

# 层状钙钛矿 $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ 的磁性及电特性<sup>\*</sup>

韩立安 陈长乐<sup>†</sup> 董慧迎 王建元 高国棉 罗炳成

(西北工业大学陕西省凝聚态结构与性质重点实验室 西安 710072)

(2007 年 4 月 10 日收到 2007 年 5 月 19 日收到修改稿)

通过固相反应烧结法成功制备了层状钙钛矿  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  多晶, 主要研究了其磁电特性. 结果表明, 样品为  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  型钙钛矿结构. 随着温度的降低, 其磁性经历了一个很复杂的转变过程. 当  $x=0$  时, 在  $T^* = 231\text{ K}$  出现二维短程铁磁有序, 在  $T_C = 114\text{ K}$  出现三维长程铁磁有序, 在  $T_N = 56\text{ K}$  出现倾斜的反铁磁转变. 当  $x=0.05$  时,  $\text{Cu}$  替代使得  $T^*$ ,  $T_C$  和  $T_N$  减小. 其电特性表明  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  多晶呈现出双峰现象, 这是由于钙钛矿结构锰氧化物共生现象造成的. 虽然 5%  $\text{Cu}$  替代, 降低了金属—绝缘体转变温度, 但是却增强了磁电阻效应.

关键词: 层状钙钛矿, 磁性, 电特性

PACC: 7530V, 7550

## 1. 引 言

近年来, 钙钛矿结构锰氧化物由于 CMR 效应及潜在的应用价值引起了国内外科研工作者的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 实际上, 它是 Ruddlesden Poppe(RP) 系列化合物中的一种, 其通式为  $(\text{Ln}, \text{M})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ , 可以看作是由  $\text{MnO}_6$  八面体共顶相连而成的钙钛矿型结构层. 这些八面体在  $ab$  平面内无限延伸, 但在  $c$  轴方向上每隔  $n$  个  $\text{MnO}_6$  八面体就被一层  $(\text{Ln}, \text{M})\text{O}$  岩盐层分隔开, 如此交替堆积而成. 当  $n = \infty$  时为  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构, 具有三维 Mn-O-Mn 网络, 在适当的参杂区域内表现出铁磁金属性和庞磁电阻效应<sup>[5]</sup>. 对于  $n = 2$  的 RP 相  $(\text{Ln}, \text{M})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  (简称为 327) 结构上可以看成双层钙钛矿与岩盐层交替堆积而成, 构成了天然的铁磁金属层-绝缘体层-铁磁金属层的隧道结结构. 与无限层相比, 各向异性的结构导致层状结构锰氧化物各种物理性质的各向异性, 并且降低了磁电阻对磁场的要求, 从而使层状钙钛矿结构锰氧化物引起了人们的极大兴趣<sup>[6,7]</sup>. 1996 年 Moritomo 等人<sup>[8]</sup> 制备并研究了层状结构锰氧化物

$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  单晶, 观察到了超大磁电阻效应和铁磁转变. 由于其结构上的各向异性, 层状钙钛矿锰氧化物在磁性和输运行为上均表现出强烈的各向异性. 目前人们对无限层钙钛矿结构锰氧化物的锰位掺杂已经有了深入地研究<sup>[9-11]</sup>, 但对层状结构锰氧化物进行锰位掺杂研究得还不多<sup>[12-15]</sup>. 本文选择锰位  $\text{Cu}$  掺杂, 主要考虑在钙钛矿型的铜氧化物中,  $\text{Cu}$  的 3d 电子与 O 的 2p 电子发生杂化, 导致反铁磁超交换作用, 如果将  $\text{Cu}$  掺入, 很可能会将这种超交换作用带入体系, 与原有的双交换作用竞争, 导致一些有趣的结果. 故研究了  $\text{Cu}$  掺杂对  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$  磁电特性的影响.

