

# La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.50 ≤ x ≤ 0.85) 在电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 效应与内耗关系研究 \*

唐昇男 杨洋 汪伟 郑仁奎 李广 李晓光

(中国科学技术大学材料科学与工程系结构分析重点实验室, 合肥 230026)

魏建宁 水嘉鹏

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031)

**摘要** 运用 X 射线衍射和内耗测量技术研究了 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.50 ≤ x ≤ 0.85) 在电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变. 随着温度从高温降至电荷有序相变温度 T<sub>CO</sub>, 切变模量出现明显软化. 在 T < T<sub>CO</sub> 时, 由于合作 Jahn-Teller 晶格畸变的形成导致切变模量出现大的硬化, 而切变模量的相对硬化程度 ΔG/G 随 Ca<sup>2+</sup> 离子掺杂量的变化而变化, 反映了电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变的大小随 Ca<sup>2+</sup> 离子掺杂量的变化而变化, ΔG/G 在 x=0.75 时达到最大值. 内耗研究表明, 对应于 T<sub>CO</sub> 时出现相变内耗峰, 其高度随着测量频率增大而减小, 峰的位置不随测量频率变化, 表现出典型的结构相变特征. 电荷有序相变的内耗行为与测量频率呈非线性关系, 此非线性关系可以通过公式 Q<sub>max</sub><sup>-1</sup>/Q<sub>min</sub><sup>-1</sup> = a × f<sup>-b</sup> 进行拟合.

**关键词** 电荷有序态, 合作 Jahn-Teller 晶格畸变, 切变模量, 内耗, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

中图分类号 O482.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)11-1179-04

## THE RELATIONSHIP BETWEEN THE COOPERATIVE JAHN-TELLER EFFECT AND THE INTERNAL FRICTION BEHAVIOR FOR THE CHARGE ORDERED La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.50 ≤ x ≤ 0.85)

TANG Aonan, YANG Yang, WANG Wei, ZHENG Renkui, LI Guang, LI Xiaoguang

Structure Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

WEI Jianning, SHUI Jiapeng

Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

Correspondent: LI Xiaoguang, Tel: (0551)3603408, Fax: (0551)3603408, E-mail: lizg@ustc.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50102005)

Manuscript received 2003-07-09

**ABSTRACT** The cooperative Jahn-Teller lattice distortion in the charge ordered (CO) state for La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0.50 ≤ x ≤ 0.85) was studied using the powder XRD and the internal friction. With decreasing temperature from the high temperature to the charge ordering transition temperature T<sub>CO</sub>, the shear modulus softens conspicuously; nevertheless, when the temperature is cooled below T<sub>CO</sub>, dramatic stiffening of the shear modulus driven by the development of the cooperative Jahn-Teller distortion was observed. The relative stiffening of the shear modulus ΔG/G varies with the Ca<sup>2+</sup> concentration, and reaches the largest value at x=0.75. An internal friction peak appears at T<sub>CO</sub>, its height decreases with increasing measuring frequency and its position is frequency independent, showing a typical structural phase transition. The non-linear frequency dependence of the peak height can be fitted using the equation Q<sub>max</sub><sup>-1</sup>/Q<sub>min</sub><sup>-1</sup> = a × f<sup>-b</sup>.

**KEY WORDS** charge ordered state, cooperative Jahn-Teller lattice distortion, shear modulus, internal friction, La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

钙钛矿锰氧化物中的巨磁电阻 (CMR) 效应和电荷有序现象已成为材料科学领域中一个很重要的研究对象. 尽管人们已经对这类锰氧化物材料进行了广泛而深入的研究 [1,2], 但是基本的物理机制问题 (如 CMR 效

