

$(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 系列的 磁致伸缩效应研究*

谷坤明 曹庆琪 吴 坚 唐 涛 张世远

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999 年 6 月 10 日收到; 1999 年 10 月 19 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶方法制备了一系列的 $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多晶样品, 研究了其电磁性能及磁致伸缩效应, 发现样品低温下的磁致伸缩主要以线伸缩为主, 且在低场下达到饱和, 在 Pr 含量为 0.3 时达到最大值, 约为 -90×10^{-6} . 随 Pr 掺杂含量的逐渐减小, 磁致伸缩的饱和场也逐渐减小.

PACC: 7580; 7550D

1 引 言

近年来, 掺杂锰氧化物由于其特有的电磁性质, 特别是巨磁电阻的出现, 一直是研究的热点. 人们在对 La-Sr-Mn-O 系列的样品研究中发现了庞磁电阻 (CMR)^[1]、铁磁金属-顺磁绝缘体转变^[2]、电荷有序化^[3]、体积异常热膨胀^[4]、磁场诱导结构相变^[5]等一系列的结果. Moritomo 等^[6]研究的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.50$) 材料的电阻率和居里温度 T_C 随压力的变化关系, 与锰钙钛矿氧化物在磁场作用下电阻率随温度的变化关系相比较, 发现两者的效果极其相似, 这可能与在 T_C 附近具有大的磁致伸缩或晶格结构的畸变有关. 为了调节 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的居里温度, 还由于 Pr, Tb 离子的掺杂有助于增大样品的磁致伸缩系数, 因此我们选取了 Pr 离子进行掺杂, 研究其磁致伸缩性能. 本文主要报道这方面的研究结果.

2 实 验

为了使样品的颗粒性能更好, 我们用溶胶-凝胶方法制备了一系列 ($x = 0.0-1.0$) 的 $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多晶样品. 采用的原料分别为 La_2O_3 , Pr_6O_{11} , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 将所有的原料配成溶液混合, 加入络合剂柠檬酸及乙二醇, 在水浴里变成溶胶, 经过不同的低温 (低于 600°C) 处理, 使多余的硝酸根、水及有机物去除, 得到初步反应的黑色粉末后再压片, 在 1200°C 烧结 10 h 得到最后的样品, X 射线衍射显示样品均为很

* 国家攀登计划 (纳米材料科学) (批准号: NMS-07) 资助的课题.

好的单相, 样品的电阻用直流四探针法测定. 线磁致伸缩采用应变电阻片法测量, 平行和垂直于磁场方向测得的线磁致伸缩系数分别用 $\lambda_{//}$ 和 λ_{\perp} 表示, 并定义各向异性磁致伸缩系数 $\lambda_t = \lambda_{//} - \lambda_{\perp}$. 测量磁致伸缩时, 将一应变片用特定的胶水粘贴在样品上, 为了减少系统误差, 同时将一参考应变片粘贴在硅片上, 并将其放在与样品相同的磁场和温度下.

3 结果及讨论

3.1 晶体结构与电磁性能

我们研究了样品的 X 射线衍射谱及居里温度与掺杂含量的关系, 图 1、图 2 为所得结果. 随着 Pr 掺杂含量的增加, X 射线衍射谱显示, 样品从 $x = 0.0$ 的菱面体对称性到 $x > 0.7$ 发生向正交相对称性的转变. 居里温度则由于 A 位平均离子半径的减小, 导致 Mn—O—Mn 之间的键角减小, Mn 离子之间的交换作用减弱, 发生向低温方向的移动, 这与一般文献中的报道是一致的. 图 2 中的虚线为线性拟合结果.

