

La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃ 的电子密度分布 变温 X 射线衍射测量*

岳廷¹⁾ 何灏¹⁾ 张星¹⁾ 李广^{1)2)†}

1) (安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

2) (安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥 230039)

(2010年6月22日收到; 2010年8月18日收到修改稿)

运用 X 射线衍射 (XRD) 分析技术, 对钙钛矿型 La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃ 化合物的空间结构进行了变温测量, 用 Rietveld 方法对 XRD 实验数据进行了精修拟合. 随着温度的降低, 实验上观测到衍射峰的劈裂, 暗示该化合物内部晶体结构发生了相变. 磁化曲线测量表明, 对应晶体结构相变的温度, 化合物的磁性也发生由铁磁性向反铁磁性的转变. 运用 Rietica 软件对化合物的 XRD 数据进行了处理, 得到了 La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃ 晶体内的电子密度分布图. 结果显示, 结构相变前后的电子密度分布图之间存在着巨大的差异. 结合样品的晶胞参数随温度的变化和 Jahn-Teller 效应不同畸变模式, 对电子密度分布的巨大变化给出了定性的解释.

关键词: 锰氧化物, 相变, 电子密度分布, 磁结构

PACS: 75.47.GK, 75.47.-m, 75.75.Lf

1. 引言

钙钛矿锰氧化物的实验与理论研究虽然起源很早^[1-3], 但是人们对其研究一直热情不减, 一方面是因为其中发现的庞磁阻 (CMR) 效应和复杂而奇特的物理现象, 如光致金属—绝缘体转变^[4, 5]、电荷有序及电荷相分离^[6, 7]、自旋有序^[8]、轨道有序^[9]、晶格畸变^[10] 以及各种交换作用^[11] 等等, 对其研究将非常有助于凝聚态物理的发展; 另一方面, 以锰氧化物为基的全氧化物异质结^[12-14] 的出现及其所表现出的正负磁电阻效应, 使得它们有着巨大的应用前景.

LaMnO₃ 体系是目前研究比较多的一类, 上述的各种物理现象和机理在 La 位 Ca 掺杂的 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 体系中均表现得很明显. La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃ 处在 La_{1-x}Ca_xMnO₃ (1 ≤ x ≤ 0) 体系中间掺杂 (x = 0.5) 的边缘, 其中含有丰富的电磁特性, 如电荷有序状态 (CO)、铁磁与反铁磁相的共存和竞争, 这些特性又与其晶体结构密不可分, 特别是其中的 Jahn-

Teller 晶格畸变效应^[9] 在很大程度上影响着锰氧化物的电磁特性. 掺杂的 LaMnO₃ 体系中普遍地存在着 Jahn-Teller 晶格畸变现象, 原因在于锰原子中的 e_g 电子使氧形成的八面体发生畸变, 其唯象物理模型是 Mn³⁺ 具有 3d⁴ 轨道电子占据态, 4 个 3d 电子占据五重简并的 d 轨道能级, 但由于 Mn³⁺ 离子处于 Mn³⁺O₆ 八面体的中心, 五重简并的 d 轨道受到该锰氧八面体立方晶体场的作用, 其能级就会分裂为三重简并的 t_{2g} 轨道和二重简并的 e_g 轨道. Mn³⁺ 离子的 3d⁴ 态四个电子中的三个电子将占据低能级的 t_{2g} 轨道, 一个电子占据能级较高的 e_g 轨道, 这个电子被称为 e_g 电子. 但当占据这些能级的电子数少于能级简并度时 (考虑电子的自旋, d 电子的能级简并度为 10), Mn³⁺O₆ 八面体会自发地畸变为对称性更低的状态, 从而进一步降低或消除轨道简并度, 即 e_g 轨道会进一步分裂为 3d_{z²-y²} 和 3d_{x²-y²} 轨道能级. 能级分裂后, e_g 电子占据能级较低的 3d_{z²-y²} 轨道, 从而使体系的总能量降低. 与此同时, 三重简并的 t_{2g} 轨道能级也分裂为 3d_{xy}, 3d_{yz} 和 3d_{xz} 轨道能级, 这种现象就是 Jahn-Teller 效应. 伴随着 Jahn-Teller 效应

* 国家自然科学基金 (批准号: 50772111) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liguang1971@ahu.edu.cn

的发生,体系的晶体结构、电磁特性等都将发生变化,特别在有 CO 态的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中,当体系温度下降到电荷有序转变温度 T_{CO} 附近时,由于热扰动减小,这种现象更加明显.

