纯尖晶石结构,  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的晶胞参数变化与掺杂元素的离子半径成比例。Zn、Ni、Fe 掺杂后的  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  具有半导体输运行为。磁性离子的掺杂削弱了 Co-Cr 间的相互作用, 非磁性离子的掺杂减弱了四面体位置上 Co 亚晶格的铁磁相互作用, 导致  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的居里温度  $T_C$  降低。在 0.01 T 下,  $A_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  ( $A=Zn, Ni, Cd, Fe$ ) 的 ZFC 和 FC 之间存在不可逆行为。Zn 掺杂后, 产生磁畴壁钉扎中心, 导致  $Zn_{0.05}Co_{0.95}Cr_2S_4$  的矫顽力增大。

### 参考文献:

- [1] HELMOLT R V, WECKER J, HOLZAPFEL B, *et al.* Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films. *J. Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**(14): 2331–2333.
- [2] JIN S, TIEFEL T H, MCCORMACK M, *et al.* Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, **264**(5157): 413–415.
- [3] BRICEÑO G, CHANG H, SUN X D, *et al.* A class of cobalt oxide magnetoresistance materials discovered with combinatorial synthesis. *Science*, 1995, **270**(5234): 273–275.
- [4] SHIMAKAWA Y, KUBO Y, MANAKO T. Giant magnetoresistance in  $Ti_2Mn_2O_7$  with the pyrochlore structure. *Nature*, 1996, **379**: 53–55.
- [5] RAMIREZ P, CAVA R J, KRAJEWSKI J. Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels. *Nature*, 1997, **386**: 156–159.
- [6] VAQUEIRO P, SOMMER S, POWELL A V. Phase behaviour, magnetic and electronic properties in the series  $Co_{1-x}Ni_xCr_2S_4$  ( $0 \leq x < 1$ ). *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**(10): 2381–2387.
- [7] WANG S, SUN Y, SONG W, *et al.* The magnetism of Zn-doped colossal magnetoresistance materials  $Fe_{1-x}Zn_xCr_2S_4$  ( $0 < x < 1$ ). *J. Magn. Magn. Mater.*, 2001, **223**(3): 238–246.
- [8] SUN C P, HUANG C L, LIN C C, *et al.* Colossal electroresistance and colossal magnetoresistance in spinel multiferroic  $CdCr_2S_4$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(12): 122109-1-3.
- [9] HEMBERGER J, LUNKENHEIMER P, FICHTL R, *et al.* Loidl. Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic  $CdCr_2S_4$ . *Nature*, 2005, **434**(7031): 364–367.
- [10] WEBER S, LUNKENHEIMER P, FICHTL R, *et al.* Colossal magnetocapacitance and colossal magnetoresistance in  $HgCr_2S_4$ .

- Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**(15): 157202-1-4.
- [11] YANG Z R, TAN S, ZHANG Y H. Magnetic polaron conductivity in  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  with the colossal magnetoresistance effect. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(21): 13872-13875.
- [12] OHGUSHI K, OGASAWARA T, OKIMOTO Y, *et al.* Gigantic Kerr rotation induced by a d-d transition resonance in  $\text{MCr}_2\text{S}_4$  (M=Mn, Fe). *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(15): 155114-1-5.
- [13] PLUMIER R, SOUGI M, LECOMTE M. Magnetic properties of the weak ferromagnet  $\text{NiCO}_3$  in the paramagnetic range. *Z. Phys. B Condensed Matter*, 1986, **63**(1): 63-67.
- [14] TANAKA M, SASAKURA H, AKAGI Y, *et al.* New Pb-based 1212 cuprate superconductors containing sulfur,  $(\text{Pb}_{0.75}\text{S}_{0.25})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ . *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2011, **24**(5): 1479-1483.
- [15] HOEKSTRA B, STAPELE R V. Anomalous magnetic anisotropy and resonance linewidth in  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ . *Phys. Status Solidi B*, 1973, **55**(2): 607-613.
- [16] GIBART P, DORMANN J L, PELLERIN Y. Magnetic properties of  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  and  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ . *Phys. Status Solidi B*, 1969, **36**(1): 187-194.
- [17] MARAIS, PORTE M, GOLDSTEIN I, *et al.* Magnetocrystalline anisotropy of the ferrimagnetic semiconductor  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, 1980, **15**: 1287-1288.
- [18] SHANNON R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 1976, **32**(5): 751-767.
- [19] KUSTERS R, SINGLETON J, KEEN D, *et al.* Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ . *Physica B: Condens. Matter.*, 1989, **155**(1): 362-365.
- [20] TREITINGER L, GÖBEL H, PINK H. Magnetic semiconducting spinels in the mixed system  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ . *Mater. Res. Bull.*, 1976, **11**(11): 1375-1379.