文章编号：1000-5773(2004)03-0193-05

高压下纳米尺寸 Sr_2FeMoO_6 粉末的结构稳定性和电学特性的研究*

张江山[1,2]，鄂 蓓[1,3]，禹日成[1]，李凤英[1]，李晓东[4]，李延春[4]，
马麦宁[4]，刘 景[4]，刘振兴[1]，鲍忠兴[1]，冯长根[2]，靳常青[1]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；2. 北京理工大学机电工程学院，北京 100081；
3. 长春工业大学材料学院，吉林长春 130012；4. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039)

摘要：采用高分子网络凝胶法，通过控制其化学反应过程，合成了高纯的多晶纳米级粉末 Sr_2FeMoO_6 样品 A(50 nm) 和样品 B(100 nm)。对其在高压下的结构稳定性和电学性质进行了研究，并将样品 A 和样品 B 的实验结果与已报道的粒度达微米级的块状 Sr_2FeMoO_6 样品 C 的实验结果进行了对比。在实验测量范围内，样品 A(50 nm)呈现出最大的体弹模量 B_0，并在电阻-压力曲线中，电阻下降区域表现出相对较缓的变化率，晶界效应可以用来很好地解释此结果。电学性质测量实验表明，样品在高压下发生了电子结构相变。

关键词：钙钛矿结构；巨磁阻效应；晶界效应
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

钙钛矿结构的锰氧化物，由于其潜在的技术应用价值而备受瞩目[1]。但由于较大的巨磁阻效应(CMR)只有在强磁场或较低的温度下才能获得，因此就此类材料是否能方便有效地应用于日常生活中提出了疑问。近来双钙钛矿结构隧道型磁电阻(TMR)材料 Sr_2FeMoO_6，由于其具有室温 CMR 效应及相对较高的居里温度 T_C(410～450 K)而引起了人们的广泛关注[2,3]。此类材料具有半金属能带结构，在室温下它的传导电子处于高自旋状态[4,5]。一些研究指出，在 Sr_2FeMoO_6 材料中 Fe^{3+}($3d^5$，$s=5/2$)和 Mo^{5+}($4d^1$，$s=1/2$)呈反铁磁排列[6]，另有实验提出是 Fe^{2+} 与 Mo^{6+} 的耦合[7]。目前此类化合物的磁结构微观机制还处于不确定状态。

钙钛矿化合物 Sr_2FeMoO_6 在低场下的晶粒间隧道磁阻效应(IMR)，在先前的研究工作中已被发现[8～13]。由于此 IMR 效应与晶粒的晶界密切相关，因此减小晶粒尺寸有望提高室温低场下的 IMR 效应。在钙钛矿化合物中已有此类报道。我们运用高分子网络凝胶法制备了两种尺寸的多晶 Sr_2FeMoO_6 样品 A(50 nm)和样品 B(100 nm)。进行了高压下 Sr_2FeMoO_6 的电阻和电容的原位测量及高压下同步辐射能散 X 射线衍射实验，对其结构稳定性及电学特性进行了研究。同时将测试结果与采用传统固相反应法合成的粒度达微米级的块状 Sr_2FeMoO_6 样品 C 的结果进行了对比和讨论。这些工作将对未来进行纳米级双钙钛矿结构化合物的 IMR 效应的研究具有重要意义。

2 实 验

采用高分子网络凝胶法合成了不同颗粒度的 Sr_2FeMoO_6 多晶粉末样品[14～16]。首先，按化学计量

* 收稿日期：2003-12-22；修回日期：2004-03-01
基金项目：国家自然科学基金(10274099；50328102)；国家重点基础研究发展项目(2002CB613301)
作者简介：张江山(1959—)，男，博士研究生，从事固体材料合成研究.
E-mail：zhangjiangshan@sohu.com

