文章编号：1000-5773(2003)04-0301-04

# 高压下 $Sr_2FeMo_xNb_{1-x}O_6$($x=0,0.3$)的电学性质和结构稳定性*

赵 旭[1,2,3]，禹日成[1,2]，李凤英[1,2]，刘振兴[1,2]
鲍忠兴[1,2]，唐贵德[3]，刘 景[2]，靳常青[1,2]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
2. 北京高压科学研究中心，北京 100080；
3. 河北师范大学物理系，河北石家庄 050016)

**摘要**：采用金刚石压砧高压装置，研究了双钙态矿结构化合物 $Sr_2FeNbO_6$ 及其掺杂物 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 在室温下，20 GPa 内电阻和电容随压力的变化，并发现 $Sr_2FeNbO_6$ 在 7.5 GPa 左右压力下发生了相变，而 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 的相变发生在 2.8 GPa 左右。并结合这两个样品的高压下的同步辐射能散 X 射线衍射实验，进一步证明了这两种相变是电子结构相变引起的。

**关键词**：同步辐射；双钙钛矿结构；磁电阻；结构相变
**中图分类号**：O521.21 **文献标识码**：A

## 1 引 言

双钙钛矿结构隧道型磁电阻(TMR)材料 $Sr_2FeMoO_6$，相对于其他常见的巨磁电阻材料(CMR)，具有居里温度高、室温磁电阻效应大等明显的优点[1]。由于其潜在的应用前景引起了人们很大的兴趣和关注。众所周知，$Sr_2FeMoO_6$ 是铁磁性金属[2]，它的 $Fe^{3+}$($S=5/2$)和 $Mo^{5+}$($S=1/2$)呈反铁磁排列，$Fe^{3+}$ 的自旋为 $S=5/2$，电子呈现局域性，其导带部分地被 $Mo^{5+}$ 的 $4d^1$ 电子占据。然而，$Sr_2FeNbO_6$ 是一种反铁磁绝缘体，它的 $Fe^{3+}$($S=5/2$)处于高自旋态，而 $Nb^{5+}$($4d^0$)是无磁性离子[3]。为了全面、深刻地研究 $Sr_2FeMoO_6$ 这种多晶材料产生磁电阻(MR)效应的机理，我们用固态反应法制备了 $Sr_2FeMo_xNb_{1-x}O_6$ 系列氧化物，并测量了其电、磁性质，来考察非磁的 $Nb^{5+}$ 离子在 B 位取代有磁性的 $Mo^{5+}$ 而引起的物理性质的改变。由于 $Nb^{5+}$ 和 $Mo^{5+}$ 的离子半径不同，进行替代时会产生化学内压。因此，研究这些材料在外压下的物性变化对研究 CMR 材料的物理性质具有重要的意义。对高压下 $Sr_2FeMoO_6$ 的结构及电学性质的研究中，发现了样品的电阻和电容在 2.1 GPa 左右的压力下发生了电子结构相变[4,5]。故我们对 $Sr_2FeNbO_6$ 和 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 两个样品进行了高压下的电阻和电容的原位测量和高压下的同步辐射实验，旨在研究这两个样品在高压下的结构及电学性质。

## 2 实 验

利用固相反应法制备了 $Sr_2FeNbO_6$、$Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 样品。具体方法是将分析纯的 $SrCO_3$、

* **收稿日期**：2003-03-17；**修回日期**：2003-05-20
**基金项目**：国家自然科学基金(10274099)；国家重点基础研究发展项目(2002CB613301)
**作者简介**：赵 旭(1969—)，女，硕士研究生.

