

稀土掺杂 La-Sr-Mn-O 的室温磁致伸缩效应*

曹庆琪 吴 坚 谷坤明 唐 涛 张世远 都有为

(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 7 月 5 日收到; 1999 年 8 月 9 日收到修改稿)

采用两种不同的方法制备了不同稀土含量的 $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ($R = Sm, Tb$) 大块多晶样品, 并研究了它们的晶体结构及室温下的磁致伸缩效应. 分析表明, 随 Sm, Tb 对 La 的替代, 样品的晶体结构从菱面体相转变为正交相. 在结构相转变点附近, 样品在室温下的磁致伸缩效应出现极大值. 样品在室温下的磁致伸缩主要来源于材料中的交换磁致伸缩.

PACC: 7580; 7550D

1 引 言

自 1989 年在掺杂钙钛矿型锰氧化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (其中 R 为三价稀土金属离子, 如 $La^{3+}, Pr^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}$ 等; A 为二价碱土金属离子, 如 $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ 等) 中发现庞磁电阻 (CMR) 效应以来^[1], 由于其在磁记录、磁传感器等方面潜在的应用前景, 以及金属-绝缘体相变等所涉及的强关联效应, 该类化合物吸引了物理学界的广泛兴趣. 最近的几年里, 在这类材料中相继发现了许多非常有趣的现象. 1995 年, Moritomo 等^[2]用加等静压的方法, 研究了 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 材料的电阻率和居里温度 T_C 在压力和磁场作用下的变化关系, 发现两者的作用结果极其相似, 这种相似性说明了在钙钛矿材料中可能存在着较大的磁致伸缩效应. Asamitsu 等^[3]在 $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$ 中发现外磁场诱导的结构相变, Ibarra 等^[4]发现存在于居里温度附近的体积异常热膨胀. 这些实验结果表明, 在掺杂钙钛矿型锰氧化物中存在着非常强的磁性与晶格的耦合效应. Kuwahara 等^[5]更在 $(Nd_{0.062}Sm_{0.938})_{1/2}Sr_{1/2}MnO_3$ 单晶样品中观察到低温下的巨磁致伸缩效应. 但对于钙钛矿型锰氧化物材料磁致伸缩效应的系统研究报道甚少. 有鉴于此, 我们对稀土掺杂 La-Sr-Mn-O 钙钛矿的磁致伸缩效应进行了系统的研究, 并试图寻找其磁致伸缩效应的机理.

2 实验方法

我们用固相烧结法及溶胶-凝胶法分别制备了不同成分的 $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ($R = Sm, Tb$) 大块多晶样品. 固相反应烧结法所用的原料为纯度较高的稀土及过渡族元素的氧化物及碳酸盐. 把这几种原料按一定的化学比例均匀混合, 经过仔细的研磨, 压成块状,

* 国家自然科学基金(批准号: 19974032)资助的课题.

放在 950 °C 的炉中预烧 10 h. 经再次研磨, 用 150 MPa 压力压成圆片, 在 1300 °C 的温度下烧结 10—12 h. 溶胶-凝胶方法是将稀土氧化物按化学剂量溶于稀硝酸中, 再加入一定量的碱土金属的硝酸盐以及硝酸锰溶液进行混合、溶解. 加入柠檬酸和乙二醇作为络合剂, 得到溶胶. 在水浴锅中于 60 °C 水浴 24 h 后得到凝胶状物质, 将其放入烘箱中烘干, 得到干凝胶. 于 300 °C 烧结约 10 h, 再经研磨后至 900 °C 烧结 10 h 左右, 从而使有机物完全挥发, 得到钙钛矿超微粉. 再经研磨、压片后, 于 1300 °C 左右煅烧大约 10 h, 即可得到纯净的多晶钙钛矿样品. 通过 X 射线衍射观察样品中的相结构; 样品的磁性用振动样品磁强计 (VSM) 测量; 样品的磁致伸缩由应变电阻法进行测量: 将测量应变电阻片和补偿应变电阻片分别贴在样品及硅片表面, 并将二者置于相同的磁场和温度环境下, 通过国产的应变测量仪即可进行测量; 样品的磁电阻效应由直流四端引线法测量.

