

# 类钙钛矿化合物 $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ 的磁性与磁电阻效应\*

夏洪旭 闫 骏 余江应 张世远

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2003 年 8 月 1 日收到, 2003 年 11 月 1 日收到修改稿)

利用固相反应法制备了名义成分为  $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  的类钙钛矿锰氧化物. x 射线衍射表明, 为了获得较为致密的样品和减小杂相含量, 可以采用高温烧结再在 1073K 长时间空气中退火的制备方法. 样品在低温下同时存在铁磁相和反铁磁相, 由于反铁磁相的存在导致样品在 4.5K 时的磁化强度显著降低, 并在 8T 的高磁场下仍未达到饱和. 样品呈半导体导电性质, 在 85K 和 6T 磁场下磁电阻比的最大值可达 -46%.

关键词:  $[\text{AC}_3][\text{B}_4]\text{O}_{12}$  类钙钛矿锰氧化物, 庞磁电阻效应, 铁磁性, 反铁磁性

PACC: 7530V, 7220M, 7550D, 7550E

## 1. 引 言

近年来, 对化学式为  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  为三价稀土金属离子,  $A$  为二价碱土金属离子) 的钙钛矿锰氧化物的巨磁电阻效应进行了大量的实验和理论研究<sup>[1-5]</sup>. 此外, 一些文献<sup>[6-10]</sup>还报道了另一种类钙钛矿化合物也具有明显的磁电阻效应, 其化学式可写成  $[\text{AC}_3][\text{B}_4]\text{O}_{12}$ , 其中方括号内相当于理想  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构中的  $A$  座, 其中  $A$  为大半径的 1—4 价金属离子, 如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  等,  $C$  为 Jahn-Teller 畸变离子, 如  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$ , 圆括号内为理想  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构中的  $B$  座, 其中  $B$  为适合于八面体配位的小半径金属离子, 如  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  等. 含  $\text{Cu}$  的此类单相化合物的晶体结构为具有立方对称性(空间群为  $Im\bar{3}$ ) 的双层钙钛矿结构. 由于 Jahn-Teller 效应使得  $B$  座的  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  键角不是理想钙钛矿的  $180^\circ$ , 而是约  $140^\circ$ . 早在 20 世纪 70 年代末, Deschizeaux 等人<sup>[6]</sup>、Collomb 等人<sup>[7]</sup> 和 Bochu 等人<sup>[8]</sup> 曾经报道了对  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  化合物的合成、晶体结构和磁性的研究结果. 1999 年, Troyanchuk 等人<sup>[9]</sup> 和 Zeng 等人<sup>[10]</sup> 又进一步报道了这一类化合物的磁性和磁电阻效应的研究结果. 一般而言, 这类

化合物的磁电阻比值随温度的降低而增大, 特别是成分为  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  的化合物在 20K 和 5T 磁场下的磁电阻效应可高达 40%<sup>[10]</sup>, 因而重新引起了人们的注意.

但是, 与人们对  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  钙钛矿锰氧化物的研究相比, 至今对  $[\text{AC}_3][\text{B}_4]\text{O}_{12}$  型化合物的磁性和磁输运性能的研究要少得多, 出现庞磁电阻的机理也还没有定论. 原因之一是制备方法较为苛刻, 一般要用高温高压烧结法<sup>[6, 10]</sup> 或低温高压水热法<sup>[6]</sup> 制备. 本文主要采用传统的固相反应法制备了成分为  $[\text{CaMn}_2\text{Cu}_1][\text{Mn}_4]\text{O}_{12}$  的化合物, 通过改变烧结工艺条件, 获得了较为致密的样品, 实验证实化合物在低温下由铁磁相和反铁磁相组成, 在 85K 和 6T 磁场下的磁电阻比值可高达 -46%.

