

La_{1-x}Te_xMnO₃ 晶格结构的 X 射线粉末衍射分析*

谈国太^{1)†} 陈正豪²⁾

1) X 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学低能核物理所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

2) 北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2006 年 7 月 28 日收到, 2006 年 9 月 4 日收到修改稿)

通过 X 射线粉末衍射数据, 用 Rietveld 精修方法分析了 Te 部分替换 LaMnO₃ 中 La 后, 其晶格参数及其结构对称性所发生的变化. 结果表明: Te 掺杂 LaMnO₃ 系列样品具有 $R\bar{3}C$ 的晶格结构对称性, 其 MnO₆ 八面体晶格还产生了伸张畸变, 畸变程度随 Te 掺杂量的增加而增大. 此外根据 Mn—O—Mn 键角、e_g 电子能带的带宽、A 位离子平均半径及 A 位离子尺寸失配度等的变化特点, 推测 Te 掺杂 LaMnO₃ 样品除居里温度等相变物理量将随 x 增加而非线性变化外, 还可能产生自旋玻璃态、相分离等宏观现象.

关键词: 庞磁电阻效应, La-Te-Mn-O, X 射线衍射, Rietveld 精修

PACC: 7530V

1. 引 言

10 多年来, 掺杂稀土锰氧化物因具有很好的庞磁电阻 (CMR) 效应和丰富的物理内涵而成为凝聚态物理、材料科学等领域的研究热点^[1,2]. 其中最典型的锰氧化物 LaMnO₃ 具有天然的 ABO₃ 型钙钛矿结构, 当对其 A 位 (即 La 位) 做替换掺杂时, LaMnO₃ 的 Mn³⁺ 离子将发生价态变化, 一些不同价态的 Mn 离子将通过 O 离子耦合而产生双交换 (DE) 作用^[3]; 同时, LaMnO₃ 的晶格结构也会因掺杂离子尺寸不匹配而发生畸变, 畸变伴随有 John-Teller (JT) 效应^[4], 该效应及 DE 作用被认为是产生 CMR 效应的主要原因. 目前, 人们对 LaMnO₃ 做 A 位掺杂最多的是二价离子 Ca²⁺, Sr²⁺ 等, 当用这些二价离子对 LaMnO₃ 的 La 做部分替换后, 在很大的掺杂范围内仍能形成稳定的类钙钛矿型锰氧化物, 但这类掺杂锰氧化物的晶格结构对称性将随掺杂量 x 的改变而变化. 典型的例子如 Ca 掺杂 LaMnO₃, 随 Ca²⁺ 含量的增加, LaMnO₃ 的晶格对称性从正交 (Orthorhombic) 对称变为菱面 (rhombohedral) 对称或四方对称 (tetragonal). 二价掺杂的 LaMnO₃ 具有空穴型导电特性, 但对构建这类氧化物 p-n 结^[5]而言, 还需有 n 型的具有电

子输运特性的锰氧化物, 这可以通过对 LaMnO₃ 做四价离子掺杂而得以实现, Te 掺杂 LaMnO₃^[6-8] 就是其中研究较多的两类四价离子掺杂锰氧化物之一 (另一是 La_{1-x}Ce_xMnO₃^[9]), 考虑到材料的宏观物性往往决定于其微观结构, 而 Rietveld 精修^[10,11] (作为解析多晶样品晶格结构的一种有效方法) 已在 CMR 材料研究中得到了广泛应用^[12,13]. 这是一种全谱线形拟合方法, 利用初始晶格结构的各种结构参数及峰形函数, 计算出一个在大 2θ 范围内的多晶衍射谱, 然后将计算谱与实验谱 (通过 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪, 用小步长扫描模式获得的全谱衍射数据) 进行反复比较、修改, 最后得到二者差值最小的拟合谱, 同时还可获得样品的多种结构参数. 本文将用这种 Rietveld 精修方法, 分析 La_{1-x}Te_xMnO₃ 系列样品在 Te 低掺杂 (0.04 ≤ x ≤ 0.2) 情况下的晶格结构变化, 以及这些变化对物性的可能影响.