\* 国家自然科学基金资助项目 50102005

收稿日期: 2003-07-09

作者简介: 唐昇男, 男, 1979 年生

应和电荷有序态产生的微观机制)仍然不是很清楚. 在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系中, 当  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量为  $0.5 \leq x \leq 0.875$  时, 该体系在低温下会出现电荷、自旋和轨道有序态 [3]. 很多实验结果表明, 伴随电荷有序相变的发生, 体系的电磁特性及晶格等都会出现异常的变化行为. 例如, 随着温度的降低, 电阻率在电荷有序相变温度  $T_{\text{CO}}$  处急剧增大 [4], 比热容在  $T_{\text{CO}}$  附近发生突变 [5], 晶格常数也在  $T_{\text{CO}}$  处发生极大变化 [5]. 与此同时, 随着电荷有序态的逐渐形成, 超声声速出现硬化 [6], 并认为声速的硬化与电荷有序态下 Jahn-Teller 电-声子耦合有关 [6]. 研究表明,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系  $T_{\text{CO}}$  最大值出现在  $x=5/8$ . 但 Li 等人 [7] 通过对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.5 \leq x \leq 0.9)$  体系在强磁场下电输运性质的测量发现:  $T_{\text{CO}}$  最高的样品 (即  $x=0.625$ ) 其电荷有序态并不是最稳定的; 而电荷有序态最稳定的样品 (即  $x=0.75$ ) 其  $T_{\text{CO}}$  却不是最高的 [7,8]. Li 等人进一步指出, 电荷有序态的稳定性与合作 Jahn-Teller 晶格畸变的大小密切相关. 另外超声测量发现,  $x=0.75$  时, 合作 Jahn-Teller 畸变以及与之相关的电-声子相互作用最强, 且合作 Jahn-Teller 晶格畸变的振动模式在  $x=0.75$  附近发生从  $Q_2$  到  $Q_3$  的转变, 这种振动模式的转变又导致磁结构从 CE-型向 C-型转变 [9]. 这些现象表明,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.5 \leq x \leq 0.9)$  体系的电荷有序态的稳定性、晶格畸变和磁结构等都与不同振动模式的 Jahn-Teller 晶格畸变有密切关系. 然而迄今为止, 尚少见有关  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.5 \leq x \leq 0.9)$  体系在电荷有序态下合作 Jahn-Teller 晶格畸变的大小与体系切变模量和内耗关系的系统而详细的报道.

本工作通过变温 X 射线衍射研究了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系在电荷有序态下的结构特征, 并用 Rietveld 全谱拟合法对 X 射线衍射数据进行了精化; 同时, 通过内耗测量研究了电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变的大小及其随  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化关系.

## 1 实验方法

采用共沉淀法制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.50 \leq x \leq 0.85)$  系列多晶样品. 变温 X 射线粉末衍射的测量在 MXP 18AHF (MAC Science Co. Ltd., Japan) 转靶 X 射线衍射仪上进行. 使用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 加速电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA. 测量温区为 30—300 K,  $2\theta$  的范围为  $15^\circ$ — $75^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 扫描速率为  $8.0^\circ/\text{min}$ . 低频内耗和切变模量的测量在多功能内耗仪上进行, 采用强迫振动法, 振动频率分别为 0.10, 0.72, 1.00, 1.88 和 5.11 Hz, 升温速率为 2.5 K/min.

## 2 实验结果及讨论

图 1 给出了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (x=0.50, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85)$  样品在 70 K 时的粉末 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 所有样品的主要衍射峰均很尖锐

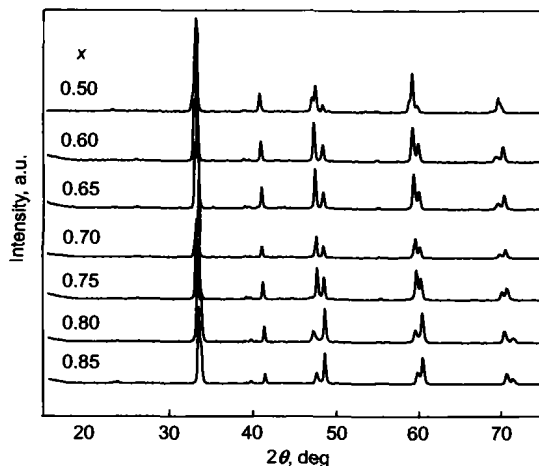


图 1  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系列样品在 70 K 时的粉末 X 射线衍射图  
Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns at 70 K for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.50 \leq x \leq 0.85)$

且几乎没有杂峰出现, 这表明样品具有很好的单相性. 图中主要的衍射峰均发生了分裂, 说明在电荷有序态下的晶体结构发生了畸变.

