

双钙钛矿 Sr_2CrWO_6 的磁性与输运性质研究 *

王锦辉 朱 浩 韩红梅 倪 刚 钟 伟 都有为

(南京大学物理系 南京 210093)

(2000 年 8 月 1 日收到 2000 年 10 月 28 日收到修改稿)

研究了双钙钛矿 Sr_2CrWO_6 的磁性和输运性质。 Sr_2CrWO_6 多晶在 Ar 气及真空气氛中经固相烧结而形成。X 射线衍射分析表明主相为 Sr_2CrWO_6 ，少量杂相为 SrWO_4 。热磁测量表明样品的居里温度为 480 K 左右。电阻随温度降低而升高，类似于绝缘体，在外场 5 T，低温下(25 K)磁致电阻(MR)可达 20%，但 MR 随温度升高而趋于零。较大的矫顽力(5.97×10^4 A/m)以及低场部分 MR-H 曲线偏离高场下的线性曲线显示样品可能有较强的磁各向异性。

关键词：双钙钛矿氧化物，磁性质，磁致电阻

PACC：7280G, 7530, 7550C

1 引 言

最近，双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 由于具有室温磁电阻(magnetoresistance, 简称 MR)效应而备受瞩目^[1]，在多晶样品中亦观察到低场磁电阻(Low-field MR, 简称 LFMR)。LFMR 来源于自旋极化电子的畴壁隧穿^[2]或晶界隧穿效应^[3]。密度泛函对能带结构的计算表明^[1,4]自旋向上的子带主要由 Fe 的 3d 电子占据，并形成 1 eV 左右的能隙。自旋向下的子带由杂化的 Fe t_{2g} 和 Mo t_{2g} 电子占据。费密面处于自旋向上子带的能隙中，因此双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 呈现半金属性。 Fe^{3+} 3d 电子($3d^5$; $t_{2g}^3e_g^2$; $S=5/2$)主要为局域态，而 Mo^{5+} 4d 电子($4d^1$; t_{2g}^1 ; $S=1/2$)为巡游态。对于有序的双钙钛矿氧化物， FeO_6 八面体和 MoO_6 八面体交替排列，局域性的 Fe^{3+} 3d 电子和巡游性的 Mo^{5+} 4d 电子反铁磁性耦合，因而样品呈亚铁磁性。双钙钛矿氧化物 $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ 的 MR 研究^[5]表明 Fe^{3+} 3d 电子和巡游性的 Mo^{5+} 4d 电子相互作用亦类似于锰氧化物中的双交换作用(double-exchange interaction)^[6]，并且也观察到了居里温度附近的本征 MR 效应。

到目前为止，只在双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ， $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{Re}_{2/3}\text{O}_6$ ^[7]， $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ， $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ 中研究

过 MR 效应。这些材料均含有 Fe 离子，具有较高的磁性。本文研究均由非磁性离子组成的氧化物 Sr_2CrWO_6 ^[8] 的输运性质。由于 Cr^{3+} ($3d^3$; t_{2g}^3 ; $S=3/2$)和 W^{5+} ($5d^1$; t_{2g}^1 ; $S=1/2$)离子在电荷数、离子半径上有较大的差异， CrO_6 和 WO_6 八面体交替排列^[9]，形成有序的双钙钛矿结构。实验发现其磁性和输运性质与已知的双钙钛矿氧化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 显著不同，这可能是由于 Cr 和 Fe 离子的 3d 电子数不一样。

2 实 验

Sr_2CrWO_6 多晶样品由固相反应法制备。化学计量的 SrCO_3 ， Cr_2O_3 ，以及 WO_3 粉末均匀混合，先在空气中 1223 K 预烧 4 h，压成半径为 15 mm 的圆薄片，并在高纯 Ar 气中 1423 K 烧烧 5 h，最后将圆片磨碎，重新压片，密封在抽真空的石英玻璃管中，在 1373 K 下烧结 3 h。利用 X 射线衍射(XRD)仪分析样品的相组成。运用标准的四探针法测量样品的直流电阻，测量是在超导磁秤中进行，超导磁场最大可达 8 T。磁电阻定义为 $MR = [\rho(0) - \rho(H)]/\rho(0)$ 。样品的磁性由振动样品磁强计(Lakeshore, VSM system)测量。

