DOI: 10.11858/gywlxb.20230781

高压合成双钙钛矿 Y_2NiIrO_6 中场冷诱导的巨磁电阻效应

彭 毅[1,2], 邓 正[1,2], 李文敏[1,3], 史鲁川[1,2], 赵建发[1], 张 俊[1], 望贤成[1], 靳常青[1,2]

（1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;
2. 中国科学院大学物理学院, 北京 101408;
3. 河南省科学院量子材料与物理研究所, 河南 郑州 450046）

摘要: 双钙钛矿材料 Y_2NiIrO_6 的亚铁磁转变温度为 192 K, 因其奇异的交换偏置效应而受到广泛关注。系统研究了 Y_2NiIrO_6 的低温晶体结构、电导行为及磁电阻性能, 发现该材料在 130 K 时保持了 290 K 时的晶体结构, 并在 130～300 K 的温区内表现出半导体电导行为。在居里温度以上的顺磁状态, 其导电行为可以用 Efros-Shklovskii 变程跃迁模型拟合, 在居里温度以下, 亚铁磁有序使电阻行为偏离该模型。更为有趣的是, 亚铁磁序诱导了材料的负磁电阻效应, 并且 7.0 T 的场冷诱导了–10% 的巨磁电阻效应。这一新机制为探索新型巨磁电阻材料提供了全新的研究思路。

关键词: 高压合成; 双钙钛矿; 交换偏置; 巨磁电阻效应

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

磁交换偏置效应已经被广泛应用于磁性存储和磁性读写器件中, 交换偏置体系的磁电阻也受到广泛关注[1–2]。Leighton 等[3] 利用 Fe-Mn_2F 异质结中的磁电阻偏移研究了体系的交换偏置效应[4]。总体而言, 传统的交换偏置异质结存在所需场冷磁场较大、交换偏置场偏小的问题, 这些问题阻碍了交换偏置材料或器件的进一步应用[5–6]。

为了解决这些难题, Liu 等[7]、Ding 等[8]、Maniv 等[9] 开始在包含磁性子晶格或者多个磁相的材料中寻找更显著的交换偏置效应。前人也在一些具有交换偏置效应的单相材料中观察到了对应的磁电阻效应。Patra 等[10]、Giri 等[11] 在巨磁电阻 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 中报道了 1 T 冷却场诱导的 900 Oe 左右交换偏置场, 其最大磁电阻约为–60%; 同类的 $Nd_{1-x}Sr_xCoO_3$ 也存在类似的效应, 其最大磁电阻约为–12%。Jana 等[12] 也在双钙钛矿的半金属材料 Sr_2FeMoO_6 家族中观察到了与交换偏置吻合的磁电阻效应, 其交换偏置场约为几百高斯, 最大磁电阻约为–30%。双钙钛矿材料 Y_2NiIrO_6（以下简称为 YNIO）中的 Ni 离子具有较强的磁矩, Ir 离子具有很强的自旋轨道耦合[13–14], 并且材料内部氧八面体的倾斜带来强磁性关联, 这些要素共同导致了材料的巨大交换偏置效应。由于交换偏置材料将被运用于自旋电子学器件中[15–16], 因此, 其材料自身的磁电耦合性能值得深入研究。

在已有的报道中, YNIO 中的磁电阻值并不突出, 但由于材料本身的垂直交换偏置效应, 其磁电阻极值与场冷历史密切相关, 到目前为止, 这一现象仍鲜有报道。基于此, 本研究集中表征 YNIO 的低温晶体结构、磁性、电导行为及磁电阻性能, 探究材料在居里温度以下的负磁电阻效应, 并获得材料的最大负磁电阻。

* **收稿日期:** 2023-11-08; **修回日期:** 2023-12-14
基金项目: 北京市自然科学基金（2212049）; 国家自然科学基金（11974407）
作者简介: 彭 毅（1993—）, 男, 博士研究生, 主要从事磁性功能材料研究. E-mail: ypeng@iphy.ac.cn
通信作者: 邓 正（1985—）, 男, 博士, 副研究员, 主要从事高压功能材料研究. E-mail: dengzheng@iphy.ac.cn
靳常青（1965—）, 男, 博士, 研究员, 主要从事高压功能材料研究. E-mail: Jin@iphy.ac.cn

