

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的结构和磁性^{*}

鲁 毅 李庆安 邱乃力 成昭华

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室 北京 100080)

薛艳杰 张 莉 陈 娜 肖红文 张百生 陈东凤

(中国原子能科学研究院 北京 100240)

(2002 年 12 月 10 日收到 2002 年 12 月 30 日收到修改稿)

通过室温下的中子衍射和磁性测量对多晶样品 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的结构和磁性进行了实验研究. 中子衍射结果表明, 该样品具有正交的钙钛矿结构, 空间群是 $Pnma$, 即结构发生了晶场畸变. 由 $M-T$ 和 $R-T$ 曲线可知, 居里温度 $T_c = 273$ K, 其特征是随着温度的增加样品经历了从铁磁金属态转变到顺磁半导体, 且转变温度 $T_p = 225$ K, 用锰氧化物晶场和双交换作用的竞争解释了其温度 T_p 以下的金属特性.

关键词: 结构, 磁性, 中子衍射, 晶场畸变, 转变温度 T_p , 双交换作用

PACC: 7530E, 7220M, 7215G, 7570P

1. 引 言

自从发现具有超大磁电阻(CMR)效应的材料以来, 吸引着越来越多的研究人员致力于具有 CMR 效应的锰氧化物 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 的研究. 一般而言, 这些氧化物的显著特征是随着温度的降低有从顺磁绝缘态到铁磁金属态的转变^[1-8], 这一现象一般用双交换理论进行解释. 徐庆宇和李铁等分别研究了 Co-SiO_2 颗粒膜和不同过渡层上 Co/Cu/Co 三明治结构的巨磁电阻效应^[9,10]. 近来谢天和茶丽梅等分别研究了纳米晶 Fe-Al-N 软磁薄膜和双层锰氧化物的物理性质^[11,12]. 另一方面 Caignaert 等^[13] 对 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的研究发现, 这些氧化物的特性与 Jahn-Teller 效应有很强的关联; 有关这些氧化物的磁转变特性研究很活跃, 同时对磁结构随温度的变化也开始了大量的研究. 事实表明, 这类材料的结构对其物理性质有重要影响. 由于氧散射因子, 通常所用的 x 射线衍射方法存在某种缺陷, 难以准确测量, 而中子衍射可以弥补这一不足. 为了准确地理解室温下 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 氧化物的结构对其物理性质的影响, 我们对这种氧化物的中子衍射和磁性进

行了系统的研究.

2. 实验方法

2.1. 样品制备

采用传统的高温固相反应法, 制备了多晶样品 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$. 按要求的名义组分称量纯度为 99.99% 以上的 Nd_2O_3 , SrCO_3 , MnCO_3 , PbO 粉料, 在玛瑙碾钵中充分研磨, 使之均匀混合. 首先, 在 800°C 下预烧 12 h, 然后在球磨机中研磨 2 h 后, 再进行压片. 在通有流动的高纯混合气(30% O_2 + 70% Ar) 中进行样品烧结, 烧结条件为在 1000, 1100, 1180 $^\circ\text{C}$ 下, 样品分别煅烧 24 h, 同时随炉温自然冷却到室温. 最后得到 $\phi = 10$ mm、厚约 2 mm 的外观平整、黑亮、坚硬而无裂纹的样品.

2.2. 样品测量

用 Rigagu 型转靶 x 射线仪检测样品的单相性, 使用中国原子能科学研究院的中子粉末衍射谱仪, 采用定监视器计数、步进扫描方式测定了室温下粉末样品 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的晶体结构, 入射中子波

^{*} 中国科学院“百人计划”、国家重点基础研究专项基金(批准号: 2001CB610605)和国家自然科学基金(批准号: 50272082, 10274014)资助的课题.