本文选择处在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1 \leq x \leq 0$) 体系中间掺杂 ($x = 0.5$) 边缘的 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 为对象,通过变温 X 射线衍射 (XRD) 研究其晶体结构随温度的变化,结合磁性测量揭示其中蕴含的电荷有序态. 利用 Rietveld 方法对 XRD 实验数据进行精修拟合,发现温度高于和低于 T_{CO} 两个温区的电子密度分布图之间存在着巨大的差异.

2. 实验方法

采用标准固相反应方法制备样品,按照化学计量比准确称量高纯度 (99.99%) 的 MnCO_3 , CaCO_3 , La_2O_3 化学原料 (其中 La_2O_3 粉末已事先在高于 800°C 高温下焙烧 2 h 以蒸发掉其中水分). 仔细研磨后,在 1000°C 空气气氛中预烧三次,每次历时 24 h,中间施以多次研磨以充分均匀混合原料. 粉末压片后在 1250°C 空气气氛中进行第一次 24 h 的高温烧结,重复上步在相同条件下进行第二次烧结. 最后对研磨好的粉末压片在 1380°C 烧结 20 h 并随炉缓慢冷却至室温,以获得均匀稳定的 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多晶样品.

取一片样品研磨成粉末,利用 MXP18AHF 变温 X 射线衍射仪检测其空间结构,记录从室温 (300 K) 到 30 K 的不同温度点的样品衍射图谱. X 射线衍射的条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, X 射线管功率 $P = 40 \text{ kV} \times 100 \text{ mA}$. 执行 $2\theta/\theta$ 步进扫描方式,扫描步宽为 $0.02^\circ/\text{min}$,每步停留时间为 2 s. 用 Rietveld 方法对 XRD 实验数据进行了精修拟合. 运用 Rietica 软件对 XRD 数据进行了处理,得到晶体内的电子密度分布图.

样品的场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 两种模式下的磁化强度随温度的变化关系曲线是在 Quantum Design (MPMS) 超导量子干涉仪上进行的,外加磁场 $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$.

3. 结果与讨论

为了验证样品的单相性,首先在室温下对样品进行了细致的 $\theta-2\theta$ 扫描 XRD 衍射测量. 结果显

示,样品的 XRD 衍射峰符合钙钛矿型结构锰氧化物的特征,没有其他杂峰出现并且所有衍射峰均为单一的峰,没有发生明显分裂. 这些结果表明样品具有较好的单相性. 但随着温度的变化锰氧化物往往表现出复杂的空间结构和物理性质的变化,因此,有必要对该样品进行进一步的空间结构随温度的变化测量和分析. 为此,对样品进行了从 30K 到室温温区多个温度点的 XRD 衍射测量并使用 Rietica 结构精化程序对每个测得的衍射图谱进行 Rietveld 全谱拟合. 拟合时采用 P_{nma} 空间群,为了获得最佳的拟合结果,反复调整参数的拟合顺序,调整的参数包括比例因子、背景参数、零点位移、半高宽常数 (W, U, V)、线性参数、晶格常数、原子坐标、温度因子、原子占位率等. 一般先精修较稳定的参数 (比例因子、零点位移、背景参数、晶胞参数),再精修不稳定的参数 (峰形位置、原子坐标、温度因子),拟合的最后参数在循环五六次之后,就会稳定.