1　材料合成与测试方法

1.1　高温高压合成

采用高温高压合成技术制备 YNIO 材料，制备过程与 Deng 等[17−18]此前报道的制备其他双钙钛矿氧化物的过程类似：首先，将原料 Y_2O_3（纯度 99.9%, Alfa Aesar）、NiO（纯度 99.9%, Alfa Aesar）和 IrO_2（纯度 99.9%, Alfa Aesar）按化学配比混合并研磨 0.5 h；然后，将混合均匀的原料压片成型并用铂金箔完全包裹，放入高压组件中，反应条件为 6 GPa、1 500 K、1 h；最后，取出样品，将样品再次研磨，并按相同的高温高压条件重复合成一次，从而得到成分均匀的多晶块体。

1.2　X 射线衍射测量

变温粉末 X 射线衍射（X-ray diffraction, XRD）测量在理学 D/Max-2400 X 射线衍射仪上进行，测试温度分别为 130 和 290 K。衍射使用 2θ 模式，角度范围为 10°～120°，步长 0.01°。

1.3　磁性测量

采用 Quantum Design 公司生产的 MPMS-3 磁学测量系统测量材料的磁矩随温度和磁场的变化曲线。测量磁矩-温度（*M*-*T*）曲线时，采用零场冷（zero field cooling, ZFC）和场冷（field cooling, FC）的模式，测量磁场为 0.5 T，温度范围为 5～300 K。测量磁滞回线（*M*-*H*）时，测试温度为 130 K，分别经历零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷，磁场范围为−7.0～7.0 T。

1.4　电阻测量

采用 Quantum Design 公司生产的 PPMS 综合物性测量系统测量电阻随温度和磁场的变化曲线，采用标准的四引线法，测试温度范围为 130～300 K，磁场范围为−7.0～7.0 T。130 K 以下，样品的电阻值过大而超出量程。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构

YNIO 在 290 和 130 K 的 XRD 谱分别如图 1(a) 和图 1(b) 所示，样品中含有质量分数低于 0.5% 的非磁性杂质 $Y_2Ir_2O_7$，可以认为，其对后续的磁性及电学表征没有影响。通过比较可以看出，低温下材料的衍射峰与 290 K 时完全一致，说明晶体结构没有发生变化。使用 GSAS 软件包进行 Rietveld 精修[19]，分别得到 290 和 130 K 下的晶格参数和原子位置，如表 1 所示，其中：晶格中 3 个独立的氧原子位置分别用 O_1、O_2、O_3 表示，B′-B″ antisite 表示 2 个 B 位原子的反占位率。从表 1 可以看出：*a* 轴、*b* 轴和 *c* 轴的变化分别为 0.04%、0.03% 和 0.05%。值得注意的是，在精修结果中观察到了 7.5% 的 Ni-Ir反占位率，

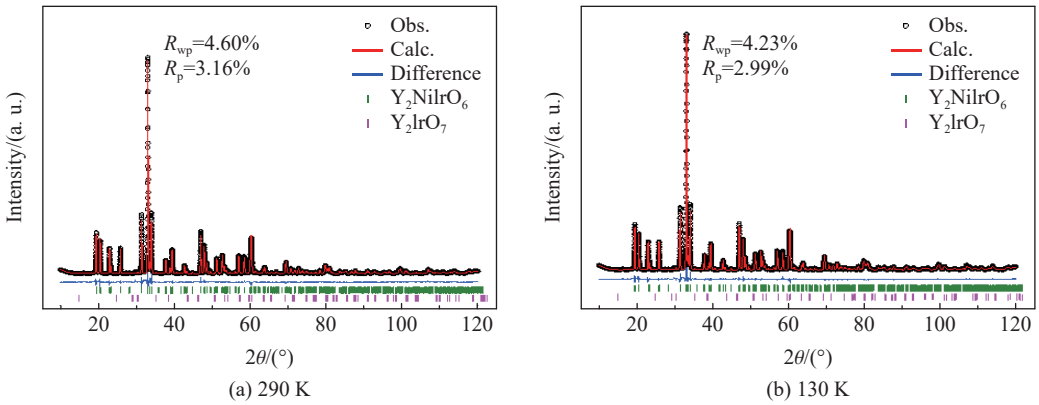


图 1　YNIO 在 290 和 130 K 的 XRD 谱及 Rietveld 精修结果

Fig. 1　XRD spectra and the corresponding Rietveld refinements of YNIO at 290 and 130 K

