

钙钛矿 $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的 磁致伸缩效应*

吴 坚

(河海大学数理系, 南京 210098)

曹庆琪 谷坤明 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 6 月 11 日收到; 1999 年 7 月 25 日收到修改稿)

采用固相反应烧结法制备了 $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 系列样品 ($y = 0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.40, 0.50, 0.60, 1.00$). X 射线衍射表明, 随着 y 值增大钙钛矿型晶体结构从菱面对称性向正交对称性转变. 180 K 时, $\mu_0 H = 7$ T 条件下, 在 $y = 0.40$ 样品的巨磁电阻可达 900%. $\mu_0 H = 1.7$ T 时, $y = 0.20$ 样品的室温磁致伸缩为 -50×10^{-6} . 210 K 时, $y = 0.33$ 样品的磁致伸缩可达 -130×10^{-6} .

PACC: 7580; 7570

1 引 言

近年来, 由于发现钙钛矿型锰氧化物 $\text{La}_{1-x-y}\text{R}_y\text{T}_x\text{MnO}_3$ (其中 T 为二价碱土金属离子, 如 $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ 等, R 为三价稀土金属离子, 如 $\text{Y}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 等) 具有巨磁电阻效应, 这种效应包含着深刻的物理内涵 (如金属-绝缘体相变所涉及的强关联效应) 及其在磁记录、磁传感器方面潜在的应用前景而受到人们的广泛关注^[1-6]. Radaelli 等^[7] 通过同步辐射 X 射线衍射, 获得了 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 晶格热膨胀的详细结果, 发现铁磁-顺磁相变点, 或反铁磁-铁磁相变点附近晶格常数有一小的陡变. 这一结果表明, 在磁转变温度处很可能伴随有较大的结构畸变. 最近, Moritomo 等^[8] 研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.15 \leq x \leq 0.5$) 材料的电阻率和 T_C 随压力的变化关系. 对比锰钙钛矿氧化物在磁场作用下电阻率随温度的变化关系, 可以发现两者的作用效果极其相似, 这种相似性可能与 T_C 附近具有大的磁致伸缩或与晶格结构的畸变相关联. 文献 [9] 在 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, Jin 等^[10] 在 $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, Kuwahara 等^[11] 在 $(\text{Nb}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 材料中, 做了这方面的工作. 但他们发现的巨磁致伸缩效应所对应的温度较低. 本文在上述研究的基础上, 测量了 $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($0 < y < 1$)

* 国家攀登计划(纳米材料科学)(批准号: NMS-07)和国家自然科学基金(批准号: 19890310(4))资助的课题.

系列样品. 此系列样品的居里温度相对较高. 本文主要对钙钛矿的巨磁电阻和磁致伸缩进行研究.

2 实验方法

采用固相反应烧结法制备了 $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ 系列样品 ($y = 0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.40, 0.50, 0.60, 1.00$). 所用原料为 La_2O_3 , SrCO_3 , Tb_4O_7 , 它们的纯度不低于 99.99%, MnCO_3 的纯度为 91.45%. 把这四种原料按一定的化学比例均匀混合, 经过仔细研磨, 用不小于 250 MPa 的压力压成块状, 放在 950 °C 的炉中预烧 10 h. 此时, 经过初步的固相反应, 原料变成黑色的块状固体. 再次研磨, 用 250 MPa 压力压成圆片, 在 1300 °C 的温度下烧结 10—20 h. 用 X 射线衍射仪确定样品的晶体结构. 所用的 X 射线衍射仪为 Rigaku D/max- γ C 型旋转阳极式, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1542$ nm) 和石墨单色器, 加速电压为 50 kV, 电流为 100 mA, 扫描角度 2θ 为 20°—90°, 步距为 0.02°. 样品的电阻用标准的直流四端引线法测量. 测量时, 样品被切割成 $1\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times (0.2\text{—}0.3)\text{ cm}$ 的长方形块体. 磁电阻测量时, $\mu_0 H$ 为 7 T, 由超导线圈产生. 磁电阻的变化率 MR 值定义为 $\text{MR} = [R(H) - R(0)]/R(H) \times 100\%$, $R(H)$, $R(0)$ 分别代表磁场为 H 和零时的电阻值. 磁性用振动样品磁强计测定. 线磁致伸缩定义为 $\lambda_l = \lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}$ (其中 λ_{\parallel} 表示平行磁场线磁致伸缩, λ_{\perp} 表示垂直磁场线磁致伸缩, 采用应变电阻片法测量), 体磁致伸缩定义为 $\omega = \lambda_{\parallel} + 2\lambda_{\perp}$.