图 1 分别给出了 240 K 和 90 K 两种温度的两个精修实例. 比较两衍射图可以看到 240 K 的所有衍射峰较强且都为单一峰,这点与室温时的情形非常类似;但随著温度的降低,比如在 90 K 时,各衍射峰的强度均有所减低,各峰特别是高角度的衍射峰都出现不同程度的分裂. 通过对比,可以发现样品的空间结构发生了明显的变化,这种变化往往与结构相变相联系.

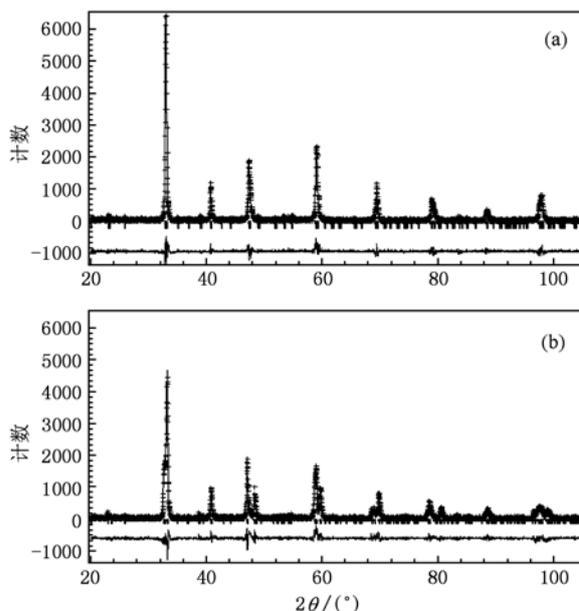


图 1 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 样品在 240 K 和 90 K 时的 X 射线衍射的实测数据、Rietveld 精修和差值图 (a) 240 K; (b) 90 K

为了更加清楚的观察这一变化,将不同温度下的衍射图谱画在一起加以比较,如图2所示.可以看出,随温度的降低,衍射峰的劈裂现象主要在某个温度(温度值在180 K左右,这里定义为 T_{CO})附近非常明显.但随着温度的进一步地降低,在 $T < T_{CO}$ 温区内,峰的劈裂程度没有太大变化,说明样品的结构基本处于稳定的状态,在此温区没有进一步的结构相变.利用Rietica结构精化程序对每个测得的衍射图谱进行Rietveld全谱拟合,得到的晶胞参数、晶胞体积等结果绘制在图3中.可以看出,总体上晶胞体积随着温度的降低而减小,这是由于晶胞收缩的缘故.但值得注意的是,在 T_{CO} 附近,晶胞体积出现了一个大的变化:即随着温度的降低,晶胞体积从稍高于 T_{CO} 处的迅速减小到稍低于 T_{CO} 的快速增加,晶胞体积在此时有个巨大的调整.而从晶胞参数 a, b 和 c 随温度的变化可以直观地看出来这一晶体结构的跃变.如图3(b)所示,从室温开始,随着温度降到稍高于 T_{CO} 时, a, b 和 c 的变化还是比较平缓的.但随着温度进一步降低, a 和 c 迅速增大而 b 反而迅速减小,三者增大或减小最陡处对应的温度正好在180 K点附近.当这种相变结束后,随着温度的降低, a, b 和 c 的变化又比较平缓,基本趋势是在减小,这是晶胞整体收缩所致.三个晶胞参数在 T_{CO} 附近出现两个快速增加一个出现快速减小的现象表明晶胞在 T_{CO} 附近发生了跃变.

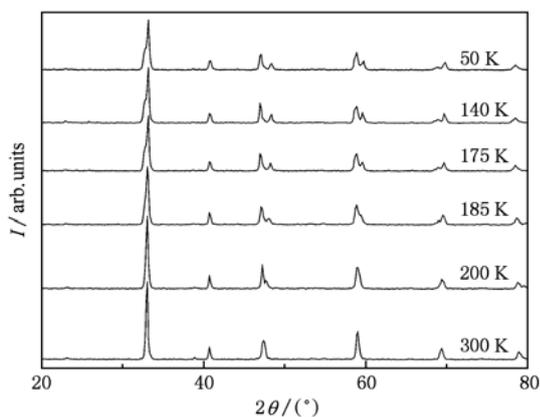


图2 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 样品的衍射峰随温度的变化

晶胞参数的巨大变化必然会引起电子密度空间分布的变化.但我们知道,在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 体系中氧贡献的价电子很多(2p电子),氧位X射线衍射又定不准,因此Rietveld精修的结构因子就不是十分准确,计算的电子密度分布有一定的不确定