## 2. 实 验

样品采用传统的固相反应法制备. Troyanchuk 等人<sup>[9]</sup> 曾指出,  $[\text{A}(\text{Mn}_{3-x}\text{Cu}_x)]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  化合物如利用固相反应法在 1073 K 空气中烧结, 可获得最大含量  $x = 1.10$  的化合物. 为此, 我们选择  $x = 1.0$  的成分. 将高纯度原料  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  粉末放入烘箱, 除去水分后按 1:1:2 的摩尔比称量后均匀混合, 将混

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G1999064508 和 001CB610603)和国家自然科学基金重点项目(批准号:19890310(4))资助的课题.

合物在玛瑙研钵中充分研磨,在 350MPa 压力下压成块状,在 973 K 预烧 10h. 经过初步的固相反应后,压块变黑. 将其重新粉碎,在玛瑙研钵中再次充分研磨后,在 350MPa 压力下压成直径为 15mm 的圆片. 将这些圆片分别在下列不同温度在常压空气中烧结 10h,并随炉冷却至室温,然后再升温到 1073K 退火 32h. 下文中涉及的主要样品的烧结、退火工艺如表 1 所列.

表 1 样品的烧结、退火条件

样品	烧结、退火工艺
样品 1	1073 K × 10 h
样品 2	1073 K × 10 h + 1073 K × 32 h
样品 3	1273 K × 10 h + 1073 K × 32 h
样品 4	1373 K × 10 h + 1073 K × 32 h

采用 Rigakud 型旋转阳极 x 射线衍射仪研究样品的结构,光源为  $\text{CuK}\alpha$ . 采用直流四探针法和振动样品磁强计法分别测量样品的电阻和磁性. 测量电阻的样品均切割成  $12\text{mm} \times 2\text{mm} \times 1\text{mm}$  的长条形,以利于从电阻值换算成电阻率.

### 3. 结果与分析

图 1 示出分别经过 1073K × 10h(样品 1)、1073K × 10h + 1073K × 32h(样品 2)、1373K × 10h + 1073K × 32h(样品 4) 烧结退火样品的 x 射线衍射(XRD)图. 用作衍射分析的三个样品的尺寸均为  $\phi 13.5\text{mm} \times 1\text{mm}$  的圆片. 从图 1 可以看出,只经 1073K 烧结的样品 1 除了类钙钛矿相之外,主要的杂相是  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . 在同一温度下再继续延长 32h 退火的样品 2,杂相含量明显减小(图 1(b)). 1273K × 10h 烧结和 1073K × 32h 退火的样品 3 的 XRD 图与样品 2 的类似(未示出). 在较高温度下烧结的样品 4,虽然经过 1073K 退火,但与仅仅在 1373K × 10h 烧结的样品比较,杂相含量也有明显减小,但是仍明显混有较多的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaMn}_3\text{O}_7$  等杂相(图 1(c)). 这与 Troyanchuk 等人的报道一致<sup>[9]</sup>. 他们也曾用固相反应法制备了成分相近的样品,XRD 图上在同样的位置处也有杂相峰存在. 他们估计总的杂相含量小于 3%. 实验表明,初次烧结温度如高于 1373K,即使再在 1073K 长时间退火,杂相含量仍较大;低于 1373K 烧结(如 1173K 和 1273K),可经 1073K 长时间退火的附加处理,大大减小杂相含量. 此外,这种较高温

度下烧结加 1073K 低温退火的优点是样品的密度有明显改善,可达材料由 XRD 测定的晶格常数换算得到的理论密度的 90% 以上. 但是,烧结温度过高,如 1473K 样品将包含含量较大的杂相,即使再在 1073K 长时间退火,也仍然不能减至最小. 根据衍射峰计算得到晶格常数为 0.733nm,是理想钙钛矿晶格常数的两倍. 不同烧结条件对晶格常数的影响较小.