长 $\lambda = 0.1159 \text{ nm}$, 测量角度 2θ 范围为 $5^\circ - 100^\circ$, 步距为 0.1° (图 1). 根据 Rietveld 方法, 使用 Fullprof 程序对粉末衍射数据进行拟合处理, 获得样品的晶体结构参数. 磁性测量使用 SQUID 完成, 电阻测量采用标准四端引线法, 在零磁场下, 从 $5 - 325 \text{ K}$ 范围内使用超导量子磁强计测量完成. 根据 $M-T$ 曲线 (图 2a) 在高温顺磁相区对 M 峰迅速下降的线性部分进行拟合, 其拟合直线与 x 轴的交点定为居里温度 T_c , $R-T$ 曲线的峰值电阻对应的温度定为金属态到半导体态的转变温度 T_p , 如图 2b 所示.

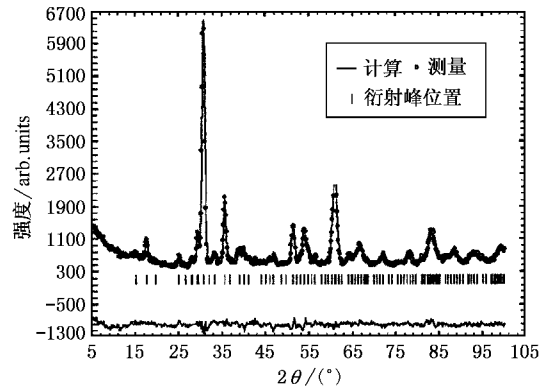


图 1 室温下多晶样品 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的粉末中子衍射图

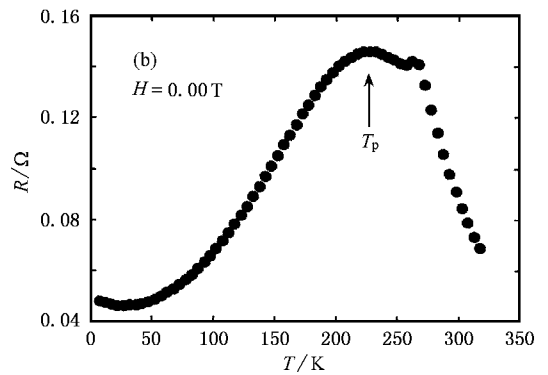
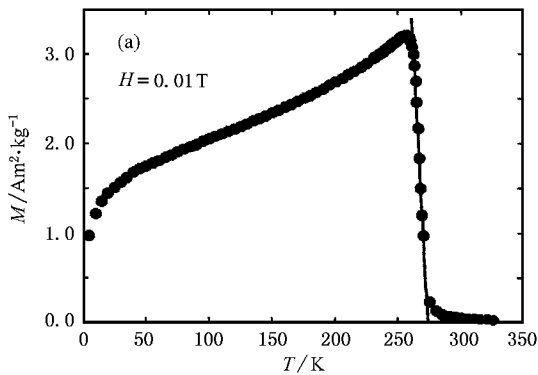


图 2 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品的 $M-T$ 和 $R-T$ 曲线 (a) $M-T$ 曲线 (b) $R-T$ 曲线

3. 结果和讨论

图 1 为室温 (295 K) 下粉末样品 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的中子衍射谱, 图中圆点为实验点, 实线为理论计算曲线.

根据 Rietveld 方法精修和计算得到的样品晶体结构参数和锰氧八面体的键长、键角等结果列入表 1 中. 结果表明, 所制备的样品为 GdFeO_3 型单相, 空间群为 $Pnma$. 在高温顺磁相中, 我们观察到在 T_c 以上 MO_6 八面体具有 2 个不同的 $\text{Mn}-\text{O}_2$ 距离, 他们分别是 0.19072 nm 和 0.193570 nm , 以及 $\text{Mn}-\text{O}_1$ 距离是 0.193433 nm , 这一现象可归因于 Jahn-Teller 畸变.