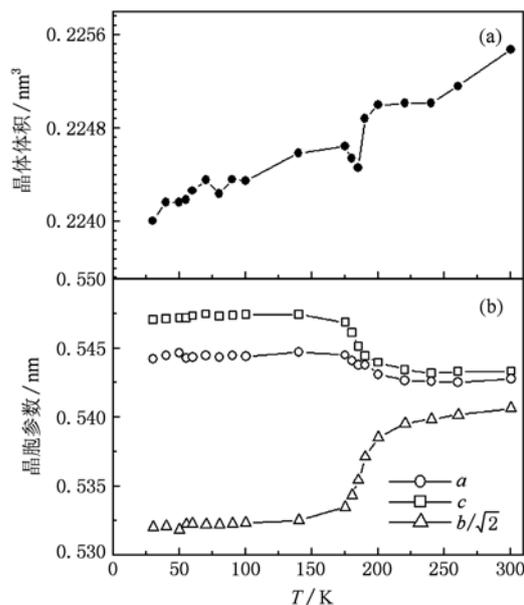


图3 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多晶样品的晶体体积和晶胞参数随温度的变化曲线

性.应该结合中子衍射和同步辐射实验才能得到较为理想结果.不过,就同一样品而言,尽管精确的电子密度分布不准确,特别是价电子的密度分布不准确,但次外层电子和内层电子密度应该可以通过Rietveld精修软件加以反演计算;因为越往内层,电子的浓度越高,对衍射峰强度的贡献越多.而X射线主要就是确定晶体的空间结构,内层电子由于受到原子核的束缚,其电子密度分布就能直接地反映出晶体的空间结构图.因此,晶体结构随着温度的巨大变化也可从电子密度的变化中得到反映.我们用Rietica精修程序拟合得到了不同温度点的晶胞九种典型坐标处的电子密度分布截面图,即 x, y 和 z 分别等于0, 1/4和1/2不同面上的电子密度分布截面图.电子密度分布截面图定义如下:以 x, y 和 z 三个轴构成直角坐标系,例如 $x = 0$ 截面图是指用位置处于 $x = 0$ 处且平行于 yz 平面的面来截取单胞后得到的该面上电子密度分布.作为例子,这里给出两个不同温度下的截面图:一个在240 K,明显高于 T_{CO} ;另一个在90 K,低于 T_{CO} ,如图4所示.通过对比发现,在温度高于 T_{CO} 温区,这九个截面图随温度的降低总体分布构型大体上相同,即与240 K时的类似;在温度低于 T_{CO} 温区,这九个截面图随温度的降低总体分布构型大体上也相同,即与90 K时的相近.但是,高于 T_{CO} 温区的电子密度分布截面图与之对应的低于 T_{CO} 温区的截面图截然不同.不妨仍