* 国家自然科学基金(批准号:19890310)和国家攀登计划(批准号:NMS-07)及国家重点基础研究发展规划(批准号:1999064508)资助的课题。

3 结果与讨论

室温 XRD 谱(见图 1)显示样品主要由 Sr_2CrWO_6 组成,立方对称($Pm3m$)。经计算晶格常数 a_0 为 $0.78266 \pm 0.00008 \text{ nm}$,这与文献值 0.782 nm 基本一致^[8]。除主相 Sr_2CrWO_6 外,还有少量的杂相 SrWO_4 出现。在制备含 W 或 Mo 的双钙钛矿氧化物时, SrWO_4 和 SrMoO_4 是主要的而且是难以去除的杂相^[8,10]。

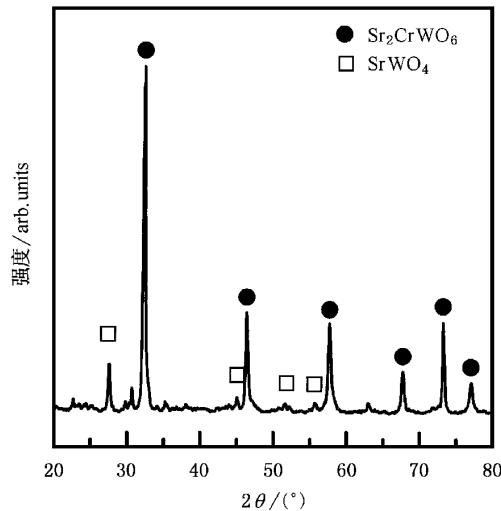


图 1 室温下样品的 XRD 谱

图 2 为室温下样品的磁滞回线。室温下饱和磁化强度仅为 $4.71 \times 10^{-7} \text{ Tm}^3/\text{kg}$,远小于同样温度和磁场下 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的值($2.76 \times 10^{-5} \text{ Tm}^3/\text{kg}$)^[1]。

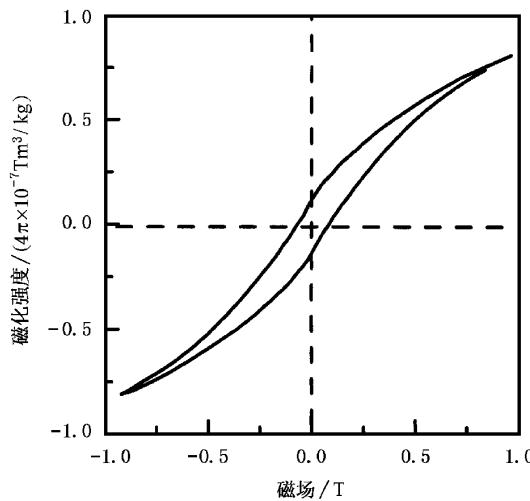


图 2 样品室温下磁滞回线

此结果可能是由三个原因造成的,首先是由于非磁性 SrWO_4 的存在;其次 Sr_2CrWO_6 的理论饱和磁矩为 $2\mu_B$ ($S_{\text{total}} = 3/2 - 1/2 = 1$) 仅为 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 值的一半 ($S_{\text{total}} = 5/2 - 1/2 = 2$);再次, Monte Carlo 模拟计算表明^[11] CrO_6 和 WO_6 八面体排列无序以及氧空位亦造成磁性的大幅下降。需要指出的是八面体排列无序度以及氧空位与样品的制备过程密切相关。样品的矫顽力较大,为 $5.97 \times 10^4 \text{ A/m}$,远大于 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 及类钙钛矿锰氧化物的值,与 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{Re}_{2/3}\text{O}_6$ 类似^[7]。大的矫顽力可能来源于 Sr_2CrWO_6 中 Cr 离子所引起的大的磁晶各向异性^[14]。

图 3 为温度介于 300 至 600 K 的热磁曲线。可以看出随温度升高,磁化强度逐步下降。从曲线最大斜率处定出样品的居里温度为 480 K,与交流磁化率测量值(474 K)相近,略大于文献值 453 K^[8]。居里温度的值取决于键 C(3d³)—O—W(5d¹)的相互作用,而键长和键角与样品制备过程相关^[12]。文献报道不同制备过程 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的居里温度介于 410—450 K^[1]变化。

