

文章编号: 1000-5773(2002)02-0085-09

高温高压合成电子型掺杂层状钙钛矿结构 锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ *

朱嘉林¹, 禹日成^{2,3}, 李凤英^{2,3}, 靳常青^{2,3}

(1. 北京信息工程学院传感技术研究中心, 北京 100010;

2. 中国科学院物理研究所极端条件实验室,

中国科学院凝聚态物理中心, 北京 100080;

3. 中国科学院北京高压科学研究中心, 北京 100080)

摘要: 用高温高压法、在 1260°C 和 5.0 GPa 条件下, 成功制备出电子型掺杂层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$) 系列样品。样品的粉末 X 射线衍射实验和 Rietveld 精修结构分析表明, 所制样品具有 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构, 空间群为 $I4/mmm$ 。随着电子浓度的增加, MnO_6 八面体畸变程度增大, 晶胞体积增加。同时样品的磁化强度随 La 的掺入、 x 的增加而增强, 反铁磁有序温度 T_N 提高。由于双交换作用减小, 样品的电阻增加。在测量温度范围内, 没有观测到磁电阻效应。

关键词: 磁电阻效应; 层状钙钛矿结构; 电子型掺杂锰氧化物; 磁化强度; 电阻率
中图分类号: O521 **文献标识码:** A

1 引言

材料的电阻率在外磁场的作用下发生变化的现象称为磁电阻效应。空穴掺杂的三维钙钛矿结构锰氧化物 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ 及层状钙钛矿结构锰氧化物 $(\text{A}, \text{B})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ (A 代表三价稀土离子, B 代表二价碱金属离子, $n=1, 2$) 由于具有巨磁电阻 (CMR) 效应和丰富的物理内容^[1~4], 近年来受到人们极大的重视和广泛的研究。

对于空穴掺杂的三维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^[5], 其母相 LaMnO_3 是 A 型反铁磁绝缘体, 在室温下是正交畸变的钙钛矿结构, 随着三价的 La^{3+} 被二价的 Ca^{2+} 替代, 会出现铁磁性, 在空穴型掺杂 $x=0.3\sim 0.4$ 附近 (最佳掺杂区), 铁磁性和金属性共存, 在磁转变温度 T_C 附近, 发生金属-绝缘体转变, 具有非常大的磁电阻效应, 对此现象, Zener 根据 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 混合价, 提出双交换模型来解释^[6]。

对层状钙钛矿结构锰氧化物的研究主要集中在具有准二维层状钙钛矿结构 $(\text{A}, \text{B})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的锰氧化物, 它属于 $n=2$ 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^[7], 空间群为 $I4/mmm$, 结构上可以看成双钙钛矿层 $[(\text{A}, \text{B})\text{MnO}_3]_2$ 与岩盐层 $(\text{A}, \text{B})\text{O}$ 交替堆积形成, 构成铁磁金属层-绝缘层-铁磁金属层隧道结, 其结构见图 1。 (A, B) 位离子有两个可占据的位置, 一个是位于双钙钛矿层内较大的 12 配位 (P) 位置, 另一个是位于层间岩盐层内较小的 9 配位 (R) 位置。氧离子有三个不

* 收稿日期: 2001-07-02; 修回日期: 2002-01-14

基金项目: 国家自然科学基金委员会“杰出青年基金”和中国科学院“百人计划项目”资助

作者简介: 朱嘉林 (1965—), 男, 博士。

同的晶位,一个是连接 c 轴方向上两个 MnO_6 八面体的 $\text{O}(1)(0,0,0)$,一个是连接平面上两个 MnO_6 八面体的 $\text{O}(2)(0,0.5,z_1)$,另一个是只与一个 Mn 离子相连的 $\text{O}(3)(0,0,z_2)$ 。 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(3)$ 分别位于 MnO_6 八面体的上下顶点, $\text{O}(2)$ 位于 MnO_6 八面体的水平顶点。 $\text{Mn}-\text{O}(1)$ 和 $\text{Mn}-\text{O}(3)$ 为沿 c 轴方向的垂直锰氧键, $\text{Mn}-\text{O}(2)$ 为平行 ab 面的水平锰氧键。

由于易于制备, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 是目前研究得较为广泛的一种层状钙钛矿结构材料^[8~12],与钙钛矿结构锰氧化物 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ 相似,在空穴型掺杂 $x=0.3\sim 0.5$ 附近,同样发生金属—绝缘体转变,并有磁电阻效应。然而,由于维数的降低,导致单晶样品的物理特性呈现出明显的各向异性,磁转变温度降低,低场下的磁电阻效应增强。

而有关层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 研究的报道很少,其主要原因在于制备困难,在常压下很难制备出单相层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品。Asano^[13]等人曾对层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的制备、结构和性能进行了研究。随后又有关于 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的研究报道^[14,15]。然而后来 Gangly^[16]等人针对 Asano 等人的样品进行了研究,指出其样品并没有形成单相多晶层状结构锰氧化物,而是由空穴掺杂的三维钙钛矿结构锰氧化物和氧化钙组成的多相混合物,观测到的物理效应来源于样品中存在空穴掺杂的三维钙钛矿结构锰氧化物。因此,对准二维层状钙钛矿结构 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的合成及性能还有待于进一步深入研究。

