

Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄ 中的热导反常^{*}

高惠平[†] 李波 余勇 阮可青 吴柏枚

(中国科学技术大学结构分析开放实验室 物理系 合肥 230026)

(2003 年 12 月 29 日收到 2004 年 3 月 29 日收到修改稿)

报道了两个典型掺杂的镍氧化物 Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0.33, 1.35$) 的低温热导率、电阻率和低场交流磁化率, 测试温区为 77—300K. 在 Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0.33$) 样品的热导率-温度曲线在电荷有序转变温度 (T_{CO}) 和自旋有序转变温度 (T_{SO}) 附近分别观测到反常, 电荷有序使热导率在 T_{CO} 以下有所增加, 反铁磁自旋有序使热导率在 T_{SO} 附近被压制. 在低场交流磁化率-温度曲线上也分别观测到对电荷有序和自旋有序响应, 而在其电阻率-温度曲线上仅观测到电荷有序. 作为比较, Nd_{0.65}Sr_{1.35}NiO₄ 样品中没有观测到输运性质和磁性质上的反常. 两个样品中声子热导占主导地位. Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄ 样品中电荷有序和自旋有序导致的热导率的反常表明样品中存在强的电荷-声子和自旋-声子相互作用.

关键词: 热导率, 电荷有序, 自旋有序

PACC: 6670, 6320K, 7525

1. 引言

过渡金属氧化物中的电荷有序已经引起了人们的广泛关注. 不仅由于铜氧化物中的电荷条纹与高温超导的关系^[1]及锰氧化物中的电荷有序与巨磁阻的关系^[2], 还因为在关联电子体系中, 不稳定性会导致各种金属-绝缘体 (M-I) 转变. 最引人注目的电荷有序例子是高温超导体铜氧化物中观察到的条纹电荷有序^[3]. 条纹电荷有序也存在于同结构的镍氧化物中. 研究表明镍氧化物的条纹电荷有序是静态的, 而铜氧化物中的条纹电荷有序是动态的, 且随掺杂量不同会有方向的变化^[4-8]. 由于电荷-自旋的关联, 电荷有序的出现一般会伴随自旋有序^[3], 因此, 进一步研究特征稳定的镍氧化物中电荷有序和自旋有序对探索电荷有序和自旋有序的机理是必要的.

对镍氧化物 La_{2-x}Sr_xNiO₄ 的掺杂浓度、电荷有序图形、电荷动力学及其相互关系等, 人们一直在通过不同的研究手段进行研究, 如电磁测量^[9,10]、各种光学测量^[4,11,12]、热测量^[13,14]等, 并在实验和理论上取得了进展. 研究表明, Sr 含量为 $x = 1/3$ 的镍氧化物的静态条纹有序比其他掺杂度 ($x \neq 1/3$) 的要稳

定. 条纹诱发的物性及其变化在此更加清晰^[7]. 目前, 关于电荷有序和自旋有序的研究在实验和理论上仍无定论. 本文研究电荷有序和自旋有序在热导上的反映, 报道掺杂量分别为 $x = 0.33, x = 1.35$ 的 Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ 的低温热导率、电阻率和低场交流磁化率随温度的变化关系. 在钙钛矿结构的 Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO₄ 中观察到电荷有序和自旋有序转变过程中热输运性质反常, 分析表明样品中存在强的电荷-声子、自旋-声子相互作用.

2. 实 验

采用固态反应法制备 Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ 样品 ($x = 0.33, 1.35$). 将高纯度的 Nd₂O₃, SrCO₃ 和 Ni₂O₃ 按一定比例充分混合, 在 1150℃ 的空气环境中预烧三次, 每次 12h, 中途经过三次充分研磨. 所得混合物再充分研磨压片, 在 1360℃ 下烧结 16h. 烧结后切割成 15mm × 1.2mm × 1.6mm 的规则细杆. 样品的粉末 x 射线衍射在 MAC SCIENCE 公司的精密 x 射线衍射仪 M18X 上进行, 结果表明样品为单相, 图 1 给出 Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0.33$) 样品的 x 射线衍射图样. 热导测量采用纵向稳态热流法^[15], 测试温区为 77—

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174070 和 10104013)和国家重点基础研究专项基金(批准号:G19990646)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tianhuihao@sohu.com

300K. 电阻测量采用标准四端引线法,在索尔文制冷机上完成,测试温区为 10—300K. 低温交流磁化率测量采用感应法在自制的设备上完成. 测量过程均由计算机进行数据采集和自动控制.