比称取分析纯的 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Sr(NO_3)_2$、$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$，溶于去离子水中。加入高分子单体和引发剂，80 ℃将溶液微热，直至透明的黄色凝胶形成，将其压碎烘干。然后在 500 ℃的纯 O_2 气氛中预烧 3 h，使凝胶转变成黑色的超细粉末。将黑色粉末压成片状，在 1% 的 H_2/Ar 混合气体中、600 ℃下烧结 6 h，即得到高纯的 Sr_2FeMoO_6 多晶粉末样品。

利用 Riguku 转靶 X 射线衍射仪检测常温常压下样品的晶体结构及单相性。采用同步辐射 X 射线源和金刚石压砧高压装置(DAC)，进行高压下能散 X 射线衍射实验。金刚石压砧台面为∅500 μm，高压封垫为 T301 不锈钢片，经预压后钻出∅300 μm 的孔作为样品室。Sr_2FeMoO_6 粉末样品与 Au 一起放入样品室。根据 Au 的状态方程来标定压腔内的压力。实验是在北京中国科学院高能物理研究所的同步辐射多色 X 射线源上完成的。X 射线源的束斑为 80 μm×80 μm，本实验中能量和道数(c)的关系为 $E=0.77788+0.01041c$，根据公式 $\sin\theta = 0.619925/dE$，得到 $\theta = 7.0294°$。

电阻 R、电容 C 与压力 p 之间关系的测量是在金刚石压砧装置(DAC)中进行的，采用文献[17]中描述的实验装置。测量 R、C 所采用的仪器为 ZL5 型智能 LCR 测量仪，频率为 1 kHz。Mo 片电极之间的距离为 0.03～0.05 mm。数据采集前，在一定的压力下对样品进行预压来获得致密样品，以减少晶粒效应的影响，然后开始测量。

样品的微观形貌采用 AMRAY-1910FE 场发射扫描电镜进行观察。

3 结果与讨论

高分子网络凝胶法在合成高纯的 Sr_2FeMoO_6 粉末样品方面具有显著的优越性，可以通过控制其化学反应过程来精确地控制样品的晶粒度。运用此方法成功地合成了本实验中的多晶纳米粉末样品 A (50 nm)和样品 B(100 nm)。

图 1 是常温常压下样品 A 和样品 B 的 X 射线衍射图。结果表明样品为单相，具有四方结构，空间群为 $I4/mmm$，晶格常数为：样品 A $a=0.5570$ nm，$c=0.7883$ nm；样品 B $a=0.5579$ nm，$c=0.7870$ nm。此结果与已报道过的样品 C 基本符合[18]。同时我们可以清楚地看到，样品 A 的(200)峰的半高宽明显大于样品 B。这表明样品 A 的晶粒尺寸小于样品 B。

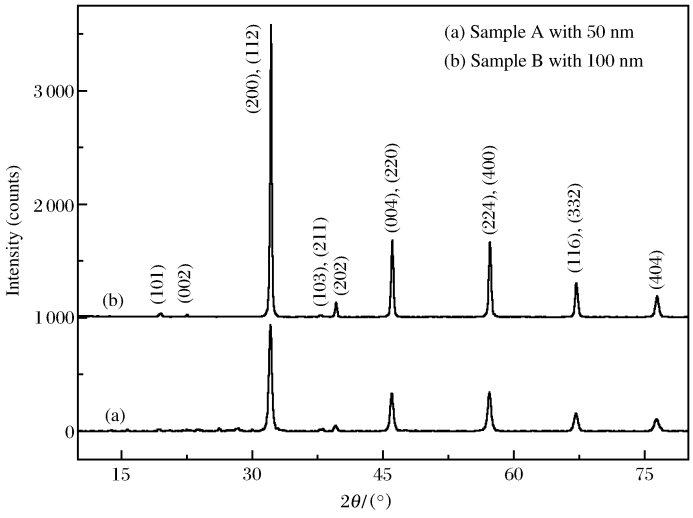


图 1 不同晶粒尺寸的 Sr_2FeMoO_6 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the synthesized Sr_2FeMoO_6 with different grain sizes