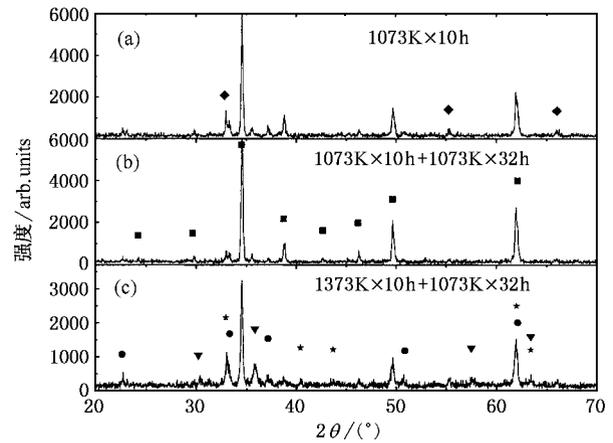


图 1 不同烧结工艺制备样品的 XRD 谱图

■为  $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ; ◆为  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; ●为  $\text{CaMn}_3\text{O}_7$ ; ★为  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ (四角结构); ▼为  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ (立方结构)

图 2(a) 示出 1073K 烧结 10h 的样品(样品 1)和在 1273K 烧结 10h 后空气中 1073K 退火 32h 的样品(样品 3)在 0.01T 磁场下的比饱和磁化强度  $\sigma$  随温度  $T$  变化的曲线. 随温度的降低,两个样品都显示出自发磁化. 样品 1 和样品 3 的居里温度  $T_c$  分别为 100K 和 73K.  $\chi$ - $T$  曲线(图 2(b))显示两个样品在居里温度以上符合居里-外斯定律  $\chi = C/(T - \theta)$ ,顺磁居里温度  $\theta$  分别为 176K 和 96K. 值得注意的是两个样品的  $\sigma$  在低温下都出现峰值,样品 1 出现在 64K,样品 3 出现在 35K. 与 Zeng 等人报道的结果不同<sup>[11]</sup>,他们利用溶胶-凝胶法和在 18MPa 氧压条件下经 973K 烧结 72h 制得的同样成分样品的  $\sigma$ - $T$  曲线没有峰值出现,似乎呈现铁磁性. 我们认为这种现象可能与类钙钛矿的磁性结构(磁性离子  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  占据 A 座,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  占据 B 座)有关,随温度的降低, A 座和 B 座之间的反铁磁交换作用逐渐占优势,造成  $\sigma$  下降. 因此  $\sigma$  峰值的出现正是反铁磁交换作用与铁磁交换作用强烈竞争的结果. 图 2(b)内插图是较低温度范围内的  $1/\chi$ - $T$  放大图,从其

中最小值对应的温度可以估计出样品 1 和样品 3 的奈耳温度为 62K 和 35K.

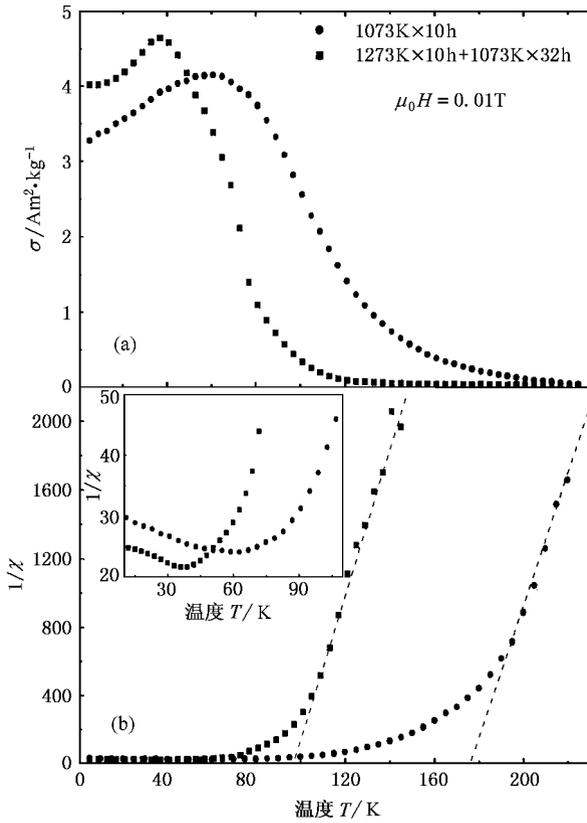


图2 样品 1 和样品 3 的  $\sigma$ - $T$  (a) 和  $1/\chi$ - $T$  (b) 曲线 内插图为  $1/\chi$ - $T$  曲线放大图