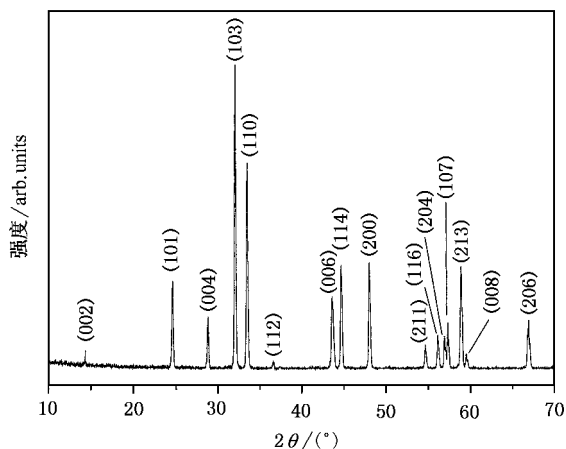


图 1 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33$) 样品粉末 x 射线衍射谱图

3. 实验结果

图 2 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33, 1.35$) 的电阻率随温度的变化曲线. $x = 0.33$ 样品的电阻率在整个

测试温区显示绝缘体行为,与其他文献报道一致^[5,7,9]. $x = 1.35$ 样品的电阻率-温度曲线,在整个测试温区显示典型的金属行为,无反常现象(见内插图(a)).

图 3 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33, 1.35$) 样品的热导率随温度的变化曲线. 对 $x = 0.33$ 样品,整体上看,热导率随温度的降低而减小,但在所测温区内,热导率随温度变化的规律有两次明显的改变. 在 230K 以上,热导率随温度降低而单调减小;在 230K 附近,随温度的降低,热导率变化的斜率变小,热导率减小的幅度开始变小;随温度的进一步降低,到 190K 附近,斜率又有所增加,热导率减小的幅度又相对变大,但仍然低于高温区的斜率. 尽管热导率的相对改变量不大,但此现象显著且可重复. 对 $x = 1.35$ 样品,热导率随温度变化低温部分与 $x = 0.33$ 样品中的变化趋势类似,随温度升高,在 200K 附近很宽的温区内饱和,然后逐渐降低.

图 4 为 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33, 1.35$) 的低场交流磁化率随温度的变化曲线. 在所测温区内,整体上显示顺磁性,但 $x = 0.33$ 的磁化率随温度变化的趋势有两次改变. 随温度降低,在 220K 处开始偏离顺磁规律,偏离程度随温度降低而增大,在 200K 附