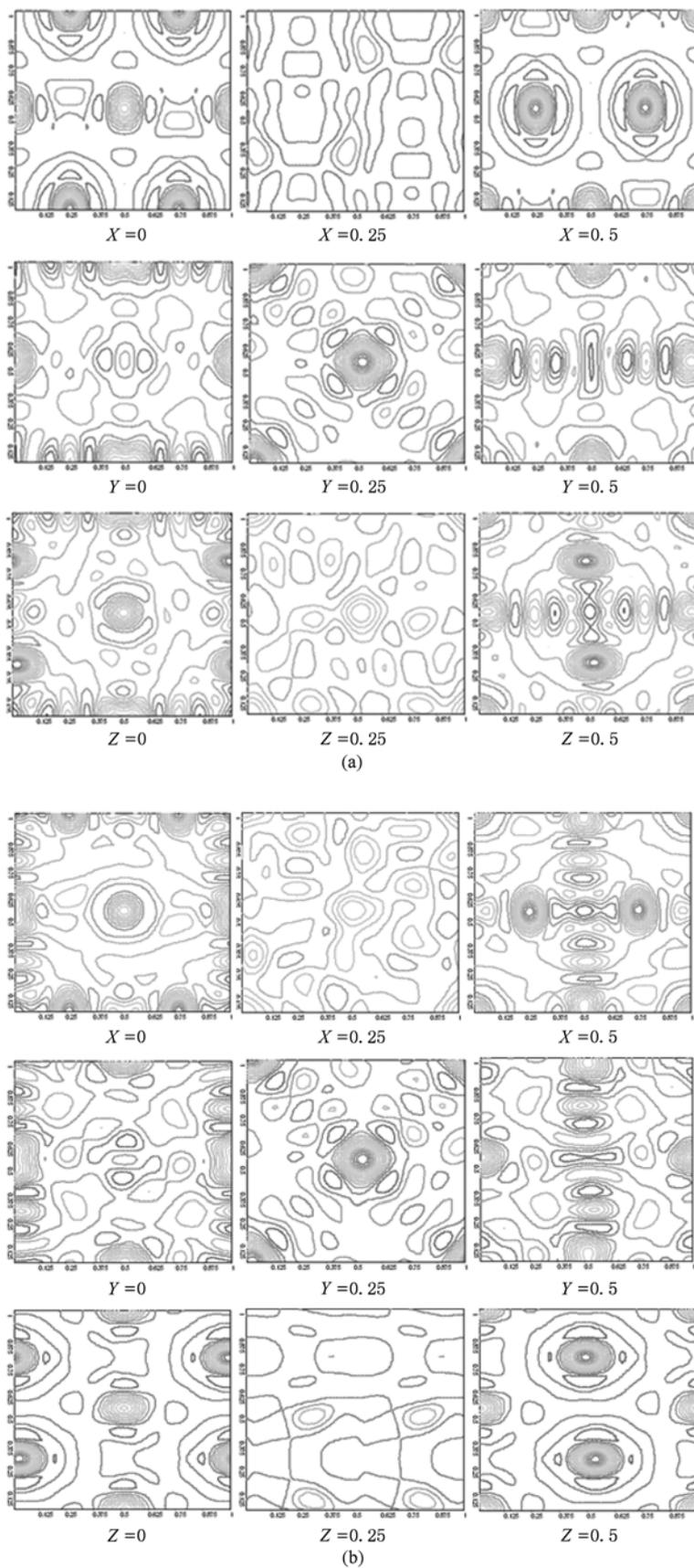


图4 结构相变前后 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多晶样品不同坐标处的电子密度分布截面图 (a) 90 K; (b) 240 K

以 240 K 和 90 K 的某个相同坐标处的截面图加以比较,以 $x = 0.5$ 为例,两种温度下的截面图截然不同;同样以 y 或 $z = 0.5$ 为例,也是截然不同,如图 4 (a) 和 (b) 所示. 值得一提的是,高温的截面图与低温的好像是 z 和 x 面互换了一下,并且还绕各自面的垂直轴旋转了 90° .

