

LaCoO₃ 中自旋态转变现象的超声研究^{*}

张士龙 孔 辉 岑 诚 苏金瑞 朱长飞[†]

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 先进功能材料与器件实验室, 合肥 230026)

(2004 年 7 月 21 日收到 2005 年 1 月 19 日收到修改稿)

测量了 LaCoO₃ 单相多晶样品的纵波与横波超声声速和衰减随温度的变化关系, 在材料的自旋态转变温度附近(≈90K) 纵波声速出现明显的软化并伴随一个尖锐的衰减峰, 但是在横波的测量中却没有出现类似的超声异常, 分析认为 LaCoO₃ 在 90K 附近的自旋态转变是由于 Co³⁺ 离子是从低自旋态(LS, $t_{2g}^6 e_g^0$) 转变到中等自旋态(IS, $t_{2g}^5 e_g^1$), 而不是高等自旋态(HS, $t_{2g}^4 e_g^2$). 随着温度的升高, 在 200K 附近纵波和横波测量上都观察到一个伴随着微小声速软化的宽大的衰减峰, 这可能是随机分布的 IS 态 Co³⁺ 离子的 Jahn-Teller 效应导致的局域晶格扭曲所造成的.

关键词: 超声声速与衰减, 自旋态转变, Jahn-Teller 效应

PACC: 7580, 6280

1. 引 言

在钙钛矿型钴氧化物中, 由于热激发和掺杂导致的自旋态转变现象十分奇特, 从上世纪 60 年代开始就引起了很多关注^[1-3]. 自旋态转变发生的原因在于 Co³⁺ 离子的晶格场导致的能级分裂 E_{CF} (t_{2g} 和 e_g 之间的能级差) 与洪特交换能 E_{EX} 之间相差不多. 在 LaCoO₃ 中, E_{CF} 大约为 0.03eV 的量级^[3], 热激发可以使得 t_{2g} 能级上的电子跃迁到 e_g 能级上. 在低温下, Co³⁺ 离子主要处于低等自旋态(LS, $t_{2g}^6 e_g^0$), 随着温度的升高, 这些离子可以转变为高等自旋态(HS, $t_{2g}^4 e_g^2$) 或者是中等自旋态(IS, $t_{2g}^5 e_g^1$). 但是关于这一自旋态转变的特征和本质至今仍不是很清楚^[1-5]. 运用无限制的 Hatree-Fock 近似和实空间递归的方法计算表明 90K 附近很可能发生从 LS 态到 LS/HS 有序态的转变^[6]. 但是利用 LDA + U 近似, Korotin 等人的计算结果则表明由于 p-d 杂化和形成轨道有序状态, IS 态比 HS 态更加稳定^[7]. 以往的很多实验结果都支持 LS-HS 转变模型^[3], 但是最近的一些研究结果表明 LS-IS 转变模型可能更加合理^[4, 5, 8]. LS-IS 转变模型的一个重要结论是: 由于拥有两重简并的 e_g 轨道, 处于 IS 态的 Co³⁺ 离子是 Jahn-Teller 活性离子, 因此晶格的扭曲可能会伴随着

自旋态转变而出现. 这个推论目前已经得到一些实验的验证, 如 LaCoO₃ 单晶中的磁化率和热膨胀系数随温度的变化规律可以用 Co³⁺ 离子的 LS-IS 自旋态转变来描述, 在 500K 以下没有发现轨道的简并, 这归因于 CoO₆ 八面体的 Jahn-Teller 扭曲效应^[4]. 红外光谱的测量结果也可以用热激发产生的 IS 态 Co³⁺ 离子 Jahn-Teller 效应导致的局域晶格扭曲来解释^[5]. 最近在 LaCoO₃ 单晶和粉末中的 x 射线衍射 (XRD) 结果也显示了由于合作 Jahn-Teller 效应而导致的 e_g 轨道有序的存在^[8].

超声方法是一种研究固体中各种相变和晶格扭曲的灵敏方法^[9, 10], 目前, 关于 LaCoO₃ 超声特性研究还很少^[11]. 本文报道 LaCoO₃ 单相多晶样品的纵波和横波声速 (V) 和衰减 (α) 的温度谱, 给出了关于 LS-IS 自旋态转变和局域 Jahn-Teller 扭曲效应的新的证据.