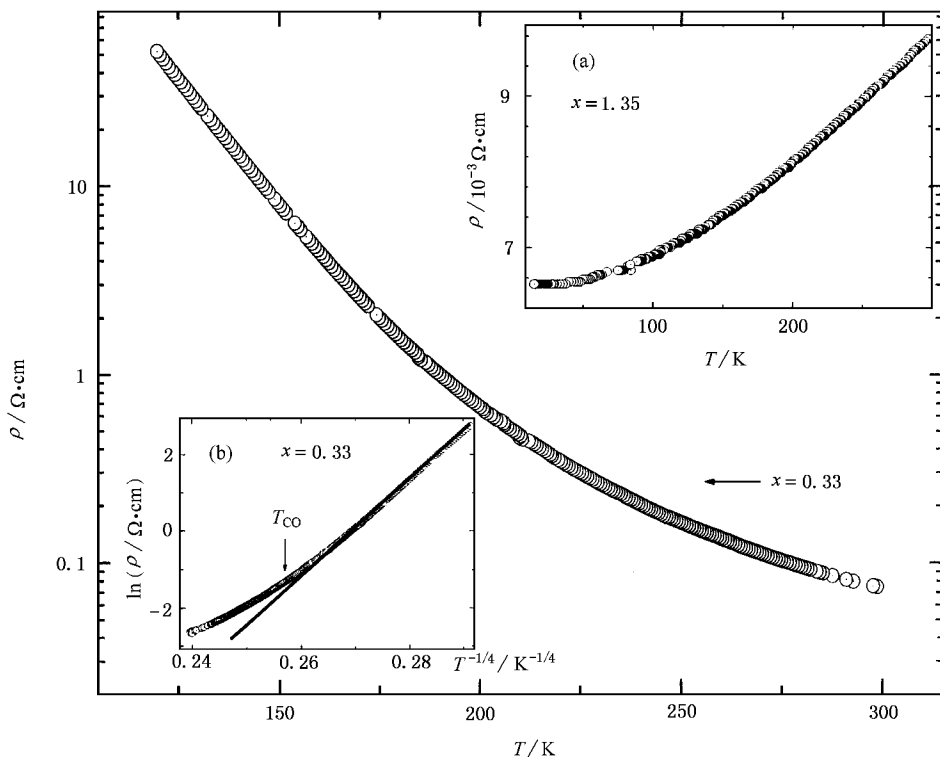


图 2 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33$) 样品的电阻率随温度的变化关系,内插图(a)为 $x = 1.35$ 样品的电阻率随温度的变化关系,内插图(b)为用公式 $\rho \sim \exp(T_0/T)^{1/4}$ 对其拟合的结果

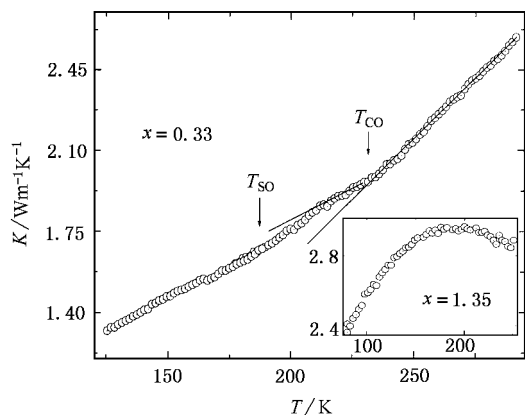


图3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33$) 样品的热导率随温度的变化关系
内插图为 $x = 1.35$ 样品的热导率随温度的变化关系

近达到最大值, 然后又有所下降, 在 183K 附近又有一峰值. 两处反常分别是对样品中的电荷有序和自旋反铁磁有序响应^[7]. 与图 3 中观察到的热导率在 190K 和 230K 附近的反常相联系, 我们认为, 两者从物理涵义上应该是相关的, 尽管低温交流磁化率出现反常的温度偏低, 这可能是由于两套测量系统中存在一些系统误差.

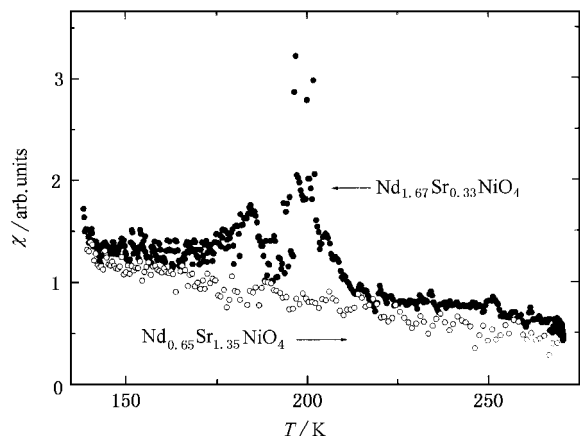


图4 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33, 1.35$) 样品的低场交流磁化率随温度的变化关系

4. 讨 论

基于 Wiedemann-Franz 定律, $Ke(T) = L_0 T / \rho(T)$, $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, 通过电阻率数据, 对两个样品中电子对热导贡献部分 Ke 的上限进行估算, 计算出的 Ke 数量级为 $10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 仅占总热导的 (0.1—1)%, 可忽略不计. 热导主要是声子的

贡献. 热导率的变化主要反映声子在输运过程中受到的各种因素的影响.

样品 $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 中的电荷有序是以电荷条纹的形式出现的^[5,7]. 在反铁磁 Mott 绝缘体 Nd_2NiO_4 中掺入 Sr, 随 Sr 含量的增加, 一小部分电子在反铁磁绝缘体中迁移, 由于电荷、自旋、晶格自由度间的相互作用, 电荷只能线性地聚集在反相畴 (antiphase domain) 边界, 中间的未掺杂的反铁磁区域仍保持绝缘态, 从而形成电荷条纹有序^[3,5]. 在电荷条纹的反相畴边界, Ni 的自旋反铁磁有序排列. 当掺 Sr 浓度 $x = 0.33$ 时, 电荷和自旋的超晶格调制矢量相等, 条纹有序最稳定, 在此将有最高的电荷有序转变温度 (T_{CO}) 和自旋反铁磁有序转变温度 (T_{SO} 即 T_N) 及最长的关联长度^[4-7]. 这种电荷条纹有序和自旋反铁磁有序应当在输运性质和磁性质上有所反映.

