

La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x ≤ 1/3) 中 Ca 掺杂的团簇化及其稳定性^{*}

张成国 章晓中[†]

(先进材料教育部重点实验室, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

(北京电子显微镜中心, 北京 100084)

(2008 年 4 月 15 日收到, 2008 年 5 月 27 日收到修改稿)

运用原子模拟技术考察了 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x ≤ 1/3) 中 Ca 的分布, 发现低温下掺杂的 Ca 离子倾向于团簇化分布, 形成纳米尺度的团簇. 对加压和温度下团簇的稳定性也进行了研究, 发现这种团簇在 3 GPa 和 120 K 下是稳定的. 这种化学相分离可能是造成 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 中结构和电磁性质不均匀的原因之一.

关键词: 原子模拟技术, 锰氧化物, 团簇, 相分离

PACC: 7110A, 6000, 6146, 6100

1. 引 言

La_{1-x}A_xMnO₃ 体系 (A = Sr, Ca, Ba 等), 由于二价元素的掺杂引起了电荷有序、相分离等多种奇异现象, 具有丰富的物理内涵. Goodenough^[1]最早对 La_{1-x}A_xMnO₃ 体系提出了电荷有序的概念, 而 Mori 等人^[2]对 La_{0.33}Ca_{0.67}MnO₃ 从实验上给出了掺杂锰氧化物电荷有序的典型图景. Yunoki 等人^[3]研究组最早提出了相分离的概念; Uehara 等人^[4]在 La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO₃ 中观察到了金属相和绝缘相分离的混合物, 随后, Fath 等人^[5]用低温扫描隧道显微镜观察 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 单晶样品, 发现在居里温度下金属相和绝缘相的非均质共存, 且分离两相的尺寸和结构强烈依赖于外场的变化. 在 La_{1-x}Sr_xMnO₃ 中, Shen 等人^[6]发现电子富集相和电子贫乏相的共存态相对单一电子密度均匀态是低能态.

有研究者认为掺杂 Mn 氧化物中出现的这种电磁不均匀性和电子相分离可能与局域结构或原子分布有关^[7-12]. 对于高掺杂的 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x = 2/3, 1/2), Tang 等人^[13, 14]通过原子模拟技术计算也发现存在电荷有序现象, 即形成纳米有序条带形式的相分离. 在低掺杂区, Heffner 等人^[15]通过 moun 自旋弛豫 (moun spin relaxation) 发现了 ~ 30 Å 的空间分离区

域, 并认为是 La/Ca 离子不规则的空间分布以及局域晶格畸变所对应的波动造成了这种空间的不均匀性. Buch 等人^[16]在 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 里发现随 Ca 浓度增加到 1/3 时, Ca 离子分布不规则导致材料中出现了不均匀, 从而影响了物理性能. Hennion 等人^[17]通过中子弹性散射实验发现低温下 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (x = 0.05, 0.08) 具有相分离现象, 富空穴的团簇分布在贫空穴密度的背景上. Shibata 等人^[18]在通过 X 射线吸收精细结构的测量也发现了低掺杂区 (x < 0.2) Sr 掺杂的不均匀性, Sr 存在某些纳米尺度的“团簇”现象, 并认为这种物质的不均匀可能跟性质的不均匀有关联, 但并非必然关系. Tang 等人^[19]的计算发现掺杂的 Sr 离子 (x < 1/4) 倾向于形成团簇, 且其晶格局域结构与平均结构有大的偏离. 也有一些研究者认为掺入的二价离子是随机分布的, Ueda 等人^[20]和 Chmaissem 等人^[21]对 La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ 进行了研究, 发现掺杂的 Ba 离子呈有序分布, MnO₂ 平面被夹在 LaO 和 BaO 岩盐结构中间, 形成不同尺寸的亚晶格结构. Banach 等人^[22]对 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ 的计算发现, Sr 离子也是有序分布的. 在薄膜制备中, La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 中 La 位有序的超晶格薄膜通过原子层外延生长可以获得^[23], 而 La 位无序的结构通过不同的制备方法也可以得到^[24].