## 2. 实 验

将高纯度的  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  按照化学剂量比称料, 经仔细研磨的均匀混合物在  $900^\circ\text{C}$  烧结 24 h, 预烧后的粉末再研磨 3 h, 分别在  $1100^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  下烧结 40 h, 再次研磨后压片在  $1400^\circ\text{C}$  通入氧气烧结 48 h 即可得层状钙钛矿锰氧化物  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$ . 用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪来分析样品的晶体结构, 用超导量子干涉仪来

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金重点项目(批准号: 50331040, 60171034)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenchl@nwpu.edu.cn, hanlianvivan@sohu.com

测量其磁性,用直流四端法来测量材料的电特性.

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 结构分析

$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  的 X 射线衍射结果如图 1 所示. 所有的衍射峰中并没有出现  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$  以及  $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$  和  $(\text{LaSr})_2\text{MnO}_4$  的衍射峰. 这说明, 样品为纯的层状钙钛矿结构, 由于  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  的离子半径 (0.0701/0.068 nm) 和  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的半径 (0.0645/0.053 nm) 接近, 而和  $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$  的半径 (0.136/0.144) 相差很大, 若 Cu 替位在 La/Sr 位必然造成衍射峰的明显改变. 从此图可以看出, Cu 的掺杂, 并未引起衍射峰位的明显变化, 因此可以断定 Cu 离子确实替位在 Mn 位.

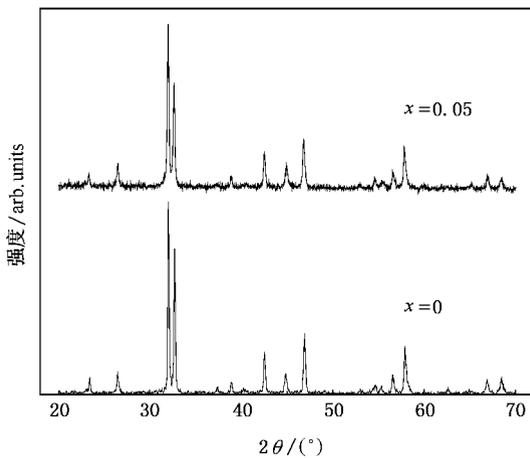


图 1  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  的 X 射线衍射图谱

#### 3.2. 磁性

当磁场为 0.01 T 时,  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  的零场冷却 (ZFC) 和磁场冷却 (FC) 磁化强度曲线如图 2 所示. 可以看出, 当温度从室温开始降低时, 磁化强度缓慢增加并在  $T^*$  处出现二维短程铁磁有序. 当温度再降低时, 磁化强度增加很快, 并在居里温度  $T_C$  附近出现三维长程铁磁有序. 随着温度的进一步降低, ZFC 和 FC 曲线出现明显的分歧. 这种分歧是由于系统在低温下存在倾斜的反铁磁相, 类似的结果在单晶  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  被发现<sup>[16]</sup>. 当  $x=0$  时,  $T^*$ ,  $T_C$  和  $T_N$  (反铁磁转变温度, 即奈尔温度) 分别为 231 K, 114 K, 56 K. 5% 的 Cu 掺杂, 显著降低了

系统的  $T^*$  (222 K),  $T_C$  (104 K) 和  $T_N$  (46 K). 当 Mn 位掺入 Cu 后, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径接近, 所以 Mn 位上 Cu 替代不会改变 Mn—O 键的键长和键角, 因此晶格效应可以不考虑. 其次, 由于  $\text{Cu}^{2+}$  的 3d 轨道上只有 1 个未成对的电子, 这样  $\text{Cu}^{2+}$  不像 Mn 离子那样有芯自旋, 故芯自旋对双交换作用的影响在 Mn 位上 Cu 替代后也不存在, 因此, Mn 位上掺杂 Cu 所产生的效应归功于 Cu 掺入后超交换作用与双交换作用的竞争. 掺入 Cu 后, Mn 离子数目减少, 导致  $\text{Mn}^{3+}$  的  $e_g$  电子的迁移率降低, 双交换作用被减弱, 超交换作用增强, 从而使得  $T^*$ ,  $T_C$  和  $T_N$  减小.