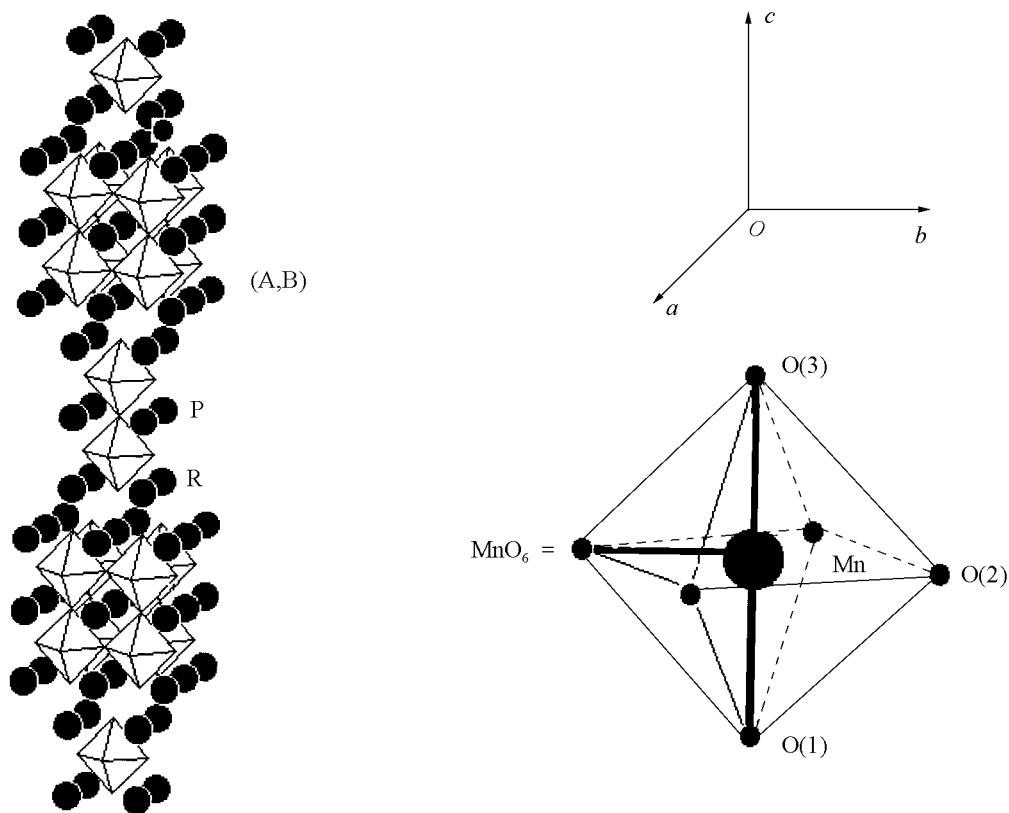


图1 二维层状钙钛矿 $(\text{A},\text{B})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 锰氧化物的结构示意图

Fig. 1 The schematic crystal structure of the layered-perovskite manganate $(\text{A},\text{B})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$

目前,对于三维或层状钙钛矿结构锰氧化物的大量研究,主要是从空穴型掺杂(即在 Mn^{3+} 基态中部分引入 Mn^{4+})的角度来认识其磁电阻效应,而对于电子型掺杂(即在 Mn^{4+} 基态中部分引入 Mn^{3+})的

研究报道很少。Hiroyuki 等人^[17]对 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的电子型掺杂进行了研究,发现在 $x=0.9$ 附近,随着温度的降低, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 呈现出倾斜反铁磁(CAF)有序,并有较大的磁电阻效应。Write 等人^[18]对 $n=3$ 的层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 进行了电子型掺杂研究,发现在 $x=0.1$ 时,随着温度的降低, $\text{La}_x\text{Ca}_{4-x}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 呈现出顺磁绝缘体到倾斜反铁磁绝缘体的变化。以上研究表明,通过电子型掺杂,同样可以改变钙钛矿结构锰氧化物的磁性和输运性能。

MacChesney^[19]、Fawcett^[20]等人分别采用高压氧气氛和 Sol-gel 工艺制备出层状结构锰氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 。研究结果表明 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中的 Mn 的化合价为 +4,不存在 +3 价 Mn 离子,在 110K 时呈现反铁磁有序,磁化强度最大。

随着高压技术的发展,在探索研制材料方面,与常压条件合成相比,高温高压合成方法已经成为类钙钛矿结构致密物质的一种有效手段^[21]。在我们的研究工作中,采用高温高压合成方法对二维层状钙钛矿结构 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的合成进行了大量的研究工作,在高温高压(1260℃, 5.0 GPa)条件下,采用固相反应烧结法成功制备出了电子型掺杂的层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0 \sim 0.8$) 系列样品,并对其晶体结构和磁性进行了研究。与此同时,Fawcett^[22]等人同样采用 Sol-gel 工艺制备出电子型掺杂层状结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) 系列样品,但由于采用的制备工艺不同,我们制备的样品的晶格常数和物理性能与其相比并不一样。