尽管众多的计算和实验结果对二价离子的分布进行了研究, 并初步揭示了掺杂离子的影响, 但大家

^{*} 国家自然科学基金委-广东联合基金重点项目 (批准号: U0734001), 国家自然科学基金 (批准号: 50772054), 973 计划前期研究专项 (批准号: 2008CB617601) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xzhang@tsinghua.edu.cn

得到的结果并不太一致,对于掺杂 Ca 离子的具体分布、分布形态与物理性质如相分离之间的可能关系仍然不很清楚.本文运用原子模拟技术研究了低掺杂 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/9, 1/6, 1/4, 1/3$) 中 Ca^{2+} 离子的分布状况,并对其分布形态的稳定性进行了初步探讨.

2. 计算方法

运用原子模拟技术考察了 Ca 在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 1/3$) 中的分布.原子模拟技术基于固体中的 Bohm 核-壳模型,即将整个离子晶体看做是具有短程排斥和长程库仑相互作用的离子集合,采用 Buckingham 势形式来表述,即

$$V(r) = A \exp(-r/\rho) - Cr^{-6}, \quad (1)$$

其中 A, ρ, C 是拟合参数.每个离子是由一个带 X 电荷(单位为 e)的核和一个带 Y 电荷的对应壳构成,离子的总电荷是 $X + Y$.核上聚集了离子的全部质量,壳无质量,无质量的壳与包含离子全部质量的核的相互作用可通过一个含弹性常数 k 的函数来耦合,该相互作用可表示为

$$V(r_i) = \frac{1}{2} kd_i^2, \quad (2)$$

其中 d_i 表示第 i 个离子核壳之间的相对位移.自由离子的极化可以表示为 $\alpha = Y^2/k$.对于模拟技术详细的讨论可见文献 [25].

原子模拟技术始于上世纪 60 年代,取得了丰富的研究成果.利用原子模拟技术,人们研究了氧化物如 KTaO_3 [26], LiNbO_3 [27] 等的缺陷和 $\text{Ba}_4\text{NaRu}_3\text{O}_{12}$ [28], 方石英 [29] 的结构.我们研究组也较系统地研究过超导体 YBaCuO [30-34], La_2CuO_4 [35, 36], BaKBiO_3 [37] 和石英 [38, 39] 的晶体结构、缺陷和压力效应等.

原子模拟计算的可靠性依赖于计算所采用的势函数的有效性.本文所用的势函数是我们研究组的王磊拟合的 [40], 这些势函数能很好的重现实验的晶体结构,计算得到的晶格参数与实验值的差别小于 1%.为进一步确认有效性,还考察了在压力下 (< 3.5 GPa) 和升温后 (< 150 K) 的情况,晶格常数的计算值与实验值符合良好 [13], 这说明我们所用的势函数是有效的.

为考察在低温 (0 K) 和 $x \leq 1/3$ 掺杂浓度下 Ca 在 LaMnO_3 母相晶格中的分布,我们采用两种原子分布方式进行模拟: 1) 原子完全均匀分布,即认为

$\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ 离子均匀分布在晶格中; 2) 原子分布比较集中,即认为 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ 离子倾向于形成团簇.

LaMnO_3 晶胞具有 $pnma$ 空间对称性,计算所用单胞 $a = 5.7900 \text{ \AA}$, $b = 7.6526 \text{ \AA}$, $c = 5.5307 \text{ \AA}$.我们采用了 $3 \times 1 \times 3$ 的超晶胞进行掺杂模拟计算,即单胞沿 a, c 各生长 3 倍.超晶胞里共有 36 个 La 原子, 36 个 Mn 原子和 108 个 O 原子.我们模拟了不同掺杂浓度下 ($x = 1/9, 1/6, 1/4, 1/3$) 的位型结构.对每种掺杂浓度,模拟了 36—72 个团簇位形和 160—250 个随机分布位形.发现很多位形的晶格能的计算都不收敛,计算出的晶格常数离散性很大,大多偏离实验结果,而计算中晶格能收敛的位型往往具有团簇的特征.