3 实验结果及讨论

3.1 相结构

我们测定了不同稀土掺杂含量 x 的多晶样品 ($R = \text{Sm}, \text{Tb}$) 的 X 射线衍射谱, 分别示于图 1 和图 2 中. 从图中我们可以看出, 在 $x = 0$ 的 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品中, 其晶体结构

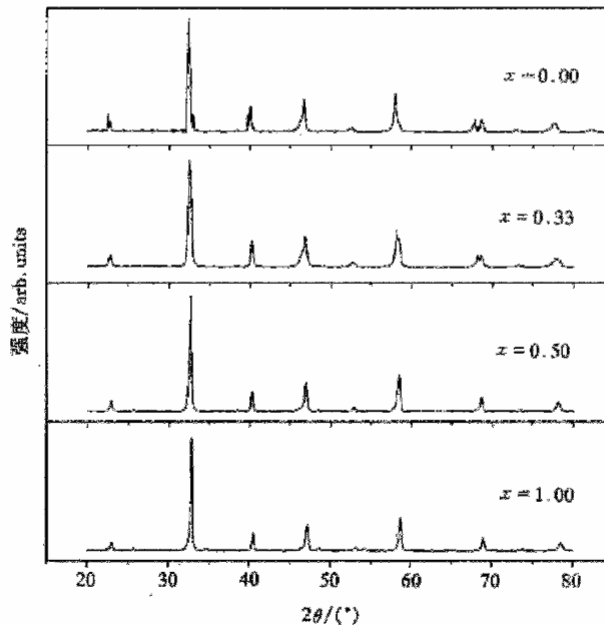


图 1 $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 谱

为菱面体相. 随着 x 的增加, 由于 Sm^{3+} 或 Tb^{3+} 的离子半径小于 La^{3+} 的离子半径, 样品的 A 位为平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 减小, 使得样品逐渐向具有较高对称性的正交相转变. 对于

不同稀土掺杂样品的转变点不同($R = \text{Sm}$ 时, 转变点在 $x = 0.33$ 到 0.50 之间; $R = \text{Tb}$ 时, 转变点在 $x = 0.25$ 到 0.33 之间). 如果将稀土掺杂含量换算为样品的 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$, 我们可以算出样品的转变点均在 $\langle r_A \rangle = 0.12 - 0.121 \text{ nm}$ 之间.

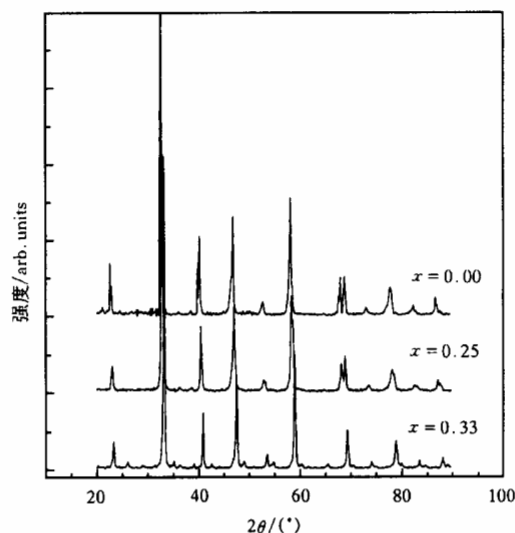


图2 $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 谱

3.2 磁学性能

图3和图4显示了两种稀土掺杂样品在 $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ 下的 $M-T$ 曲线及相应样品的居里温度 T_C 随成分的变化关系. 从图中可以看出, 随着稀土掺杂含量 x 的增加, 样品的居里温度迅速下降. 将稀土掺杂含量换算为 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的样品居里温度 T_C 随 $\langle r_A \rangle$ 的变化关系示于图5中. 从图5可以看出, 两种样品的居里温度 T_C 主要与样品 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 有关. 稀土掺杂导致样品居里温度下降的原因, 主要是由于随稀土离子的增加, 样品 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 减小, 导致样品中 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键的键角减小, 使得 Mn 离子之间的交换作用变弱, 从而导致样品的居里温度下降.

