文章编号：1000-5773(2005)04-0381-04

巨磁阻材料 Sr_2CrWO_6 高压下的结构稳定性和电学特性*

李建茹[1,2]，杨留响[1]，李 杰[2]，禹日成[1]
李凤英[1]，鲍忠兴[1]，刘 景[3]，靳常青[1]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
2. 北京科技大学物理系，北京 100083；
3. 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室，北京 100039)

摘要：采用金刚石压砧高压装置，研究了双钙钛矿结构化合物 Sr_2CrWO_6 在室温下、34.5 GPa压力内的同步辐射X射线衍射谱，发现在9.6 GPa的压力点样品的结构有所变化。结合室温下20 GPa内电阻和电容随压力的变化，证明样品在9 GPa附近发生了晶体结构相变，而在2～5 GPa的压力范围内样品发生了电子结构相变。

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

1 引 言

最近，双钙钛矿结构的磁电阻材料 Sr_2FeMoO_6 由于其较大的室温磁电阻效应，引起了人们对其的研究热潮[1]。多晶有序的 Sr_2FeMoO_6 样品从低温到室温都有较大的低场磁电阻效应，而单晶和无序 Sr_2FeMoO_6 样品则没有[2]，这源于高度自旋极化载流子在晶粒边界的遂穿效应。双钙钛矿材料的磁性和电子传输特性强烈依赖于氧八面体的阳离子位无序度和氧缺位的浓度[3]。目前，大多数研究方向聚集在阳离子位含有Fe粒子的双钙钛矿材料上，例如 Sr_2FeMoO_6、Sr_2FeReO_6、Ba_2FeMoO_6、Ca_2FeMoO_6 等，这些材料都存在较大的磁化率。本工作研究的是不含Fe粒子的 Sr_2CrWO_6 陶瓷材料。从能带结构的计算看，Sr_2CrWO_6 是半金属性的材料，在完全有序的理想状态下，饱和磁矩是2 μ_B/f. u.，只有 Sr_2FeMoO_6 的一半[4]。由于 Cr^{3+} ($3d^3$，$s=3/2$) 和 W^{5+} ($5d^1$，$s=1/2$) 的电荷及离子半径相差较大，CrO_6 和 WO_6 两种氧八面体有序并间隔的排列，使得 Cr^{3+} 和 W^{5+} 粒子形成反铁磁有序排列。铁磁转变温度 $T_c=450$ K以下为金属性铁磁态，磁场为5 T、温度低于10 K的条件下测得负巨磁阻CMR为48%[5]，可见 Sr_2CrWO_6 陶瓷材料具有潜在的应用前景和研究意义。对高压下 Sr_2FeMoO_6 的结构和电学性质的研究发现，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[6]。故我们研究了 Sr_2CrWO_6 在高压下的结构稳定性和电学特性。

2 实 验

利用传统的固相反应法制备了 Sr_2CrWO_6 样品，将起始原料 $SrCO_3$、Cr_2O_3、WO_3 按化学计量比充分混合研磨后，在 Ar(H_2:5%)的混合还原性气体中先在950 ℃预烧6 h，再在1 200 ℃和1 100 ℃下分别烧10 h。

* **收稿日期**：2004-10-26；**修回日期**：2005-01-14
基金项目：国家自然科学基金(10274099，50321101，50332020)；国家重点基础研究发展规划项目(2002CB613301)
作者简介：李建茹(1979—)，女，硕士研究生，主要研究方向为磁电阻材料. E-mail：vicky_li@smics.com

2.1 高压同步辐射能散 X 射线衍射实验

采用同步辐射 X 射线源和金刚石压砧(DAC)进行高压能散 X 射线衍射实验,DAC 的台面为 500 μm,高压封垫为 T301 不锈钢片,经预压后钻出直径 300 μm 的孔作为样品室。Sr_2CrWO_6 样品粉末与 Au 一起放入样品室,根据 Au 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 Au(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 $E=0.00839c+0.50566$,根据公式 $\sin\theta=61.9925/[d(\mathrm{nm})\times E(\mathrm{keV})]$,得到实验中测量样品 Sr_2CrWO_6 的 θ 值为 7.75°。