2 实 验

高温高压固相反应烧结法合成 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0 \sim 0.8$) 样品是在滑块式六面顶高压设备上进行的。压力标定采用金属 Bi、Tl 的固相相变点,温度标定采用 Pt13%/Rh/Pt 型热电偶。选用叶蜡石作为传压介质,石墨管作为加热炉。预先在常压下制备高压实验用的先驱材料单相化合物 Ca_2MnO_4 ,按化学计量比分别称取 Ca_2MnO_4 及分析纯 La_2O_3 、 MnO_2 和 Mn_2O_3 原料,置于玛瑙研钵中研磨混合 1h,预压成型。高温高压合成时,为防止样品污染,用铂金包裹样品,工作压力和温度分别为 5.0GPa 和 1260℃,固相反应烧结时间为 0.5h。

使用 Rigaku 转靶 X 射线衍射仪(RINT2000)检测样品的单相性,并对室温 X 射线衍射数据进行 Rietveld 精修拟合处理。使用场发射扫描电镜(AMRAY1910FE)上的 X 射线荧光分析测量样品的微区组成。采用 SQUID 磁强计进行磁测量,测量温度范围为 5~300K,测量磁场为 1T。采用标准四引线法测量电阻,测量温度范围为 77~300K。

3 结果和讨论

图 2 是不同样品($x=0.8 \sim 1.0$)的室温 X 射线衍射谱和 Rietveld 精修后的 X 射线衍射谱,连线为实验观测数据,圆圈为计算拟合的数据,计算得到的衍射峰位置用短竖线表示,图底部为实验数据与拟合数据之差。精修前的 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 初始数据采用 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ^[7] 的数据,各向同性温度因子(B)值固定为 10^{-4}nm^2 。Rietveld 精修拟合的可信度指标由图形因子 R_p 和图形加权 R_{wp} 的大小表征。样品($x=0.8 \sim 1.0$)的 Rietveld 精修拟合晶体结构参数及计算出的键长和键角的变化见表 1。

从图中可看出,随着 x 的减小,样品的 X 射线衍射谱在发生变化。 $x=1.0$ 和 $x=0.9$ 样品的 X 射线衍射谱均能按 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构进行指标化,空间群为 $I4/mmm$ 。当 $x=0.8$ 时,样品中开始出现少量未知相的衍射峰。扣除 $x=0.8$ 样品中的少量未知相衍射峰后,仍然可以按 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型四方结构进行指标化,而且 X 射线荧光分析测量得到的微区成份原子比与化学式 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.8 \sim 1.0$) 接近。这表明通过部分 La^{3+} 离子替代 Ca^{2+} 离子进行电子型掺杂,将导致晶体结构发生变化。随着 x 的减小,(110)峰和(105)峰、(0010)峰和(200)峰逐渐靠近,(101)峰逐渐减小, a 轴增加, c 轴减小,晶胞体积增加。

由表 1 中的原子占有率(SOF)可知,对于层状钙钛矿 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$,掺杂的 La^{3+} 离子优先占

据双钙钛矿层内较大的 12 配位(P)位置,这与 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中 La^{3+} 优先占据双钙钛矿层内较大的 12 配位位置一致^[23]。

表 1 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$)样品的 Rietveld 精修晶体结构参数

Table 1 Refined structural parameters of $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$)