$\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 处在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($1 \geq x \geq 0$) 体系中等掺杂 $x = 0.5$ 的边缘. 中等掺杂极易导致锰氧化物丰富的物相的共存、竞争及各相之间随着温度变化出现的相互转化现象的发生,如金属态与电荷有序状态 (CO 态) 和铁磁与反铁磁共存和竞争. 掺杂的 LaMnO_3 体系在不同温区下普遍存在着晶格畸变现象,特别是当 x 在 0.5 附近. 伴随这种晶格畸变,体系会经历顺磁到铁磁,铁磁到反铁磁的变化,而磁性变化又是与其中的电荷有序行为密不可分. 因此,可以认为对于当前的 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 材料,变温 X 射线衍射实验揭示的结构相变温度 T_{CO} 极有可能对应的就是电荷有序态转变温度. 为了证实这一点,我们给出了该材料的 $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ 时的 FC 和 ZFC 两种模式下的磁化强度随温度 ($M-T$ 曲线) 的测量结果,如图 5 所示. 可以看出,高温区,随着温度降低 M 逐渐升高,体系呈现顺磁态,随着温度进一步降低,体系在 $T_c = 230 \text{ K}$ 附近又经历了顺磁到铁磁的转变 (从 $\mu_0 H = 0.005 \text{ T}$ 时的 FC 和 ZFC 两种模式下 $M-T$ 曲线可以得到确认,这里没有给出. 但从图 5 中不易看出顺磁-铁磁转变,可能是由于 $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ 较大的磁场将顺磁-铁磁转变拉得较平所致). 但是该铁磁态不稳定: 在略高于 T_{CO} 温区附近,曲线出现了尖峰, M 达到最大值; 随后, M 随温度降低迅速下降,表明体系又经历了顺磁到反铁磁转变. 下降最快的地方正好在 T_{CO} 温度

点附近. 之后反铁磁态一直保持到最低温度. 因此,可以认为,体系在 T_{CO} 附近发生了电荷有序态转变. 这种电荷有序态较为稳定,因为即使当 $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ 时, FC 和 ZFC 模式的 $M-T$ 曲线相差甚小.

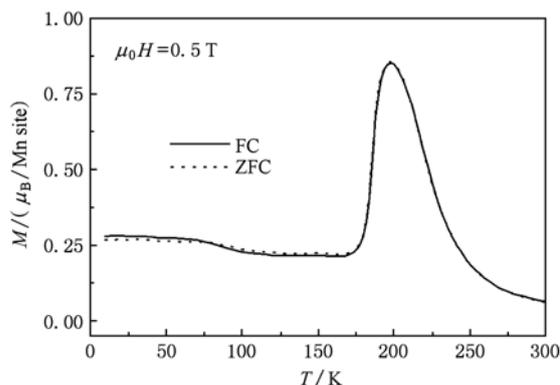


图 5 $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ 多晶样品外加磁场为 0.5 T 时零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 下磁化强度 (M) 随温度 (T) 的关系曲线

前文已经指出,从 X 射线衍射精修计算反演得到的电子密度分布在高温的截面图与低温的截面图好像在 z 和 x 面之间进行了互换,并且还绕各自面的垂直轴旋转了 90° . 这个可以从晶胞参数随温度的变化得到定性的解释,在解释之前需要对我们计算得到的晶胞参数 (计算用到的是四方晶系,对应 P_{4mm} 空间群) 进行“转化”或“还原”操作得到畸变的锰氧八面体的结构. “还原”操作过程如下: 四方晶系的单胞取法如图 6 (a) 所示,它是由四个畸变的立方钙钛矿单元组合而成,其中含有两个完整的畸变的立方钙钛矿单元和八个四分之一的畸变钙钛矿单元. 在图中我们用灰色部分表示畸变后的一