图 2 给出的 $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 的电阻率-温度曲线显示典型的绝缘体行为, 我们分别用绝热小极化子跳跃模型 $\rho \sim T \exp(T_0/T)$ 和半导体模型 $\rho \sim \exp(T_0/T)$ 和可变量程跳跃模型 $\rho \sim \exp(T_0/T)^4$ 对电阻率-温度关系的实验结果进行拟合, 发现用变量程跳跃模型拟合的最好, 见图 2 内插图 (b). 随温度降低, 电阻率增加, 但在 230K, 电阻率-温度曲线上出现转折, 此转折温度 (T_{CO}) 附近, 电荷有序出现^[7]. $T < T_{CO}$, 电荷有序的形成使电子局域, 电子以变量程跳跃模式运动; T_{CO} 以上, 电荷有序被破坏, 电子的跳跃由变量程跳跃改为定程跳跃.

随温度降低, 热导率在 230K 附近和 190K 附近出现反常. 文献 [5, 6] 的研究结果表明, $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 的有序温度 T_{CO} , T_{SO} 和电荷条纹有序形式与 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 的十分一致. $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 的非弹性中子散射^[16] 和拉曼散射^[12] 研究表明, 在 NiO_2 平面存在磁激发, 而且在 190K 附近最为强烈, 其中的电荷有序条纹在 239K 以上是动态短程的, 在 239K 以下是静态长程的. 这一结果很好地解释了 $\text{La}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 的热导率测量中相应的反常^[13,14]. 由此, 我们认为 $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ 中 230K 附近和 190K 附近的热导率的反常应分别对应于 T_{CO} 和 T_{SO} . 在 230K 以上电荷有序是动态的、短程的, 声子受到的无序散射比较强; 随温度的降低, 230K 以下, 电荷有序以静态的长程有序的形式存在, 使声子的平均自由程变大^[13,14], 因此声子热导率在原来下降的基础上有所提升; 随温度的进一步降低, 体系在 190K 附近进入反铁磁电荷

有序态,由于声子受到磁元激发的散射,声子热导率被压制^[17,18],热导率在被电荷有序抬高的基础上又被反铁磁自旋有序的建立而压低.热导率在 T_{CO} 和 T_{SO} 附近的反常表明,在该样品中存在较强的电荷-声子和自旋-声子相互作用.总体上看, $Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ 的热导率随温度的降低而减小表明边界散射和电声相互作用强于声子间的 U 过程.

$Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ 样品的热导率-温度曲线上 T_{CO} 和 T_{SO} 附近的反常与低场交流磁化率-温度曲线上的电荷有序和自旋有序附近的反常基本一致.然而,在电阻率-温度曲线上,我们仅能观察到电荷有序转变附近的反常.这是由于在类似 $Nd_{1.67}Sr_{0.33}NiO_4$ 这样的绝缘体材料中,电子作为热运输的载体,对热导的贡献往往可以忽略不计,声子是样品热导的主要输运载体.但是,由于强的电荷-声子相互作用和自旋-声子相互作用,声子的行为受到了电荷和自旋的影响,这样,电荷和自旋的一些特征性质也会在声子的行为上反映出来,说明以声子为载体的热流对电荷和自旋有比较灵敏的响应^[19].热导率测量对电荷有序和自旋有序的响应有望在此类材料的输运性质研究中发挥重要作用.

由 $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ 样品的相图^[5,7]可知,随 Sr 含量的增加,样品中出现电荷有序和自旋有序,在 $x = 0.33$ 时二者达到最大值;在 $x = 0.90$ 附近,样品发生绝缘体-金属转变,电荷有序和自旋有序也在此掺杂度前弱化、消失;随掺杂度进一步提高,样品进入

金属态.作为比较,同时测量了 $x = 1.35$ 的样品热导率、电阻率和低场交流磁化率随温度的变化关系. $Nd_{0.65}Sr_{1.35}NiO_4$ 的热导率-温度曲线(见图 3 内插图),低温部分与 $x = 0.33$ 样品的变化趋势一样,但在 200K 附近饱和,然后降低,这是由于 U 过程散射开始占主导地位^[20,21],电阻率-温度曲线显示典型的金属行为(见图 2 内插图(b)),磁化率-温度曲线显示顺磁性(见图 4).输运性质和磁性质上均没有观察到反常,表明 $Nd_{0.65}Sr_{1.35}NiO_4$ 中不存在电荷有序和自旋有序.当然, $x = 0.33$ 和 1.35 两个样品在物理性质方面的不同,还可能与 Ni 离子的价态有关,关于这一问题,有待于更多的实验基础进行深入探讨.