3 实验结果及分析

图 1 示出三种典型样品的 X 射线衍射谱. 可以看出, 此系列样品表现出正交对称性和菱面体对称性两种结构. $y < 0.25$ 的样品为菱面体对称性; $y > 0.33$ 的样品为正交对称性. 随掺 Tb 量增加, 衍射峰会向高角度移动, 说明晶格常数会减小. 由于 Tb^{3+} 替代 La^{3+} , 而 La^{3+} 的离子半径 (0.122 nm) 比 Tb^{3+} 的离子半径 (0.109 nm) 大, 由劳埃衍射条件 $\lambda = 2d \sin \theta$, 可解释衍射峰向高角度移动. 此外, A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的减小, 使得样品逐渐向具有较高对称性的正交相转变.

样品的饱和磁化强度常温下随掺杂量 y 增大而减小, 低温下, 在 $y = 0.4$ 的样品中观测到了最大的饱和磁化强度^[14]. 与许多掺杂钙钛矿材料一样, 居里温度随掺杂量的增加而减小^[12, 13], 图 2 示出居里温度与 Tb 含量 y 和 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 的关系. 当 Tb 含量增加时, 样品 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 减小, 导致 Mn—O—Mn 键角减小, 使得 Mn 离子之间的交换作用变弱, 根据 Zenner 提出的双交换作用模型 (double exchange)^[2], 可定性解释居里温度 T_C 的快速下降^[14].

210 K 时, 可以在 $y = 0.33$ 样品中观测到相当大的磁致伸缩效应, 如图 3 所示. 在 $\mu_0 H = 1.7$ T 的作用下, 体磁致伸缩可达 -130×10^{-6} . 这个数值与 Jin 等^[10] 在 $\text{La}_{0.60}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, Kuwahara 等^[11] 在 $(\text{Nb}_{0.062}\text{Sm}_{0.938})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 材料中观测到

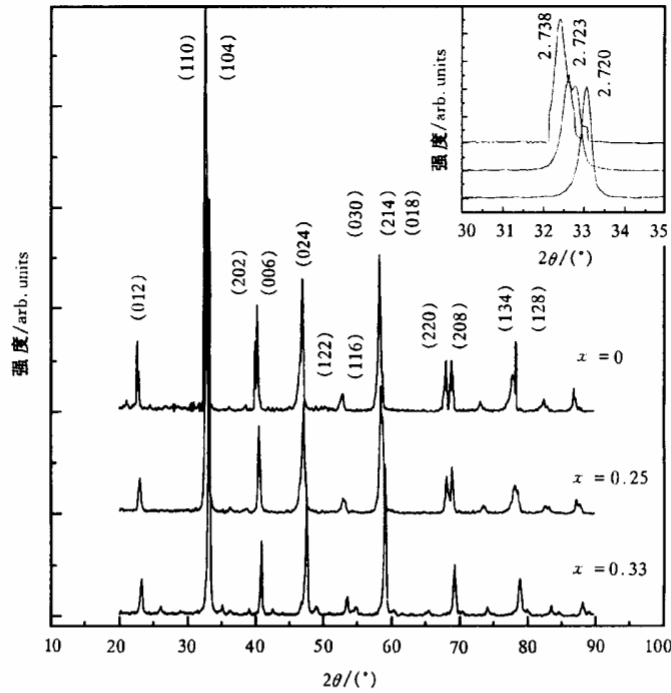


图1 $(La_{1-y}Tb_y)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 的 X 射线衍射谱