一般而言，磁性离子反占位会破坏材料中原有的亚铁磁长程序，引起局部的磁无序，很可能产生局部的类自旋玻璃磁性。Maniv 等[9] 报道了 Fe_xNbS_2 单相材料中自旋玻璃相与反铁磁相相互作用引发的交换偏置效应。不过要系统地研究 Ni-Ir 反占位率对 YNIO 交换偏置的影响，需要在后续实验中制备相应的不同 Ni-Ir 反占位率的样品，并测量其交换偏置效应，这将是后续研究的重点之一。

表 1　YNIO 在 290 和 130 K 下的晶格参数
Table 1　Structural parameters of YNIO at 290 and 130 K

T/K	Space group	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	*β*/(°)	B′-B″ antisite/%
290	$P2_1/n$	5.265 2	5.684 7	7.584 6	90.14	7.5
130	$P2_1/n$	5.263 1	5.683 0	7.580 9	90.16	7.5

T/K	Position					
	Y	Ni	Ir	O_1	O_2	O_3
290	0.021 8, 0.077 5 0.249 0	1/2, 0, 1/2	1/2, 0, 0	0.184 3, –0.191 4, 0.055 3	0.619 5, –0.042 6, 0.254 7	0.323 3, 0.307 3, 0.059 8
130	0.022 1, 0.078 8, 0.249 1	1/2, 0, 1/2	1/2, 0, 0	0.183 9, –0.189 3, 0.051 7	0.618 4, –0.047 1, 0.253 3	0.322 2, 0.308 0, 0.061 2

2.2　磁学性能

YNIO 样品在 0.5 T 测量磁场下的磁矩随温度（*M*-*T*）的变化曲线如图 2 所示。可以看出，随着温度降低，磁矩在 190 K 附近陡然上升，显示了一个（类）铁磁性转变。根据之前的中子衍射表征，可以确定此相变为亚铁磁转变[13]。进一步利用磁化率导数的尖峰位置，可以确定居里温度（T_C）为 192 K，与文献 [13] 的结果相符。此外，零场冷与场冷在 170 K 附近发生分离，分离温度记为 T_{irr}，也与材料中存在被冻结的磁矩相吻合。

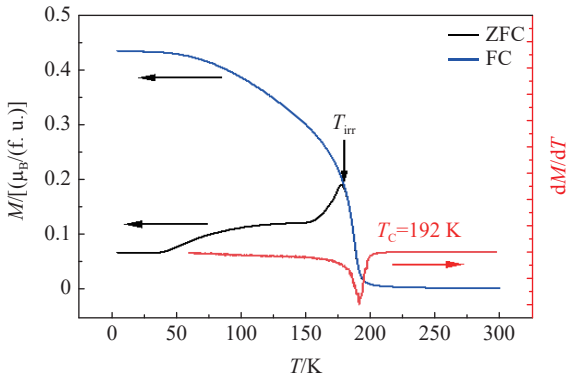
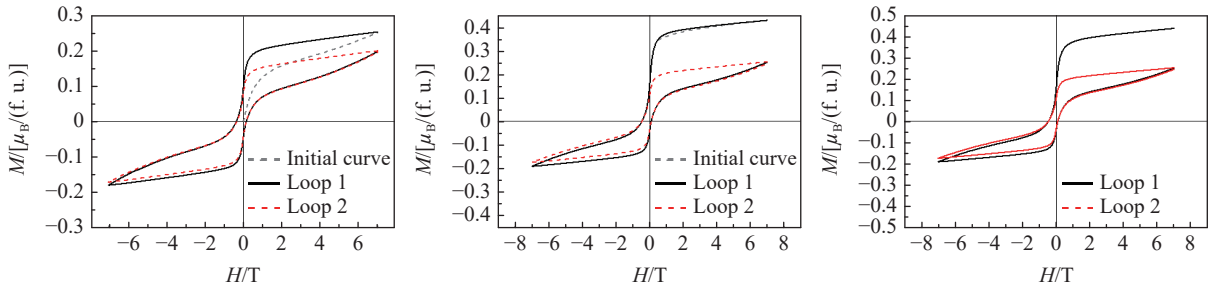