5. 结 论

测量了两个典型掺杂的 $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x = 0.33, 1.35$) 样品的低温热导率、电阻率和低场交流磁化率随温度的变化关系. $x = 0.33$ 样品热导率-温度曲线在 T_{CO} 和 T_{SO} 附近出现反常,电荷有序和自旋反铁磁有序分别提高和压制了声子热导率,而在电阻率-温度曲线上仅观测到电荷有序的变化.在作为比较的 $x = 1.35$ 样品中没有观察到输运性质和磁性质上的反常,我们认为其中不存在电荷有序和自旋有序. $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x = 0.33$) 中热导率的反常表明样品中存在强的电荷-声子和自旋-声子相互作用.

[1] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, Nakamura Y and Uchida S 1995 *Nature* **375** 561

[2] Mori S, Chen C H and Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473

[3] Emery V J, Kivelson S A and Tranquada J M 1999 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** 8814

[4] Shinomori S, Okimoto Y, Kawasaki M and Tokura Y 2002 *J. Phys. Soc. Japan* **71** 705

[5] Kajimoto R, Ishizaka K, Yoshizawa H and Tokura Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 14511

[6] Satake M, Kobayashi K, Mizokawa T, Fujimori A, Tanabe T, Katsufuji T and Tokura Y 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15515

[7] Ishizaka K, Taguchi Y, Kajimoto R, Yoshizawa H and Tokura Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 184418

[8] Chen C H, Cheong S H and Cooper A S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2461

[9] Cheong S W, Hwang H Y, Chen C H, Batlogg B, Rupp L W Jr and Carter S A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7088

[10] Shinomori S, Kawasaki M and Tokura Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 574

[11] Ogita N et al 1992 *J. Phys. Soc. Japan* **61** 3009

[12] Blumberg G, Klein M V and Cheong S W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 564

[13] Hess C, Büchner B, Hücker M, Gross R and Cheong S W 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10397

[14] Cassel C, Hess C, Büchner B, Hücker M, Gross R, Friedt O and Cheong S W 1999 *J. Low Temp. Phys.* **117** 1083

[15] Wu B M et al 2003 *Chin. J. Low Temp. Phys.* **25** S148 (in Chinese) [吴柏枚等 2003 低温物理学报 **25** S148]

[16] Lee S H and Cheong S W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2514

[17] Slack G A and Newman R 1958 *Phys. Rev. Lett.* **1** 359

[18] Slack G A 1961 *Phys. Rev.* **122** 1451

[19] Lorenz T et al 2002 *Nature* **418** 614

[20] Wu B M et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1147 (in Chinese) [吴柏枚等 1999 物理学报 **48** 1147]

[21] Wu B M , Yang D S , Sheng S , Du Y L and Xu W M 1999 *J.*

Magn. Magn. Mater. **202** 426

Anomalous thermal conductivity in $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ *

Gao Hui-Ping[†] Li Bo Yu Yong Ruan Ke-Qing Wu Bai-Mei

(*Structure Research Laboratory , Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 29 December 2003 ; revised manuscript received 29 March 2004)

Abstract

The temperature dependence of thermal conductivity (K), resistivity (ρ) and low field ac susceptibility (χ) of perovskite nickelates $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0.33, 1.35$) have been measured at temperatures from 77 to 300 K. The thermal conductivity anomalies associated with charge-order (CO) and spin-order (SO) are observed simultaneously in $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ for the first time so far as we know. The thermal conductivity is enhanced below T_{CO} , but is suppressed near T_{SO} . There is also response to CO and SO in the χ - T curve. Only CO is observed in the ρ - T curve. In contrast, there are no anomalies in K - T , ρ - T and χ - T of $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{NiO}_4$. The anomalous phonon thermal conductivity in $\text{Nd}_{1.67}\text{Sr}_{0.33}\text{NiO}_4$ indicates that there are strong charge-phonon interaction and the spin-phonon interaction in this compound.

Keywords : thermal conductivity , charge order , spin order

PACC : 6670 , 6320K , 7525

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174070 and 10104013), and the Special Foundation for State Major Basic Research Program of China (Grant No. G19990646).

[†] Corresponding author. E-mail : tianhuigao@sohu.com