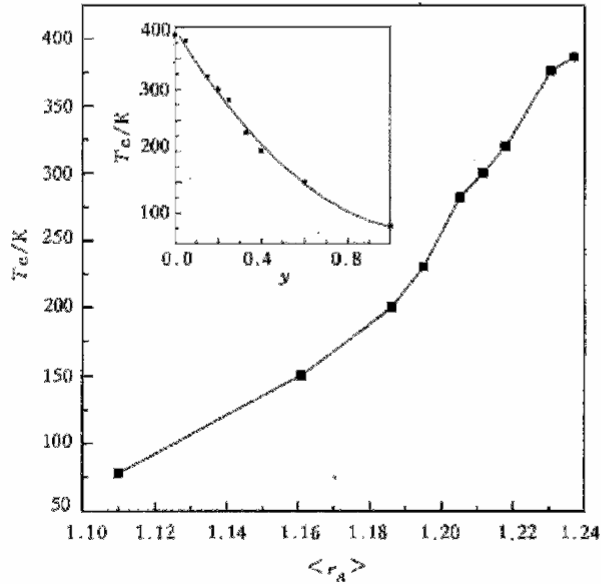


图2 $(La_{1-y}Tb_y)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 的居里温度 T_C 随 Tb 含量 y 和 $\langle r_A \rangle$ 的变化关系

的数值一致. 但上述两种材料磁致伸缩随外磁场增加在居里温度 T_C 附近很快达到饱和. $(La_{1-y}Tb_y)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ ($y = 0.33$) 样品磁致伸缩随外磁场增加逐渐增大, 在 $\mu_0 H = 1.7$ T 的作用下, 仍未达到饱和.

室温条件下, 此系列样品表现出中等强度大小的磁致伸缩, 图 4 示出 $y=0.20$ 样品的磁致伸缩与外磁场的关系曲线. 在 $\mu_0 H$ 为 1.7 T 的作用下, λ_r 可达到 -50×10^{-6} . 图 5 示出常温下 λ_r 与 Tb 含量 y 的关系, 内插图示出与之对应的 λ_r 与 $\langle r_A \rangle$ 的变化关系. 从图 5 可以看到, 此系列样品室温下, 在 $y=0.20$ 附近, λ_r 磁