$Fe_2O_3$、$MoO_3$ 和 $Nb_2O_5$ 等粉末按化学计量比充分研磨混合后，在管式炉纯 Ar 气氛中，1000 ℃下预烧 4 h，然后再次充分研磨、压片，先后在 1100 ℃和 1125 ℃下，1%的 $H_2$/Ar 气氛中分别烧 3 h、4 h 和 6 h。

### 2.1 *R-p* 及 *C-p* 关系测量

电阻 *R*、电容 *C* 与压力 *p* 之间关系的测量是在金刚石对顶压砧装置(DAC)中进行的。采用文献[2,3]中描述的实验装置，测量了室温下、20 GPa 内的 *R-p* 和 *C-p* 关系。测量 *R* 与 *C* 所采用的仪器为 ZL5 型智能 *LCR* 测量仪，测量频率为 1 kHz。金刚石压砧顶面为正十六边形，它的直径为 0.48 mm。Mo 片电极之间的距离为 0.03～0.05 mm。数据采集前在 2.9 GPa 的压力下对样品进行预压，以减小晶粒效应的影响，之后开始测量。

### 2.2 高压同步辐射能散 X 射线衍射实验

采用同步辐射 X 射线源和 DAC 进行高压能散 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[6]。$Sr_2FeNbO_6$ 和 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 样品粉末与 Pt 一起放入样品室，根据 Pt 的状态方程来标定压腔的压力。实验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。X 射线光斑大小为 120 μm×120 μm。由 Pt(111)衍射峰和能散公式来确定压力及样品 *d* 值的变化。本实验中能量和通道数的关系是 $E=0.48611+0.0082c$，根据公式 $\sin\theta=61.9925/[d(\mathrm{nm})\cdot E(\mathrm{keV})]$，得到实验中样品 $Sr_2FeNbO_6$ 和 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 的精确的 $\theta$ 值，分别为 9.2322 °和 9.2538 °。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $Sr_2FeNbO_6$ 样品

$Sr_2FeNbO_6$ 粉末样品在室温下、20 GPa 内的 *R-p* 和 *C-p* 关系见图 1。从图 1 可以看出，在 0～6.4 GPa 之间，*R* 值随 *p* 值的增加逐渐减小，但减小的趋势较缓慢，考虑是由于随着 *p* 的增加，样品被压得更致密，致使电阻逐渐减小；而在 6.4～7.5 GPa 之间，*R* 值随 *p* 值的增加急剧增大，在 7.5 GPa 左右出现一个极大值，在 7.5 GPa 以后，*R* 随 *p* 的增加而逐渐减小。而样品的电容随着压力的增加开始基本保持不变，但在 7.5 GPa 附近 *C-p* 突然增加，随着压力的进一步增加电容基本保持不变。电阻和电容随压力的变化表明该样品在 7.5 GPa 左右产生了相变。下面将结合样品的同步辐射进一步讨论该相变的类型。

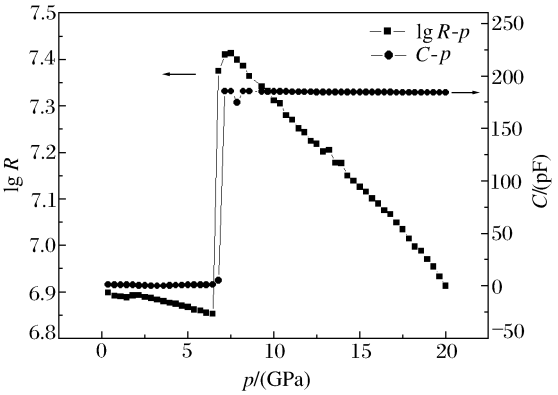



图 1 $Sr_2FeNbO_6$ 的 lg*R-p* 及 *C-p* 关系

Fig. 1 lg*R-p* and *C-p* relationships of $Sr_2FeNbO_6$

图 2 是在不同压力下采集的 $Sr_2FeNbO_6$ 样品的同步辐射 X 射线衍射能散谱。从零压谱可以看到 Pt 的两个衍射峰和样品较强的三个衍射峰(121)、(202)和 (123)。实验中，所加的最大压力为 28.7 GPa。从图中可以看出，除了荧光峰未移动外，其余各峰随着压力的增加均发生了偏移，并且随着压力的增加，各峰的强度均逐渐降低；卸压到零压后，峰位回到原位。整个过程中没有发现新峰出现，因此认为在实验压力范围内没有发生晶体结构相变。所以我们认为图 1 中观察到的相变是由电子结构相变引起的。