图 2　0.5 T 外场下磁矩随温度的变化曲线
Fig. 2　Temperature dependence of magnetization under external field of 0.5 T

图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 分别显示了 130 K 下，经历零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷后的磁滞回线（*M*-*H*）。可以明显看出场冷对初始磁化曲线（initial curve）的影响，初始磁化曲线即图 3(a) 中第 1 次 0 T→7.0 T 的过程或图 3(b) 中第 1 次 0.5 T→7.0 T 的过程。在初始磁化曲线中，经历零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷后，7.0 T 时的最大磁矩分别为 0.25μ_B/(f. u.)、0.42μ_B/(f. u.) 和 0.44μ_B/(f. u.)。不过在经历 2 次扫场循环（7.0 T→–7.0 T→7.0 T 为一个循环）后，7.0 T 时的最大磁矩稳定在 0.20μ_B/(f. u.)、0.25μ_B/(f. u.) 和 0.25μ_B/(f. u.)，而–7.0 T 时的最大磁矩均稳定在 0.17μ_B/(f. u.)。这一行为使人联想到磁交换偏置效应中的老化行为（aging effect）或者称为训练行为（training effect）[13, 20]。此时磁滞回线表现为沿 *y* 轴或 *M* 轴上移，这种现象被称为垂直磁移动（vertical magnetic shift），在交换偏置材料中常伴生出现[13, 21–22]。



(a) Zero field cooling　(b) 0.5 T field cooling　(c) 7.0 T field cooling

图 3　130 K 下经历零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷后的磁滞回线

Fig. 3　Field dependence of magnetization after zero field cooling, field cooling of 0.5 and 7.0 T at 130 K

2.3　电学性能与磁电阻效应

图 4 显示了不同外磁场中材料电阻率随温度(ρ-T)的变化曲线。可以看出，在 130～300 K 测量范围内，样品的电阻率随温度下降而持续上升，表明材料具有半导体电导行为。ρ-T 曲线可以用变程跃迁(Efros-Shklovskii variable-range hopping, ES VRH)模型很好地拟合，如图 5 所示。变程跃迁模型的拟合公式为

$$\rho(T) = A\exp(T_0/T)^{0.5} \tag{1}$$

式中：$A = 1.1\times10^{-4}$ Ω·mm，$T_0 = 327.6$ K[23–24]。此外，还可以看出，材料在低温下出现了负磁电阻。出人意料的是，即使都在 7.0 T 的外场下，由于场冷过程不同，其低温电阻率也发生了明显改变。设 ρ_H 为施加外磁场时的电阻率，ρ_0 为未施加外磁场时的电阻率，R_H 为磁电阻，利用磁电阻公式

$$R_H = (\rho_H - \rho_0)/\rho_0 \tag{2}$$

可以计算磁电阻值。图 6 显示了磁电阻随温度的变化曲线，可以看出，在居里温度 T_C 以上，材料处于顺磁态，其磁电阻趋近于零。磁电阻在 T_C 附近出现峰值，并随着温度降低迅速变为负值，且绝对值持续增大。130 K 时，零场冷下的负磁电阻约为–5.5%，而 7.0 T 场冷后的负磁电阻约为–10%。

