

La₂NiO_{4+δ} 体系相分离现象的低频内耗研究^{*}

张华力 刘 卫[†] 李栋才 吴修胜 陈初升

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2004 年 1 月 9 日收到, 2004 年 3 月 23 日收到修改稿)

La₂NiO_{4+δ} 体系额外氧 $\delta = 0.071, 0.110, 0.135, 0.140$ 样品中存在着一个间隙氧弛豫运动引起的低频内耗峰, 其内耗峰峰位置随额外氧的增多向高温移动. 而额外氧处于其间位置 $\delta = 0.087$ 样品中则出现了两个弛豫型内耗峰, 分析认为它们源于体系相分离后形成的不同一维有序结构中间隙氧的跳跃. 此外, 额外氧 $\delta = 0.038$ 样品中也观察到两个弛豫型内耗峰, 其中低温峰性质与上相同, 而高温内耗峰则可能对应于体系相分离后形成的低温四方相中氧原子的跳跃弛豫.

关键词: La₂NiO₄, 内耗, 相分离

PACC: 6240, 6170B

1. 引 言

La₂NiO₄ 与 La 系高 T_c 超导材料母体化合物 La₂CuO₄ 一样都具有 K₂NiF₄ 结构, 此结构可看成由 KNiF₃ 钙钛矿层和 KF 岩盐层复合而成. 由于结构中岩盐层与钙钛矿层中键长不匹配, 体系易在岩盐复合层中引入非化学计量的额外氧以减小晶格内应力. 插入的额外氧均以间隙氧形式存在于 4 个 La 原子形成的四面体中^[1-4]. 额外氧在低温下依然可以运动, 并有相分离的倾向. La₂CuO_{4+δ} 体系在相分离温度之下会分离为富氧相和贫氧相, 其中富氧相具有金属导电性, 低温下具有超导电性^[3-6], 贫氧相在奈尔温度以下为反铁磁有序. La₂NiO₄ 作为与 La₂CuO₄ 结构相同的参照体系, 可容纳的额外氧数量更大, 为研究额外氧的性质与状态提供了方便. 在 La₂NiO_{4+δ} 中同样也观察到相分离现象, 如 Dabrowski 和 Jorgensen 等人报道 $0 < \delta < 0.02$ 时体系为 Bmab 结构, $\delta > 0.13$ 时为 Fmmm 结构, 中间是相分离区域^[1,7]. Rodriguez-Carvajal 认为上面相分离的上界 δ 应为 0.14 ^[8]. Kajitani 和 Rice 则分别报道随额外氧的增多, La₂NiO_{4+δ} 在室温存在不同的相结构, 不同相之间为两相共存区^[9,10]. Tamura 报道额

外氧在 $0.03 < \delta < 0.055$ 之间为高温四方相和赝四方相共存^[11]. 而 Tranquada 等人发现 $0.02 < \delta < 0.110$ 时额外氧在室温下沿 c 轴方向是一维有序的, 且在 $0.02 < \delta < 0.06$ 和 $0.07 < \delta < 0.10$ 范围内存在相分离现象^[12]. 从以上报道看出, 目前人们对相分离现象出现条件的认识还不够一致. 内耗作为一种检测机械能损耗的实验手段对固体材料中存在的缺陷及其组态变化异常敏感^[13-17], 且易给出体系中缺陷运动的动态信息. 本文利用低频内耗方法测量了具有不同额外氧的 La₂NiO_{4+δ} 系列样品的温度内耗谱, 并对相分离现象进行了深入讨论.

2. 实 验

用传统的固相反应法制备了 La₂NiO₄ 样品, 用 x 射线衍射(XRD)分析了样品的相结构. 样品的尺寸为 $30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1.2\text{mm}$, 相对密度达到 95% 以上. 样品氧含量通过在高纯氮气中不同温度处理来改变. 样品氧含量的非化学计量值 δ 通过碘滴定化学分析方法确定. 内耗测量使用本实验室的多功能内耗仪, 采用强迫振动模式, 应变量为 2×10^{-5} , 温度测量范围为 120—460K, 升温速率为 2K/min, 降温速率室温以上为 2K/min, 室温以下随液氮自然冷却.

