

# 双层钙钛矿 $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 磁性相关 $I$ - $V$ 非线性与电输运性质\*

邓 恒<sup>1)</sup> 杨昌平<sup>1)2)†</sup> 黄 昌<sup>1)</sup> 徐玲芳<sup>1)</sup>

1) (湖北大学物理学与电子技术学院, 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

2) (燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2009 年 11 月 11 日收到; 2009 年 12 月 7 日收到修改稿)

采用传统固相反应法制备了双层钙钛矿结构锰氧化物  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷, 并用 X 射线粉末衍射法, 扫描电镜, HL5500PC Hall 效应分析仪和综合物性测量系统 (PPMS) 对其磁、电性质进行了表征. 结果表明: 经过两次高温烧结可合成具有双层  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  型四方结构的  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷, 且晶格常数  $a$  和  $b$  为  $3.901 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ),  $c$  为  $19.369 \text{ \AA}$ , 晶胞体积为  $295.21 \text{ \AA}^3$ , Curie 温度  $T_c$  为  $177 \text{ K}$ . 当温度低于 Curie 点  $177 \text{ K}$  时,  $I$ - $V$  出现非线性, 温度越低, 非线性行为越明显;  $T = 14 \text{ K}$  时非线性系数  $\alpha$  为  $68.6$ ; 而当温度高于样品 Curie 点时, 非线性现象消失. 表明样品在  $T_c$  以下存在磁、电耦合并由耦合作用产生磁性相关势垒. 该势垒特性可用一对背对背的 pn 结势垒等效, 在  $T = 14 \text{ K}$  时, 通过  $I$ - $V$  测量, 得到最大磁性结势垒值为  $0.18 \text{ eV}$ .

**关键词:** 双层钙钛矿锰氧化物,  $I$ - $V$  非线性, 晶界磁性势垒, 磁电耦合

**PACC:** 8120E, 9160P, 7220H

## 1. 引 言

自从在钙钛矿结构锰氧化物中发现庞磁电阻 (CMR) 效应以来, 这种材料就受到人们的极大重视和广泛关注<sup>[1-7]</sup>. 对于单层空穴掺杂钙钛矿结构锰氧化物,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  是目前研究得最为广泛和深入的一种巨磁电阻材料<sup>[8]</sup>. 母相  $\text{LaMnO}_3$  是  $A$  型反铁磁绝缘体, 室温下为正交畸变的钙钛矿结构. 当三价  $\text{La}^{3+}$  被二价  $\text{Ca}^{2+}$  替代时出现空穴载流子, 并由于双交换作用<sup>[9]</sup> 增强出现高温顺磁性到低温铁磁性的磁有序转变. 并且当掺杂浓度  $x$  在  $0.3-0.4$  附近时出现金属铁磁性与绝缘反铁磁在纳米尺度上的本征相分离和共存, 并且由于这种特殊的共存行为, 在 Curie 点附近, 外加磁场或电场将诱导金属相与绝缘相的比例和分布, 通过渗流机制产生庞磁电阻效应. 除单层钙钛矿结构锰氧化物外, 人们也开始对双层钙钛矿结构  $(A, B)_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  锰氧化物的磁、电耦合作用进行研究. 该类氧化物属于  $n=2$  的 RP (ruddlesden-popper) 系列化合物, 具有  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$

型四方结构<sup>[10]</sup>, 空间群为  $I4/mmm$ . Kimura 等<sup>[11]</sup> 曾报道在双层钙钛矿单晶的磁有序温度附近,  $5/4\pi \times 10^6 \text{ A/m}$  的外磁场能使磁致电阻 (MR) 达到  $10^4\%$ , 并在低温区域也能保持在  $240\%$  左右. 过去对于双层钙钛矿的研究主要集中于单晶、多晶和薄膜样品磁场下的电阻行为<sup>[11-15]</sup>, 而关于不同电场下双层钙钛矿结构锰氧化物的电输运性质研究很少. 本文着重研究了  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  双层钙钛矿锰氧化物载流子在不同温度、不同电压下的输运行为, 发现其  $I$ - $V$  非线性与磁有序 Curie 点存在强烈的依赖关系.