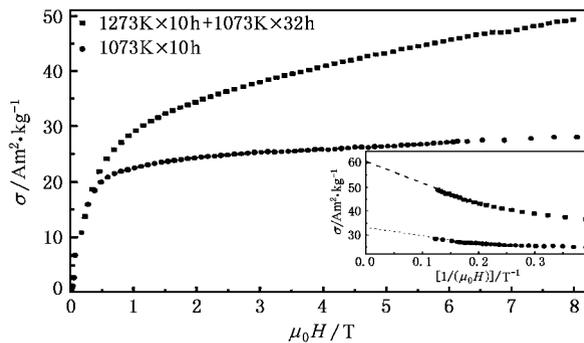


图3 样品 1 和样品 3 在 4.5K 时的初始磁化曲线

图 3 示出样品 1 和样品 3 在 4.5K 时的初始磁化曲线. 可以看出, 两个样品在 6T 磁场时仍未达到饱和磁化. 按趋近饱和率, 将  $\sigma$ - $1/\mu_0 H$  曲线 (图 3 内插图) 外插至  $1/\mu_0 H$  趋于零, 求得饱和磁化强度分别为  $34.97 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (样品 1) 和  $60.98 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (样品 3) 相当于每分子磁矩为  $3.93$  和  $6.84 \mu_B$ . 这个结

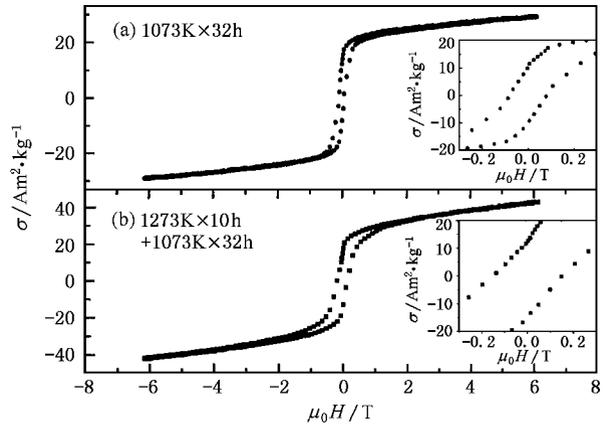


图4 样品 1 和样品 3 在 4.5K 时的磁滞回线

果远小于 Troyanchuk 等人对成分为  $\text{Ca}(\text{Mn}_{1.9}\text{Cu}_{1.1})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  化合物在 1.1T 磁场下测得的数值 (约为  $112 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>9</sup>.

然而 4.5K 时两个样品的磁滞回线 (图 4) 却显示出典型的铁磁性, 从图 4 内插图可以得到样品 1 和样品 3 的矫顽力  $\mu_0 H_C$  分别为 0.08 和 0.15T, 它们也远大于通常报道的  $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  系的矫顽力 ( $\mu_0 H_C < 0.01 \text{ T}$ )<sup>11</sup>.