我们知道, 未畸变的钙钛矿型锰氧化物是具有 $Pm3m$ 对称性立方结构, 以 A (代表稀土原子) 为立方晶胞的顶点, 而 O 原子和 B (代表锰原子) 分别处于面心和体心的位置. 事实上锰氧化物一般都有结

构畸变, 其原因之一是来自于 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 畸变. Caignaert 等^[14]对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品进行了室温下的中子衍射研究, 结果表明不仅出现电荷有序特征而且随着温度的增加发生了从反铁磁绝缘态转变到铁磁金属态 (即 AFMI-FMM) 且转变温度为 $T_p = 160 \text{ K}$, 这种氧化物在室温下具有正交结构, 空间群是 $Imma$. 当 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 比例一定时, 通过改变稀土离子和二价碱土金属离子的半径及性质, 影响晶场效应的大小. Pb 离子半径为 0.120 nm , Sr 离子半径为 0.112 nm , 用少量的 Pb 替代 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中的 Sr , 由室温下的粉末中子衍射结果看出在结构畸变方面有改变. 这是因为 Pb 的掺入导致该锰氧化物特有的晶场畸变. MnO_6 八面体中 6 个 $\text{Mn}-\text{O}$ 键, 位于 ab 面的 4 个 $\text{Mn}-\text{O}_2$ 中, 其中 2 个为 0.190720 nm , 另 2 个为 0.193570 nm , 沿 c 方向的 2 个 $\text{Mn}-\text{O}_1$ 键的距离都是 0.193433 nm . 而对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品所做的室温下中子衍射结果^[11]表明, 在 ab 面内具有 4 个相等的 $\text{M}-\text{O}_2$ 键, 键长为 0.19371 nm ,

$\text{Mn—O}_2\text{—Mn}$ 键角是 167.9° . 沿 c 方向的 2 个 Mn—O_1 键的距离是 0.19272 nm , $\text{Mn—O}_1\text{—Mn}$ 键角是 162.6° . 通过以上比较发现 Pb 对 Sr 的少量替代在 ab 面内的 4 个 Mn—O_2 中, 其中 2 个键具有一定的收缩, 而 $\text{Mn—O}_2\text{—Mn}$ 键角却有所增大, 键角是 171.21° . 沿 c 方向的 $\text{Mn—O}_1\text{—Mn}$ 键角有一定的减小, 即畸变增大. 可见 MnO_6 八面体的几何形状在 ab 面内稍有收缩, 导致 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品结构畸变的改

表 1 室温下 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 氧化物的粉末中子衍射 Rietveld 的精细结构参数

空间群: $Pnma$				
$a = 0.542118\text{ nm}$		$b = 0.759956\text{ nm}$		$c = 0.541620\text{ nm}$
原子	占位	x	y	z
Nd, Sr, Pb	$4c$	0.00281	0.25	0.2753
Mn	$4a$	0	0	0.5
O_1	$4c$	0.53375	0.25	-0.05796
O_2	$8d$	0.25886	0.01606	-0.26261
Mn—O 距离				
Mn—O_1	0.193433 nm			
Mn—O_2	0.190720 nm			
Mn—O_2	0.193570 nm			
Mn—O—Mn 键角				
$\text{Mn—O}_1\text{—Mn}$	158.35°			
$\text{Mn—O}_2\text{—Mn}$	171.21°			
可信度因子: $R_p = 6.5\%$, $R_{wp} = 8.32\%$, $\chi^2 = 3.64\%$				

变. $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品具有正交结构、空间群是 $Imma$ 而 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品具有 GdFeO_3 型结构、空间群是 $Pnma$.

在磁性方面, 我们得到 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的居里温度 $T_c = 273\text{ K}$ 和金属-半导体的转变温度 $T_p = 225\text{ K}$ (图 2), 相对于 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品, 由零磁场下的 $R-T$ 曲线看出, 不仅电荷有序特性消失了, 而且随着温度的增加磁性从铁磁金属态转变到顺磁半导体态, 且转变温度 $T_p = 225\text{ K}$. 可见在这个转变中强的 Jahn-Teller 电-声子耦合起到了重要作用. 强烈的晶场效应通过电-声子耦合, 导致载流子局域化. 电-声子耦合导致的局域化和双交换作用的相互竞争, 使材料在高温下呈顺磁半导体态, 而在 $T < T_p$, 双交换作用占优势, 使大量的掺杂离子对电荷迁移有贡献, 使体系呈现出金属导电性.