Sample	Atom	Wyck ⁽¹⁾	SOF ⁽²⁾	x	y	z	$B/(\text{nm}^2)$
$x=1.0(\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7)$ $a=0.36855(5)\text{nm}$ $c=1.95747(10)\text{nm}$ $R_p=8.24$ $R_{wp}=13.78$	Ca(P)	2b	1	0.000	0.000	0.5000	10^{-4}
	Ca(R)	4e	1	0.000	0.000	0.3124(3)	10^{-4}
	Mn	4e	1	0.000	0.000	0.0987(3)	10^{-4}
	O(1)	2a	1	0.000	0.000	0.000	10^{-4}
	O(2)	8g	1	0.000	0.5000	0.0999(5)	10^{-4}
	O(3)	4e	1	0.000	0.000	0.2014(3)	10^{-4}
	Mn—O(1)=0.1932(1)nm Mn—O(2)×4=0.1843(4)0nm Mn—O(3)=0.2010(4)nm Mn—O(2)—Mn=178.5(4)° Mn—O(1)—Mn=180.0°						
Sample	Atom	Wyck ⁽¹⁾	SOF ⁽²⁾	x	y	z	$B/(\text{nm}^2)$
$x=0.9(\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_2\text{O}_7)$ $a=0.37328(3)\text{nm}$ $c=1.93252(7)\text{nm}$ $R_p=9.46$ $R_{wp}=13.33$	Ca(P)	2b	0.8	0.000	0.000	0.500	10^{-4}
	La(P)	2b	0.2	0.000	0.000	0.5000	10^{-4}
	Ca(R)	4e	0.9	0.0000	0.0000	0.3081(7)	10^{-4}
	La(R)	4e	0.1	0.0000	0.0000	0.3081(7)	10^{-4}
	Mn	4e	1	0.0000	0.0000	0.0967(2)	10^{-4}
	O(1)	2a	1	0.0000	0.0000	0.0000	10^{-4}
	O(2)	8g	1	0.0000	0.5000	0.1010(9)	10^{-4}
O(3)	4e	1	0.0000	0.0000	0.2024(5)	10^{-4}	
Mn—O(1)=0.1872(2)nm Mn—O(2)×4=0.1869(1)nm Mn—O(3)=0.2046(8)nm Mn—O(2)—Mn=174.9(1)° Mn—O(1)—Mn=180.0°							
Sample	Atom	Wyck ⁽¹⁾	SOF ⁽²⁾	x	y	z	$B/(\text{nm}^2)$
$x=0.8(\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{2.6}\text{Mn}_2\text{O}_7)$ $a=0.37586(5)\text{nm}$ $c=1.91858(8)\text{nm}$ $R_p=10.91$ $R_{wp}=13.78$	Ca(P)	2b	0.6	0.0000	0.0000	0.5000	10^{-4}
	La(P)	2b	0.4	0.0000	0.0000	0.5000	10^{-4}
	Ca(R)	4e	0.9	0.0000	0.0000	0.3051(5)	10^{-4}
	La(R)	4e	0.1	0.0000	0.0000	0.3051(5)	10^{-4}
	Mn	4e	1	0.0000	0.0000	0.0946(9)	10^{-4}
	O(1)	2a	1	0.0000	0.0000	0.0000	10^{-4}
	O(2)	8g	1	0.0000	0.5000	0.1081(6)	10^{-4}
O(3)	4e	1	0.0000	0.0000	0.2034(6)	10^{-4}	
Mn—O(1)=0.1814(3)nm Mn—O(2)×4=0.1895(4)nm Mn—O(3)=0.2086(7)nm Mn—O(2)—Mn=164.5(4)° Mn—O(1)—Mn=180.0°							

Notes: (1) Wyck; Multiplicity and wyckoff notation; (2) SOF: Occupancy.

部分 La^{3+} 离子替代 Ca^{2+} 离子构成电子型掺杂后,随着 x 由 1 减小到 0.8, $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 样品中的 Jahn-Teller(J-T)畸变离子 Mn^{3+} 增加,电子浓度增加,水平方向的 Mn—O(2)由 0.1843nm 增加到 0.1895nm,指向层内的 Mn—O(1)由 0.1932nm 减小到 0.1814nm,而指向层间的 Mn—O(3)由 0.2010nm 增加到 0.20867nm, Mn—O(2)—Mn 键角由 178.5° 减小到 164.5°,导致 MnO_6 八面体产生

严重畸变,沿 c 轴方向收缩。而且, $x=0.8$ 样品中开始出现少量未知相。因此,对层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 进行电子型掺杂,产生了较强的晶格效应,这是三维钙钛矿结构锰氧化物所不具有的。