3. 结果与讨论

3.1. 团簇化

图 1 给出了 Ca 掺杂浓度从 1/9 到 1/3 逐渐增加时的晶胞体积和晶格常数的变化,其中 μ 表示均匀 (Homogeneity) 分布位型, C 表示团簇 (Cluster) 分布位型, E_1 和 E_2 是取自文献 [41, 42] 的实验值.可以看出,掺杂浓度为 1/4 和 1/3 时,晶胞体积的计算值和实验值符合得很好,掺杂浓度为 1/9 和 1/6 时,计算的晶胞体积稍偏大,但也在合理的范围内.随掺杂浓度升高,晶胞体积有所下降,晶格常数 a 下降得比较多,而 b, c 变化较小.晶格常数的计算值虽与实验值略有偏差,但从总的变化趋势来看,结构的计算值与实验结果是相符的.与均匀分布相比,团簇集中分布的晶胞体积和晶格常数更为合理.

计算结果表明,在不同掺杂浓度下, Ca 离子均匀分布的晶格能 E_H 与 Ca 离子团簇集中分布晶格能 E_C 之间的差值 $E_H - E_C$ 在各个浓度都大于 0 (图 2), 这意味着均匀分布相的能量比团簇化产生后所形成的两相能量要高,表明系统有一个趋于分相的趋势, Ca 离子趋向于团簇排列,并且在 $x \leq 1/3$ 的低掺杂区,随着掺杂浓度从 1/9 增大到 1/4 再到 1/3 时, Ca 离子均匀分布的晶格能 E_H 和团簇分布的晶格能 E_C 的差值 $E_H - E_C$ 从 0.04 eV 增加到 0.23 eV 和 0.29 eV, 这似乎说明当 x 从 1/9 → 1/4 → 1/3 时,团簇形成的倾向性和稳定性也逐渐增加.

综上所述, Ca^{2+} 离子掺杂浓度 $x \leq 1/3$ 时,团簇集中分布的位型在能量上更占优势,其晶胞体积和

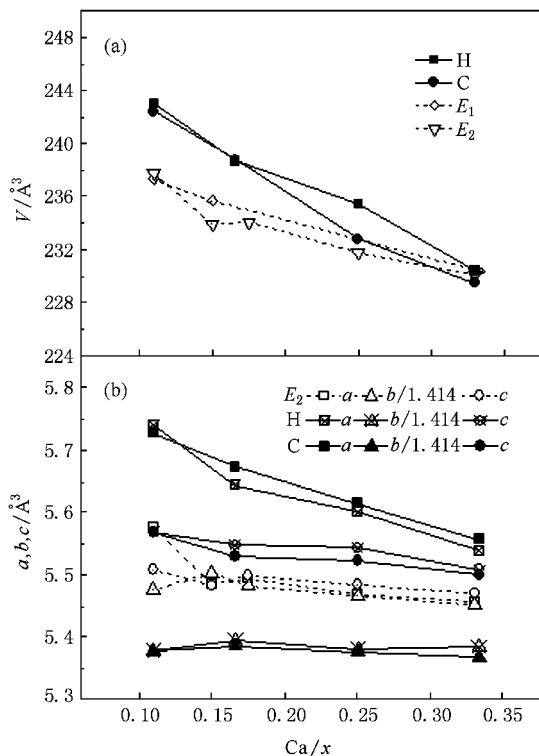


图1 在不同的 Ca 掺杂浓度 x , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的 (a) 晶格体积 V 和 (b) 晶格常数 a, b 和 c 的计算值与实验值的比较; 图中符号“H”和“C”分别表示本文的均匀分布和团簇分布结果, E_1 和 E_2 分别表示室温和 10 K 时的实验结果. 取自文献 [41, 42], 1/9 点的值原文献没有, 我们采用插值法取得