### 3.2 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 样品

$Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 粉末样品在室温下、20 GPa 内的 *R-p* 和 *C-p* 关系见图 3。从图 3 可以看出，在 0～2.5GPa之间，*R*值基本不随*p*值的增加而变化，考虑是由于样品在测量前经过2.9GPa压力的预

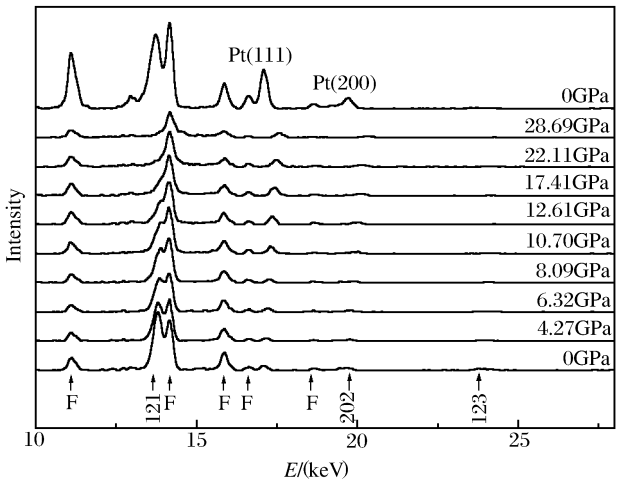



图 2　不同压力下 $Sr_2FeNbO_6$ 的同步辐射 X 射线衍射能散谱

Fig. 2　Energy dispersive X-ray diffraction patterns of $Sr_2FeNbO_6$ at different pressures

比较 $Sr_2FeNbO_6$ 与 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 两个样品，可以看出两样品在 20 GPa 内均未发生晶体结构相变，这与钙钛矿结构和类钙钛矿结构在高压下较稳定是相符合的。尽管未发生晶体结构相变，但高压使这两个化合物发生了电子结构相变。我们认为高压使本文中所研究的样品的晶胞参数有所减小，导致能带结构的变化进而引发电子结构变化。但是随着 Mo 的掺入，相变点向低压方向移动，并且电阻的变化趋势有所不同。考虑是由于随着 Mo 的掺入，引起样品的晶格参数、成键离子间的键长和键角及晶体能带结构等一系列的变化，从而造成两样品的电子结构相变有所不同。

压，样品中大部分的空隙已被去除。在 2.5～3.2 GPa 之间，$R$ 值随 $p$ 值的增加先急剧增大，在 2.8 GPa 左右出现一个极大值，后在 2.8～3.2 GPa 之间急剧降低，之后随压力的增加基本保持不变。而样品的电容随着压力的增加开始基本不变，但在 2.8～3.2 GPa 区间，电容急剧增加。电阻和电容随压力的变化表明该样品在 2.8～3.2 GPa 区间发生了相变。

图 4 是在不同压力下收集的 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 样品的同步辐射 X 射线衍射能散谱。实验中，最大压力加到 32.4 GPa。与 $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 的情况相似，在实验压力范围内没有发生晶体结构相变，因此，图 3 中显示的相变是由电子结构相变引起的。

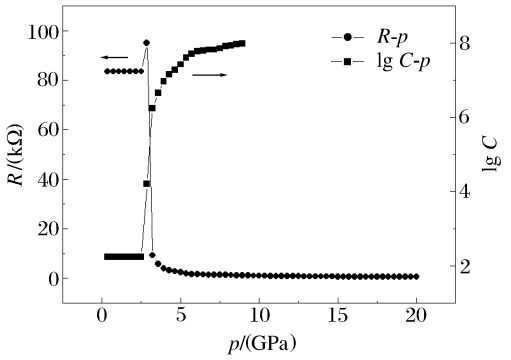



图 3　$Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 的 $R$-$p$ 及 lg$C$-$p$ 关系