图 2 是样品 A 和 B 的扫描电镜图，图片显示样品 A 的粒径小于样品 B，而且整个范围内晶粒尺寸均匀，排列紧密。样品 A 和样品样品 B 的平均晶粒尺寸分别为 50 nm 和 100 nm。

图 3 是在不同压力下采集的 Sr_2FeMoO_6 样品 A 和样品 B 的同步辐射能散 X 射线衍射谱图。实验中对样品 A 和样品 B 施加的最大压力分别为 32.5 GPa 和 35 GPa。从图中可以看出，样品 A 和样品 B 的图谱的变化趋势与样品 C 基本一致，因此，这里只对样品 A 的能散衍射谱进行分析和描述。从图 3(a)中可以观察到，在压力下由于样品的单胞受到挤压，使所有的样品峰发生偏移，而且随着压力的不断增加，所有的衍射峰都出现峰强减弱乃至消失的现象。这是由于在增压过程中部分样品流出样品室所致。卸压至零压后，峰位基本回到原位。谱图中除了样品峰和 Au 峰外，还存在样品元素的荧光峰(用 F 表示)，但在整个压力变化范围内，这些荧光峰的峰位始终

未发生改变。这是因为所施加的压力还不足以改变原子的壳层及亚壳层的能级。在实验过程中没有新的衍射峰出现,说明在实验压力范围内,样品 A 和样品 B 的晶体结构是稳定的,未发生晶体结构相变。这个结果与块状多晶样品 C 是非常相似的[18]。