2. 实 验

采用传统的固相反应法制备了 LaCoO₃ 多晶陶瓷样品. 按照化学计量比准确称量分析纯 La₂O₃, Co₂O₃, 将它们混合均匀后在玛瑙钵中充分研磨, 在 1000℃ 下预烧 50h, 中间取出充分研磨两次, 研磨后利用冷等静压机在 300MPa 下成型, 在 1500℃ 下烧

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274075) 和教育部高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20030358056) 资助的课题.

[†] E-mail: cfzhu@ustc.edu.cn

结 20h, 升温和降温速率控制为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 所得的样品用 x 射线粉末衍射确定晶体结构, 转靶 x 射线仪使用 Cu 靶 $K\alpha$ (0.15418nm) 辐射. 超声测量使用的样品厚度约为 5mm , 上下表面经过仔细打磨后, 达到很好的光洁度, 且平行度在 $5 \times 10^{-5}\text{rad}$ 以内. 超声声速和衰减采用脉冲回波重合法在 Matec-7700 超声声速和衰减测试仪上进行, 使用 10MHz 纵波和横波石英换能器, 采用 502 胶作为耦合剂. 电阻测量使用标准的四引线法. 所有测量均在微循环制冷机上完成, 使用 Rh-Fe 热电阻温度计, 工作温度为 $20\text{--}300\text{K}$. 升温速率控制在 $0.5\text{K}/\text{min}$. 直流磁化率用 SQUID 磁强计测量.

3. 结果及其讨论

图 1 为 LaCoO_3 样品室温下的 XRD 图, 可以看出样品具有很好的单相性, 在仪器的探测精度范围内没有杂相的存在, 每个峰都可以用菱方钙钛矿结构加以标定. 样品的氧含量利用碘滴定加以确定. 样品的组成可以写为 $\text{LaCoO}_{3.02 \pm 0.02}$. 与我们预期的化学计量比基本一致, 说明我们的样品制备方法是可靠的.

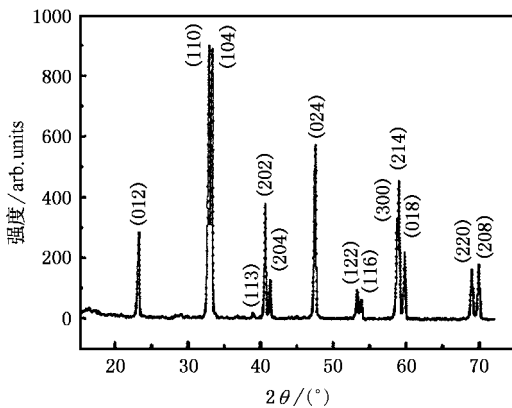


图 1 LaCoO_3 在室温下的 XRD 图

图 2 显示的是 LaCoO_3 的电阻温度曲线. 由于 LaCoO_3 的电阻率在低温下变得很大, 低温下电阻的精确测量比较困难, 这里只给出了 110K 以上的电阻数据. 从图中可以看到 130K 以上, $\ln R$ 与 $1/T$ 具有很好的线性关系. 根据 Arrhenius 公式 $R = R_0 \exp(E_a/k_B T)$, 可以计算得激活能 E_a 约为 138meV , 这与文献报道值 146meV 非常一致^[12], 这进一步说明我们的样品和其他小组研究的样品基本

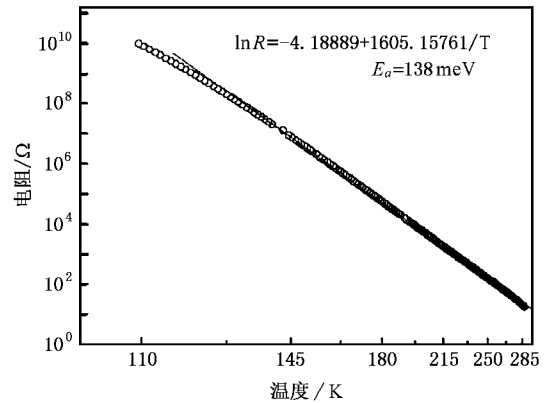


图 2 LaCoO_3 的电阻温度曲线

相同.

图 3 给出了直流磁化率测量结果, 随温度的降低, 样品的磁化率缓慢增加, 在 90K 附近, 磁化率明显减小, 至 35K 附近达到最低, 然后又随温度的降低而明显上升. 测量结果与文献基本一致, 通常被认为反映了 Co^{3+} 的自旋态转变^[2,3,11]. 35K 以下的低温顺磁特性可能与少量杂质的磁性行为有关^[3], 而其后随温度上升而上升的磁化率则反映了体系中高自旋 Co 离子比例的不断增大, 至 90K 左右的磁化率最高点后, 体系中低自旋和高自旋 Co 离子比例保持在 $1:1$ 左右并在高温端呈现出类似顺磁的特性.