2. 实 验

La_{1-x}Te_xMnO₃ (0.04 ≤ x ≤ 0.2) 粉末样品用固体反应法制备, 先由 La₂O₃, TeO₂, MnCO₃ 按化学成分配比混合, 然后经过多次研磨, 成型与焙烧, 最后在流动高纯氧气气氛中烧结而成, 详细制备工艺见文

* 国家重大基础研究项目基金 (批准号: G1998061412) 和北京师范大学青年科学基金资助的课题.

† E-mail: tangt@bn.edu.cn

觚 6]。样品的氧含量用美国 LECO 公司的 TC-300 型氧/氮联合测定仪测量,结果表明所有样品都存在少量富氧(相对化学配比氧含量的偏离值 $\delta \sim 0.006\text{--}0.04$)。样品的 XRD 数据采用日本理学 DMAX-2400 型 X 衍射仪,用步进扫描法测得,扫描速率 $0.02^\circ/\text{s}$ 。所得衍射数据用 DBW9411 程序进行了 Rietveld 精修。

3. 结果与分析

图 1 为样品的原始实验数据和精修结果,精修结果中的晶格常数、阳离子占位率等数据列于表 1,表中同时也给出了用化学方法(ICP)测量的各样品的阳离子组分值,比较两种方法所得的组分值,可看出精修结果与实测结果基本一致,但所有样品中 La 位阳离子的测量值都略低于其相应的化学配比名义值,这种现象在 CMR 锰氧化物制备中常见^[14,15],可能与富氧^[15]或制备过程中 Te 在高温下出现少量挥发等因素有关。此外,尽管 Te 离子的测量值与名义值间的差异有随 x 增加而增大的趋势,但 Te 在 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 样品中的掺杂浓度还是随 x 增加而远大于对应的 La 离子缺位浓度。换言之,Te 掺杂是影响样品结构和物性的主要因素,与之相关的更多对比实验结果将另撰文详述。

对所有样品而言,图 1 中的精修评价参数 χ^2 ($\chi^2 < 2$) 及 R_{WP} 的值 ($R_{\text{WP}} < 16$) 都符合‘好的拟合’要求。图示的差值曲线(即最靠近 x 轴的曲线)表明 XRD 实验数据与相应的理论拟合结果能很好符合。精修结果表明 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品具有很好的单相菱形结构,空间群为 $R\bar{3}C$ 。

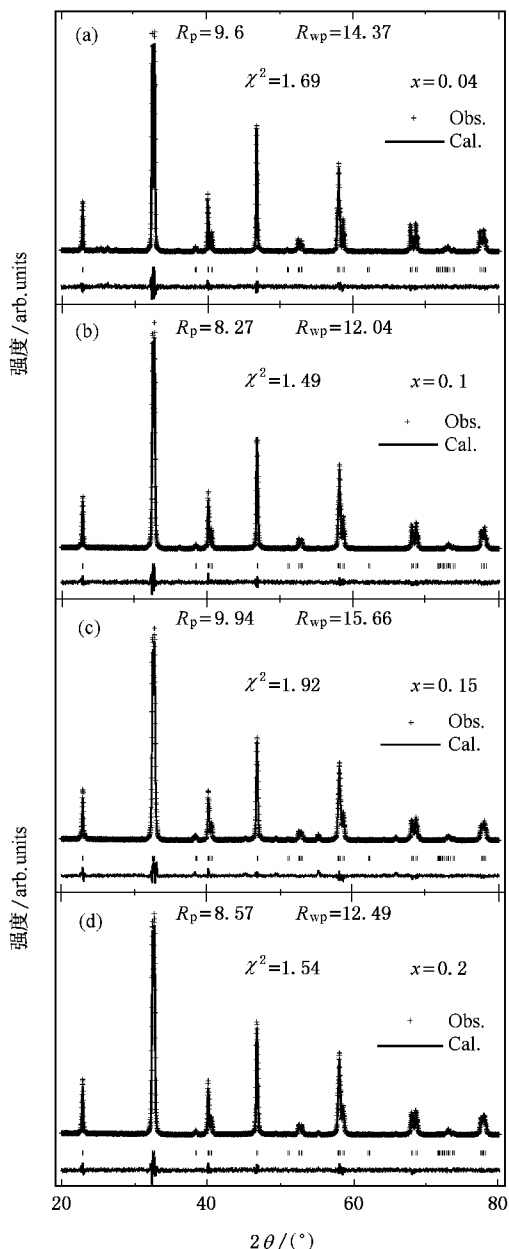


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.04\text{--}0.2$) 粉末样品在室温下的 XRD 谱及 Rietveld 方法精修结果