## 2. 实验方法

采用固相反应法制备  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  多晶样品. 原料为  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{CaCO}_3$  (99%) 和  $\text{MnO}_2$  (97.5%).  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  分别在  $900$  和  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  烘烤  $4 \text{ h}$  后, 按化学计量比称量并在玛瑙研钵中均匀混合后在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  预烧  $4.5 \text{ h}$ . 之后将预烧粉再次研磨, 在  $12 \text{ MPa}$  下压成薄圆片并在  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $12 \text{ h}$ . 之后, 将初烧圆片研磨, 在  $4 \text{ MPa}$  下再次压成

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10774040, 0911120055) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-08-0674) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

6.84 mm × 3.72 mm × 2.36 mm 的方片, 在 1400 °C 高温中烧结 12 h 后得到所需样品. 用 X 射线粉末衍射 (XRD) 方法 (DRON-3 型衍射仪, Cu  $K\alpha$ ) 分析样品晶体结构. 样品形貌及显微结构经扫描电镜 (SEM) (JEOL JSM-5610LV) 得到. 样品室温 Hall 系数和热磁曲线分别经 HL5500PC Hall 效应分析仪 (英国 Accent Optical) 和综合物性测量系统 (PPMS) (美国 Quantum Design) 得到. 分别采用标准两线和四引线法在 Keithley 2400 上测量其  $I$ - $V$  曲线.

### 3. 结果和讨论

图 1 为样品的 XRD 图谱. 衍射花样表明  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  具有  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  型四方结构, 空间群为  $I4/mmm$ . 通过对衍射峰指标化, 可计算得到其晶格常数  $a$  和  $b$  为 3.901 Å (1 Å = 0.1 nm),  $c$  为 19.369 Å, 晶胞体积为 295.21 Å<sup>3</sup>, 与文献 [16] 报道结果一致. 图 1 插图为其 SEM 显微照片. 由图可见, 样品晶粒尺寸约为 3—4 μm. 结合我们计算得到的晶格常数, 用 Materials Studio 画出了  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的晶体结构图 (见图 2). 图 2 显示  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  具有双层  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  型四方结构.

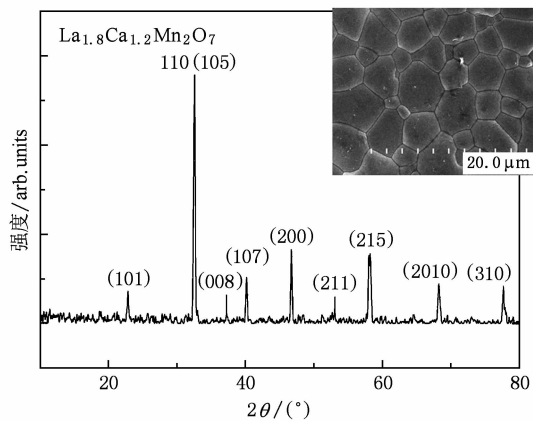


图 1  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的 XRD 图谱 插图为其 SEM 显微结构照片

钙钛矿结构锰氧化物本质上为一强关联电子体系, 多种自由度的耦合作用与相互竞争导致该化合物具有磁、电强烈相干和复杂多变的物理性质. 图 3 为  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  在  $\frac{10^6}{4\pi}$  A/m 下磁化强度随温度的变化曲线. 从该热磁曲线中得到  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的居里温度  $T_c$  为 177 K, 与文献 [17] 报道的结果一致. 为研究  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  载流子在磁、电耦合作用下