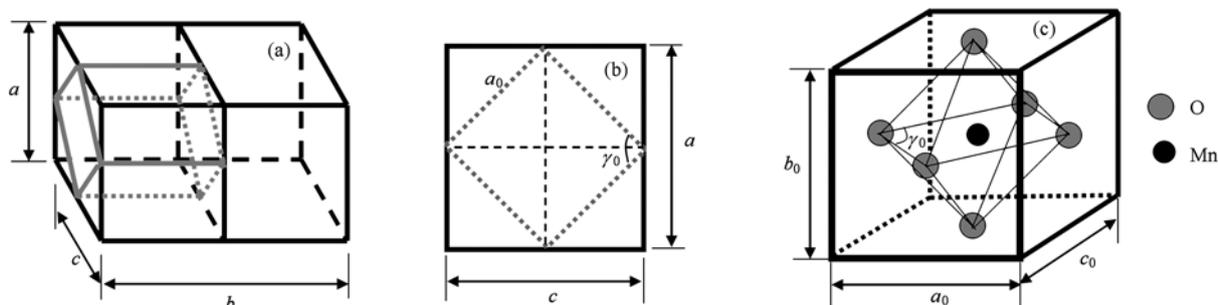


图 6 选自得到的晶胞“还原”到畸变的立方钙钛矿晶胞的过程示意图 (a) 图中黑色部分是四方晶系的单胞,灰色部分是一个完整的畸变立方钙钛矿单胞; (b) 是从 (a) 图中从左向右看的截面图; (c) 是畸变后的立方钙钛矿晶胞中锰氧八面体的结构示意图其中, a, b 和 c 是计算得到的参数, a_0 畸变后的立方钙钛矿的一条边并令 $a_0 = c_0$, 而 b_0 则等于 b 的一半

个完整的立方钙钛矿单胞,黑色部分是计算用四方单胞. 如果从左向右看便得出图 6(b) 所示的视图. 这样便可以得到带有一定畸变的立方钙钛矿结构下晶胞参数和晶胞图像,如图 6(c) 所示. 于是,可以利用下面的式子,很简单地计算出畸变的立方钙钛矿的单胞参数 $a_0 = c_0, b_0$ 和畸变后锰氧八面体 a_0 和 c_0 组成的面内夹角角度 γ_0 (理想情况下,即如果没有畸变时,它等于 90°):

$$\begin{aligned} a_0 = c_0 &= \sqrt{(a/2)^2 + (c/2)^2} \\ &= \sqrt{a^2 + c^2}/2, \\ b_0 &= b/2, \\ \gamma_0 &= 2\sin^{-1}(a/2a_0). \end{aligned} \quad (1)$$

经过这样的操作,计算出畸变的立方钙钛矿的单胞参数 $a_0 = c_0, b_0$ 和 γ_0 随温度的变化关系示于图 7 中. 可见在高于电荷有序温度 T_{CO} , 材料自身已有一定的畸变,但程度较小;而当温度低于 T_{CO} , 畸变程度变得很大. 由于 Jahn-Teller 效应, MnO_6 八面体一般有如下三种畸变模式, 1) 呼吸模式, 此模式下六个氧原子同时向锰原子靠近或同时远离锰原子; 2) 平面畸变模式, 在同一 Mn-O 平面内的四个氧原子, 其中两个氧原子向锰原子靠近, 另两个氧原子离开锰原子, 在垂直于发生畸变平面的两个氧原子则位置不动; 3) 八面体拉伸模式, 此时一个 Mn-O 面的四个氧原子均靠近锰原子, 而位于顶点的两个氧原子远离锰原子. 从“还原”后得到的畸变立方钙钛矿结构的晶胞参数看来, b_0 始终小于 a_0 和 c_0 . 可见, 在当前的体系中第 2 和第 3 种模式起了主导作用. 发生电荷有序态转变后, a_0 和 c_0 轴出现了明显的拉伸, b_0 轴出现了严重的压缩. 再与四方结构图 6(a) 对比, 可见发生电荷有序态转变后, a 和 c 在变大, b 在减小. 而电子密度分布截面是在四方结构基础上的反演计算得出, 可见, 电荷有序态发生前后晶胞