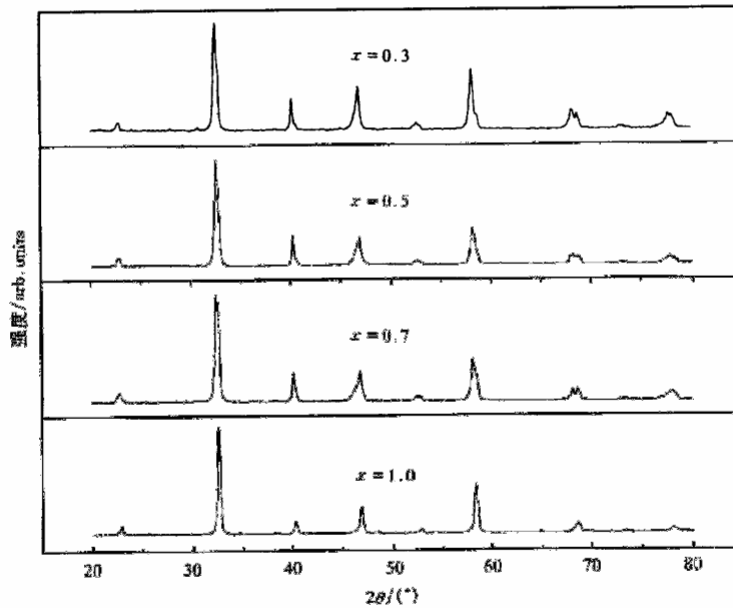


图 1 $(La_{1-x}Pr_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 的 X 射线衍射谱

磁电阻计算采用公式

$$MR = \frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_H - R_0}{R_0},$$

其中 R_H 和 R_0 分别是磁场为 H 和磁场为零时测得的电阻值. 对样品的磁电阻测量表明, $x = 0.7$ 的样品室温下在 $\mu_0 H = 1$ T 时有 7% 的磁电阻. 图 3 为 $x = 0.7$ 的样品在室温下的磁电阻测量结果. 图 3 中右上方的小图为样品磁电阻随成分的变化曲线 ($\mu_0 H = 1$ T),

样品的磁电阻在 $x=0.7$ 时有一峰值, 我们认为这时由于 $x=0.7$ 样品的居里温度最接近室温的缘故. $Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的电阻随温度的变化关系示于图 4, 在样品的 $R-T$ 曲线上, 观察到 $T \approx T_C$ 处 R 有一峰值, 对应于金属-半导体转变.

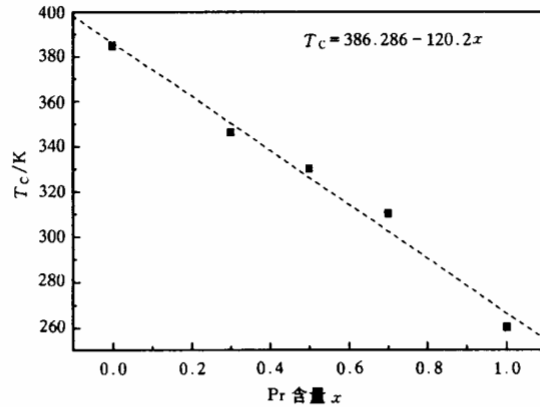


图 2 不同 Pr 含量的居里温度

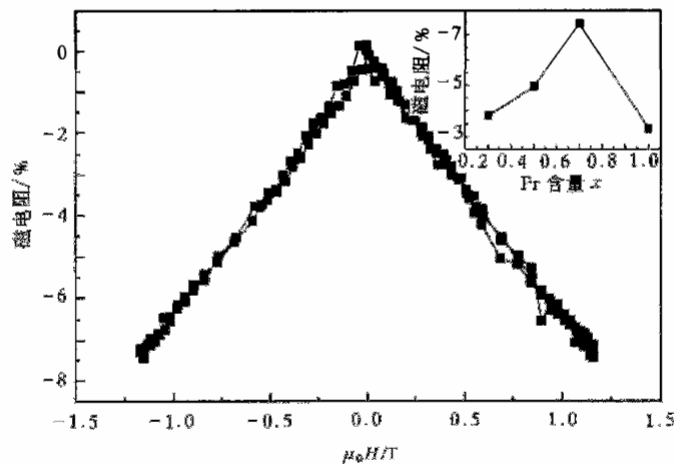


图 3 $(La_{0.7}Pr_{0.3})_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的磁电阻随磁场变化关系

3.2 磁致伸缩

室温下, T_C 最接近室温的样品 $Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 线磁致伸缩呈现最大值. 图 5 示出了 $Pr_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 的室温线磁致伸缩随磁场的变化曲线. 因样品的居里温度略低于室温, 此时处于顺磁态, 磁致伸缩为各向同性, $\lambda_{//} \approx \lambda_{\perp}$, 以体伸缩为主, 且在 $\mu_0 H = 0.85$ T 下远没有达到饱和.

低温下的磁致伸缩行为与室温下不一样. 在低温下样品处于铁磁金属态, 这时的磁致伸缩是各向异性的, 其随磁场变化的行为与常见的 3d 铁磁金属(如 Ni)相类似. 图 6 为不同掺杂含量的样品在 $T = 150$ K 下测得的磁致伸缩结果. 从图 6 可以看出, 在较低的磁场

($\mu_0 H < 300$ mT)下,样品的磁致伸缩就已达到饱和,随 Pr 掺杂含量的增加,饱和场逐渐增大,磁致伸缩则在 $x = 0.3$ 时达到峰值,这其中的机理还需作进一步研究.图7为 Pr 含