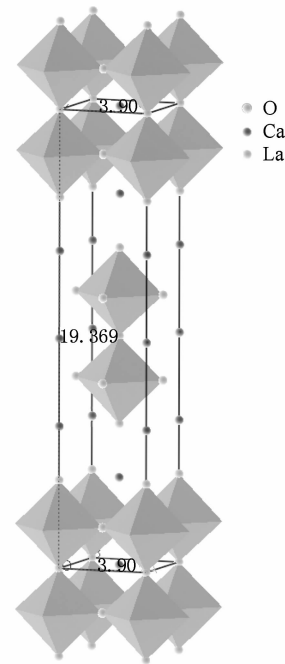


图 2 二维层状钙钛矿  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  晶体结构示意图 (八面体中心为 Mn 原子) 其晶格常数数值通过 XRD 数据计算得到

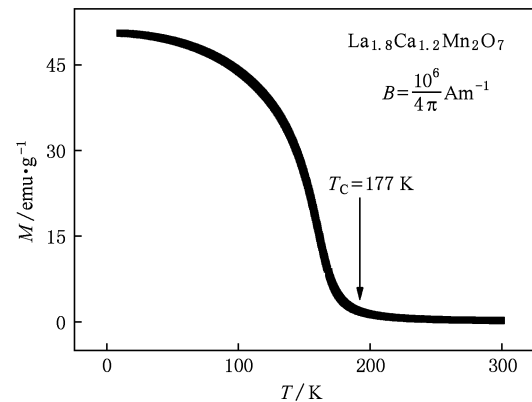


图 3  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷的热磁曲线

的输运特性, 我们对其  $R$ - $T$ ,  $I$ - $V$  特性曲线和 Hall 系数进行了测量. 图 4(a) 为  $T_c$  以上的  $\ln\rho$ - $T^{-0.25}$  曲线, 图 4(b) 为其  $R$ - $T$  曲线. 可见  $\ln\rho$ - $T^{-0.25}$  具有很好的线性特征, 说明  $T_c$  以上  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的载流子导电机制为变程跳跃导电机制. 该结论与 Hall 系数测量结果一致. 我们在高于  $T_c = 177$  K 的室温下对  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的 Hall 系数进行了测量, 结果为  $+1.032 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{C}$ , “+”号表明样品多数载流子为空穴, 属 p 型半导体. 同时测量得到  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  的表面载流子浓度为  $3.629 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , 体载流子浓度为  $6.048 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 迁移率为  $3.532 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

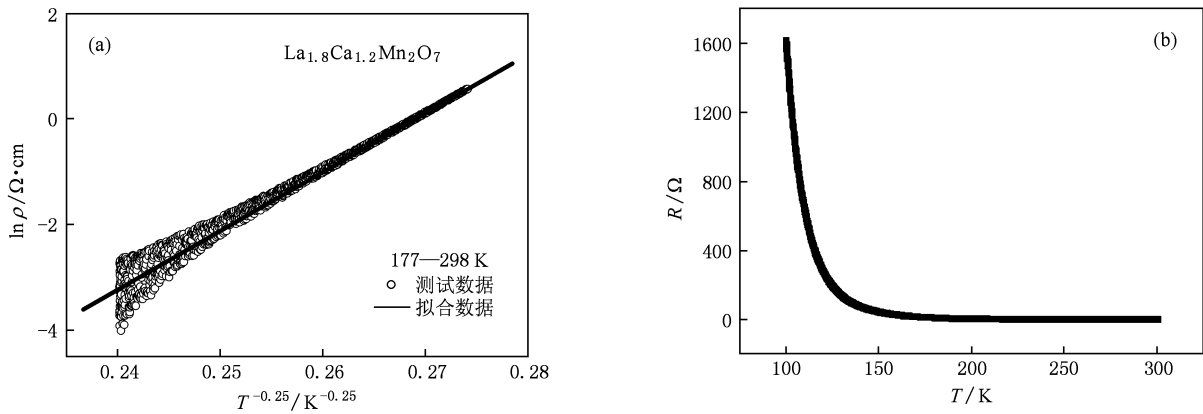


图4  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷性能曲线 (a)  $\ln\rho-T^{-0.25}$  曲线, (b) 为(a)的  $R-T$  曲线

这些结果说明  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  中载流子浓度很高, 但迁移率却很低, 这种情况下载流子往往表现为 Mott's 3D 可变频跳跃电导机制<sup>[18]</sup>. 该结论与之前  $R-T$  结果一致, 并与文献[17]相符.