^{*} 国家自然科学基金重点项目(批准号 50332040)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wliu@ustc.edu.cn

3. 结果与讨论

化学分析实验表明:经不同温度高纯氮处理样品的额外氧含量分别为 0.038, 0.071, 0.087, 0.110, 0.135, 600°C 空气中随炉降温的样品额外氧含量为 0.140. 图 1 为 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 不同额外氧含量样品室温的 XRD 谱图. 用正交晶胞进行标定, 从图 1 内插图看出正交晶胞参数 a, b 随额外氧含量的增加逐渐减小, c 随额外氧含量的增加逐渐变大. 随额外氧的插入, Ni 的价态增加, 半径减小, NiO_2 正方形边长减小, 导致晶胞参数 a, b 减小. c 轴的增大与额外氧在 La_2O_2 面内插入引起的空间效应有关. 额外氧为 0.140 样品晶胞参数出现的异常可能是因为退火气氛不同产生的影响. 可以发现额外氧为 0.071, 0.110, 0.135, 0.140 样品晶胞参数 a, b 近似相等, 为四方结构, 表明是单一物相. 而额外氧为 0.038 和 0.087 样品晶胞参数 a, b 不相等, 考虑到它们处在相分离区域^[12], 我们认为这是由于相分离生成的两相具有不同的晶胞参数引起的.

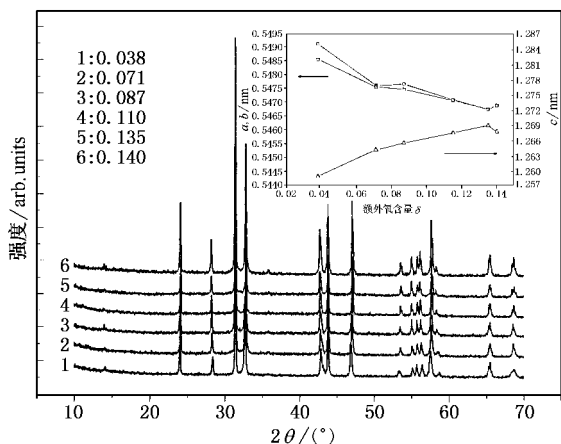


图 1 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 不同额外氧含量样品的 XRD 谱图. 内插图为正交晶胞参数 a, b, c 随额外氧含量变化曲线

图 2 为额外氧为 0.071, 0.110, 0.135, 0.140 样品升温过程的内耗温度曲线, 在 240K 附近温区观察到一个内耗峰. 变频实验发现此内耗峰峰位随频率变化, 是一个弛豫型内耗峰, 图 2 内插图为额外氧为 0.071 样品峰温关系的 Arrhenius 曲线, 从中得出弛豫内耗峰的活化能为 1.4eV. 内耗峰峰宽比活化能为 1.4eV 的标准的德拜峰要宽, 说明内耗峰的弛豫时间有一定的分布. 此弛豫内耗峰在 $\delta > 0.145$ 额外氧完全三维有序时消失^[14], 此内耗峰可能起源

于 ab 面内无序额外氧的跳动^[13], 形成的具体机理另文讨论.

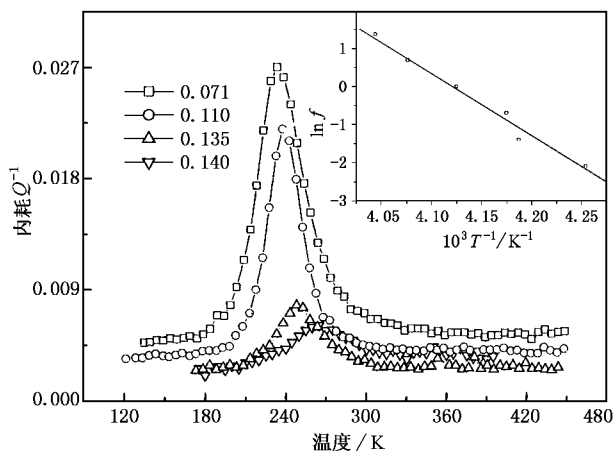


图 2 额外氧为 0.071, 0.110, 0.135, 0.140 样品 ($f = 0.125\text{Hz}$) 升温过程内耗温度曲线. 内插图为额外氧为 0.071 样品峰温关系的 Arrhenius 曲线