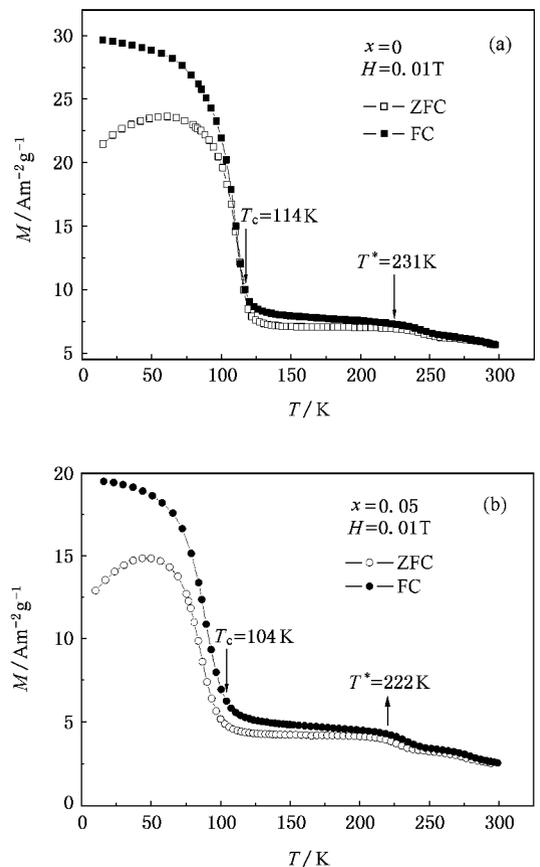


图 2  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  的 ZFC 和 FC 磁化强度曲线图

#### 3.3. 电特性

为了研究  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  块体的电特性, 测量了其在零场和 1.5 T 磁场下的电阻率与温度的变化曲线, 如图 3 所示. 很明显可以看出, 两个样品的电阻率曲线均表现出双峰. 其中一个峰值 (Peak A) 出现在居里温度附近, 第二个峰位 (Peak B) 出现