根据变温 X 射线衍射测量的数据, 采用 Rietica 结构精化程序对  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.50 \leq x \leq 0.85)$  在 70 K 时的 7 组衍射数据进行 Rietveld 全谱拟合 [10], 拟合时均采用空间群  $Pnma$ . 选择 La(Ca) 和  $\text{MnO}_6$  八面体顶端 O 原子占 4c 位, 坐标为  $(x, 1/4, z)$ ; Mn 占 4a 位, 坐标为  $(1/2, 0, 0)$ . 选择八面体平面 O 原子占 8d 位, 坐标为  $(x, y, z)$ . 可以精化的有 5 个原子的 7 个坐标值. 对所有数据的 Rietveld 拟合得到的可靠性参数  $R_p$  值都在 8%—11% 之间. 通过对衍射数据的拟合, 得到了 70 K 时的 Mn—O 键长 (表 1).

从表中可以看出, 对于  $x \leq 0.75$  的样品, 3 对 Mn—O 键中,  $a$ — $c$  平面上有 1 对最大, 另 1 对最小, 而且都在  $x=0.75$  附近达到最大和最小值. 这表明, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  的离子掺杂量  $x$  从 0.50 增至 0.75, Jahn-Teller 晶格畸变一直增大; 而当  $x > 0.75$  时,  $a$ — $c$  平面上的 2 对 Mn—O

表 1  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在 70 K 时的 Mn—O 键长

Table 1 Mn—O bond lengths (nm) in  $a$ — $c$  plane (Mn—O<sub>1p</sub>, Mn—O<sub>2p</sub>) and the plane perpendicular to  $a$ — $c$  plane (Mn—O<sub>a</sub>) at 70 K for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 (0.5 \leq x \leq 0.85)$

$x$	(nm)		
	(Mn—O <sub>a</sub> )×2	(Mn—O <sub>1p</sub> )×2	(Mn—O <sub>2p</sub> )×2
0.50	0.19280	0.19301	0.19829
0.60	0.19051	0.19374	0.19556
0.65	0.19045	0.19617	0.19160
0.70	0.18956	0.19736	0.18906
0.75	0.18949	0.19859	0.18814
0.80	0.19593	0.18969	0.18747
0.85	0.19525	0.18749	0.18923

键长 (即  $\text{Mn}-\text{O}_{1p}$  和  $\text{Mn}-\text{O}_{2p}$ ) 相差不大, 且都小于垂直于  $a-c$  平面上的  $\text{Mn}-\text{O}_a$  键长, 这种  $\text{Mn}-\text{O}_a$  键长的配置方式与  $Q_3$  模式的合作 Jahn-Teller 晶格畸变一致。

把表 1 中的  $\text{Mn}-\text{O}$  键长数据代入式 (1), 计算出 70 K 时 Jahn-Teller 晶格畸变因子  $\sigma_{\text{J-T}}^{[11]}$ , 并给出了  $\sigma_{\text{J-T}}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量  $x$  的关系, 如图 2 所示。

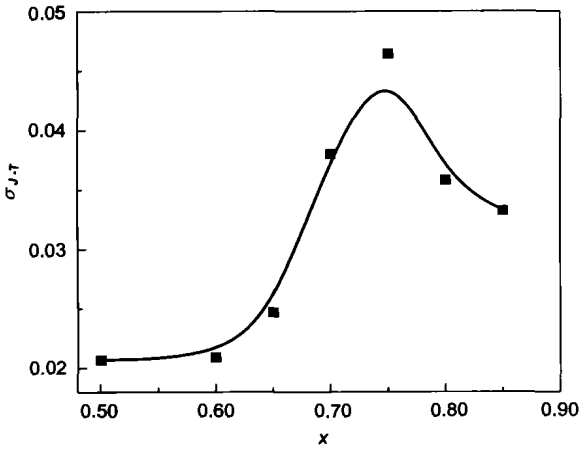


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  在 70 K 时的 Jahn-Teller 晶格畸变因子  $\sigma_{\text{J-T}}$  随  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化关系曲线  
Fig.2 Jahn-Teller lattice distortion factor  $\sigma_{\text{J-T}}$  at 70 K as a function of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  $x$  for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

$$\sigma_{\text{J-T}} = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_i \left[ (\text{Mn}-\text{O})_i - \langle \text{Mn}-\text{O} \rangle \right]^2} \quad (1)$$

式中,  $\langle \text{Mn}-\text{O} \rangle$  是  $\text{Mn}-\text{O}$  的平均键长,  $(\text{Mn}-\text{O})_i$  是第  $i$  个  $\text{Mn}-\text{O}$  的键长. 可以看出, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量从  $x=0.50$  开始增加, 合作 Jahn-Teller 晶格畸变也明显地增强, 并在  $x=0.75$  时达到最大值; 然后, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的进一步增加, 晶格畸变程度又减小, 这种合作 Jahn-Teller 晶格畸变程度随  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化关系可以从以下将要讨论的内耗的实验结果得到进一步证实。