从图 3 中额外氧为 0.087 样品升温过程的内耗温度曲线上, 可以明显地看出内耗曲线呈现的不是一个内耗峰, 而应该是两个峰重叠在一起. 如前面所述, 在别的额外氧的组分处我们只发现了一个内耗峰, 此处两个内耗峰的出现我们认为额外氧为 0.087 样品出现了相分离现象, 亦即这两个内耗峰分别对应于不同额外氧含量的两相中间隙氧的弛豫运动. 为了研究相分离随温度的变化趋势, 还测量了额外氧为 0.087 样品降温过程的内耗温度曲线, 如图 3 所示. 与升温过程比较可以发现, 两个内耗峰的绝对和相对峰高都不一致. 峰高不一致说明了两相组成的多少在升降温过程中并不一样. Tranquada 等人^[12]认为额外氧在低温下倾向于占据同一个 ab 面内, 这样被额外氧占据的面对位于其两侧的 NiO_6 八面体有一定的排斥作用, 形成了一个反相界面. 如此被间隙氧占据的面沿 c 轴方向周期排列, 形成了 c 轴方向的一维有序结构. Tranquada 等人在文献^[12]中定义: 沿 c 轴方向如 n 层中有一层占据有间隙氧称为 stage n 结构, 如两层中有一层称 stage 2, 三层中有一层称 stage 3, 如此类推. 他们发现^[12]单晶相样品的额外氧在 0.087 附近时, 在 280K stage 2 引起的中子衍射峰开始出现, 然后峰强度随温度降低逐渐增加, 250K 后 stage 3 对应的衍射峰开始出现, 峰强度在 240K 后迅速增加. 我们内耗测量降温过程中第一个内耗峰也正好在 280K 附近开始出现, 在 260K 内耗达到最大, 说明此内耗峰对应于 stage 2

长大过程中额外氧的跳跃。由于相分离是一个缓慢进行的过程,此时生成的 stage 2 很少,所以此内耗峰很小。继续降温到 240K,剩余的高温四方(LTT)相消失,全部转化为 stage 2 和 stage 3 结构,导致 stage 3 和 stage 2 结构大量增多,所以我们在 215K 观测到的第二个内耗峰应该对应于 stage 3 中额外氧的跳跃,由于 stage 3 数量很多,所以峰高很大。下面来考虑升温过程的情况,首先升温过程时两个内耗峰的峰位都出现在比降温时更高的温度,说明相分离过程受间隙氧扩散的限制,进行速度很慢。文献报道 stage 3 结构随温度的上升会减少,这可以解释我们的升温过程与之对应的内耗峰比降温过程稍低一些,而由于在降温过程中生成了大量的 stage 2 在升温过程中会保持到高温,所以升温过程相应的内耗峰比降温时大很多。