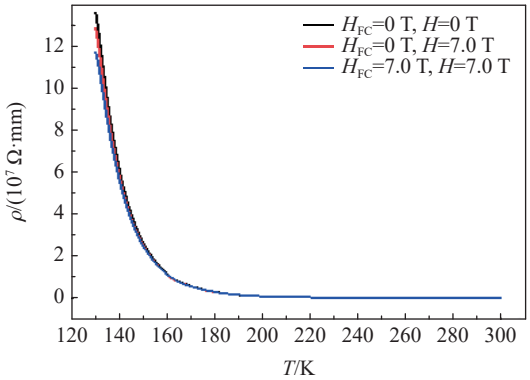


图 4　不同磁场下 YNIO 的电阻率-温度变化曲线

Fig. 4　Temperature dependence of resistivity of YNIO under different fields

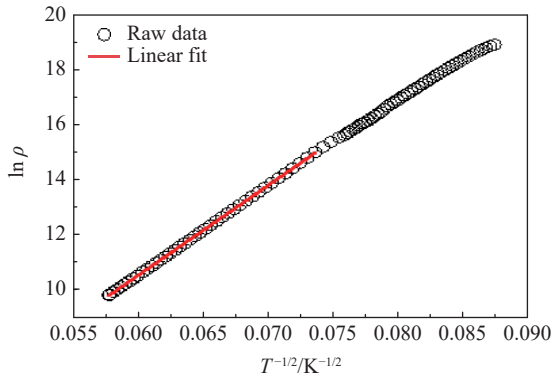


图 5　零场下 $\rho(T)$ 的变程跃迁拟合

Fig. 5　Fitting of Efros-Shklovskii variable-range hopping at zero field cooling

为了进一步研究负磁电阻与场冷过程的依赖关系，测量了 130 K 下样品经历零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷后的电阻率随磁场(ρ-H)的变化曲线，将电阻率按式 (2) 转化为磁电阻 R_H。图 7 中，R_H-H 曲线呈蝴蝶形，曲线的尖峰与磁滞回线中的矫顽力吻合，再次表明磁电阻行为是由材料的磁电耦合引起的[25]。此外，可以很明显地看出，磁电阻大小与测量循环次数密切相关。图 7 中黑色虚线为初始磁场 0 T/0.5 T 至 7.0 T 的初始扫场 R_H-H 曲线，红色实线为第 1 次循环(1st loop)，而蓝色实线为第 2 次循环(2nd loop)。图 7(a)、图 7(b) 和图 7(c) 中初始曲线和第 1 次循环中的 R_H 显著大于第 2 次循环，与图 4、

图 5 和图 6 的老化行为相吻合[13, 20]。同样可以看出，R_H 在第 2 次循环中已经趋于稳定。初始扫场 R_H-H 曲线中，7.0 T 时负磁电阻达到最大值，零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷下分别为–5.0%、–7.8% 和–9.3%。而经历 2 次扫场循环后，7.0 T 的负磁电阻分别为–3.0%、–3.5% 和–3.7%，–7.0 T 的负磁电阻分别为–2.8%、–3.2% 和–3.5%。通过对比经历相同磁化历史的磁滞回线，可以发现，磁电阻值与磁矩呈正相关。这正是 YNIO 中受场冷历史影响的垂直磁移动导致了其奇异的负磁电阻行为。

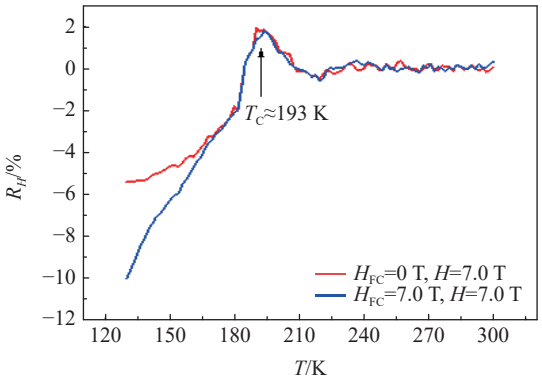
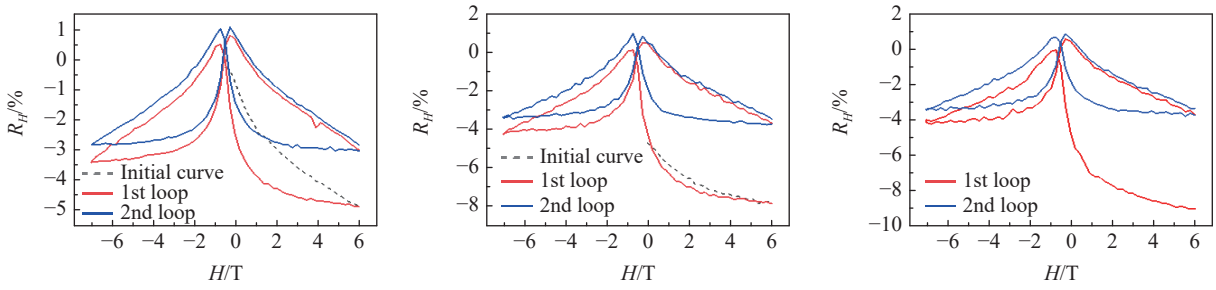