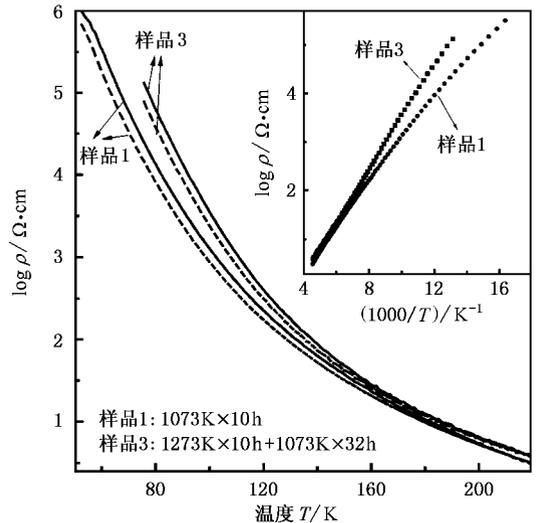


图5 样品 1 和样品 3 在零场和 6T 时的电阻率随温度的变化曲线

图 5 示出样品 1 和样品 3 分别在零场和 6T 磁场时测得的电阻率随温度的变化曲线. 显然, 在整个研究温度区域, 两者均呈现半导体导电性质, 电阻率随温度的降低而急剧上升. 由于我们测量仪器量程的限制, 用直流四探针法测量电阻率时不能大于  $10^6 \Omega\text{cm}$ , 因此图 5 中没有示出低温段  $\rho$ - $T$  的相关曲

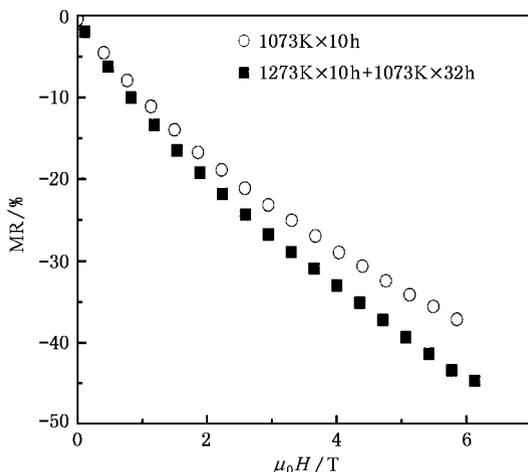


图 6 样品 1 和样品 3 在 85K 时的磁电阻比随磁场的变化曲线

线.从图 5 可以看到,在所测量的温度范围内,两个样品的电阻率变化可跨越 5 个数量级.因为样品呈现半导体导电性质,可将电阻率随温度的变化表示为<sup>[12]</sup>

$$\rho = \rho_{\infty} e^{\frac{E_p}{kT}},$$

式中  $\rho_{\infty}$  为一常量,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $E_p$  为激活能.表示电子从一个离子跃迁到另一个相邻离子引起导电所需要的能量.如将  $\log \rho - 1/T$  作图应为直线,从其斜率可以求出激活能  $E_p$  值.实验发现,两个样品的  $\log \rho - 1/T$  关系都有明显的折点,即高温段和低温段的斜率不同,如图 5 内插图所示.它们的  $E_p$  值均为 0.03—0.04 eV,这比理想钙钛矿  $\text{LaMnO}_3$  的  $E_p$  值(0.33 eV)<sup>[13]</sup>小一个数量级.这反映在我们的样品中由于 B 座有  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  共存,导电能力比只有  $\text{Mn}^{3+}$  存在的  $\text{LaMnO}_3$  要好得多.

图 6 示出样品 1 和样品 3 在 85K 时的磁电阻比 MR 随磁场强度  $\mu_0 H$  的变化图. MR 的定义如下:

$$\text{MR} = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0) \times 100\%,$$

式中  $\rho(H)$  和  $\rho(0)$  分别为磁场强度为  $H$  和零时的

电阻率值.从图 6 可以看出,样品 3 的磁电阻比高于样品 1.在 85K 和磁场 6T 时可达 -46%.即使是样品 1, MR 也有 -36%.成分为  $\text{Ca}(\text{Cu}_1\text{Mn}_2)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  多晶类钙钛矿锰氧化物具有这么大的 MR 值,在文献中尚未看到报道.这种  $\text{MR}-\mu_0 H$  曲线的特点与大多数  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿锰氧化物的磁电阻曲线相似,即 MR 较接近于线性地随磁场而变化.它与 Zeng 等人对  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  和  $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Cu}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{O}_{12}$  在 20K 时测得的  $\text{MR}-\mu_0 H$  曲线形状明显不同<sup>[10,11]</sup>,他们的  $\text{MR}-\mu_0 H$  曲线在 1T 以下 MR 随磁场迅速下降,然后再随磁场的增大而缓慢减小. Hwang 等人<sup>[14]</sup>曾对成分为  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  钙钛矿化合物的单晶和不同烧结温度下制备的多晶样品的磁电阻效应进行了详细的研究,指出单晶样品的磁电阻效应来源于双交换作用,  $\text{MR}-\mu_0 H$  曲线是线性变化的,而且磁电阻在居里温度附近最大,而多晶样品则在晶粒之间的自旋极化隧穿占优势时会造成很大的低场磁电阻.由此推断, Zeng 等人的实验结果有可能反映了自旋极化隧穿的特点,而本文的结果说明在含 Cu 的双层钙钛矿化合物中双交换作用仍有可能是造成庞磁电阻效应的主要原因.