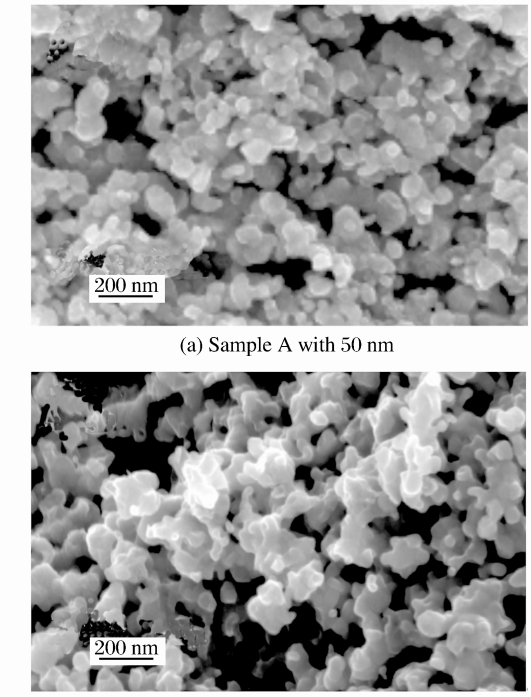


图 2　不同晶粒尺寸的 Sr_2FeMoO_6 的 SEM 图样

Fig. 2　SEM images of sample A and sample B

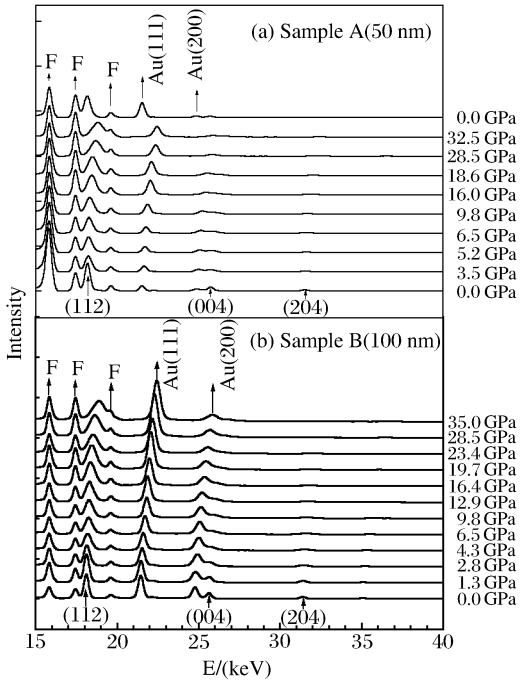


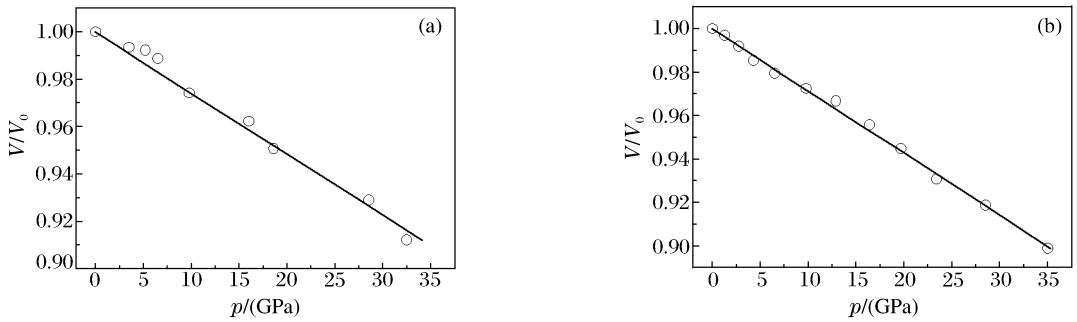
图 3　不同压力下 Sr_2FeMoO_6 的同步辐射能散 X 射线衍射谱图

Fig. 3　The energy dispersive X-ray diffraction patterns of sample A and sample B at different pressures

通过图 3 数据计算出了不同压力下的晶胞参数和体积压缩率。图 4 是运用 Birch-Murnaghan 方程

$$p=\frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3}-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\left\{1-\frac{3}{4}(4-B_0')\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]\right\}$$

对实验数据进行拟合的结果(式中:p 的单位为 GPa。),图 4 表明,样品在压力测定范围内没有发生晶体结构相变。压力导数 $B_0'=4$ 时样品 A、样品 B 和样品 C 的零压体弹模量 B_0 分别为(321±14) GPa、(284±8) GPa 和(266±3) GPa。可以看出 B_0 的数值随着晶粒尺寸的减小逐渐增大。我们认为这可能是由于在纳米材料中存在着大量的晶界体积,同时晶界附近的原子多为不规则排列,而且纳米材料中的原子始终处于低频振动状态[19,20]。当对纳米材料施加压力时,压力将首先压挤晶界体积,使晶体形状发生改变的同时抑制原子的低频振动,然后才作用于纳米材料晶体的单胞。也就是说,部分压力会用来



(a) Sample A (50 nm)　　(b) Sample B (100 nm)

图 4　用 Birch-Murnaghan 方程对不同晶粒尺寸 Sr_2FeMoO_6 的体积压缩率进行的拟合

Fig. 4　Fitted curves for Sr_2FeMoO_6 with different sizes based on Birch-Murnaghan equation

作用于晶界区域而改变晶体形状，从而使晶粒间结合得更加紧密。通过 X 射线能散谱计算的体弹模量 B_0，反映的是晶粒内部的晶体结构的压缩情况，由于纳米级晶体内部存在大量的晶界，要产生与微米级晶体相当量的晶体体积的变化需要更大的压力，因此，B_0 随着晶粒尺寸的减小而增大。

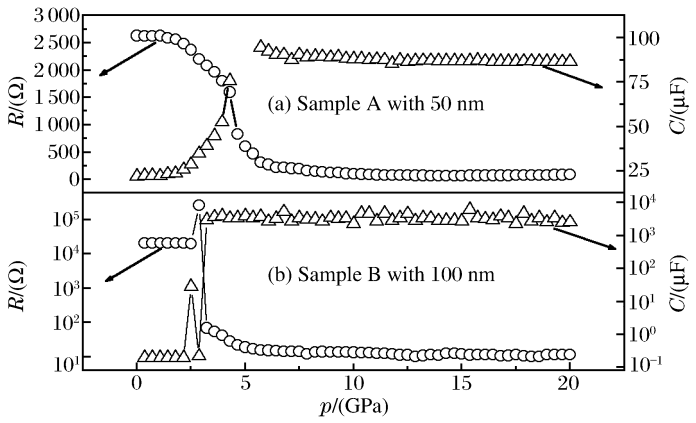


图 5 不同晶粒尺寸的 Sr_2FeMoO_6 的室温 R-p，C-p 图

Fig. 5 The pressure dependence of resistance and capacitance for sample A and sample B at room temperature