图 6　零场冷和 7.0 T 场冷下磁电阻随温度的变化

Fig. 6　Temperature dependence of magnetoresistance under ZFC and FC at 7.0 T



(a) Zero field cooling　(b) 0.5 T field cooling　(c) 7.0 T field cooling

图 7　130 K 时零场冷、0.5 T 场冷和 7.0 T 场冷后磁电阻与温度的变化曲线

Fig. 7　Field dependence of magnetoresistance after zero field cooling, field cooling of 0.5 and 7.0 T at 130 K

3　结　论

研究了磁交换偏置材料双钙钛矿 Y_2NiIrO_6 的巨磁电阻效应。负磁电阻效应仅在居里温度以下出现，变程跃迁行为在居里温度以下产生偏离，以及磁滞回线与磁电阻 R_H 曲线中吻合的矫顽场，均说明磁电阻效应与材料的磁电耦合密切相关。此外，尤为值得注意的是，R_H 与场冷密切相关，材料在 7.0 T 的场冷后，在 130 K 获得了–10% 的巨磁电阻。磁电阻值随着循环次数的增加而趋于稳定，与交换偏置的老化行为相符。更重要的是，相同磁化条件下的磁电阻与磁矩呈正相关，表明 Y_2NiIrO_6 的垂直磁移动效应导致了其奇异的负磁电阻行为。

感谢中国科学院物理研究所的程金光研究员、周睿研究员的深入讨论。感谢中国科学院物理研究所的朱文豪博士在低温 X 射线衍射实验上的帮助。

参考文献：

[1] WU S M, CYBART S A, YU P, et al. Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device [J]. Nature Materials, 2010, 9(9): 756–761.

[2] PARKIN S S P, ROCHE K P, SAMANT M G, et al. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited) [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(8): 5828–5833.

[3] LEIGHTON C, SONG M, NOGUÉS J, et al. Using magnetoresistance to probe reversal asymmetry in exchange biased bilayers [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(1): 344–347.

[4] BOBO J F, GABILLET L, BIBES M. Recent advances in nanomagnetism and spin electronics [J]. Journal of Physics:

Condensed Matter, 2004, 16(5): S471–S496.

[5] OHLDAG H, SCHOLL A, NOLTING F, et al. Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins [J]. Physical Review Letters, 2003, 91(1): 017203.

[6] SHIRATSUCHI Y, NOUTOMI H, OIKAWA H, et al. Detection and *in situ* switching of unreversed interfacial antiferromagnetic spins in a perpendicular-exchange-biased system [J]. Physical Review Letters, 2012, 109(7): 077202.

[7] LIU Z H, ZHANG Y J, ZHANG H G, et al. Giant exchange bias in Mn_2FeGa with hexagonal structure [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(3): 032408.

[8] DING L, CHU L H, MANUEL P, et al. Giant spontaneous exchange bias in an antiperovskite structure driven by a canted triangular magnetic structure [J]. Materials Horizons, 2019, 6(2): 318–325.

[9] MANIV E, MURPHY R A, HALEY S C, et al. Exchange bias due to coupling between coexisting antiferromagnetic and spin-glass orders [J]. Nature Physics, 2021, 17(4): 525–530.

[10] PATRA M, MAJUMDAR S, GIRI S. Exchange bias effect and intragranular magnetoresistance in $Nd_{0.84}Sr_{0.16}CoO_3$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(48): 486003.

[11] GIRI S, PATRA M, MAJUMDAR S. Exchange bias effect in alloys and compounds [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2011, 23(7): 073201.

[12] JANA S, MIDDEY S, RAY S. Spin-valve-type magnetoresistance: a generic feature of ferromagnetic double perovskites [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, 22(34): 346004.