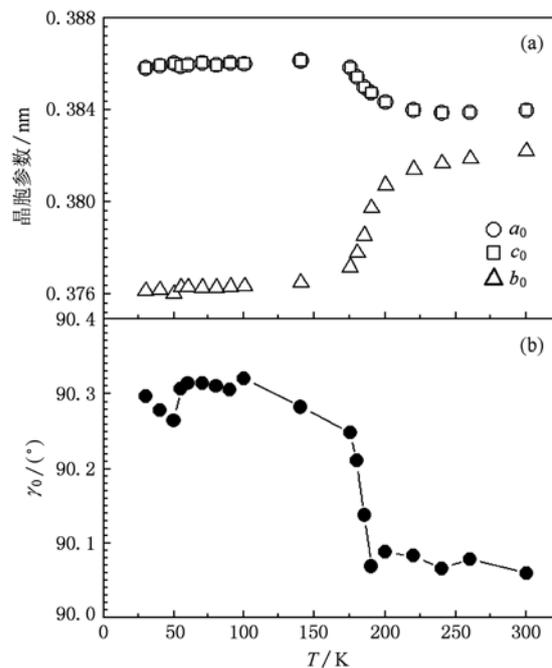


图 7 根据文中公式(1)计算得到的“还原”到畸变的立方钙钛矿晶胞的晶胞参数

的变化导致电子密度分布呈现出扭转对称的变化.

4. 结 论

测量了 $LaMnO_3$ 体系中等掺杂的 $La_{0.55}Ca_{0.45}MnO_3$ 粉末不同温度下 XRD 衍射图谱, 通过 Rietveld 精修计算给出了晶体的晶胞参数、电子密度分布等随温度的变化行为. 结合磁性表征, 确定该样品在 $T_{CO} = 180$ K 附近发生了电荷有序转变行为. 结合样品的晶胞参数随温度的变化, 定性解释了电荷有序态转变前后的电子密度分布图之间存在的巨大差异的原因.

[1] Salamon M B, Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
 [2] Wollan E O, Koehler W C 1955 *Phys. Rev.* **100** 545
 [3] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
 [4] Beyreuther E, Thiessen A, Grafstrom S, Eng L M, Dekker M C, Dörr K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 075106
 [5] Takubo N, Onishi I, Takubo K, Mizokawa T, Miyano K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 177403
 [6] Dagotto Elbio 2005 *New J. Phys.* **7** 67
 [7] Li X J, Wang Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6482 (in Chinese)
 [8] Dong S, Yu R, Yunoki Seiji, Liu J M, Dagotto Elbio 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155121
 [9] Chen C H, Cheong S W 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4042
 [10] Tokura Y 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 797
 [11] Tokura Y, Nagaosa N 2000 *Science* **288** 462
 [12] Lu H B, Dai S Y, Chen Z H, Yan L, Zhou Y L, Yang G Z 2003 *Chin. Sci. Bull.* **48** 1016 (in Chinese) [吕惠宾、戴守愚、陈正豪、颜雷、周岳亮、杨国桢 2003 科学通报 **48**]

1016]

[13] Sun J R, Zhang S Y, Shen B G., Wong H K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 053503

[14] Tang W H, Li P G, Li L H, Gao J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 291 (in Chinese) [唐为华、李培刚、Li L H、Gao J 2005 物理学报 **54** 291]

Electronic density distribution of $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ revealed by temperature-dependent X-ray diffraction*

Yue Ting¹⁾ He Hao¹⁾ Zhang Xing¹⁾ Li Guang^{1)2)†}

1) (School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei 230039, China)

2) (Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Hefei 230039, China)

(Received 22 June 2010; revised manuscript received 18 August 2010)

Abstract

The temperature-dependent spatial structure of perovskite oxide $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ has been checked by X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method was employed to refine the XRD data. It was found that with the decrease of temperature, almost all of the diffraction peaks were split; each peak was divided from single peak at high temperature into two peaks at low temperature, indicating the appearance of a crystalline structural phase transition. Corresponding to the structural phase transition, magnetization measurements also revealed a magnetic transition from ferromagnetism to antiferromagnetism. With the Rietica analysis of the XRD data of the compound, plots of the electronic density distribution of $\text{La}_{0.55}\text{Ca}_{0.45}\text{MnO}_3$ were made. Sharp difference in the distributions above and below the transition temperature was clearly shown. Taking the magnetism of the compound into consideration, the structural phase transition was analyzed and the sharp difference of the electronic density distribution was qualitatively explained.

Keywords: manganites, phase transition, electronic density, magnetic structure

PACS: 75.47.GK, 75.47.-m, 75.75.Lf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50772111).

† Corresponding author. E-mail: liguang1971@ahu.edu.cn