晶格常数更为合理, 而均匀分布位型的晶格能较高, 其晶格体积也与实验值偏差较大. 这说明 Ca 掺杂浓度在 $x \leq 1/3$ 时, Ca^{2+} , Mn^{4+} 离子团簇集中化分布比完全均匀分布在能量上更为有利. 在 $x = 1/4$ 和 $1/3$ 时, 掺杂的 Ca^{2+} , Mn^{4+} 离子倾向于在晶格中集中分布, 形成团簇. 而对 $1/9$ 和 $1/6$ 的掺杂, 团簇位型的晶格能稍低, 比 Ca^{2+} , Mn^{4+} 完全均匀分布低 $0.04\text{--}0.07\text{ eV}$, 说明在此掺杂浓度下虽有团簇化分布的倾向, 但该趋势已经很小. Hennion 等人发现低温下 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.05, 0.08$) 具有电子相分离现象, 存在尺度为 0.9 nm 的磁性团簇, 这种团簇数量很少, 每一个团簇中包含几个空穴, 即在贫空穴的基体中分布有少量的富空穴团簇^[17]. 而 Adams 等人在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 里发现 $\sim 10\text{ Å}$ 的极化作用区域^[43]. Heffner 等在 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中, 发现两类特别的分离区域, 尺寸小于 30 Å , 这种空间上的不均匀性可能与 La 和 Ca 的分布及其相应的局域结构畸变有关^[15]. 这些实验结果可能与我们模拟的团簇现象有关.

图 3 给出了一些典型的团簇位型. 这儿的层是

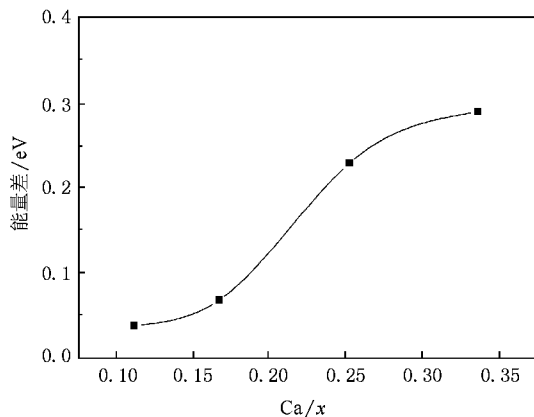


图2 Ca 离子均匀分布位型的晶格能 E_H 和 Ca 离子团簇位型的晶格能 E_C 的差值随 Ca 掺杂浓度的变化

按照 Mn^{3+} 和 La^{3+} 离子沿 b 轴自下而上进行编号的, O^{2-} 在图中未给出. Ca 为 +2 价, 每一个 Ca 的掺入会使周围的一个 Mn^{3+} 相应地转变为 Mn^{4+} , Ca^{2+} 离子和 Mn^{4+} 离子在沿 b 方向的两个相邻的平面上, 其平面层交替分布. 计算发现 Mn^{4+} 基本上都围绕在 Ca^{2+} 周围而不可能距离太远, 模拟得到的团簇尺寸大约为 $6\text{--}19\text{ Å}$, 这和理论计算以及实验结果相符合^[15, 17, 43]. 值得注意的是, 对于 $1/4$ 和 $1/3$ 的掺杂, 计算发现形成几个小的团簇比形成一个大的团簇在能量上似乎稍许有利些.