材料的晶体结构或电子结构的改变都将影响其电学特性，因此研究材料的电阻和电容随压力的变化（R-p 和 C-p 关系）有助于研究材料的相变特点。Sr_2FeMoO_6 样品 A 和样品 B 在室温下 20 GPa 内的 R-p 和 C-p 关系分别示于图 5。在图 5(a)中可以观察到，在 0～2.14 GPa 之间 R 值随压力增加有微小的减弱，考虑是样品颗粒在高压下连接更加紧密所致。在 2.14～6.07 GPa 之间，R 值出现急剧减小，随后缓慢减小直至 20 GPa。在同步测量中，样品的电容 C 在 2.14～6.07 GPa 范围内出现骤然增加，之后电容值缓慢减少。值得指出的是，在 C-p 曲线中，有一部分实验数据在测试范围内没有采集到，但这并没有影响曲线的变化趋势。样品 B 的 R-p 和 C-p 曲线与样品 A 基本相似，但在一个压力点 R 和 C 出现了跳动。根据样品的同步辐射能散 X 射线衍射实验结果推断，我们认为 R 和 C 的突变是由电子结构的变化引起的。高压对晶体单胞的压缩，在一定程度上改变了晶体中原子之间的键长和键角，引起能带结构的相应变化，从而导致了电子结构相变的发生。这个现象与微米级 Sr_2FeMoO_6 样品 C 的实验结果相似[18]。比较三个样品的 R-p 和 C-p 曲线可以看出，电阻和电容发生突变部分的曲线陡度随着晶粒尺寸的减小而逐渐变小。也就是说，随着晶粒尺寸的减小，对应电子结构相变的压力范围变宽。正如分析体弹模量时提到的，在纳米材料中晶界随着晶粒尺寸的减小而显著增加，部分施加的压力将会作用于样品的晶界及颗粒形状的变化，因此，较小的晶粒尺寸的电子结构相变比起大晶粒样品，将对应较宽的压力范围。还应考虑到的是，Sr_2FeMoO_6 的半金属能带结构也可能会由于其晶体粒径达到纳米级而受到某些影响。这也可能是导致此现象发生的一个因素。这方面的后续研究工作仍需严谨开展。

References:

[1] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films [J]. Science, 1994, 264: 413－415.

[2] Kobayashi K -I, Kimura T, Sawada H, et al. Room-Temperature Magnetoresistance in an Oxide Material with an Ordered Double-Perovskite Structure [J]. Nature (London), 1998, 395: 677－680.

[3] Kim T H, Uehara M, Cheong S -W, et al. Large Room-Temperature Intergrain Magnetoresistance in Double Perovskite $SrFe_{1-x}(Mo\ or\ Re)_xO_3$ [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74: 1737－1739.

[4] Okimoto Y, Katsufuji T, Ishikawa T, et al. Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 109－112.

[5] Park J -H, Vescovo E, Kim H -J, et al. Direct Evidence for a Half-Metallic Ferromagnet [J]. Nature, 1998, 392: 794－796.

[6] Ritter C, Ibarra M R, Morellon L, et al. Structural and Magnetic Properties of Double Perovskites $AA'FeMoO_6$ (AA'= Ba_2, BaSr, Sr_2 and Ca_2) [J]. J Phys: Condens Matter, 2000, 12: 8283－8293.

[7] Kawanaka H, Hase I, Toyama S, et al. Iron Spin State of Double Perovskite Oxide Sr_2FeWO_6 [J]. Physica B, 2000, 281－282: 518－520.

[8] Ju K L, Gopalakrishnan J, Peng J L, et al. Dependence of Giant Magnetoresistance on Oxygen Stoichiometry and Magnetization in Polycrystalline $La_{0.67}Ba_{0.33}MnO_z$ [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 6143－6146.