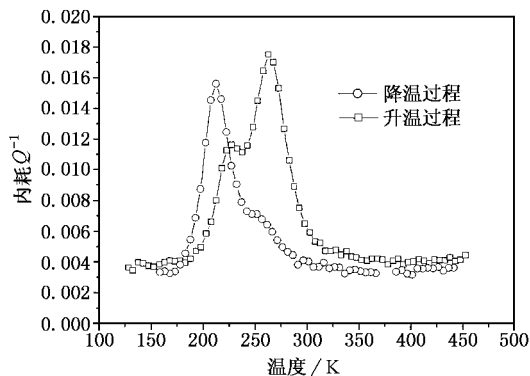


图 3 额外氧为 0.087 样品($f = 0.125\text{Hz}$)升降温过程内耗温度曲线

在额外氧为 0.038 样品中,除了观测到前面介绍过的一个弛豫内耗峰外,我们还在较高温区,约 350K 观测到另外一个弛豫型内耗峰,如图 4 所示。升降温过程中两个内耗峰峰高变化不大。参阅文献 [12] 中的相图,可以认为高温内耗峰对应着低温四方(LTT)相内间隙氧的弛豫,LTT 相更适合间隙氧占据,其稳定的间隙氧不容易跳跃运动,故对应的内耗峰出现在更高的温度。额外氧为 0.038 样品中出现了两个内耗峰,正好也与文献报道的 $0.001 < \delta < 0.06$ 为相分离区域一致^[11,12]。Tranquada 等人^[12]认为此相分离区,分离出来的一个相是 LTT 相,另一相是 stage 3 和 stage 4 的无序分布的共生相。与额外氧为 0.087 样品相比,在额外氧为 0.038 样品没有发现低温下 stage 3 和 stage 4 分别对应的两个内耗峰,说明 stage 3 和 stage 4 为共生结构,不可分离。这与文献报道没有发现单独的 stage 3 和 stage 4 一

致^[12]。

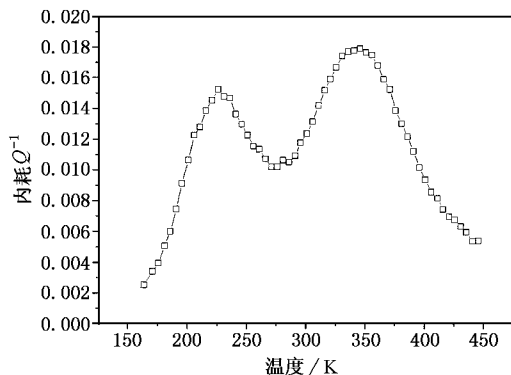


图 4 额外氧为 0.038 样品($f = 0.125\text{Hz}$)升温过程内耗温度曲线

我们在额外氧为 0.038 和 0.087 两个样品中观察到了两个弛豫型内耗峰,说明两种组分都存在相分离现象。额外氧为 0.038 样品相分离形成的为晶体结构不同的两个相,所以对应的两个内耗峰的峰温相差很大,而额外氧为 0.087 样品是相分离为晶体结构相同的两种一维有序形式,所以对应的两个内耗峰的峰温相差不大。两个样品不同的相分离现象说明了两个相分离区域的存在。本文结果与 Tranquada 等人发现存在 $0.02 < \delta < 0.06$ 和 $0.07 < \delta < 0.10$ 两个相分离区域一致^[12]。

为了研究各个样品内耗峰之间的关系,图 5 给出不同样品(额外氧为 0.038 中的高温内耗峰除外)升温过程内耗峰的位置随组分的变化曲线。发现随额外氧的增多,内耗峰峰位向高温移动,这反映了随额外氧增多,额外氧之间的作用会加强。文献 18, 19 也发现额外氧的有序无序转变温度随额外氧增多向高温移动的实验现象。另外,从图 5 可看出额外氧为 0.087 样品的两个内耗峰的位置(图中用圆

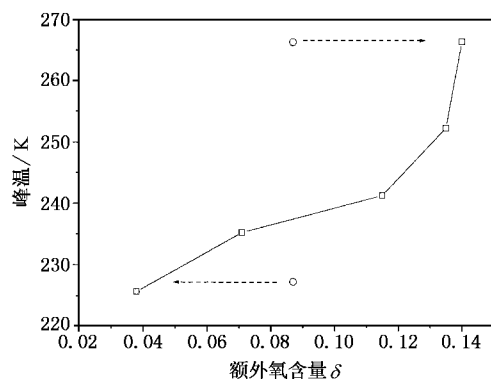


图 5 升降温过程内耗峰位置随组分的变化 □为单峰位置用 ○为 0.087 样品两个内耗峰峰温

圈表示)分别与额外氧为 0.038 和 0.140 样品的出峰位置大体一致(见图中箭头指向),说明了贫氧相可能不是 Tranquada 等人^[12]认为的纯的 stage 3 结构,而是 stage 3 和 stage 4 共生结构.

4. 结 论

本文利用低频内耗方法研究了 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 体系的内耗行为,通过对内耗现象分析,得出以下结论.

1. 额外氧为 0.071, 0.110, 0.135, 0.140 样品中

观察到一个弛豫型内耗峰,其峰位置随额外氧的增多向高温移动,它与一维有序结构中间隙氧的跳跃有关.