2.2 R-p 及 C-p 关系

电阻 R 和电容 C 与压力 p 之间的关系的测量是在 DAC 中进行的。采用文献[7,8]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。DAC 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。数据采集前先用大约 4 GPa 的压力对样品进行预压,然后从零压开始测量计数。测量前的预压是为了尽量减少晶粒效应对电阻的影响,若不进行预压,晶界作用很大,对测量结果影响很大,容易与结构对电阻造成的影响相混淆。

3 结果与讨论

Sr_2CrWO_6 粉末样品在不同压力下的同步辐射 X 射线衍射能散谱见图 1 所示,从零压谱可以看到 Au 的两个衍射峰(111)、(200)和样品较强的三个衍射峰(220)、(400)和(422)。实验中,由于样品有少量的钨杂质,所以图中出现 W(110)峰。所加的最大压力为 34.5 GPa。金用来做标准压力材料,从金衍射峰位置的改变来判断所加压力的大小。由于随着压力的增加,样品变薄,实际参与衍射的样品量会减少,因此,样品和 Au 的峰强比例会有所变化。从所有谱线中可以看出,样品的荧光峰 F 未移动外,其余各峰随着压力的增加均发生了偏移。随着压力增加到 9.6 GPa,$d=6.8$ 左右出现一个新的衍射峰,新峰也随着压力的增加而偏移。卸压到零压后,所有样品衍射峰的位置回到原位,新出现的峰并没有消失。

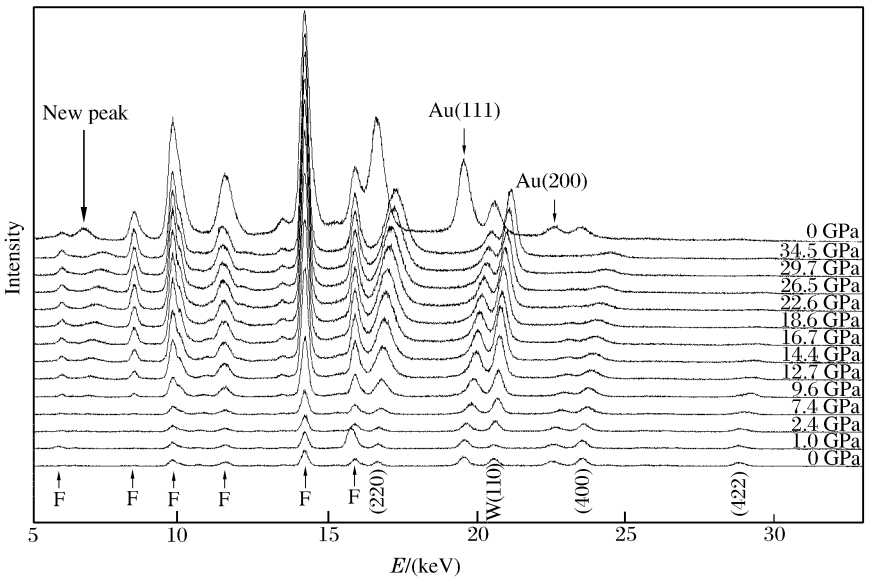


图 1 不同压力下 Sr_2CrWO_6 的同步辐射 X 射线衍射谱

Fig. 1 Energy dispersive X-ray diffraction patterns of Sr_2CrWO_6 at different pressures

样品的晶体结构如图 2 所示，Sr_2CrWO_6 的空间群为 $Fm3m$。文献[4]报道晶格常数 $a=0.7832$ nm。由于 Cr^{3+} 和 W^{5+} 的电荷及离子半径相差都较大，在高压的作用下，以 Cr^{3+} 和 W^{5+} 为体心的两种氧八面体的压缩率不同，从而导致晶体结构在压力作用下发生畸变，或者可能形成少量新相，因此出现新峰。由于只发现了一个新峰，因此还不能确定新相是什么相。下面将结合样品在压力下的电学性质来进一步研究。