图 3 给出了  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品在不同振动频率  $f$  下测得的切变模量  $G$  和内耗  $Q^{-1}$  随温度  $T$  的变化关系曲线. 从图中可以看出, 在  $T > T_{\text{CO}}$  时, 随着温度从高温开始下降, 切变模量出现显著的软化, 并在  $T_{\text{CO}}$  达到最小值; 随着温度继续下降, 切变模量急剧硬化. 可以看出, 模量的硬化和软化以及内耗峰的位置不随测量频率的变化而变化, 但内耗峰的高度却随测量频率的增大而迅速减小, 这表明在电荷有序相变过程中,  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  没有出现内在的原子或位错等的弛豫行为. 因为如果出现原子等的弛豫, 则切变模量和内耗峰的位置均会随着测量频率的变化而变化<sup>[12]</sup>.

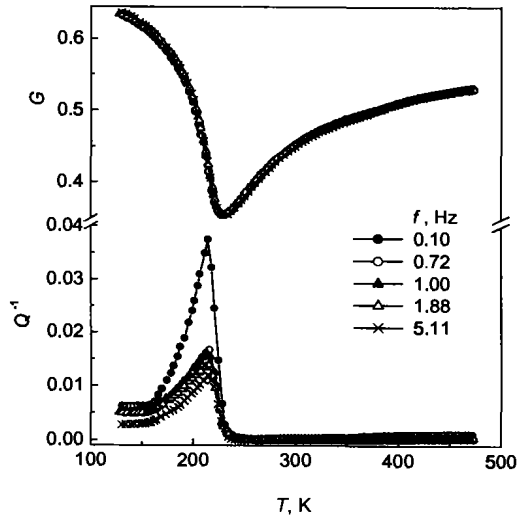


图 3  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  在不同频率下测得的切变模量和内耗随温度的变化关系曲线  
Fig.3 Temperature dependences of the shear modulus  $G$  and internal friction  $Q^{-1}$  measured with different vibration frequencies  $f$  for  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$

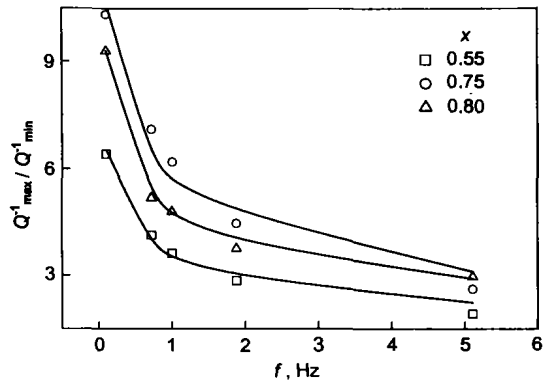


图 4 内耗  $Q_{\text{max}}^{-1}/Q_{\text{min}}^{-1}$  随频率  $f$  的变化关系曲线  
Fig.4 Internal friction  $Q_{\text{max}}^{-1}/Q_{\text{min}}^{-1}$  as a function of the measuring frequency  $f$  under different  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations  $x$  for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (The solid lines to be fitted curves according to Eq.(2))

内耗的相对变化  $Q_{\text{max}}^{-1}/Q_{\text{min}}^{-1}$  与频率  $f$  的关系曲线 (图 4) 表明, 电荷有序相变的内耗行为与频率呈非线性关系, 这种非线性的关系可以通过下式进行拟合

$$Q_{\text{max}}^{-1}/Q_{\text{min}}^{-1} = a \times f^{-b} \quad (2)$$

式中,  $a$  和  $b$  均为常数. 拟合结果如图 4 所示. 这种模量和内耗的变化行为是一种结构相变发生时应该出现的特征行为, 这与本工作的变温 X 射线测量结果<sup>[7]</sup>一致. 因此, 切变模量在  $T_{\text{CO}}$  以下的急剧硬化, 事实上是反映了合作 Jahn-Teller 晶格畸变的逐渐形成过程, 切变模量的硬化程度则反映了在电荷有序态下合作 Jahn-Teller 晶格畸变的大小。