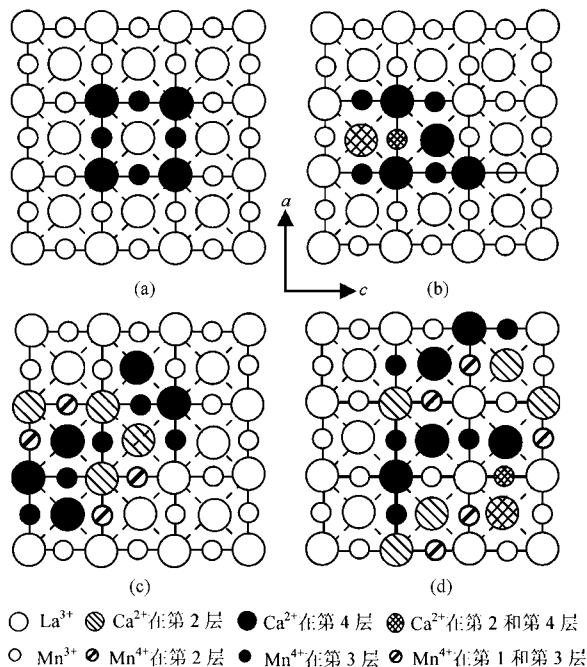


图3 典型的团簇位型 (a) $1/9$; (b) $1/6$; (c) $1/4$; (d) $1/3$

这种团簇化分布可使结构出现不均匀化, 部分区域富 Ca, 部分区域贫 Ca, 即产生化学相分离. 富

Ca 区富空穴, 虽有 Mn^{4+} 进行平衡, 但各相不可避免的仍带有一定的电荷, 从而造成结构中的电子浓度不同并可能产生极化现象, 进而使各相的电磁性能出现差别. 临近的各相由于电荷的长程库仑作用, 将阻止相分离时区域的增大. 因此, 各个相的尺寸不会太大, 在 $x \leq 1/3$ 掺杂时形成纳米尺度的团簇, 在高掺杂浓度 ($x = 1/2, 2/3$) 形成纳米尺度的条带分布^[13, 14]. 在以往的相分离研究中, 由于实验表征手段的限制(例如, 一般的电子显微术很难分清 La 和 Ca), 几乎没有人涉及到相分离区的物质结构, 或者说化学组成. 我们认为团簇分布所形成的化学相分离可能是造成实验上所观察到的结构和电磁性质不均匀的原因之一.

3.2. 团簇稳定性

在 $x = 1/2, 2/3$ 时, 低温下 Ca 掺杂后在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中会产生电荷有序. 然而, 当温度从接近 0 K 上升到某个温度时, 电荷有序就会“熔化”, $x = 1/2$ 时, 电荷有序在 ~ 170 K 被加热破坏, 而对 $x = 2/3$, 电荷有序温度是 270 K^[44]. 在 $x < 1/3$ 时, Ca 的团簇化分布是否也会被加热或其他外场如加压或增大磁场所破坏而“熔化”解散? 为此, 我们对 $x = 1/4$ 的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (居里温度 $T_C = 240$ K) 在升温 and 加压下的团簇稳定性进行了研究.

计算中, 我们将压强加到了 3.0 GPa, 在这样的一个压强下, 我们的势仍然是有效的^[9]. 发现 Ca 离子均匀分布与 Ca 离子团簇集中分布之间的晶格能差 $E_H - E_C$ 仍是 0.23 eV (图 4), 该差值并未随压强增大而明显变化. 这说明在 3.0 GPa 的高压作用下, Ca 团簇是稳定的, 并不倾向于解散.