表 1 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列粉末样品的 Rietveld 精修结果及 ICP 测量值

x		0.04	0.1	0.15	0.2
$a/\text{Å}$		5.5253(0)	5.5204(1)	5.5127(1)	5.5124(1)
$c/\text{Å}$		13.3461(0)	13.3483(1)	13.3512(1)	13.3541(1)
$N_{\text{La}}/\%$	ICP	0.90	0.82	0.78	0.74
	Rietveld	0.8964(2)	0.8282(5)	0.7938(4)	0.7783(5)
$N_{\text{Te}}/\%$	ICP	0.026	0.08	0.12	0.15
	Rietveld	0.0356(4)	0.0862(0)	0.1233(3)	0.1437(7)
$N_{\text{Mn}}/\%$	ICP	1	1	1	1
	Rietveld	1	1	1	1

根据对 Ca^{2+} , Sr^{2+} 等掺杂 LaMnO_3 的研究结果, XRD 曲线在 $2\theta = 32.5^{\circ}$ ^[16] 或 $2\theta = 46.7^{\circ}$ ^[17] 位置附近的宏观峰形变化与其晶格结构的微观对称性密切相关. 如在 $2\theta = 32.5^{\circ}$ 附近 XRD 曲线的峰形由单峰变为双峰, 则意味着样品晶格结构的微观对称性由正交对称转化为菱面对称, 相似的变化在 $2\theta = 46.7^{\circ}$ 附近也存在, 只是情形相反. 为观察 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 样品在上述两位置附近的峰形, 特将样品在这些位置附近的 XRD 实验曲线予以放大, 如图 2 及其插图所示. 正如所料, XRD 实验曲线在 $2\theta = 32.5^{\circ}$ 附近明显为双峰, 在 $2\theta = 46.7^{\circ}$ 附近则为单峰, 很好地支持了 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品具有 $R\bar{3}C$ 对称性的精修结果. 值得注意的是 $2\theta = 32.5^{\circ}$ 附近的双峰曲线有随 Te 掺杂含量增加而向单峰转化的趋势, 暗示在 Te 高掺杂条件下, $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 有可能出现结构相变. 此外, Mahendiran 等人^[18] 曾经用离子半径比 La^{3+} ($0.1216 \text{ nm}^{[19]}$) 大的离子 (如 Sr^{2+} , $0.131 \text{ nm}^{[19]}$) 以及小的离子 (如 Ca^{2+} , $0.118 \text{ nm}^{[19]}$) 来部分替换 LaMnO_3 中的 La^{3+} , 结果发现在低掺杂量情况下 (Sr^{2+} 掺杂, x 约为 0.1, Ca^{2+} 掺杂, x 略大于 0.1), 掺杂 LaMnO_3 样品的晶体结构都表现出菱面对称性. 考虑到 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品, 其 Te^{4+} 半径为 $0.097 \text{ nm}^{[19]}$, 明显小于 La^{3+} , 且样品实际掺杂浓度也小于 0.2, 因而, 样品表现为 $R\bar{3}C$ 的晶格结构对称性也是完全可能的.

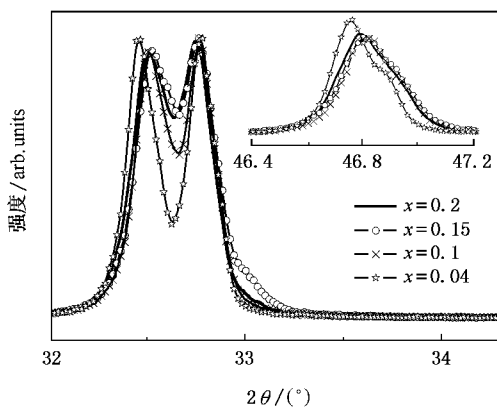


图 2 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品 XRD 局部放大曲线

另一方面, 比较表 1 晶格常数数据, 发现随 x 增加, 样品晶胞的 a 轴收缩而 c 轴伸展. 为获得更多样品晶格信息, 将表中的晶格常数值、精修所得的各原子位置坐标及样品的空间群等数据, 输入 Diamond 程序, 进一步求得 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品晶胞的键