但当样品温度低于 Curie 点 177 K 时, 其载流子运输出现与高温截然不同的特征. 图 5 为样品在温

度 14—298 K 电流密度  $J$  随电场强度的变化关系, 由图 5 可见,  $T = T_c = 177$  K 时, 其  $J-E$  为线性与非线性曲线之间的分界线. 当  $T > T_c$  时,  $J-E$  或  $I-V$  为 Ohm 线性; 当  $T < T_c$  时,  $J-E$  或  $I-V$  出现非线性, 并随温度降低, 非线性系数  $\alpha$  增大, 在  $T = 14$  K 时  $\alpha$  达最大值 68.6 ( $\alpha = d(\lg I)/d(\lg V)$ ), 即图 5 (b) 和

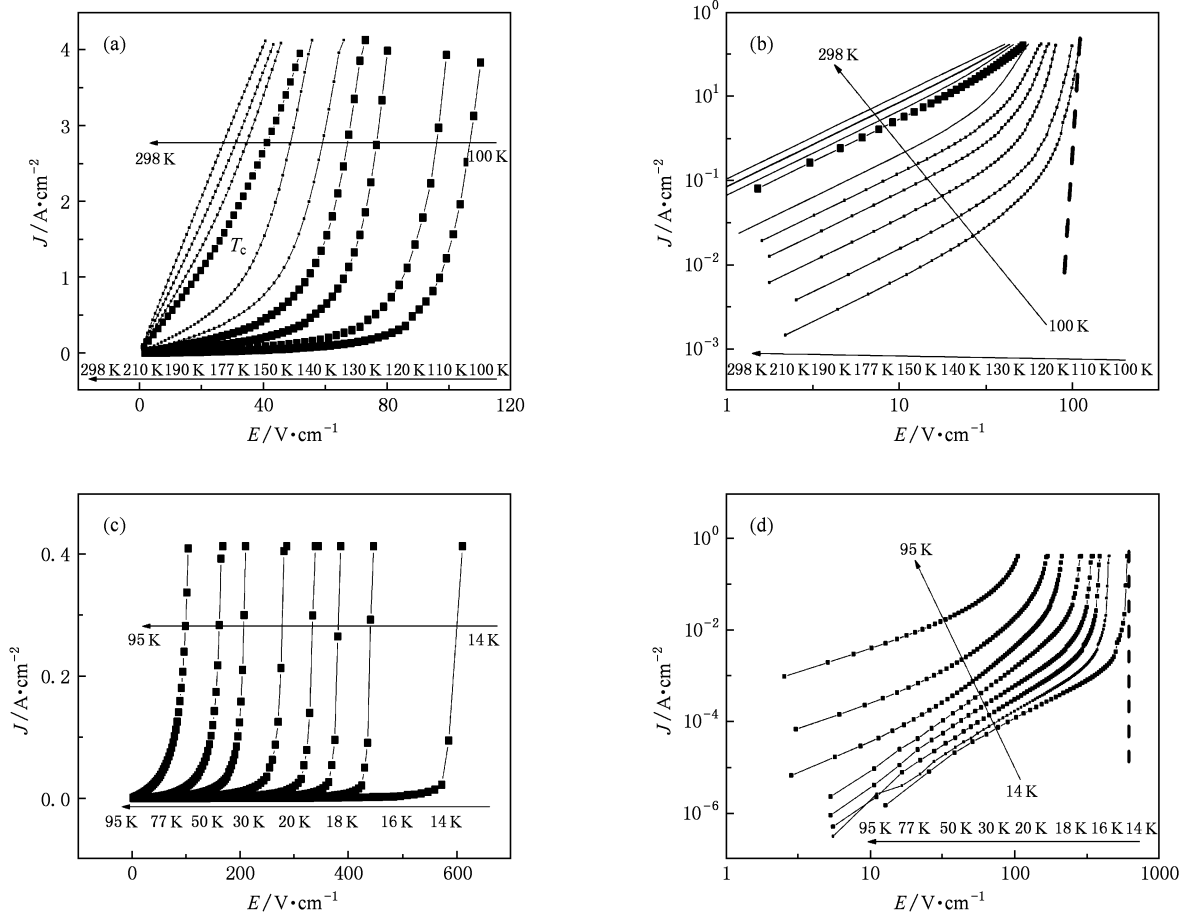


图5  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  样品在不同温度下电流密度与电场强度 ( $J-E$ ) 的变化关系 (a) 和 (b) 100—298 K, (c) 和 (d) 14—95 K

(d) 中黑色虚线代表的斜率). 通常电阻测量得到的阻值包括样品晶粒、晶粒之间的晶界与样品表面与电极之间的界面电阻之和. 除利用阻抗分析外, 用两线法和四线法测量模式也可将其中电阻部分分开. 在两线测量模式中所得阻值为晶粒、晶界与电极界面电阻三者之和. 而在四线测量模式中所得电阻仅与样品有关, 为晶粒与晶界电阻之和. 我们的测量结果表明用两线和四线法所得电阻值无论高温还是低温均相同, 说明电极与样品表面为 Ohm 接触, 两者之间不存在空间电荷层, 其 Schottky 势垒为零. 同时也表明在  $T_c$  以下出现的  $J$ - $E$  或  $I$ - $V$  非线性由样品晶界引起, 当  $T < T_c$  时在样品晶界处出现空间电荷层和界面势垒, 并且该界面势垒与样品磁有序密切相关. 这可以用概图予以说明 (图 6). 如图 6 所示, 两个相邻晶粒以及晶粒之间几个纳米厚的无序晶界层构成载流子运输的基本路径. 在  $T > T_c$  时 (图 6(a) 情况), 样品晶粒与晶界层均为顺磁绝缘态, 二者功函数一致, 电子能带结构相近, 之间没有空间电荷层和阻挡势垒. 然而当温度低于  $T_c$  时, 左边晶粒变成铁磁有序态, 但右边晶界层由于格点排列无序度高, 包含自由能大, 磁有序度低, 因而当晶粒在低温处于铁磁有序时, 界面层仍然保持顺磁绝缘态, 结果导致晶界层内部出现能带弯曲和补偿空间电荷层的出现, 由此出现多数载流子阻挡势垒和耗尽而导致高界面电阻的出现. 此外, 该势垒也可从晶粒与晶界层的功函数在 Curie 点以下的落差得