4. 结 论

室温下的中子衍射结果表明, ABO_3 型氧化物的磁结构十分敏感于温度和磁场. 少量的二价 Pb 对 Sr 的替代使 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ 样品发生了晶场畸变, 在 $T > T_p$ 时, 该样品的顺磁半导体相为 GdFeO_3 型结构、空间群是 $Pnma$. 随着温度的增加经历了从铁磁金属态到顺磁半导体态的转变, 且转变温度 $T_p = 225\text{ K}$.

- [1] Jonker G H, Van Santen J H 1950 *Physica* **16** 337
 [2] Kusters R M, Singleton J et al 1989 *Physica B* **155** 362
 [3] Jin S, Tiefel T H et al 1994 *Science* **264** 413
 [4] Maignan A, Caignaert V et al 1995 *J. Mat. Chem.* **5** 1089
 [5] Caignaert V, Maignan A et al 1995 *Solid State Comm.* **95** 357
 [6] Hwang H Y, Cheong S W et al 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 914
 [7] Zhu X R, Shen H L, Shen Q W et al 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48** S40 (in Chinese) [祝向荣、沈鸿烈、沈勤我等 1999 物理学报 **48** S40]
 [8] Li R W, Wang Z H, Chen X et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S105 (in Chinese) [李润伟、王志宏、陈 新等 1999 物理学报 **48**

S105]

- [9] Xu Q Y, Ni G, Gu K M et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 128 (in Chinese) [徐庆宇、倪 刚、谷坤明等 2000 物理学报 **49** 128]
 [10] Li T, Shen H L, Shen Q W et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** S28 (in Chinese) [李 铁、沈鸿烈、沈勤我等 1999 物理学报 **48** S28]
 [11] Xie T, Zheng D S, Li X H et al 2002 *Chin. Phys.* **11** 725
 [12] Cha L M, Zhang P X 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 498 (in Chinese) [茶丽梅、张鹏翔 2003 物理学报 **52** 498]
 [13] Caignaert V, Suard E et al 1995 *C. R. Acad. Sci. Paris* **321** 515
 [14] Caignaert V, Millange F, Hervieu M et al 1996 *Solid State Comm.* **99** 173

Structure and magnetic properties of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ manganites^{*}

Lu Yi Li Qing-An Di Nai-Li Cheng Zhao-Hua

(*Institute of Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China*)

Xue Yan-Jie Zhang Li Chen Na Xiao Hong-Wen Zhang Bai-Sheng Chen Dong-Feng

(*China Academy of Atomic Energy ,Beijing 100240 ,China*)

(Received 10 December 2002 ; revised manuscript received 30 December 2002)

Abstract

Structure ,magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$ were experimentally studied by neutron powder diffraction at room temperature and magnetic measurement. The neutron diffraction shows that the space group of this orthorhombic structure is $Pnma$, i. e. its structure exhibits crystal field distortion. Its Curie temperature T_C equals 273 K by the $M-T$ curve. According to the $R-T$ curve ,it shows a ferromagnetic metal-paramagnetic semiconductor transition as temperature increases and $T_p = 225$ K. Using the competing between manganites crystal field and double exchange interaction explains the metal property at room temperature .

Keywords : structure , magnetic properties ,neutron diffraction ,crystal field distortion ,transition temperature T_p , double exchange interaction

PACC : 7530E , 7220M , 7215G , 7570P

^{*} Project supported by the Program of the " Hundred Talents Programs " of Chinese Academy of Sciences ,the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos .50272082 and 10274014) and the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China(Gmat No. 2001CB610605).