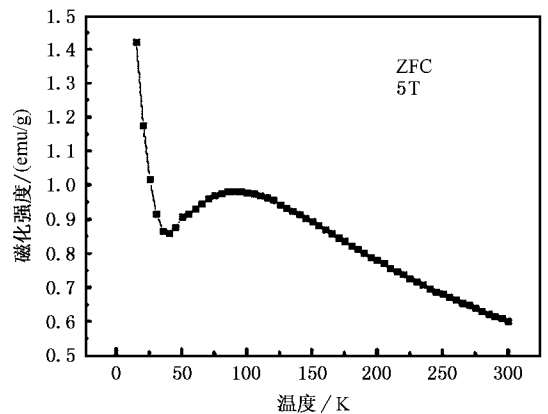


图 3 LaCoO_3 的直流磁化率随温度的变化曲线

图 4(a) 为 LaCoO_3 的纵波超声声速和衰减温度曲线, (b) 为横波的测量结果, 横波和纵波的声速数据都利用热膨胀系数加以校正^[4]. 相对声速定义为 $\Delta V/V_0 = \frac{V - V_{\min}}{V_{\min}}$, 这里 V_{\min} 是最小的声速值. 从图 4(a) 可以看到, 在自旋态转变温度(约 90K) 附近, 相对于线性的背景, 纵波的超声声速出现了一个明

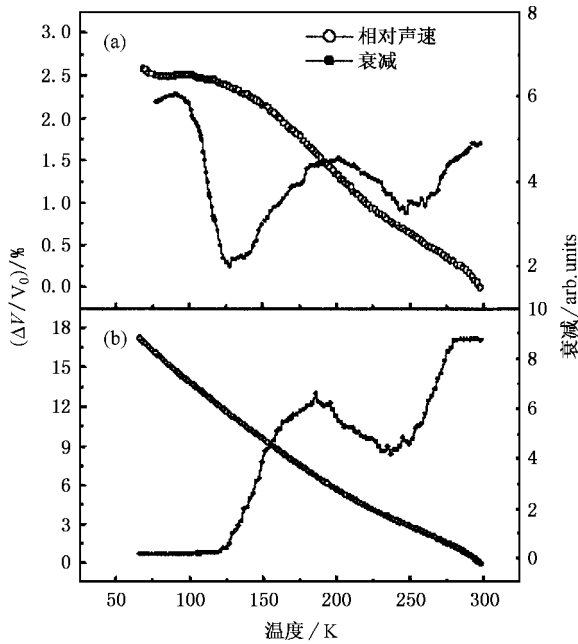


图4 LaCoO_3 纵波 (a) 和横波 (b) 超声声速和衰减温度曲线

显的软化,同时伴随着一个尖锐的超声衰减峰.这个现象和从单晶中得出的结果基本一致^[11],在文献[11]中,利用 Co^{3+} 从低等自旋态 LS 到中等自旋态 IS 的转变,对该结果做了很好的解释.但是在图 4 (b) 中,横波的测量结果却没有出现任何反常,这个差异从何而来呢?我们知道,材料中的结构和有序相变通常都会导致纵波和横波声速与衰减同时出现反常^[13],因此不能把这种差异归因于磁性转变和晶格常数的变化.在 V_3Ge 单晶材料中,75K 附近也观察到了相似的现象^[14],并用能级简并度提高的机理加以解释.因为单重简并能级对模量和衰减的反常没有贡献;二重简并能级,会在特定方向的应力作用下发生劈裂,因此可能仅仅对某一方向的声速软化和衰减异常有贡献;三重简并能级对 [100] 和 [111] 方向上都会有贡献.因此在 LaCoO_3 中观察到的 90K 附近的反常现象很有可能与 IS 态的 Co^{3+} 离子的二重简并 e_g 能级有关.在 LaCoO_3 中,基态的 LS 态 Co^{3+} 离子为单重简并,高等自旋态 HS 态由于其 t_{2g} 轨道部分被占据,为三重简并态.因此可以预计 LS 态 Co^{3+} 离子对于横波和纵波的声速和衰减反常都没有贡献,而 IS 态 Co^{3+} 离子可能只对纵波的测量结果有贡献而对横波没有,HS 态 Co^{3+} 离子则对横波和纵波的测量结果都应该有贡献.我们的超声测量结果表明 LS-IS 态转变模型比 LS-HS 态转变模型更加合理.在 90K 以上,纵波的声速软化逐渐变弱,

最终回归到正常状态.需要指出的是,被热激发的 IS 态 Co^{3+} 离子是 Jahn-Teller 活性离子,因此由于 Jahn-Teller 效应,二重简并的 e_g 轨道会发生退简并,这可能就是纵波声速恢复正常的原因.