## 4. 结 论

本文用固相反应法制备了成分为  $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  多晶类钙钛矿锰氧化物,通过在 1273K 烧结、随后在 1073K 长时间退火的样品既能提高样品的密度,又能使杂相体积百分比减小.磁性测量结果表明,低温下样品同时存在铁磁相和反铁磁相,由于这种反铁磁相的存在导致样品磁化强度明显降低,并且在 4.5K 温度和 8T 磁场下仍未达到饱和.样品呈现半导体导电性质,在 85K 温度和 6T 磁场下磁电阻比可高达 -46%.

[1] von Helmolt R *et al* 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2331  
 [2] Urushibara A *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14103  
 [3] Millis A J *et al* 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144  
 [4] Zhang N *et al* 1998 *Chin. Phys.* **7** 361  
 [5] Xiao C T, Han L A, Xue D S, Zhao J H, Kunkel H and 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]

[6] Deschizeaux M N *et al* 1976 *J. Solid State Chem.* **19** 45  
 [7] Collomb A *et al* 1978 *J. Magn. Magn. Mater.* **7** 1  
 [8] Bochu B *et al* 1980 *J. Magn. Magn. Mater.* **15** 1319  
 [9] Troyanchuk I O *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14903  
 [10] Zeng Z and Greenblatt M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3164  
 [11] Zeng Z *et al* 1999 *J. Solid State Chem.* **147** 185

- [ 12 ] Smit J and Wijn H P J 1959 " *Electrical Properties* " in *Ferrites* N V Philips ' Gloeilampenfabrieken( Eindhoven )chap 12
- [ 13 ] Jonker G H and Van Santen J H 1950 *Physica* **16** 337
- [ 14 ] Hwang H Y *et al* 1996 *Phys . Rev . Lett .* **77** 2041

## Magnetic properties and colossal magnetoresistance effect in perovskite-type manganite $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ \*

Xia Hong-Xu Yan Jun Yu Jiang-Ying Zhang Shi-Yuan

( *Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 , China* )

( Received 1 August 2003 ; revised manuscript received 1 November 2003 )

### Abstract

The perovskite-type manganites  $\text{Ca}(\text{Mn}_2\text{Cu}_1)\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  were prepared using the conventional solid state reaction method. X-ray diffraction patterns show that the annealing in air at 1073 K after the first sintering at higher temperatures can reduce the volumetric percentage of impurity phases in samples. Magnetic measurements indicate that the samples exhibit ferromagnetic-antiferromagnetic transitions at low temperatures. Magnetization of the samples at 4.5 K is greatly decreased due to the existence of the antiferromagnetic phase, and shows no sign of saturation at 4.5 K and a magnetic field up to 8 T. The samples show semiconducting behavior. Their MR ratio reaches  $-35\%$ — $-46\%$  at the temperature of 85 K and the magnetic field of 6 T.

**Keywords** : [  $\text{AC}_3$  ]  $\text{B}_4$   $\text{O}_{12}$  perovskite-like manganites , colossal magnetoresistance effect , ferromagnetism , antiferromagnetism

**PACC** : 7530V , 7220M , 7550D , 7550E

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant Nos. G1999064508 and 001CB610603 ), and the Major Program of the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 198903104 ).