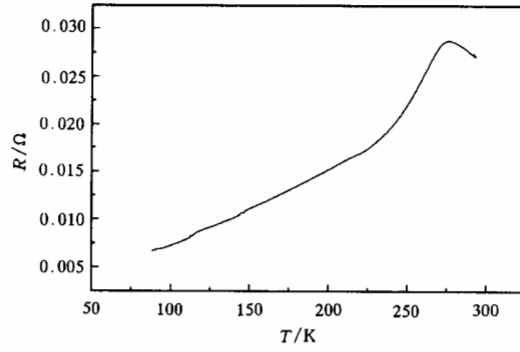


图4 $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 电阻-温度曲线

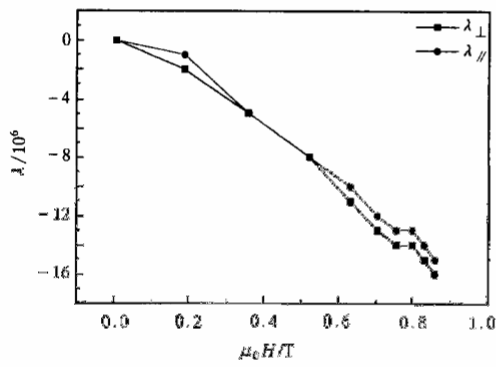


图5 $\text{Pr}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 在室温下的磁致伸缩

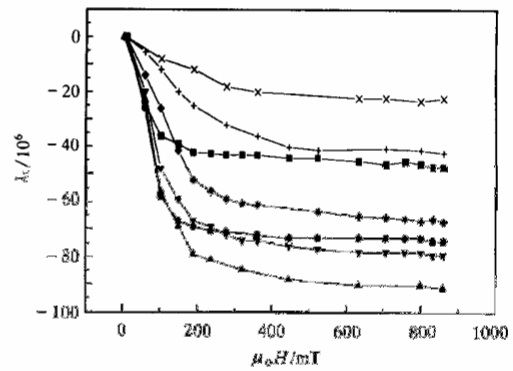


图6 不同 Pr 含量样品在低温下的磁致伸缩 —■— $x = 0.0$, —●— $x = 0.2$, —▲— $x = 0.3$, —▼— $x = 0.4$, —◆— $x = 0.5$, —+— $x = 0.7$, —×— $x = 1.0$

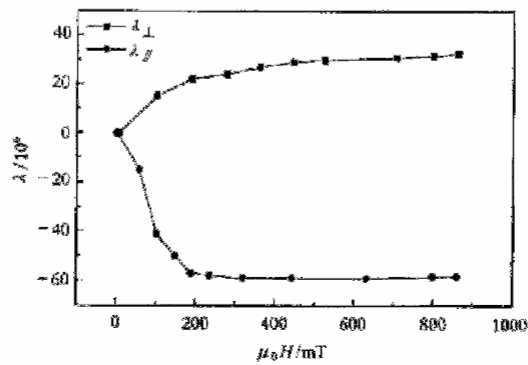


图7 $x = 0.3$ 的样品在 $T = 150$ K 下的磁致伸缩

量为 $x = 0.3$ 的样品在 $T = 150 \text{ K}$ 下的磁致伸缩. 由图 7 可以看出, 这时, 样品能很好地满足 $\lambda_{//} = -2\lambda_{\perp}$ 的关系, 体磁致伸缩几乎可以忽略.

4 结 论

我们制备了一系列的 $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 多晶样品, 研究了它们的电磁性质和磁致伸缩效应. 观察到掺 Pr 的 La-Sr-Mn-O 样品在 T_C 附近呈现不同的磁致伸缩行为, 即在 T_C 以上为各向同性, 以体磁致伸缩为主, 而在 T_C 以下为各向异性, 体磁致伸缩几乎可以忽略. 而且在较低的磁场下, 观察到磁致伸缩的饱和现象, 当 $x = 0.3$ 时样品的磁致伸缩出现峰值.

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, T. Tamesh, L. H. Chen, *Science*, **264**(1994), 413.
- [2] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1995), 5144.
- [3] S. Uhlenbruck, R. Teipen, R. Klingeler, B. Büchner, O. Friedt, M. Hücker, H. Kierspel, E. Niemöller, L. Pinsard, A. Revcolevschi, R. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, **82**(1999), 185.
- [4] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 3541.
- [5] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomloka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature*, **373**(1995), 407.
- [6] Y. Marimoto, A. Asamitsu, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 16491.

MAGNETOSTRICTION EFFECT IN $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ PEROVSKITES*

GU KUN-MING CAO QING-QI WU JIAN TANG TAO ZHANG SHI-YUAN

(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 10 June 1999; revised manuscript received 19 October 1999)

ABSTRACT

A series of bulk $(\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ polycrystalline samples were prepared by sol-gel technique and the electrical, magnetic properties and magnetostriction effect were studied. At low temperatures, the magnetostriction was mainly about linear magnetostriction and saturated at low magnetic field, and the saturation field decreased with decreasing Pr content. At $x = 0.3$, we found a maximum value of -90×10^{-6} .

PACC: 7580; 7550D

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07).