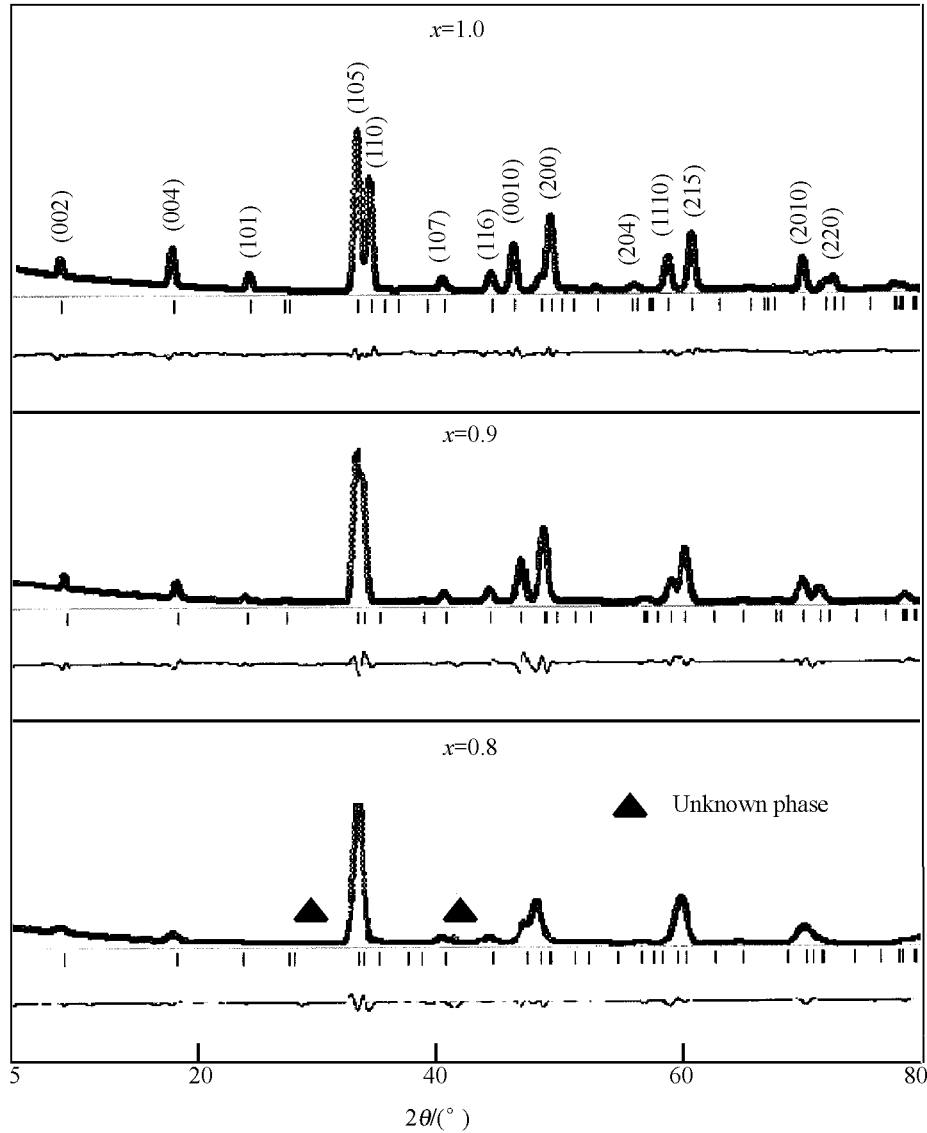


图 2 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$)样品的实验 XRD 谱和 Rietveld 精修拟合 XRD 谱
(连线为实验观测数据,圆圈为计算拟合的数据,计算得到的衍射峰位置
用短竖线表示,图底部为实验数据与拟合数据之差)

Fig. 2 Observed (solid line) and calculated (open circles) X-ray diffraction patterns for $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ samples ($x=1.0\sim 0.8$) (The difference plot is located at the bottom of each figure. Tic marks represent allowed reflections)

图 3(a)、(b)分别是高压条件下所制样品 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$)的磁化强度 M (零场降温,测量磁场为 1T)和电阻率 ρ 随温度 T 的变化曲线。从图 3(a)可知,没有掺 La^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$,呈现反铁磁有序的奈耳温度 T_N 为 110K,对应的磁化强度 M 最大,与早期文献[19,20]报道的一致。对于 x

$x=0.9, 0.8$ 的样品, 由于 Mn^{3+} 的引入, 它们的磁化强度都比 $Ca_3Mn_2O_7$ 的大, 但样品的磁化强度随温度变化可分为两个明显不同的区域, 一个是 $150\sim 300K$ 高温区域, 此时随温度降低在较宽的温度范围内出现了反铁磁有序, T_N 分别为 $185K(x=0.9)$ 和 $250K(x=0.8)$, 另一个是 $5\sim 150K$ 低温区域, 磁化强度随温度降低逐渐增加, 具有较弱的铁磁性。磁性测量表明, 进行电子型掺杂后, 随着 x 的减小, 样品的反铁磁有序奈耳温度 T_N 提高。从图 3(b) 可知, 随着 x 的减小, La^{3+} 的增加, 样品的电阻增加, 随着温度降低, 反铁磁有序时, 样品的电阻都明显增加。对样品进行磁电阻测量, 在测量温度范围内 ($77\sim$