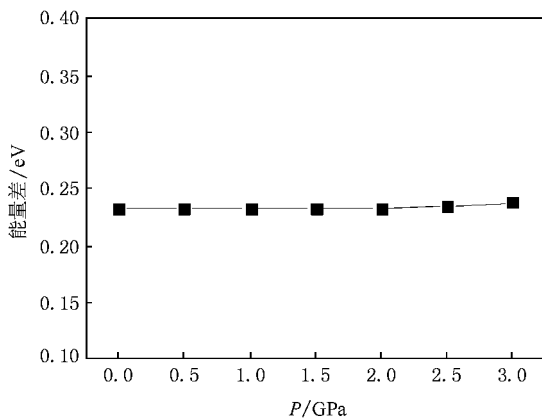


图 4 均匀分布位形晶格能 E_H 和团簇化位形晶格能 E_C 差值 $E_H - E_C$ 随压力的变化

我们还考察了温度对于团簇的影响. 从 0 K 升温到 120 K, 发现晶体结构是稳定的, 晶格常数几乎没有改变, Ca 离子均匀分布与 Ca 离子团簇集中分布之间的晶格能差 $E_H - E_C$ 也几乎没有变化. 这说明 Ca 团簇在 120 K 以下的温度是稳定的, 不易因“熔化”而解散. Adams 等人在 $x = 0.3$ 中发现极化作用区域与温度关系不大^[43], 而 Bush 等在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中 $x \leq 1/3$ 时发现的空间不均匀区域是在室温下发现的^[16]. 我们计算的结果与实验结果类似.

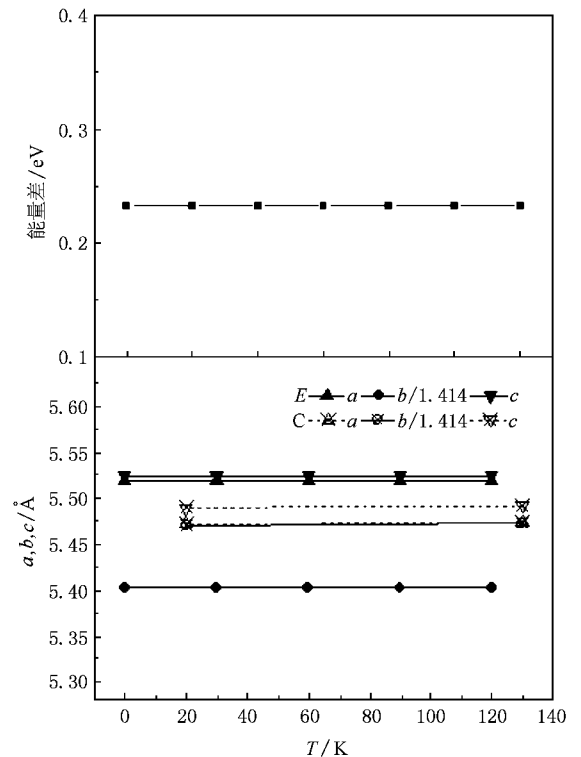


图 5 晶格常数、均匀分布位形晶格能 E_H 和团簇化位形晶格能 E_C 差值 $E_H - E_C$ 随温度的变化(图中符号 C 表示团簇位型结果, E 表示文献 [12] 实验数值的结果)

4. 结 论

采用原子模拟技术, 我们研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 1/3$) 中 Ca 的分布. 发现低温下掺杂的 Ca 离子倾向于在 LaMnO_3 母相晶格中形成团簇, 团簇的尺寸大约为 6—19 Å, 随浓度的增加, 团簇的倾向性和稳定性变大. 我们的计算揭示的局部区域多相共存显示了化学成分的不均一性, 形成了化学相分离. 这种化学相分离可能是造成结构和电磁性质不均匀的原因之一. 也研究了团簇在外场作用下的稳定性, 发现在 3 GPa 和 120 K 的温度下, 团簇是稳定的.