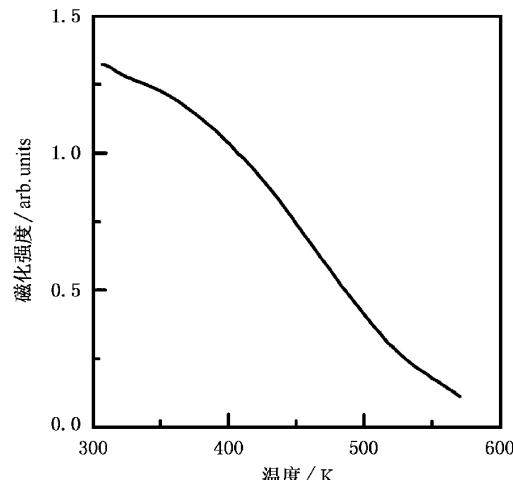


图 3 样品热磁曲线

图 4 为零场或加场(5 T)条件下样品的电阻率 ρ 随温度的变化关系。 ρ 的数值与 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 多晶材料相比大 4 至 5 个数量级。零场下 ρ 随温度的降低而升高,类似于绝缘体,这可能是由于下述部分或全部原因造成的:(1)由于绝缘性的 SrWO_4 相存在,阻塞了大量的导电通道;(2)由于晶界对导电性的影响与样品制备过程密切相关,在不同的制备条件下,金属性导电可变为半导体导电性^[4],甚至于在外延生长的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-y}$ 薄膜中发现^[13],两种不同的制

备工艺制得的薄膜其磁电阻分别为 -3% 和 35% (温度为 5 K , 外加磁场为 8 T) ($3\text{)Sr}_2\text{CrWO}_6$ 与 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ^[7,14] 类似, 其本征特性即为亚铁磁性的绝缘体. 但确切原因仍不清楚, 需要进一步研究.

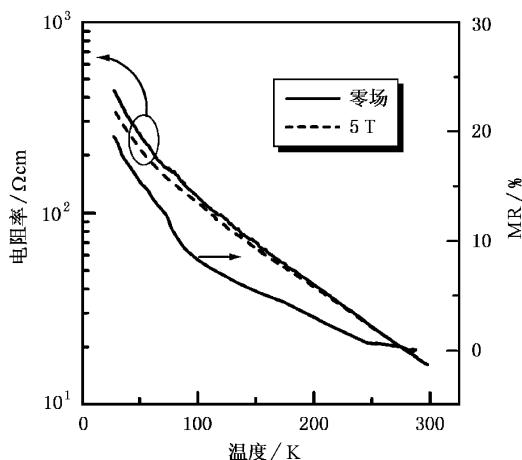


图 4 零场和 5 T 磁场下样品电阻率以及 MR 随温度变化曲线

尽管样品的电阻率较大, 低温下(25 K)MR(外加磁场为 5 T)非常大, 可达 20% , 与 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ 的 21% ($4.2\text{ K}, 7\text{ T}$)相当, 略小于 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 的 MR^[1]. 但需要指出的是, 样品 MR 随温度的升高而逐渐减小, 在 300 K 附近趋于零. 而 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 在室温附近 MR 可达 10% (外加磁场为 5 T).

图 5 为温度 155 K 下 ρ 随外加磁场的变化曲线. 随外加磁场的增加, ρ 逐渐减小, 在 5 T 下, MR 为 5.5% . 可以看出变化曲线基本为线性关系. 图 5 中内插图是放大后的低场部分 MR-H 曲线. 没有观察到对应于 LFMR 的陡峭上升. 低场下的 MR 明显偏离高场下的线性曲线. 类似情况亦发生在具有压应力的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜中^[15], 由于大的垂直

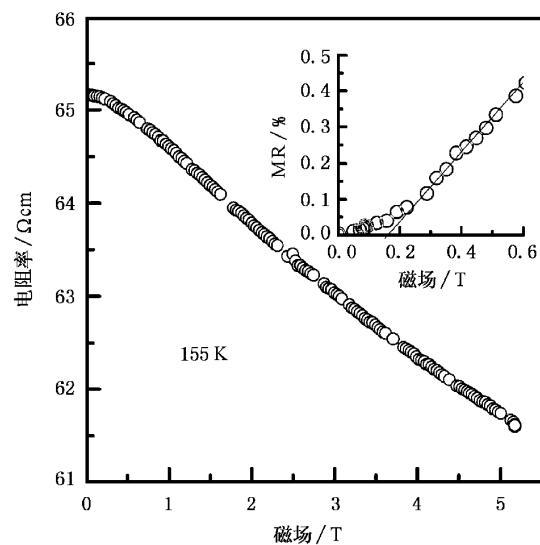


图 5 155 K 温度下电阻率随外加磁场的变化曲线 内插图为低场部分 MR 随外加磁场的变化曲线

于膜面的各向异性的存在, 低场附近的 MR 偏离了高场($H > 2.39 \times 10^5\text{ A/m}$)下的 MR 曲线, 研究发现低场下的 MR 来源于自旋极化电子的畴壁隧穿效应. 考虑到样品亦具有较大的矫顽力, 我们相信 Sr_2CrWO_6 有较大的磁各向异性, 并且 LFMR 取决于畴壁隧穿效应.