图6给出了两种稀土掺杂样品的室温磁致伸缩效应 $\Delta L/L$ 随样品中稀土掺杂含量 x 及 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的变化曲线. 从图6可以看出, 两种稀土掺杂样品的室温磁致伸缩随样品 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的变化关系基本一致且符号相同, 都在一定的 x 值时出现磁致伸缩效应的极大值. 我们知道, 在氧化物中, 来源于单离子磁致伸缩的样品在恒定温度下的磁致伸缩一般应与稀土离子掺杂含量的变化呈线性关系^[6]. 而我们的样品在室温下的磁致伸缩并不随 x 的增大呈线性变化, 这说明它们的磁致伸缩主要来源于材料的交换磁致伸缩. 样品在一定稀土掺杂含量时出现磁致伸缩效应的极大值主要有以下两个原因: 第一, 交换磁致伸缩效应在居里点附近特别大, 由图6及图3、图4中可以看出, 出现磁致伸缩效应极大值样品的居里温度最接近室温; 第二, 由晶体结构的分析可以看出, 出现磁致伸缩极大值的样品正处于晶体结构的转变点附近. 材料中的杨·泰勒效应

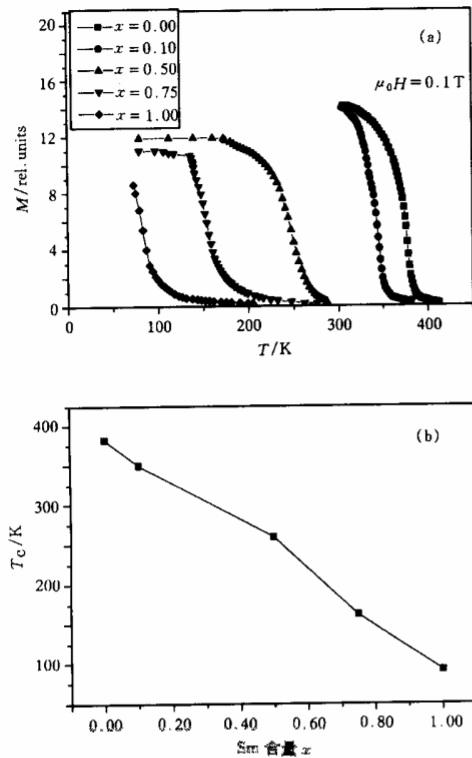


图 3 不同 Sm 含量的 $(La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的 M-T 曲线(a)和 T_C -x 关系(b)

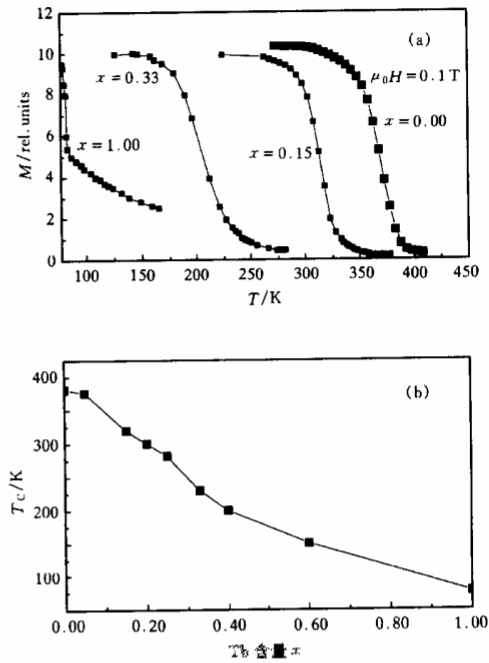


图 4 不同 Tb 含量的 $(La_{1-x}Tb_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的 M-T 曲线(a)和 T_C -x 关系(b)

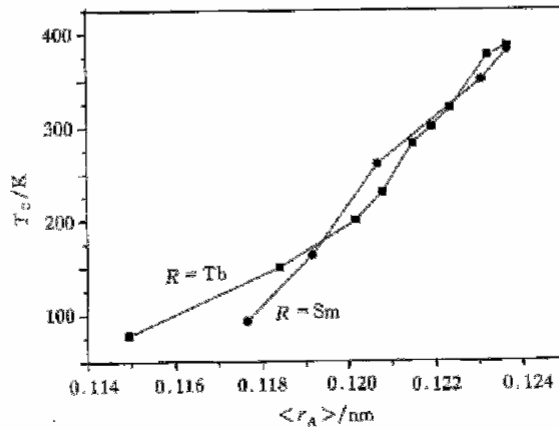


图 5 $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的居里温度 T_C 与 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的关系