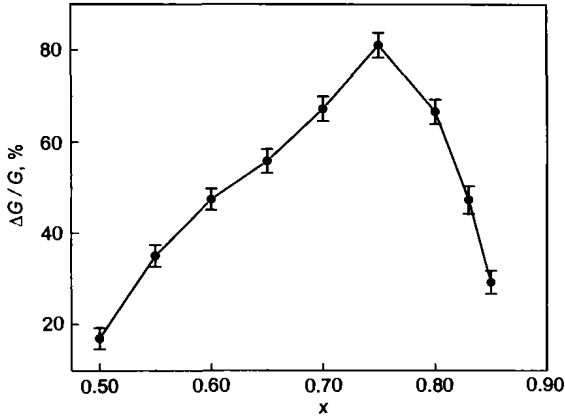


图5  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  切变模量的相对硬化程度  $\Delta G/G$  随  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化关系曲线

Fig.5 Relative stiffening of the shear modulus  $\Delta G/G$  as a function of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration  $x$  for  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

根据图 3 以及本工作其它内耗测量结果, 计算了由于合作 Jahn-Teller 晶格畸变的形成而导致的切变模量的相对硬化程度  $\Delta G/G$  (如图 5 所示). 此处将  $\Delta G/G$  定义为

$$\Delta G/G = \frac{G_{\max} - G_{\min}}{G_{\min}} = \frac{G_{\max} - G_{T_{\text{CO}}}}{G_{T_{\text{CO}}}} \quad (3)$$

从图 5 中可以看出,  $\Delta G/G$  随  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量  $x$  的变化而变化, 这进一步表明在电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化而变化: 当  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量为  $0.50 < x < 0.75$  时, 合作 Jahn-Teller 晶格畸变不断增大; 在  $x=0.75$  时, 合作 Jahn-Teller 晶格畸变达到最大; 在  $x > 0.75$  时, 晶格畸变程度则又随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的增大而减小. 这一合作 Jahn-Teller 晶格畸变随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化关系与本文前面通过 X 射线得到的结论是一致的.

### 3 结论

通过测量  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.50 \leq x \leq 0.85$ ) 体系的 X 射线衍射、内耗和切变模量, 研究了电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变. 结果表明, 在  $T < T_{\text{CO}}$  时, 切变模量随着电荷有序态的形成而迅速硬化. 模量的相对硬化程度则随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化而变化, 且在  $x=0.75$  附近达到最大. 这表明, 电荷有序态下的合作 Jahn-Teller 晶格畸变随着  $\text{Ca}^{2+}$  离子掺杂量的变化而变化, 并在  $x=0.75$  附近有最大的晶格畸变. 内耗峰的高度随着测量频率增大而减小, 而峰的位置未随测量频率变化, 表现出典型的结构相变特征.

### 参考文献

- [1] Venimadhav A, Hedge M S, Prasad V, Subramanyam S V. *J Phys*, 2000; 33D: 2921
- [2] Kida N, Tonouchi M. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 4115
- [3] Mori S, Chen C H, Cheong S-W. *Nature*, 1998; 392: 473
- [4] Ibarra M R, de Teresa J M, Blasco J, Algarabel P A, Marquina C, García J, Stankiewicz J. *Phys Rev*, 1997; 56B: 8252
- [5] Fernández-Díaz M T, Martínez J L, Alonso J M, Herrero E. *Phys Rev*, 1999; 59B: 1277
- [6] Ramirez A P, Schiffer P, Cheong S-W, Chen C H, Bao W, Palstra T T M, Gammel P L, Bishop D J, Zegarski B. *Phys Rev Lett*, 1996; 76: 3188
- [7] Li X G, Zheng R K, Li G, Zhou H D, Huang R X, Xie J Q, Feng S J, Wang Z D. *Eur Phys Lett*, 2002; 60: 670
- [8] Zhou H D, Zheng R K, Li G, Feng S J, Liu F, Fan X J, Li X G. *Eur Phys J*, 2002; 26B: 467
- [9] Wollan E O, Koehler W C. *Phys Rev*, 1955; 100: 545
- [10] Young R A, Sakthivel A, Moss T S, Paiva-Santos C O. *J Appl Crystallogr*, 1994; 28: 366
- [11] Battle P D, Blundell S J, Claridge J B, Coldea A I, Cussen E J, Noailles J D, Rosseinsky M J, Singleton J, Sloan J. *Chem Mater*, 2002; 14: 425
- [12] Nowick A S, Berry B S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972: 41