到说明. 当晶粒从顺磁到铁磁转变时, 自身能带结构也将发生显著变化<sup>[19,20]</sup>. Furukawa 最近指出<sup>[20]</sup> 在掺杂的亚锰酸盐里由于顺磁到铁磁的转变, 导致载流子化学势 (Fermi 能) 有较大移动 (降低), 大约为导带宽度 (1.5 eV) 的 1/10, 并且该 Fermi 面的降低与磁化强度的平方成正比, 从而引起铁磁态晶粒的功函数明显增加. 由此增大的晶粒功函数与顺磁晶界层功函数形成落差, 导致能带弯曲以及耗尽层宽度  $d$  的出现, 如图 6 (b) 所示. 而且势垒高度  $\Delta\Phi = \Phi_{\text{FM}} - \Phi_{\text{PM}}$  与  $\Delta M = M_{\text{FM}} - M_{\text{PM}}$  (分别是铁磁晶粒和顺磁晶界层的磁化强度) 有密切关系. 由于温度降低  $M_{\text{FM}}$  增加, 所以  $\Delta M$  随着温度降低而增加, 导致势垒高度  $\Delta\Phi$  在  $T_c$  以下也随着温度降低而增加. 由于外加磁场对界面层中的磁矩排列有影响, 所以势垒高度  $\Delta\Phi$  也受到外加磁场影响. 以上分析表明,  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  中 Curie 点以下在晶粒与晶界之间存在磁性相关势垒, 并由于该势垒的存在, 样品出现磁电耦合作用和载流子运输的磁电双调效应. 图 5 所示的  $J$ - $E$  低温非线性正是这种磁电双调效应的结果. 图 7 给出了样品的非线性系数  $\alpha$  随温度  $T$  的变化关系,  $\alpha$  由图 5 得到. 可见, 温度越低, 开启电压<sup>[21]</sup>  $U_0$  越大, 非线性系数  $\alpha$  也越大.  $T_c$  以下磁性势垒高度随温度降低而增大, 晶界电阻增大,  $U_0$  随之增大, 当温度降至系统极限低温 14 K 时, 开启电压  $U_0$  达最大值  $572 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 以上  $\alpha$  随  $T$  的变化关系, 也反映了该界面势垒的磁性相关特点.