使得样品在结构转变点附近出现磁致伸缩效应的增强。

$(La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品在室温下相应的磁电阻效应随样品中稀土掺杂含量

x 的变化如图 7 所示. 与图 6 相比较可以看出, 样品在室温下的磁电阻效应和磁致伸缩效应随稀土掺杂含量的变化有类似的变化关系, 说明样品的磁电阻效应和磁致伸缩效应有一定的相关性. 但两者具体的物理机理还有待进一步的研究.

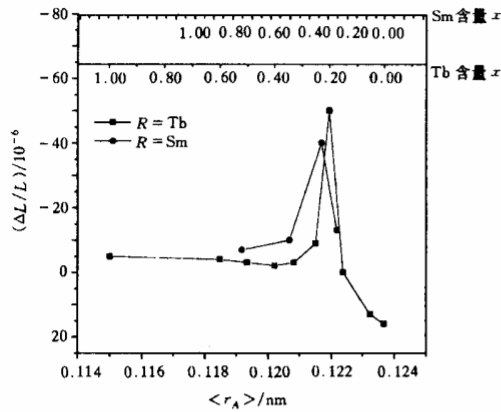


图 6 $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品的室温磁致伸缩效应 $\Delta L/L$ 随样品中稀土掺杂含量 x 及 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的变化曲线

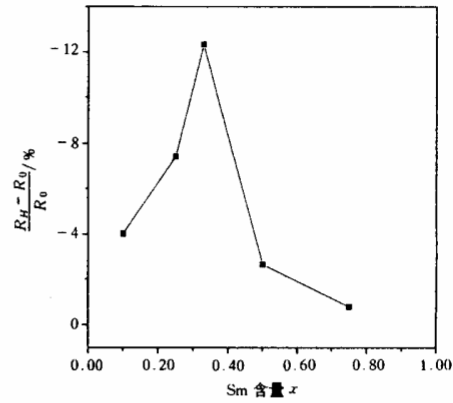


图 7 $(La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ 样品在室温下磁电阻效应随样品中稀土掺杂含量 x 的变化曲线

4 结 论

我们制备了不同稀土掺杂的 $(La_{1-x}R_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ ($R = Sm, Tb$) 大块多晶样品, 并研究了它们的晶体结构及室温下的磁致伸缩效应. 随着稀土元素 Sm, Tb 对 La 的替代, 样品的晶体结构从菱面体相转变为正交相, 同时在结构相转变点附近样品在室温下的磁致伸缩效应出现极大值. 我们认为, 样品在室温下的磁致伸缩效应主要来源于材料中的交换磁致伸缩. 另外, 样品的磁致伸缩效应与磁电阻效应之间有一定的相关性.

- [1] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica (Amsterdam)*, **155B**(1989), 362.
- [2] Y. Morimoto, A. Asanitsu, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 16491.
- [3] A. Asanitsu, Y. Morimoto, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature*, **373**(1995), 407.
- [4] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 3541.
- [5] H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Morimoto, A. Asanitsu, M. Kesai, R. Dumas, Y. Tokura, *Science*, **272**(1996), 80.
- [6] A. E. Clark, J. J. Rhyne, E. R. Callen, *J. Appl. Phys.*, **39**(1978), 573.

MAGNETOSTRICTION IN $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ AT ROOM TEMPERATURE *

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

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

(Received 5 July 1999; revised manuscript received 9 August 1999)

ABSTRACT

A series of polycrystalline bulk $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($R = \text{Sm}, \text{Tb}$) over a wide composition range were prepared by two different techniques, and their structure and magnetostriction effect were studied carefully at room temperature. The X-ray diffraction pattern indicated that the structure of samples transformed from rhombohedral type to orthorhombic phase with decreasing R contents. The sample, composition near the transformation point, had the maximum value of magnetostriction. The magnetostriction may come from the exchange magnetostriction in the samples at room temperature.

PACC: 7580; 7550D

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant No. 19974032).