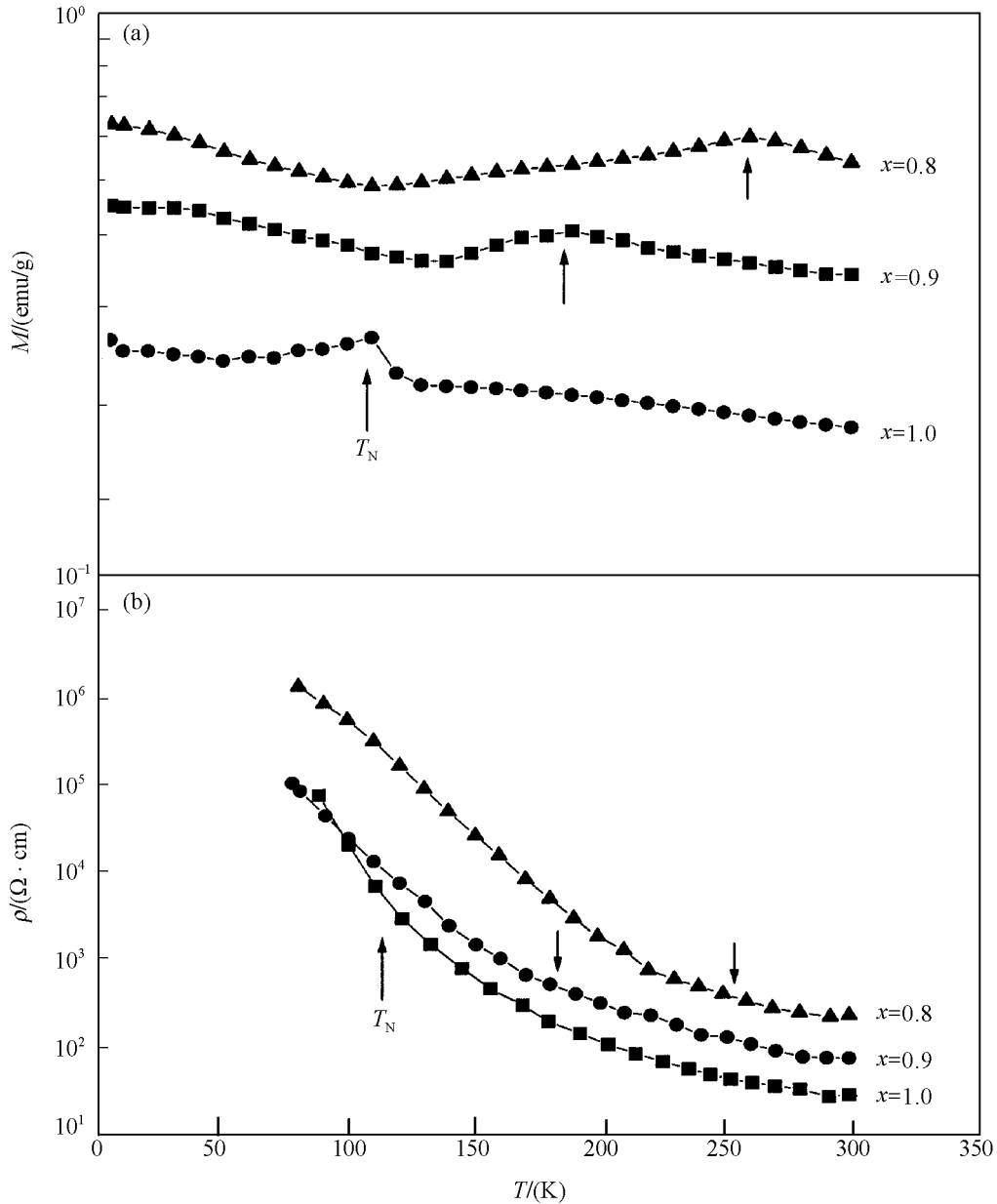


图 3 $La_{2-2x}Ca_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x=1.0\sim 0.8$) 样品的磁化强度 M (a) 和电阻率 ρ (b) 随温度 T 的变化曲线

Fig. 3 Magnetization M (a) and resistivity ρ (b) versus temperature for

$La_{2-2x}Ca_{1+2x}Mn_2O_7$ samples ($x=1.0\sim 0.8$)

300K), 并没有观测到磁电阻效应。

上述结果表明, 对层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 进行电子型掺杂, 用部分 La^{3+} 离子替代 Ca^{2+} 离子形成电子型掺杂层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$) 系列样品, La^{3+} 离子优先占据双钙钛矿层内较大的 12 配位(P)位置, 随着 x 的减小, 电子浓度的增加, 导致晶胞体积增加, MnO_6 八面体产生严重畸变, 反铁磁有序奈耳温度 T_N 提高, 样品的电阻增加。

这种结构和性能上的变化, 可以从理论上解释。对于层状结构 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 系列, 由于 La^{3+} 半径(0.122nm, 12 配位)比 Ca^{2+} 半径(0.106nm, 12 配位)大^[24], 故在结构上, La^{3+} 优先占据双钙钛矿层内较大的 12 配位(P)位置, Ca^{2+} 则优先占据岩盐层内较小的 9 配位(R)位置。由于(P)位置上的平均离子半径增加, 静电排斥作用使指向层内的 Mn—O(1)键缩短, 水平面内的 Mn—O(2)键增大, 指向层间方向的 Mn—O(3)键伸长, 同时使 MnO_6 八面体发生转动, Mn—O(2)—Mn 键角减小, 导致 MnO_6 八面体发生“矮胖”型畸变。因此, Mn^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) 的 e_g^1 掺杂电子是优先占有 e_g 轨道组的 dx^2-y^2 轨道, 而不是占有 $3z^2-r^2$ 轨道, 这使 Mn^{3+} 的 e_g 电子与 O^{2-} 离子的 p_x 、 p_y 电子排斥作用增大, 也导致 a 轴的增加。对于 $x=1.0$ ($\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$) 的样品, 虽然仅有 Mn^{4+} 离子, 并不存在畸变离子 Mn^{3+} , 但由于 Mn^{4+} 离子中半填充能级 t_{2g} 的劈裂, 仍然导致 MnO_6 八面体产生畸变^[20]。因此, 进行电子型掺杂后, 随着 x 的减小, La^{3+} 离子的增加, 导致 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 晶体的 a 轴增加, c 轴减小, 晶胞体积增加。