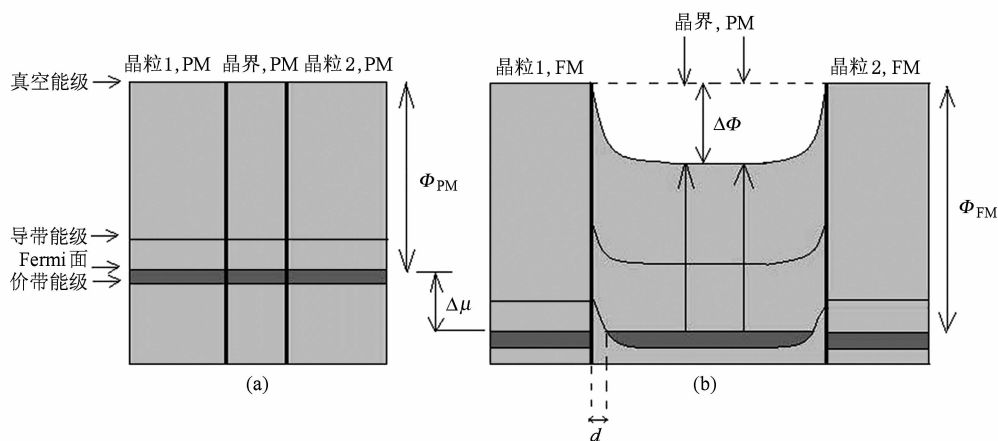
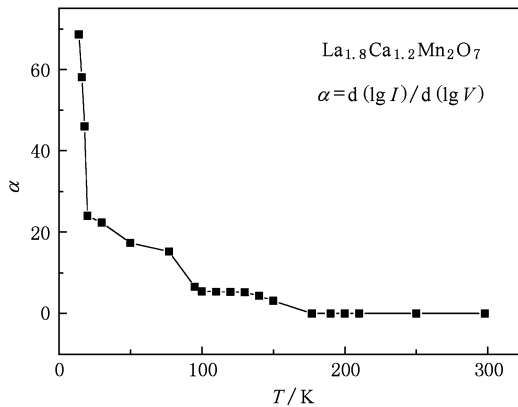


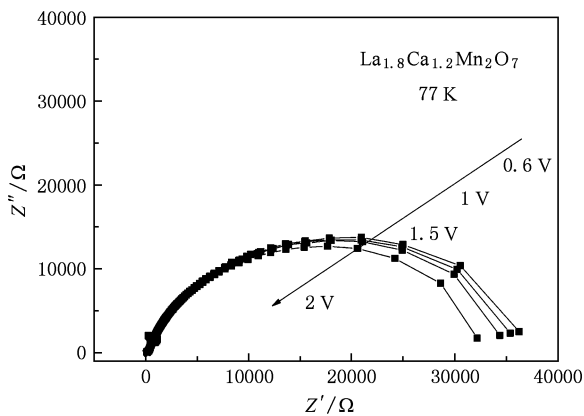
图 6 晶粒与晶界的能带结构图 (a) Curie 温度上和 (b) Curie 温度以下