Fig. 3　$R$-$p$ and lg$C$-$p$ relationships of $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$

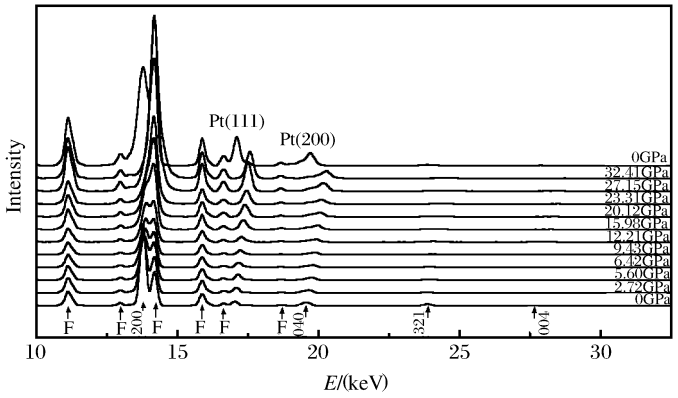



图 4　不同压力下 $Sr_2FeMO_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ 的同步辐射 X 射线衍射能散谱

Fig. 4　Energy dispersive X-ray diffraction patterns of $Sr_2FeMO_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ at different pressures

## References:


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

[2] Manako T, Izumi M, Kokayashi K-I, et al. Epitaxial Thin Films of Ordered Double Perovskite $Sr_2FeMoO_6$ [J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(15): 2215.

[3] Tezuka K, Henmi K, Hinatsu Y. Magnetic Susceptibilities and Mössbauer Spectra of Perovskites $A_2FeNbO_6$ (A= Sr, Ba) [J]. J Solid State Chem, 2000, 154: 591.

[4] Zhao P, Bao Z X, Liu C X, et al. Electrical Properties and Phase Transition of $Sr_2FeMoO_6$ under High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(2): 137－139. (in Chinese)
赵 攀, 鲍忠兴, 柳翠霞, 等. 高压下 $Sr_2FeMoO_6$ 的电学性质与相变 [J]. 高压物理学报, 2002, 16(2): 137－139.

[5] Zhao P, Yu R C. The Structural Stability and Electrical Properties of $Sr_2FeMoO_6$ under High Pressure [J]. J Appl Phys, 2002, 92(4): 1942.

[6] Zhu J L, Chen L C, Jin C Q, et al. Pressure-Induced Phase Transitions of Layered Perovskite-Like Manganates $Ca_3Mn_2O_7$ [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(2): 87. (in Chinese)
朱嘉林, 陈良辰, 靳常青, 等. 层状钙钛矿结构锰氧化物 $Ca_3Mn_2O_7$ 的压致结构相变 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(2): 87.


# Electrical Properties and Structural Stability of $Sr_2FeMo_xNb_{1-x}O_6$ ($x=0, 0.3$) under High Pressure


ZHAO Xu[1,2,3], YU Ri-Cheng[1,2], LI Feng-Ying[1,2], LIU Zhen-Xing[1,2], BAO Zhong-Xing[1,2], TANG Gui-De[3], LIU Jing[2], JIN Chang-Qing[1,2]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *Beijing High Pressure Research Center, Beijing* 100080, *China*;
3. *Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang* 050016, *China*)



**Abstract**: The resistance-pressure and capacitance-pressure relationships for double perovskite compound $Sr_2FeMo_xNb_{1-x}O_6$ ($x=0, 0.3$) have been studied in the pressure range of 0～20 GPa using a diamond anvil cell at room temperature. The experimental results indicate that $Sr_2FeNbO_6$ undergoes a structural transition at about 7.5 GPa while $Sr_2FeMo_{0.3}Nb_{0.7}O_6$ at about 2.8 GPa. According to the analysis of energy dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation, these are considered as electronic structure transitions caused by high pressure.



**Key words**: synchrotron radiation; double perovskite; magnetoresistance; structural transition