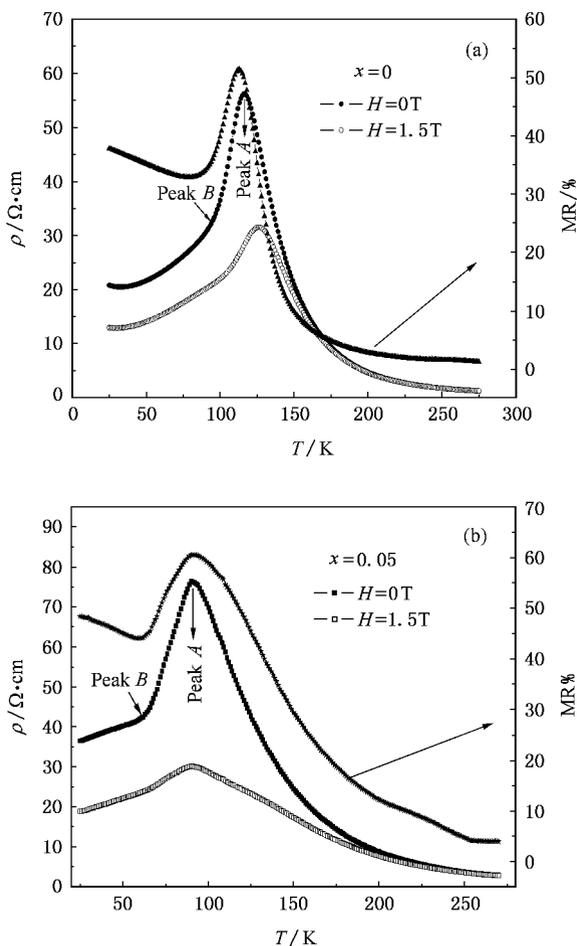


图3  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  块体的电阻率及磁电阻与温度的变化关系

在峰 A 以下约 30 K 附近. 双峰出现的原因分析如下: 对于层状钙钛矿结构锰氧化物(晶体结构如图 4 所示), A 位粒子具有两种可占据的位置, 一个是位于层内的 12 配位的 P 位, 另一个是位于层间岩盐层内的 9 配位的 R 位, 半径不同的粒子在这两个位置上占有的概率不同, 半径较大的粒子优先占据 P 位, 半径较小的粒子优先占据 R 位. 由于  $\text{La}^{3+}$  (0.136 nm) 和  $\text{Sr}^{2+}$  (0.144 nm) 的半径相差很小, 所以  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  在 P 位和 R 位的分布是无序的, 化合物不能以单相形式存在, 但是共存的两相之间的差别十分细微, 只有在中子衍射精修结果中才能发现<sup>[17]</sup>. 类似的结果在  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>[18]</sup> 和  $\text{Nd}_{1.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>[19]</sup> 中被发现. 因此, 对于  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  块体, 电阻率曲线出现双峰现象是由于制备的样品中存在两相, 分别对应于两个金属—绝缘体转变. 可以看出, 5% 的 Cu 替代显著降低了样品的金属—绝缘体转变温度, 这是由于 Cu 的替代稀释了双交换

作用造成的. 在图 3 中, 还绘制了磁电阻曲线. 定义  $\text{MR} = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \times 100\%$ , 其中  $\rho_0$  和  $\rho_H$  分别对应磁场为零和 1 T 磁场下的电阻率. 可以看出, 在 1.5 T 磁场下, 当  $x = 0$  时, 其磁电阻的极大值为 51.3%, 当  $x = 0.05$  时, 其磁电阻的极大值为 60.5%, 因此 5% 的 Cu 替代增强了磁电阻效应. 与无限层  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构锰氧化物相比较, 磁电阻达到极大值的温区展宽, 且低场磁电阻效应明显. 比如, 1.5 T 下,  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  多晶的磁电阻极大值约为 10%<sup>[20]</sup>, 而对于层状钙钛矿其磁电阻极大值为 51.3%. 这是由于在 c 轴方向上磁场使得两个相邻的  $(\text{MnO}_2)_2$  层之间呈铁磁耦合, 电子可以在相邻的  $(\text{MnO}_2)_2$  层之间隧穿而引起的. 这种宽温区超大磁电阻效应均表明 327 型层状钙钛矿结构锰氧化物具有广阔的应用前景.

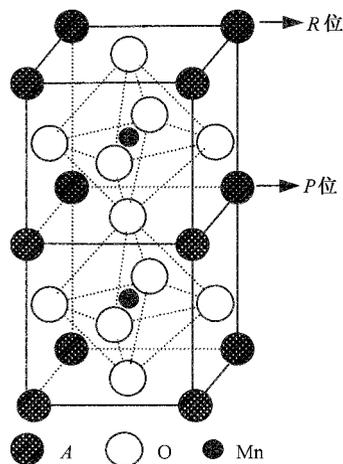


图4 层状钙钛矿结构图

## 4. 结 论

主要研究了层状钙钛矿  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  多晶的磁、电特性. 磁性结果表明: 当  $x = 0$  时, 随着温度的降低,  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_7$  分别在 231 K, 114 K 和 56 K 附近出现了二维短程铁磁转变、三维长程铁磁转变和倾斜的反铁磁转变. 5% Cu 替代, 使得上述转变温度依次降低. 电特性结果表明:  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  均表现出双峰现象, 这是由于层状钙钛矿共生现象造成的. 5% Cu 替代, 虽然增强了磁电阻效应, 但是却降低了金属—绝缘体转变温度.