在 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中, 只有 Mn^{4+} 离子分布在双钙钛矿层内, 不存在直接的双交换作用, 磁性较弱, 而 O^{2-} 离子的 6 个 p 电子组成的 p_x 、 p_y 、 p_z 态与相邻的 Mn^{4+} 离子的波函数交迭, 产生反铁磁超交换作用, 使 O^{2-} 离子两侧的 Mn^{4+} 离子自旋反平行, 显示反铁磁性。用部分 La^{3+} 离子替代 Ca^{2+} 离子进行电子型掺杂后, 层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中的双钙钛矿层内既有 Mn^{4+} 离子, 又有 Mn^{3+} 离子, Mn^{3+} 离子与 Mn^{4+} 离子之间通过 O^{2-} 离子产生铁磁双交换作用, 从而使磁性增强, 但同时同价态锰离子之间又通过 O^{2-} 离子产生反铁磁超交换作用, 即在电子型掺杂锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中同时存在铁磁双交换作用和反铁磁超交换作用。由于 Mn^{3+} 离子数目较少, 故电子型掺杂锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 中的铁磁双交换作用比反铁磁超交换作用弱。因此, 对层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 进行电子型掺杂后, 随着 x 的减小, Mn^{3+} 离子的增加, 磁性增强, 反铁磁有序奈耳温度 T_N 提高。此外, 由于 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 具有层状结构, 导致该氧化物具有各向异性交换作用, 层内交换作用大于层间交换作用。故进行电子型掺杂后, 在 5~150K 低温区域, 由于层间铁磁双交换作用的存在, 导致磁化强度随温度降低而逐渐增加, 具有较弱的铁磁性。

进行电子型掺杂后, 样品的电阻增加, 是掺杂引起的晶格效应和 Mn 的电子结构改变共同作用的结果。首先, 晶格效应导致 MnO_6 八面体中的平均 Mn—O 键增大(由 0.1928nm 增加到 0.1931nm), 从而使锰离子之间的距离增大。其次, 由于 Mn—O(2)—Mn 键角的减小, 双交换作用的减弱, 使 Mn^{3+} 离子引入的电子与 O^{2-} 离子的电子轨道交迭减弱, 导致电子局域化^[25], 这两个因素使样品的电阻增大。

文献[17]报道了对三维钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 进行电子型掺杂研究, 当 $x\geq 0.9$ 时, 在 110K 附近, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 发生倾斜反铁磁(CAF)有序。而对于我们制备的层状钙钛矿结构 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.9$) 样品, 其磁性并没有出现倾斜反铁磁(CAF)有序。这说明了岩盐层的存在, 导致了层状钙钛矿 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 的磁结构与三维 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的磁结构不一样。

另外, 由于采用高压合成方法制备, 我们制备的样品的晶格参数、磁性能与采用 Sol-gel 工艺制备的样品^[22] 相比有一些差别。从 Rietveld 精修拟合晶体结构参数来看, 我们制备的 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.9$) 的样品的晶格常数 a 和 c 分别为 0.37328(3)nm、1.93252(7)nm, 而 Sol-gel 工艺制备的 a 和 c 分别为 0.37367(3)nm、1.9383(2)nm, 而且从磁性能研究方面来看, Sol-gel 工艺制备的 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.9$) 样品的磁性随温度降低发生了倾斜反铁磁(CAF)有序, 与三维钙钛矿 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.9$) 的相似, 而我们制备的样品并没有出现倾斜反铁磁(CAF)有序。产生这些差别的原因在于高压合成的样品是高度致密化的, 从而使样品的微观结构与采用其它工艺制备的样品的

微观结构存在一定的差别,因而导致物理性能不完全一致。

总结上述研究,我们利用高温高压合成方法,制备出了电子型掺杂的层状钙钛矿结构锰氧化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=1.0\sim 0.8$) 系列样品。用部分 La^{3+} 离子替代 Ca^{2+} 离子,对 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 进行电子型掺杂,由于 La^{3+} 离子半径比 Ca^{2+} 离子半径大, La^{3+} 优先占据双钙钛矿层内较大的 12 配位位置。随着 La^{3+} 的增加,晶胞的 a 轴增加, c 轴减小,晶胞体积增大, MnO_6 八面体畸变程度增大,同时导致晶体结构发生改变。由于 Mn^{3+} 的引入,虽然使磁化强度增加,但由于 MnO_6 八面体畸变程度增大,导致双交换作用减弱,使样品的电阻增加。在测量温度范围内 ($77\sim 300\text{K}$),并没有观测到磁电阻效应。

参考文献:

- [1] Hwang H Y, Cheong S-W, Radaelli P G, et al. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(50):914-917.
- [2] Mahesh R, Mahendiran R, Raychaudhuri A K, et al. Effect of Dimensionality on the Giant Magnetoresistance of the Manganites: A Study of the $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ Family [J]. *J Solid State Chem*, 1996, 122:448-450.
- [3] Moritomo Y, Asamitsu A, Kuwahara H, et al. Giant Magnetoresistance of Manganese Oxides with a Layered Perovskite Structure [J]. *Nature*, 1996, 380:141-144.
- [4] Kimura T, Tomioka Y, Kuwahara H, et al. Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films [J]. *Science*, 1996, 274:1698-1701.
- [5] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, et al. Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(18):3336-3339.
- [6] Zener C. Interaction between the d Shells in the Transition Metals [J]. *Phys Rev*, 1951, 81:440-446.
- [7] Ruddlesden S N, Popper P. The Compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and Its Structure [J]. *Acta Crystallogr*, 1958, 11:54-59.
- [8] Argyiou D N, Mitchell J F, Radaelli P G, et al. Lattice Effects and Magnetic Structure in the Layered Colossal Magnetoresistance Manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(13):8695-8702.
- [9] Battle P D, Cox D E, Green A M, et al. $\text{Sr}_{1.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_7$: Synthesis, Crystal Structure, and Physics Properties [J]. *Chem Mater*, 1997, 9:3215-3221.
- [10] Mitchell J F, Millburn J E, Medarade M, et al. Layered Manganites; Magnetic Structure at Extreme Doping Levels [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(8):4352-4354.
- [11] Kubota M, Fujioka H, Hirota K, et al. Relation between Crystal and Magnetic Structures of Layered Manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.30\leq x\leq 0.50$) [J]. *J Phys Soc Jpn*, 2000, 69(6):1606-1609.
- [12] Hur N H, Kim J T, Kim K H, et al. Effect of Lanthanide Ions on the Magnetotransport Properties in Layered $\text{Sr}_{1.6}\text{R}_{1.4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(17):10740-10744.
- [13] Asano H, Hayakawa J, Matsui M. Giant Magnetoresistance of a Two-Dimensional Ferromagnet $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(25):3638-3640.
- [14] Raychaudhuri P, Mitra C, Paramakanti A, et al. The Metal-Insulator Transition and Ferromagnetism in the Electron-Doped Layered Manganites $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0, 0.3, 0.5$) [J]. *J Phys Condens Matter*, 1998, 10:191-194.
- [15] Suryanarayanan R, Zelenay I, Berthon J. Ferromagnetism and Thermoelectric Power of $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, 32(50):595-601.
- [16] Ganguly R, Siruguri V, Gopalakrishnan I K, et al. Comment on "Giant Magnetoresistance of a Two-Dimensional Ferromagnet $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ " [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:1956-1957.
- [17] Hiroyuki F, Manabu I, Shuichi O, et al. Canted Antiferromagnetic Order and Large Magnetoresistance Effect in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and Other $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ Manganese Oxides ($x\approx 0.9$) [J]. *J Phys Soc Jpn*, 2000, 69:1865-1871.

- [18] Witte N S, Goodman P, Lincoln F J, et al. Electrical and Magnetic Phase of the Layered Perovskite $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 853-855.
- [19] MacChesney J B, Williams H J, Potter J F, et al. Magnetic Study of the Electron-Doped Layered Manganates $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(10): 6485-6488.
- [20] Fawcett I D, Sunstrom J E IV, Greenblatt M. Structure, Magnetism, and Properties of Ruddlesden-Popper Calcium Manganates Prepared from Citrate Gels [J]. *Chem Mater*, 1998, 10: 3643-3651.
- [21] Park J H, Parise J B. Exploration Chemistry with High-Pressure Temperature [J]. *Chem Mater*, 1995, 7: 1055-1057.
- [22] Fawcett I D, Kim E, Greenblatt M, et al. Properties of the Electron-Doped Layered Manganates $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$) [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(10): 6485-6495.
- [23] Battle P D, Green M A, Laskey N S, et al. Layered Ruddlesden-Popper Manganese Oxides: Synthesis and Cation Ordering [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 552-559.
- [24] Shannon P R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides [J]. *Acta Crystallogr*, 1976, A32: 751-773.
- [25] Battle P D, Millburn J E, Rosseinsky M J, et al. Neutron Diffraction Study of the Structural and Electronic Properties of $\text{Sr}_2\text{HoMn}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{YMn}_2\text{O}_7$ [J]. *Chem Mater*, 1997, 9: 3136-3142.

HIGH-PRESSURE AND HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE ELECTRON-DOPED LAYERED MANGANATES $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

ZHU Jia-lin¹, YU Ri-cheng^{2,3}, LI Feng-ying^{2,3}, JIN Chang-qing^{2,3}

(1. Center for Sensor Technology Research,

Beijing Information Technology Institute, Beijing 100010, China;

2. Laboratory for Extreme Condition Physics, Institute of Physics, Center for Condensed
Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

3. Beijing High Pressure Research Center, Beijing 100080, China)

Abstract: The electron-doped layered manganates with nominal composition $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 1.0 \sim 0.8$) were prepared using a standard solid-state reaction method at a temperature of 1260°C and a pressure of 5 GPa. The structures of the compounds were investigated using powder X-ray diffraction and Rietveld analysis. The results show that all structures of the samples belong to the $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ tetragonal structure with space group of $I4/mmm$. With the electron concentration increasing, the MnO_6 octahedra deformation and the value of the lattice volume increased. Meanwhile, Néel temperature T_N and magnetization of the samples increased with the La^{3+} introduction. The resistivities also increased due to the weakening of double-exchange interaction. No magnetoresistance effect was observed in the temperature range of measurement.

Key words: magnetoresistance; layered perovskite-like manganates; magnetization; electron-doped manganite; resistivity