[9] Sun J Z, Gallagher W J, Duncombe P R, et al. Observation of Large Low-Field Magnetoresistance in Trilayer Perpendicular Transport Devices Made Using Doped Manganate Perovskites [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3266－3268.

[10] Hwang H Y, Cheong S -W, Ong N P, et al. Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 2041－2044.

[11] Hwang H Y, Cheong S -W. Low-field Magnetoresistance in the Pyrochlore $Tl_2Mn_2O_7$ [J]. Nature (London), 1997, 389: 942－944.

[12] Hwang H Y, Cheong S -W. Enhanced Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Half-Metallic CrO_2 Films [J]. Science, 1997, 278: 1607－1609.

[13] Zhang N, Ding W P, Zhang W, et al. Tunnel-Type Giant Magnetoresistance in the Granular Perovskite $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ [J]. Phys Rev B, 1997, 56(13): 8138－8142.

[14] Yelon W B, Hu Z, James W J, et al. Site Affinity of Substituents in $Nd_2Fe_{17-x}T_x$ (T＝Cu, Zr, Nb, Ti, V) Alloys [J]. J Appl Phys, 1996, 79: 5939－5941.

[15] Zhang H W, Zhang S Y, Shen B G, et al. Permanent Magnetic Properties of Nano-Composite $Sm_2Fe_{15}Si_2C/\alpha$-Fe with Cu Additive [J]. J Appl Phys, 1999, 85: 4660－4662.

[16] Lin J H, Liu S F, Qian X L, et al. Synthesis of Nd_2Fe_{17} by Reduction-Diffusion Process [J]. J Alloys Comp, 1996, 238: 113－115.

[17] Bao Z X, Schmidt V H, Howell F L. Phase Transition in KH_2PO_4 to 14 GPa Observed by Capacitance Change in a Diamond Anvil Cell [J]. J Appl Phys, 1991, 70: 6804－6808.

[18] Zhao P, Yu R C, Li F Y, et al. Structural Stability and Electrical Properties of Sr_2FeMoO_6 under High Pressure [J]. J Appl Phys, 2002, 92: 1942－1944.

[19] Chadi D J, Martin R M. Calculation of Lattice Dynamical Properties from Electronic Energies: Application to C, Si and Ge [J]. Solid State Commun, 1976, 19: 643－646.

[20] Dougherty T P, Wiederrecht G P, Nelso K A, et al. Femtosecond Time-Resolved Observation of Soft-Mode Dynamics in Structural Phase Transitions [J]. Science, 1992, 258: 770－774.

The Structural Stability and Electrical Properties of Nanometer-Scale Sr_2FeMoO_6 Polycrystals under High Pressure

ZHANG Jiang-Shan[1,2], E Bei[1,3], YU Ri-Cheng[1], LI Feng-Ying[1], LI Xiao-Dong[4], LI Yan-Chun[4], MA Mai-Ning[4], LIU Jing[4], LIU Zhen-Xing[1], BAO Zhong-Xing[1], FENG Chang-Gen[2], JIN Chang-Qing[1]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *School of Mechano-Electronics Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*;
3. *Department of Material, Changchun University of Techonology, Changchun* 130012, *China*;
4. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: Double perovskite structural compounds Sr_2FeMoO_6 powders with grain sizes of 50 nm (sample A) and 100 nm (sample B) have been synthesized using polymer-network gel method. Their structural stabilities and electrical properties under high pressure have been investigated. As compared with the result of bulk sample C with μm grain size obtained before, the sample A shows the largest bulk modulus B_0 among the three and largest pressure region for the drop in the curve of resistance versus pressure. The results can be explained in terms of the effect of large amount grain boundaries in nanometer-scale materials. On the basis of the results of resistance and capacitance versus pressure, it is considered that both samples undergo an electronic structural transition under high pressure.

Key words: perovskite structure; magnetoresistance; grain boundary effect