- [ 1 ] Coey J M D , Viret M 1999 *Adv. Physics* **48** 167
- [ 2 ] Ramirez A P 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 8171
- [ 3 ] Wang S L , Chen C L , Wang Y L , Jin K X , Wang Y C , Song Z M 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 587 ( in Chinese ) [ 汪世林、陈长乐、王跃龙、金克新、王永仓、宋宙模 2004 *物理学报* **53** 587 ]
- [ 4 ] Jiang K , Li H F , Gong S K 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1435 ( in Chinese ) [ 江 阔、李合非、宫声凯 2006 *物理学报* **55** 1435 ]
- [ 5 ] Xiao C T , Han L A , Xue D S , Zhao J H , Kunkel H , Williams G 2003 *Acta. Phys. Sin.* **53** 1245 ( in Chinese ) [ 肖春涛、韩立安、薛德胜、赵俊慧、Kunkel H、Williams G 2003 *物理学报* **53** 1245 ]
- [ 6 ] Sunil N , Banerjee A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 104427
- [ 7 ] Joongoo D , Kim W S , Hur N H 2001 *Phys. Rev. B* **65** 24404
- [ 8 ] Moritomo Y , Asamitsu A , Kuwahara H 1996 *Nature* **380** 141
- [ 9 ] Lu Y , Li Q A , Di N L , Chen Z H 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 1250 ( in Chinese ) [ 鲁 毅、李庆安、邱乃力、成昭华 2003 *物理学报* **52** 1250 ]
- [ 10 ] Wang K Y , Song W H , Dai J M , Ye S L , Wang S G , Fang J , Chen J L , Gao B J , Du J J , Sun Y P 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 6263
- [ 11 ] Pi L , Zheng L , Zhang Y H 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8917
- [ 12 ] Zhang J , Yan Q W , Wang F W , Yuan P , Zhang P L 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 1981
- [ 13 ] Nori S , Rajeev K P , Nigan A K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8331
- [ 14 ] Si J W , Cao Q Q , Gu B X , Du Y W 2005 *Chin. Phys.* **14** 2117
- [ 15 ] Feng J , Che P , Wang J P , Liu M F , Cao X Q , Meng J 2005 *J. Alloys Compd.* **397** 220
- [ 16 ] Chang C F , Chou P H , Tsay H L 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12224
- [ 17 ] Battle P D , Blundell S J , Green A L 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** 427
- [ 18 ] Argyriou D N , Mitchell J F , Radaelli P G , Tokura Y 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8695
- [ 19 ] Battle P D , Green M A , Lasky N S , Blundell S J 1997 *Chem. Mater.* **9** 552
- [ 20 ] Zhang N , Wang F , Ding W 1999 *J. Phys. : Condens. Matter* **11** 2625

## Magnetic and electrical properties of layered perovskite $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_7^*$

Han Li-An Chen Chang-Le<sup>†</sup> Dong Hui-Ying Wang Jian-Yuan Gao Guo-Mian Luo Bing-Cheng

( Shaanxi Key Laboratory of Condensed Matter Structures and Properties ,  
Northwestern Polytechnical University , Xi ' an 710072 , China )

( Received 10 April 2007 ; revised manuscript received 19 May 2007 )

### Abstract

Magnetic and electrical properties of polycrystalline  $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_7$  prepared by solid state reaction were investigated. The X-ray diffraction pattern shows that the two samples have  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  type perovskite structure. The two samples undergo complex transition with lowering temperature. The  $x = 0$  samples , have the two-dimensional short-range ferromagnetic order at  $T^* = 231$  K and then transform to the three-dimensional long-rangs ferromagnetic state at  $T_C = 114$  K , at last they enter the canted antiferromagnetic state at  $T_N = 56$  K. The  $T^*$  ,  $T_C$  and  $T_N$  are all reduced at the 5% Cu doping level. Additionally , the two samples exhibited two distinct resistivity peaks , which is due to coexistence of the two phases. The metal-insulator transition temperature was decreased but the magnetoresistance was enhanced at the 5% Cu doping level.

**Keywords** : layered perovskite , magnetic property , electrical property

**PACC** : 7530V , 7550

\* Project supported by the State Key Program of National Natural Science of China( Grant Nos.50331040 , 60171034 ).

† E-mail : chencl@nwpu.edu.cn , hanlianvivan@sohu.com