这种界面势垒也可以通过对样品的复阻抗进行测量得到证实. 图 8 为低温 77 K 时  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷的复阻抗 Cole-Cole 图. 该阻抗具有以下两个特点: 1) 随负载电压增大而减小; 2)

频率增大, 阻抗值减小; 频率减小, 阻抗值增大, 具有通交流阻直流的特征. 由此表明该复阻抗 Cole-Cole 图由于晶界空间电荷层的阻挡势垒引起. 图 9 中, 阻抗实部与横轴存在两个交点, 高频时晶界电

图 7 非线性系数  $\alpha$  随温度  $T$  的变化关系

阻可以忽略,故所得电阻为样品体内本征电阻(约  $196 \Omega$ );低频时,界面电阻占主导地位,所以低频时所得电阻为样品界面电阻(约  $36239 \Omega$ ).可见界面阻挡势垒在直流条件下对载流子的输运起主导作用.

图 8 77 K 时  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  陶瓷的阻抗谱

另一方面,这种磁性相关界面势垒可以用 pn 结类比,并通过测量结的导通电压获得该界面势垒的高度.由于晶界两边为对称的两个晶粒,界面势垒可等效为背靠背的 pn 结.图 9 示意出这种晶界结构和与之物理对应的背靠背 pn 结.多晶样品是由很多这种 pn 结串并联组成.本实验中,样品厚度为  $2.36 \text{ mm}$ ,单个晶粒的平均尺寸约为  $3.2 \mu\text{m}$ ,晶界个数约为 732 个.我们用 Cadence 软件对 pn 结的模拟曲线

以及对 pn 结的测试证实:当多个背对背的 pn 结并联时,开启电压并不改变, $J-E$  曲线重合;但当多个背对背 pn 结串联时,开启电压  $U_0$  线性增加,并与串联个数  $N$  相关,关系式为  $U_0 = N \cdot u_0$ ,其中  $u_0$  为单个晶界的开启电压值.由此可计算出当  $T = 14 \text{ K}$  时的单个晶界的开启电压为  $u_0 = 0.18 \text{ V}$ ,因此晶界势垒高度为  $0.18 \text{ eV}$ ,与钙钛矿结构锰氧化物界面势垒定性符合.文献[21]也提到室温  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  单个晶界的开启电压为  $2.2 \text{ V}$ ,且开启电压与晶界个数以及晶粒尺寸有关.

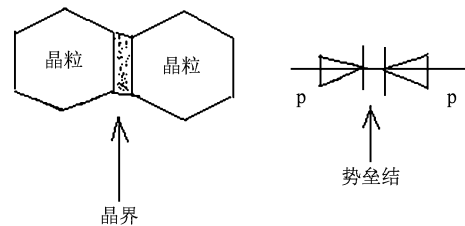


图 9 单个晶界与一个背对背 pn 结示意图

## 4. 结 论

用传统的固相反应法制备了层状钙钛矿陶瓷  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,对其结构及电输运特性进行了研究,主要结论如下.

(1)  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  为双层的  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  型四方结构,晶格常数  $a$  和  $b$  均为  $3.901 \text{ \AA}$ ,  $c$  为  $19.369 \text{ \AA}$ ,晶胞体积为  $295.21 \text{ \AA}^3$ .

(2)  $T_c$  以下  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  多晶样品  $J-E$  出现非线性行为,随温度降低非线性系数  $\alpha$  单调递增,这些非线性  $I-V$  现象能够用陶瓷样品中的磁性相关势垒定性解释.该势垒高度可通过相应开启电压进行估计.在  $T = 14 \text{ K}$  时,得到最大磁性势垒高度为  $0.18 \text{ eV}$ .

感谢武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室的孙志刚、武汉大学物理科学与技术学院的石兢等在研究中给予的无私帮助;感谢德国洪堡基金会在科学仪器购置上的大力支持.