[13] DENG Z, WANG X, WANG M Q, et al. Giant exchange-bias-like effect at low cooling fields induced by pinned magnetic domains in Y_2NiIrO_6 double perovskite [J]. Advanced Materials, 2023, 35(17): 2209759.

[14] CHENG J G, ZHOU J S, GOODENOUGH J B, et al. High-pressure synthesis and physical properties of perovskite and post-perovskite $Ca_{1-x}Sr_xIrO_3$ [J]. Physical Review B, 2011, 83(6): 064401.

[15] PENG S Z, ZHU D Q, LI W X, et al. Exchange bias switching in an antiferromagnet/ferromagnet bilayer driven by spin-orbit torque [J]. Nature Electronics, 2020, 3(12): 757–764.

[16] WEI Q Q, WANG H L, ZHAO X P, et al. Electron mobility anisotropy in (Al, Ga)Sb/InAs two-dimensional electron gases epitaxied on GaAs (001) substrates [J]. Journal of Semiconductors, 2022, 43(7): 072101.

[17] DENG Z, RETUERTO M, LIU S Z, et al. Dynamic ferrimagnetic order in a highly distorted double perovskite Y_2CoRuO_6 [J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(20): 7047–7054.

[18] DENG Z, KANG C J, CROFT M, et al. A pressure-induced inverse order-disorder transition in double perovskites [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(21): 8240–8246.

[19] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34(2): 210–213.

[20] BUCHNER M, HENNE B, NEY V, et al. Transition from a hysteresis-like to an exchange-bias-like response of an uncompensated antiferromagnet [J]. Physical Review B, 2019, 99(6): 064409.

[21] NAYAK A K, NICKLAS M, CHADOV S, et al. Design of compensated ferrimagnetic Heusler alloys for giant tunable exchange bias [J]. Nature Materials, 2015, 14(7): 679–684.

[22] NAYAK A K, NICKLAS M, CHADOV S, et al. Large zero-field cooled exchange-bias in bulk Mn_2PtGa [J]. Physical Review Letters, 2013, 110(12): 127204.

[23] NAKATSUJI S, DOBROSAVLJEVIĆ V, TANASKOVIĆ D, et al. Mechanism of hopping transport in disordered mott insulators [J]. Physical Review Letters, 2004, 93(14): 146401.

[24] FISHER B, GENOSSAR J, CHASHKA K B, et al. Variable range hopping in A_2MnReO_6 (A=Ca, Sr, Ba) [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(3): 033716.

[25] LIU X Y, RINEY L, GUERRA J, et al. Colossal negative magnetoresistance from hopping in insulating ferromagnetic semiconductors [J]. Journal of Semiconductors, 2022, 43(11): 112502.

Cooling Fields Induced Giant Magnetoresistance in High-Pressure Synthesized Double Perovskite Y_2NiIrO_6

PENG Yi[1,2], DENG Zheng[1,2], LI Wenmin[1,3], SHI Luchuan[1,2], ZHAO Jianfa[1],
ZHANG Jun[1], WANG Xiancheng[1], JIN Changqing[1,2]

(1. *Institute of Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100190, *China*;
2. *School of Physics*, *University of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 101408, *China*;
3. *Institute of Quantum Materials and Physics*, *Henan Academy of Sciences*, *Zhengzhou* 450046, *Henan*, *China*)

Abstract: Double perovskite Y_2NiIrO_6 is a ferrimagnetic material with Curie temperature of 192 K. It has drawn wide attention owing to its remarkable exchange-bias effect. Here, we studied the low-temperature crystal structure, electron transport properties and magnetoresistance of Y_2NiIrO_6. The crystal structure under 130 K is almost identical with that of room-temperature. The material shows semiconducting behavior in the temperature range of 130 to 300 K. Above Curie temperature it can be well describe as Efros-Shklovskii variable-range hopping model. Below Curie temperature, a departure occurs due to the forming of long-range ferrimagnetic ordering. It is interesting to find that the magnetic ordering results into negative magneto-resistance. Moreover, giant magnetoresistance up to –10% is induced by cooling field of 7.0 T. This mechanism of this remarkable effect provides a new boulevard to discover new type of giant magneto-resistance materials.

Keywords: high-pressure synthesis; double perovskite; exchange-bias effect; giant magnetoresistance