测量 Sr_2CrWO_6 样品的粉末在室温下、20 GPa 内的 R-p、C-p 关系见图 3 所示。从图中可以看出，开始时电阻缓慢减小，这是由于随着压力 p 的增加，样品被压得更致密，导致电阻逐渐减小。在 2 GPa 到 5 GPa 的压力范围内，电阻有 4 个数量级的减小；电容也从 2 GPa 开始有几个数量级的增加。电阻和电容随着压力的变化表明，该样品在 2 GPa 附近开始发生了相变。由于高压下同步辐射 X 射线衍射实验结果表明，在 2～5 GPa 压力范围内样品没有发现晶体结构的变化，所以在这个压力范围内电阻电容的变化可能是由于电子结构相变引起的。对应于同步辐射实验中在 9.6 GPa 的压力点观察到的晶体结构相变，电容在 9 GPa 左右有小幅度波动，而电阻没有变化。一般来说，电容比电阻更能反应材料较小的变化信息，可能是由于新出现的相含量比较少，因此在电阻上没有观察到变化。

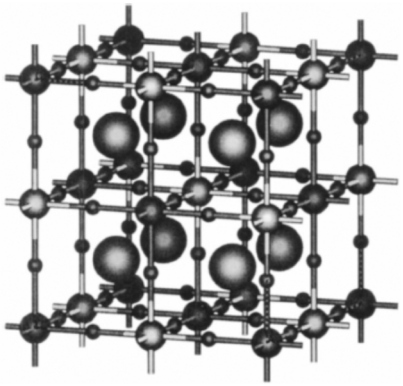


图 2　Sr_2CrWO_6 的晶体结构示意图

Fig. 2　Crystal structure of double perovskite material Sr_2CrWO_6 (Big and small balls denote Sr and O. Middle light and middle dark balls denote the two different transition-metal)

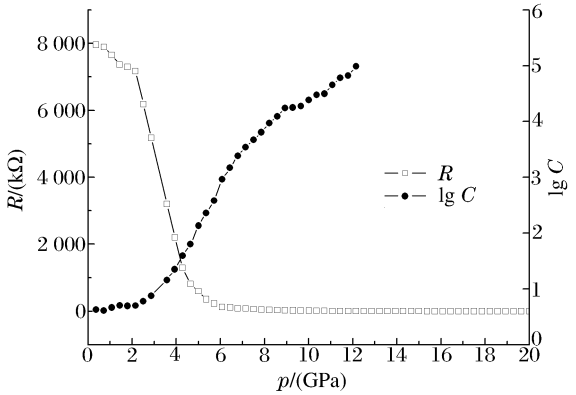


图 3　Sr_2CrWO_6 的 R-p 及 C-p 关系

Fig. 3　R-p and C-p relationships of Sr_2CrWO_6

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] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, et al. Magnetic and Electronic Properties of a Single Crystal of Ordered Double Perovskite Sr_2FeMoO_6 [J]. Phys Rev B, 2000, 61: 422 .

[3] Balcells L I, Navarro J, Bibes M, et al. Cationic Ordering Control of Magnetization in Sr_2FeMoO_6 Double Perovskite [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 781.

[4] Jeng H T, Guo G Y. First-Principles Investigations of Orbital Magnetic Moments and Electronic Structures of The Double Perovskites Sr_2FeMoO_6, Sr_2FeReO_6, Sr_2CrWO_6 [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 094438.

[5] Philipp J B, Majewski P, Alff L, et al. Structural and Doping Effects in the Half-Metallic Double Perovskite A_2CrWO_6 (A=Sr, Ba, and Ca) [J]. Phys Rev B, 2003, 68: 144431.

[6] 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.

[7] 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.

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

Structural Stability and Electrical Properties of CMR Material Sr_2CrWO_6 under High Pressure

LI Jian-Ru[1,2], YANG Liu-Xiang[1], LI Jie[2], YU Ri-Cheng[1], LI Feng-Ying[1], BAO Zhong-Xing[1], LIU Jing[3], JIN Chang-Qing[1]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *University of Science and Technology, Beijing* 100083, *China*;
3. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: The spectra of energy dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation of double perovskite compound Sr_2CrWO_6 have been studied in situ high pressure pressure up to 34.5 GPa using a diamond anvil cell at room temperature. The experimental results indicate that the sample undergoes a crystal structural change at about 9 GPa. The resistance-pressure and capacitance-pressure relationships in the pressure range of 0～20 GPa show that there is an electronic structural change in Sr_2CrWO_6 in the pressure range of 2～5 GPa.

Key words: synchrotron radiation; double perovskite; magnetoresistance material