角和键长, 结果如表 2 所示. 比较表中的键长和键角数据, 可看出随 x 增加, Mn—O 键长减小, Mn—O—Mn 间键角增大, 表明 Te^{4+} 部分替换了 La^{3+} 后, 导致 LaMnO_3 晶格中的 MnO_6 八面体产生了伸张畸变 (即 Q_3 型 JT 畸变).

表 2 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列粉末样品的相关结构参数及 e_g 电子能带带宽 (W)

x	0.04	0.1	0.15	0.2
$d_{\text{Mn—O}}/\text{Å}$	1.963	1.959	1.957	1.955
$\theta_{\text{Mn—O—Mn}}(^{\circ})$	164.16	165.37	165.69	166.27
W	0.0934	0.0943	0.0946	0.0950

在掺杂锰氧化物 CMR 材料中, 起主要导电作用的载流子通常为 Mn-3d 电子中的 e_g 电子, 其能带形成与 MnO_6 八面体的 Mn—O 键长及 Mn—O—Mn 键角变化密切相关, 三者间有如下的经验关系^[20]:

$$W \propto \cos\left[\frac{1}{2}(\pi - \text{Mn—O—Mn})\right] / d_{\text{Mn—O}}^{3.5},$$

式中 W 为 e_g 电子能带的带宽. W 值越大, 意味着 Mn-3d 轨道与 O_{2p} 轨道交叠范围也越多, 有利于 e_g 电子在 Mn—O—Mn 网络中巡游. 换言之, Mn—O—Mn 间的 DE 作用相对增强, 宏观上表现为材料的居里温度 (T_C)、金属-绝缘相变温度 (T_{MI}) 等较高.

对于 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 结合表 2 的晶格结构数据, 由上式可得出系列样品的 W 值, 结果列在表 2 (为简便计, 比例常数取为 1 eV). 可见, W 随 Te 掺杂量 x 的增加而变宽. 因此, 可推测出 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的 T_C , T_{MI} 将随 x 增加而移向高温.

根据对 Ca^{2+} , Sr^{2+} 等离子掺杂锰氧化物的长期研究结果, 这类锰氧化物的宏观物性不仅受电子结构变化影响, 也与材料晶格结构的微观变化密切相关. 后者的相关性在一定程度上还可用 A 位离子的平均半径 r_A 及尺寸失配度 σ^2 来描述. 为此, 图 3 给出了 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的 r_A 和 σ^2 随 x 变化的关系曲线, 同时图中还给出了 σ^2 的定义式, 其中 r 为离子半径, A, M 和 O 分别表示 A 位阳离子, Mn 离子和 O 离子.

从图 3 插图可看出, 由于 $r_{\text{Te}^{4+}} < r_{\text{La}^{3+}}$, 用化学配比含量计算出来的 r_A 随 Te 掺杂含量的增加而线性减小. 根据 r_A 在 Ca^{2+} , Sr^{2+} 等离子掺杂的情况下变化规律^[21], r_A 值减小所产生的内应力将导致 Mn—O—Mn 键更弯曲, 使导电电子能带变窄, DE

作用减弱,从而引起锰氧化物的 T_C 下降和电阻率增大.然而在表 2 中 Mn—O—Mn 间的键角没有因 r_A 减小而减小,反而增大,其中一个主要原因可能是 Te^{4+} 替换 La^{3+} 导致 LaMnO_3 中的 Mn^{3+} 转化为离子半径大的 Mn^{2+} [6,19],而不是像 Ca^{2+} 等掺杂那样转化为离子半径小的 Mn^{4+} [19].换言之, $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 中的 Mn—O—Mn 键角变化是受 r_A 大小和 Mn^{2+} 多少共同作用的结果.注意到 A 位离子含量如采用精修的结果而不用化学配比的名义值,得到的 r_A 并非线性单调变化,而是随 x 的增大先陡减而后趋于饱和,由此可推测材料的 T_C 、电阻率等物性也将出现与之相似的变化规律.