4 结 论

本文利用固相烧结法制备了双钙钛矿氧化物 Sr_2CrWO_6 多晶样品. 在 25 K 温度和 5 T 外场下, 磁电阻 MR 可达 20% , 但 MR 随温度的升高而减小, 在 300 K 附近趋于零. 样品的电阻随温度降低而升高, 呈绝缘体特性. 磁性测量表明样品有较大的矫顽力($5.97 \times 10^4\text{ A/m}$). 低场附近的 MR 偏离了高场下的 MR 曲线, 显示样品可能有较大的磁各向异性.

- [1] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Nature*, **395** (1998), 677.
- [2] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouiloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, J. Z. Sun, *Phys. Rev.*, **B54** (1996), R15629.
- [3] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 2041.
- [4] K. I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, **B59** (1999), 11159.
- [5] A. Maignan, B. Raveau, C. Martin, M. Hervieu, *J. Solid State Chem.*, **144** (1999), 244.
- [6] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82** (1951), 403.
- [7] T. H. Kim, M. Uehara, S. W. Cheong, S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 1737.
- [8] F. K. Patterson, C. W. Moeller, R. Ward, *Inorg. Chem.*, **2** (1963), 196.
- [9] F. S. Galasso, in *International Series of Monographs in Solid State Physics*, ed. by R. Smoluchowski, N. Kurti (Pergamon, London, 1969).

- [10] Y. Teraoka , M. D. Wei , S. Kagawa , *J. Mater. Chem.* , **8** (1998), 2323.
- [11] A. S. Ogale , S. B. Ogale , R. Ramesh , T. Venkatesan , *Appl. Phys. Lett.* , **75** (1999), 537.
- [12] F. S. Galasso , F. C. Douglas , R. J. Kasper , *J. Chem. Phys.* , **44** (1966), 1672.
- [13] H. Asano , S. B. Ogale , J. Garrison , A. Orozco , Y. H. Li , E. Li , V. Smolyaninova , C. Galley , M. Downes , M. Rajeswari , R. Ramesh , T. Venkatesan , *Appl. Phys. Lett.* , **74** (1999), 3696.
- [14] M. Abe , T. Nakagawa , S. Nomura , *J. Phys. Soc. Jpn.* , **35** (1973), 1360.
- [15] Y. Wu , Y. Suzuki *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **75** (1999), 2295.

MAGNETIC AND TRANSPORT PROPERTIES IN THE DOUBLE PEROVSKITE Sr_2CrWO_6 ^{*}

WANG JIN-HUI ZHU HAO HAN HONG-MEI NI GANG ZHONG WEI DU YOU-WEI

(Department of Physics ,Nanjing University ,Nanjing 210093 ,China)

(Received 1 August 2000 ; revised manuscript received 28 October 2000)

ABSTRACT

We have carried out preliminary investigations about the magnetic and transport properties of the double perovskite Sr_2CrWO_6 . The polycrystalline sample was fabricated using solid-state reactions in an Ar atmosphere and evacuated silica capsules. The X-ray diffraction studies show that the sample is composed of Sr_2CrWO_6 and a small amount of impurity SrWO_4 . The Curie temperature , determined by the thermal magnetization measurements , is around 480 K. The electric resistivity increases with the drop of temperature and exhibits insulator behavior. A large intergrain magnetoresistance (MR) up to 20% at a low temperature (25 K) and a field of 5 T is observed. And the MR decreases to zero with increasing temperature toward 300 K. The large coercive force (5.97×10^4 A/m) and the low-field deviation of MR from high-field linear behavior indicate that there probably exists a large magnetic anisotropy in the compound.

Keywords : double perovskite oxide , magnetic properties , magnetoresistance

PACC : 7280G , 7530 , 7550C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19890310), the National " Climbing " Program of China (Grant No. NMS-07) and the State Key Program of Basic Research of China (Grant No. 1999064508).