致伸缩有最大值. 在氧化物中, 来源于单离子磁致伸缩的样品在一定温度下的磁致伸缩与

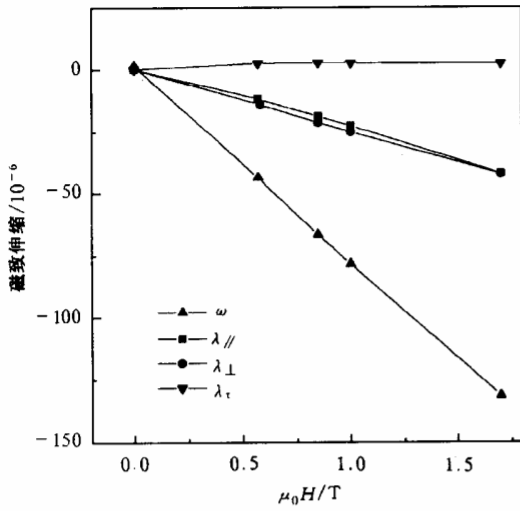


图 3 210 K 时, $y=0.33$ 样品的磁致伸缩与磁场的关系曲线

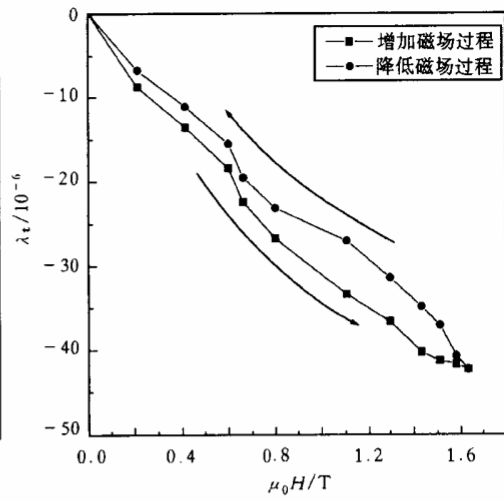


图 4 室温下 $y=0.20$ 样品磁致伸缩与磁场的关系曲线

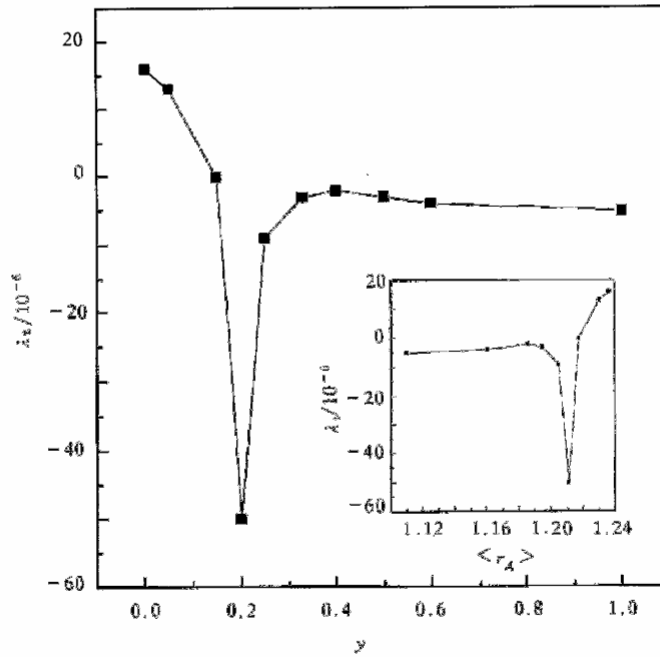


图 5 常温下 $(La_{1-y}Tb_y)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 系列样品中 λ_t 与 Tb 含量 y 的关系曲线

稀土离子掺杂含量的变化呈线性关系^[15], 而我们的样品在室温下的线磁致伸缩并不随 y 的增大而线性增大. 可能的解释是: 第一, 我们的样品磁致伸缩主要来源于交换磁致伸缩, 交换磁致伸缩主要表现为居里点附近效应特别大. 从图 2 可见, $y=0.20$ 样品的居里温度恰好在室温附近(290 K). 第二, 从图 1 可知, $y=0.25$ 附近正是位于晶体结构从菱面体对

称性向正交对称性的转变区,在磁场的作用下,会导致结构相变^[15],从而引起磁致伸缩较大的变化.

图 6 示出 $y=0.33, 0.40$ 样品在 $\mu_0 H$ 为 0, 1.5 和 7.0 T 作用下电阻率与温度的关系曲线. 可见, 低温时当 $\mu_0 H=7.0$ T, $y=0.33, 0.40$ 样品的磁电阻可达 900%, 200%. 磁电阻的详细情况已在文献[14]中作了报道. 值得注意的是, 磁电阻的最大值是在居里点附近得到的, 说明居里点附近的磁电阻和磁致伸缩的物理本质存在紧密的关联. 据文献报道^[17], 在居里点附近由于载流子的局域化形成极化子 (polaron) 和较大的晶格畸变, 造成电子、声子和自旋晶格发生较强的耦合作用, 而磁场可以减小这种作用, 从而产生较大的磁电阻和体磁致伸缩.

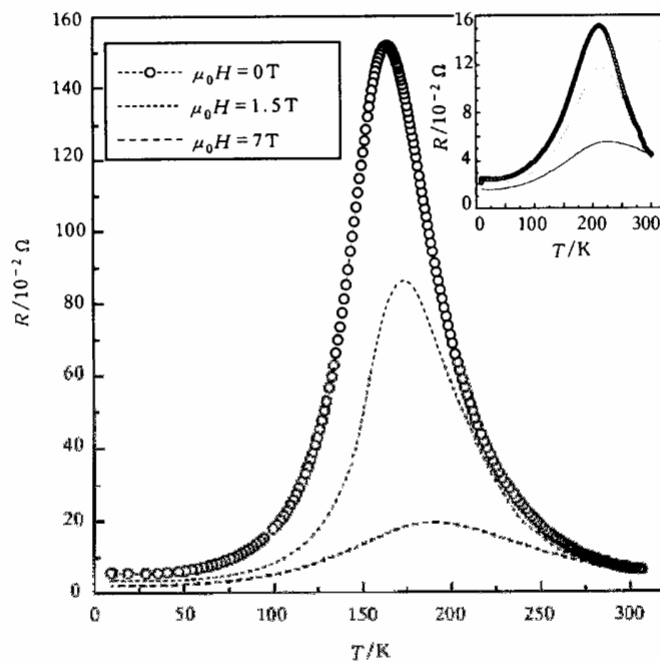


图 6 $y=0.33, 0.40$ 样品在 $\mu_0 H$ 为 0, 1.5 和 7.0 T 作用下电阻率与温度的关系曲线

4 结 论

1) 利用固相反应烧结法成功地制备了 $(La_{1-y}Tb_y)_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 系列 ($0 \leq y \leq 1.0$) 的单相钙钛矿锰氧化物多晶样品. 室温下 X 射线衍射分析表明, 随 y 值增大, 样品的晶体结构从菱面对称性向正交对称性转变.