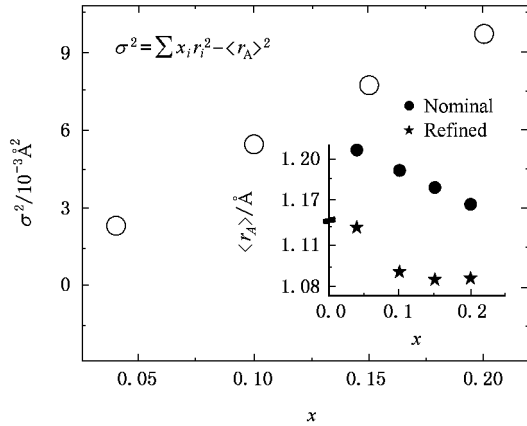


图3 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列粉末样品的 r_A 和 σ^2

另一方面,图3中 σ^2 随 x 的变化趋势与 r_A 的相反,大的 σ^2 对应的小的 r_A ,二者存在负斜率的线性关系,类似的 σ^2 - r_A 变化已有报道[22],原因可能与 A 位离子尺寸失配大有关,从前文所给的 $r_{\text{Te}^{4+}}$ 和 $r_{\text{La}^{3+}}$ 值可知,二者确实相差明显.此外,在多数 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等掺杂的锰氧化物中, σ^2 与相变温度 T_C 、 T_{MI} 线性相关[21]: $T_x(r_A, \sigma^2) = T_x(r_A, 0) - p_1 \sigma^2$,

式中 x 代表 C 或 MI, p_1 为常数.在一定 r_A 范围内(如 1.22—1.26 \AA)对于 r_A 值确定的均匀体系,得到的 T_C 、 T_{MI} 将随 σ^2 增加而下降[21,22],且 r_A 值小的 σ^2 - T_C 直线,斜率的绝对值反而大(即 T_C 相对低[22]).但从图3及 W 的变化来看,大 σ^2 对应的 T_C 高,不同于 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等掺杂的情况.这可能与 Te^{4+} 掺杂导致 r_A 过小以及样品中存在不均匀性有关,支持的例子见文献[21].

除对相变温度有以上显著影响外, σ^2 的变化还能反映材料的不均匀性、无序程度以及是否会产生自旋玻璃态、相分离等现象[23-25].大的 σ^2 ($\sim 10^{-3} \text{\AA}^2$) 将引起局域畸变,减弱 Mn 离子间的铁磁耦合,甚至产生自旋玻璃态[23],在某些情形下, σ^2 的增加还将导致铁磁相与反铁磁相间出现竞争[25].考虑到图3中 σ^2 的值在 10^{-3}\AA^2 量级,且有随 x 增加而近乎线性地增大的趋势,因此,在 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品中,特别是 Te 含量高的样品,很可能出现自旋玻璃态、相分离等现象.事实上,这些推测已从实验中得到了证实[6,8,26].

4. 结 论

总之, $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ 系列样品具有很好的单相特征,XRD 数据的 Rietveld 精修结果表明所有样品的晶格具有 $R\bar{3}C$ 的结构对称性,同时由于 Te^{4+} 部分替换 La^{3+} 导致 LaMnO_3 晶格发生伸张畸变,畸变程度随 Te 含量的增加而增大.根据 Te 掺杂含量与 W 、 r_A 和 σ^2 等反映微观变化因素的关系,推测 $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.2$) 系列样品的 T_C 、 T_{MI} 等相变物理量将随 Te 掺杂含量的增加而非线性变化,此外,样品还可能会出现自旋玻璃态、相分离等现象.