2. 额外氧为 0.087 样品和额外氧为 0.038 样品中观察到两个弛豫型内耗峰,这说明存在两个相分离区域. 其中额外氧为 0.087 样品中两个内耗峰应分别对应于相分离后不同的一维有序结构中间隙氧的跳跃;而额外氧为 0.038 样品中两个内耗峰则可能分别对应于相分离后低温四方相和一维有序结构中间隙氧的跳跃.

-
- [1] Jorgensen J D, Dabrowski B, Pei S, Richards D R and Hinks D G 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2187
- [2] Chaillout C, Cheong S W, Fisk Z, Lehmann M S, Marezio M, Morosin B and Schirber J E, 1989 *Physica C* **158** 183
- [3] Chaillout C, Chenavas J, Cheong S W, Fisk Z, Marezio M, Morosin B and Schirber J E 1990 *Physica C* **170** 87
- [4] Radaelli P G, Jorgensen J D, Schultz A J, Hunter B A, Wagner J L, Chou F C and Johnston D C 1993 *Phys. Rev. B* **48** 499
- [5] Jorgensen J D, Dabrowski B, Pei S, Hinks D G, Soderholm L, Morosin B, Schirber J E, Venturini E L and Ginley D S 1988 *Phys. Rev. B* **38** 11337
- [6] Chou F C and Johnston D C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 572
- [7] Dabrowski B, Jorgensen J D, Hinks D G, Pei S, Richards D R, Vanfleet H B and Decker D L 1989 *Physica C* **162-164** 99
- [8] Rodriguez-Carvajal J, Fernandez-Diza M T and Martinez J L 1991 *J. Phys. Condens. Matter* **3** 3215
- [9] Kajitani T, Kitagaki Y, Hiraga K, Hosoya S, Fukuda T, Yamaguchi Y, Wada S, Sugai S, Morii Y, Fuchizaki K and Funahashi S 1991 *Physica C* **185-189** 579
- [10] Rice D E and Buttrey D J 1993 *J. Solid State Chem.* **105** 197
- [11] Tamura H, Hayashi A and Ueda Y 1996 *Physica C* **258** 61
- [12] Tranquada J M, Kong Y, Lorenzo J E, Buttrey D J, Rice D E and Sachan V 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6340
- [13] Cordero F, Grandini C R and Cantelli R 1998 *Physica C* **305** 251
- [14] Zhang H L, Liu W, Su J R, Ding J W and Chen C S 2003 *Acta Metall. Sin.* **39** 1157
- [15] Chen G and Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 625 (in Chinese) [陈 刚、朱震刚 2002 物理学报 **51** 625]
- [16] Wang Y N, Huang Y N and Shen H M 1994 *Chin. J. Mater. Res.* **8** 2
- [17] Wu B M, Yang D S, Sheng S, Liu W and Xu W M 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1503 (in Chinese) [吴柏枚、杨东升、盛 松、刘卫、徐未名 1999 物理学报 **48** 1503]
- [18] Kyômen T, Oguni M, Itoh M and Kitayama K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 815
- [19] Kyômen T, Oguni M, Itoh M and Kitayama K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14841

Phase separation in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ studied by low-frequency internal friction technique^{*}

Zhang Hua-Li Liu Wei[†] Li Dong-Cai Wu Xiu-Sheng Chen Chu-Sheng

(*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 23 March 2004)

Abstract

There exists a low-frequency relaxation internal friction peak in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ with $\delta = 0.071, 0.110, 0.135$ and 0.140 , the peak position shifting to higher temperature, when more excess oxygen is incorporated. At $\delta = 0.087$ two peaks were observed which may be attributed to the jump of the interstitial oxygen atoms in the different kind of the one-dimensional ordering phase formed by phase separation. At $\delta = 0.038$ two peaks were also observed which may be attributed to the jump of the interstitial oxygen atoms in the low-temperature tetragonal phase and the one - dimensional ordering phase formed by phase separation.

Keywords : La_2NiO_4 , internal friction, phase separation

PACC : 6240, 6170B

^{*} Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50332040).

[†] Corresponding author. E-mail: wliu@ustc.edu.cn