2) 在 $y=0.33, 0.40$ 样品的居里点附近, 当 $\mu_0 H=7.0$ T, 观测到 180%, 900% 的磁电阻. 室温时当 $\mu_0 H=1.7$ T, $(La_{0.8}Tb_{0.2})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 的体磁致伸缩为 -50×10^{-6} . 210 K 时当 $\mu_0 H=1.7$ T, $(La_{0.67}Tb_{0.33})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 的体磁致伸缩高达 -130×10^{-6} . 分析认为, 样品的磁致伸缩主要来源于交换磁致伸缩. 磁场减小居里温度附近载流子的局域化和晶格畸变, 造成居里点附近较大的体磁致伸缩与磁电阻紧密相关.

感谢唐少龙博士、金志强博士、阴津华博士在实验过程中给予大力的帮助和有益的讨论。

- [1] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(1951), 403.
- [2] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 675.
- [3] P. G. de Gennes, *Phys. Rev.*, **118**(1960), 141.
- [4] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**(1955), 564.
- [5] G. H. Jonker, J. H. Van Stanten, *Physica*, **16**(1950), 337.
- [6] R. M. Kusters, J. Singleton *et al.*, *Physica (Amsterdam)*, **155B**(1989), 362.
- [7] P. G. Radaelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **74**(1996), 4488.
- [8] Y. Moritomo, A. Asamitsu, Y. Tokura, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 16491.
- [9] J. M. de Teresa *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 1187.
- [10] S. Jin, H. Tiefel, M. McCormack *et al.*, *Science*, **264**(1994), 413.
- [11] H. Kuwahara, Y. Tomioka, Y. Moritomo *et al.*, *Science*, **272**(1996), 80.
- [12] Q. Q. Cao, J. Wu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **85**(1999), 4494.
- [13] J. Blaseo, J. Garcia *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**(1996), 7427.
- [14] 吴 坚、曹庆琪、谷坤明等, 物理学报, **48**(1999), 370 [Wu Jian, Cao Qing-qi, Gu Kun-ming *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 370(in Chinese)].
- [15] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka *et al.*, *Nature*, **373**(1995), 407.
- [16] A. E. Clark, J. J. Rhyne, E. R. Callen, *J. Appl. Phys.*, **39**(1978), 573.
- [17] J. M. de Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel *et al.*, *Nature*, **386**(1997), 256.

MAGNETOSTRICTION OF $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ PEROVSKITE*

WU JIAN

(Department of Mathematics and Physics, Hehai University, Nanjing 210098)

CAO QING-QI GU KUN-MING ZHANG SHI-YUAN DU YOU-WEI

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

(Received 11 June 1999; revised manuscript received 25 July 1999)

ABSTRACT

A series of polycrystalline bulk samples of $(\text{La}_{1-y}\text{Tb}_y)_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($y = 0, 0.05, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33, 0.40, 0.50, 0.60, 1.00$) have been prepared by solid-phase reaction sintering. X-ray diffraction patterns show that the rhombohedral structure has been transferred into orthorhombic structure with increasing Tb content y . For the sample with $y = 0.40$, a colossal magnetoresistance up to 900% has been observed at 180 K. When $\mu_0 H = 1.7$ T, the anisotropic magnetostriction (λ_l) of -50×10^{-6} and volume magnetostriction (ω) -130×10^{-6} have been observed for the samples of $y = 0.20$ at room temperature, and $y = 0.33$ at 210 K respectively.

PACC: 7580; 7570

* Project supported by the National "Climbing" Program for Nano-Material Science of China (Grant No. NMS-07) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19890310(4)).