[1] Viret M, Coey J M D, Molnár S Von 1999 *Adv. Phys.* **48** 167
 [2] Haghiri-Gosnet A M, Renard J P 2003 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36** R127
 [3] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
 [4] Shraiman B I, Millis A, Littlewood P B 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 5144
 [5] Lu H B, Dai S Y, Chen Z H, Zhou Y L, Cheng B L, Jin K J, Liu L F, Yang G Z, Ma X L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 32502
 [6] Tan G T, Duan P, Dai S Y, Zhou Y L, Lu H B, Chen Z H 2003

J. Appl. Phys. **93** 9920
 [7] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese)[谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 379]
 [8] Yang J, Song W H, Ma Y Q, Zhang R L, Zhao B C, Sheng Z G, Zheng G H, Dai J M, Suna Y P 2005 *Mater. Chem. Phys.* **94** 62
 [9] Min B I, Kwon S, Lee B W, Kang J S 2001 *J. Electron. Spectrosc.* **114** 801
 [10] Young R A, Prince E, Sparks R A 1982 *J. Appl. Cryst.* **15** 357
 [11] McCusker L B, Von Dreele R B, Cox D E, Louër D, Scardi P

- 1999 *J. Appl. Cryst.* **32** 36
- [12] Radaelli P G and Iannone G , Marezio M , H. Hwang Y , Cheong S W , Jorgensen J D , Argyriou D N 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8265
- [13] Blasco J , García J , de Teresa J M , Ibarra M R , Perez J , Algarabel P A , Marquina C , Ritter C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 8905
- [14] Dezanneau G , Sin A , Roussel H , Vincent H , Audier M 2002 *Solid State Commu.* **121** 133
- [15] Nakamura K , Ogawa K 2002 *J. Solid State Chem.* **163** 65
- [16] Wang Y X , Du Y , Qin R W , Han B , Du J , Lin J H 2001 *J. Solid State Chem.* **156** 237
- [17] Nakamura K , Ogawa K 2002 *J. Solid State Chem.* **163** 65
- [18] Mahendiran R , Tiwary S K , Raychaudhuri A K , Ramakrishnan T V , Mahesh R , Rangavittal N , Rao C N R 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3348
- [19] Shannon R D 1976 *Acta. Cryst. A* **32** 751
- [20] Radaelli P G , Iannone G , Marezio M , Hwang H Y , Cheong S W , Jorgensen J D , Argyriou D N 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8265
- [21] Rodriguez-Martinez L M , Attfield J P 1996 *Phys. Rev. B* **54** R15622
- [22] Damay F , Martin C , Maignan A , Raveau B 2003 *J. Appl. Phys.* **82** 6181
- [23] Maignan A , Martin C , Van Tendeloo G , Hervieu M , Raveau B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15214
- [24] Lambert C A , Gervais M , Gervais F , Simon P , Raimboux N 2005 *Solid State Sciences* **7** 1035
- [25] Attfield J P 2002 *Crystal Engineering* **5** 427
- [26] Tan G T , Dai S Y , Duan P , Zhou Y L , Lu H B , Chen Z H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 14426

XRD analysis on lattice structure of $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ *

Tan Guo-Tai^{1)†} Chen Zheng-Hao²⁾

¹⁾ Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education ,

Institute of Low Energy Nuclear Physics of Beijing Normal University , Beijing Radiation Center , Beijing 100875 , China)

²⁾ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 28 July 2006 ; revised manuscript received 4 September 2006)

Abstract

Based on X-ray powder diffraction data , the lattice structure and symmetry of $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$ ($0.04 \leq x \leq 0.2$) have been analyzed by Rietveld refining method. the results show that all samples structure have a rhombohedral symmetry with space group $R\bar{3}C$, and the lattice of MnO_6 octahedron has a stretching distortion due to the difference in cation size. Besides , the degree of structure distortion is closely related to Te content and can be depicted with the following three factors : the Mn—O—Mn bond angle $\theta_{\text{Mn—O—Mn}}$, the average A-site radius r_A and the A-site size mismatch σ^2 . According to the changing trend of these factors , several conjecture on physical properties are discussed , including the Curie temperature , spin-glass and phase separation etc.

Keywords : colossal magnetoresistance , La—Te—Mn—O , XRD , Rietveld refining

PACC : 7530V

* Project supported by the National Major Fundamental Research Program of China (Grant No. G1998061412) and Beijing Normal University Science Foundation for Young Scientist , China.

† E-mail : tangt@bnu.edu.cn