[1] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144

[2] Argyriou D N, Mitchell J F, Potter C D, Hinks D G, Jorgensen J D, Bader S D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3826

- [3] Yang C P, Morchshakov V, Troyanchuk I O, Rao G H, Bärner K 2004 *J. Alloys Compd.* **383** 45
- [4] Yang C P, Chen S S, Zhou Z H, Xu L F, Wang H, Hu J F, Morchshakov V, Bärner K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063909-1
- [5] 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]
- [6] 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]
- [7] Xiao C T, Han L A, Xue D S, Zhao J H, Kunkel H, Williams G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1245 (in Chinese) [肖春涛、韩立安、薛德胜、赵俊慧、Kunkel H、Williams G 2003 物理学报 **52** 1245]
- [8] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [9] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **81** 440
- [10] Ruddlesden S N, Popper P 1958 *Acta Cryst.* **11** 54
- [11] Kimura T, Tomioka Y, Kuwahara H, Asamitsu A, Tamura M, Tokura Y 1996 *Science* **274** 1698
- [12] Asano H, Hayakawa J, Matsui M 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1052
- [13] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y 1996 *Nature* **380** 141
- [14] Kimura T, Asamitsu A, Tomioka Y, Tokura Y 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3720
- [15] Han L A, Chen C L, Dong H Y, Wang J Y, Gao G M, Luo B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0541 (in Chinese) [韩立安、陈长乐、董慧迎、王建元、高国棉、罗炳成 2008 物理学报 **57** 0541]
- [16] Zhou T J, Yu Z, Du Y W 2001 *Phys. Lett. A* **282** 209
- [17] Asano H, Hayakawa J, Matsui M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 5395
- [18] Gupta A K, Kumar V, Khare N 2007 *Solid State. Sci.* **9** 817
- [19] Hwang H, Cheong S W, Ong N P, Batlogg B 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2041
- [20] Furukawa N 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 2523
- [21] Chung S Y, Kim I D, Kang S J L 2004 *Nat. Mater.* **3** 774

## Magnetically correlated $I$ - $V$ nonlinearity and electrical transport property of the double-layered perovskite $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$ compound\*

Deng Heng<sup>1)</sup> Yang Chang-Ping<sup>1)2)†</sup> Huang Chang<sup>1)</sup> Xu Ling-Fang<sup>1)</sup>

1) (The Faculty of Physics and Electronic Technology and Key Laboratory of Ferroelectric and Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, Hubei University, Wuhan 430062, China)

2) (State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 11 November 2009; revised manuscript received 7 December 2009)

### Abstract

The double-layered perovskite  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ceramic was synthesized by traditional solid-state reaction after heat treatment for two times at high temperature. Its structure, magnetic and electrical properties were characterized by x ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), HL5500PC and physical properties measurement system (PPMS). It has a double-layered  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  tetragonal structure with lattice constants  $a$ ,  $b = 3.901 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) and  $c = 19.369 \text{ \AA}$ , and unit cell volume  $V = 295.21 \text{ \AA}^3$ . The Curie temperature  $T_c$  is 177 K. The  $I$ - $V$  characteristic shows a nonlinearity increasing with decreasing temperature at low temperatures below the magnetic critical point of  $T_c$  and the nonlinear coefficient  $\alpha$  goes up to a maximum of 68.6 when the temperature goes down to the lowest of 14 K in this experiment. However, the nonlinearity disappears when temperature goes above the magnetic transition point of  $T_c$ . It indicates that a magnetically correlated Schottky barrier between grain boundaries is responsible for the  $I$ - $V$  nonlinearity when temperature is below the Curie temperature. A maximum value of 0.18 eV was obtained for the magnetic Schottky barrier at 14 K after using a back to back pn junction model to describe such a potential barrier between grain boundaries.

**Keywords:** double-layered perovskite manganites,  $I$ - $V$  nonlinearity, magnetic Schottky barrier, magnetic-electric coupling  
**PACC:** 8120E, 9160P, 7220H

\* Project supported by National Science Natural Foundation of China (Grant Nos. 10774040, 0911120055), and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-08-0674).

† Corresponding author. E-mail: cpyang@hubu.edu.cn