- [1] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [2] Mori S , Chen C H , Cheong S W 1998 *Nature* **392** 473
- [3] Yunoki S , Hu J , Malvezzi A L *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 845
- [4] Uehara M , Mori S , Chen C H *et al* 1999 *Nature* **399** 560
- [5] Fäth M , Freisem S , Menovsky A A 1999 *Science* **285** 1540
- [6] Shen S Q , Wang Z D 1998 *Phys. Rev. B* **58** R8877
- [7] Pradhan A K , Feng Y , Roul B K *et al* 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 10323
- [8] Louca D , Egami T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6193
- [9] De K , Majumdar S , Giri S 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 096205
- [10] Bose Esa , Karmakar S , Chaudhuri B K *et al* 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 266218
- [11] Patil S I , Sahasrabudhe M S , Sadakale S N *et al* 2004 *Phys. Stat. Sol.* **12** 3623
- [12] Perring T G , Aeppli G , Moritomo Y *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 3197
- [13] Tang F L , Zhang X 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144401
- [14] Tang F L , Zhang X 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 106216
- [15] Heffner R H , Sonier J E , MacLaughlin D E *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3285
- [16] Bush J J U , Lalitha G , Pathak T K *et al* 2008 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **41** 025406
- [17] Hennion M , Moussa F , Biotteau G *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1957
- [18] Shibata T , Bunker B , Mitchell J F *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 207205
- [19] Tang F L , Zhang X , Shao Y 2006 *J. Phys. : Condens. Matter* **18** 5579
- [20] Ueda Y , Nakajima T 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** S573
- [21] Chmaissem O , Dabrowski B , Kolesnik S *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104426
- [22] Banach G , Temmerman W M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 054427
- [23] Palanisami A , Warusawithana M , Eckstein J N *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 024454
- [24] Millange F , Caignaert V , Domengès B *et al* 1998 *Chem. Mater.* **10** 1974
- [25] Gale J , Rohl A L 2003 *Mol. Simul.* **29** 291
- [26] Exner M , Donnerberg H , Catlow C R A *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3930
- [27] Donnerberg H , Tomlinson S M , Catlow C R A *et al* 1991 *Phys. Rev. B* **44** 4877
- [28] Battle P D , Bush T S , Catlow C R A 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 6292
- [29] Bourova E , Parker S C , Richet P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 12052
- [30] Zhang X , Catlow C R A 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5315
- [31] Zhang X , Catlow C R A 1992 *Physica C* **193** 221
- [32] Zhang X , Catlow C R A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 457
- [33] Zhang X , Yip K W , Ong C K 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1277
- [34] Zhang X , Yip K W , Ong C K 1994 *Physica C* **234** 99
- [35] Zhang X , Catlow C R A 1991 *J. Mater Chem.* **1** 233
- [36] Tang F L , Zhang X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 142501
- [37] Zhang X , Catlow C R A 1991 *Physica C* **173** 25
- [38] Zhang X , Ong CK 1993 *Phys. Rev. B* **48** 6865
- [39] Zhang X , Ong C K , Stoneham A M 1994 *J. Phys. Condens. Mat.* **6** 5647
- [40] Zhang X , Wang L 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 1207
- [41] Subías G , García G , Blasco J *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 748
- [42] Huang Q , Santoro A , Lynn J W *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2684
- [43] Adams C P , Lynn J W , Mukovskii Y M *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3954
- [44] Dagotto E , Hotta T , Moreo A 2001 *Phys. Rep.* **344** 1

Ca clustering and its stability in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 1/3$)^{*}

Zhang Cheng-Guo Zhang Xiao-Zhong[†]

(*Laboratory of Advanced Materials , Department of Materials Science and Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China*)

(*Beijing National Center of Electron Microscopy , Beijing 100084 , China*)

(Received 15 April 2008 ; revised manuscript received 27 May 2008)

Abstract

The Ca ion distribution in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 1/3$) has been studied using atomistic simulation. It is found that at low temperatures the doped Ca ions tend to be distributed in clusters with a size of about 6—19 Å. The stability of the clusters at high pressure and elevated temperature has also been studied , and the calculation results show that the Ca clusters are stable at 3 GPa and 120 K. This chemical phase separation may be one of the causes of the structure and electronic/magnetic inhomogeneity in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ found in experiments.

Keywords : atomistic simulation , manganite , cluster , phase separation

PACC : 7110A , 6000 , 6146 , 6100

^{*} Project supported by the Key Program of Jointed Funds of National Natural Science Foundation of China Guangdong Province (Grant No. U0734001) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772054) and the Special Program of National Basic Research Program of China (Grant No. 2008CB617601).

[†] Corresponding author. E-mail : xzzhang@tsinghua.edu.cn