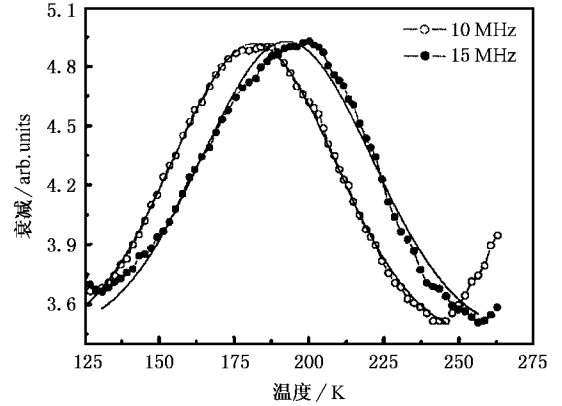


图5 LaCoO_3 在 200K 附近 10MHz 和 15MHz 纵波超声衰减温度曲线

随着温度的进一步上升,在 200K 附近,纵波和横波的衰减都出现了一个很大的峰,同时声速上都出现了一个较小的软化,但电阻和磁化率在该温度附近并没有发生异常变化,以往的研究显示在这个温度附近也没有结构相变的发生^[1,2],在这么低的温度,缺陷运动的影响也可以忽略不计.上面提到,当发生 LS-IS 态转变之后,由于 Jahn-Teller 效应,会发生晶格的扭曲.中子散射测量表明在这个温度范围没有长程的晶格扭曲^[15],因此这种晶格扭曲很可能是局域的(短程有序).200K 附近的异常可能与这种局域扭曲的弛豫效应有关.文献 5 指出 LS 态 Co^{3+} 离子被随机热激发到 IS 态,但是直到室温,仍然有 20% 左右的 Co^{3+} 没有被激发,仍然处在 LS 态.可以假设被激发的 IS 态 Co^{3+} 离子是随机分布的,而且在它们的周围会产生局域的晶格扭曲,这种扭曲可能会类似于缺陷一样在晶体里运动,当超声波的频率与 $1/\tau$ 很接近时(这里 τ 为局域扭曲的弛豫时间),衰减可能会达到最大值.可以预计,如果这种假设成立,衰减峰对应的温度值会随着超声频率的变化而改变.为了验证这个假设,我们分别在 10MHz 和 15MHz 的频率下测量了 200K 附近的衰减谱,测量的结果显示在图 5 中,可以很清楚地看到衰减峰的位置随着频率的变化而移动.利用 Gaussian 拟合,可以比较精确地获得衰减峰对应的温度值.10MHz 在 181.5K,15MHz 在 192.5K,活化能的大小可以利用 Arrhenius 公式进行拟合: $\tau = \frac{1}{f} = \tau_0 e^{H/k_B T}$, 这里 τ

为弛豫时间 f 为超声波的频率, H 为活化能, k_B 为玻尔兹曼常数. 代入数据可得 $\tau_0 = 8.3 \times 10^{-11} \text{ s}$, $H = 0.11 \text{ eV}$. 这个结果与晶体中位错的结果是同一数量级, 因此我们粗略地估计局域的晶格扭曲与晶体中位错的尺度为同一量级, 这也进一步说明了这种由 Jahn-Teller 效应导致的晶格扭曲不是长程的, 而是局域的. 从上面的讨论, 可以初步得出 200K 附近的超声异常起源于 IS 态 Co^{3+} 离子导致的局域晶格扭曲.

4. 结 论

通过对 LaCoO_3 单相多晶样品的超声性质研究, 在材料的自旋态转变温度附近发现奇异的超声异常现象, 该研究结果进一步表明 LaCoO_3 中 Co^{3+} 离子的自旋态转变更符合 LS-IS 转变模型. 同时在 200K 附近还发现一个巨大的超声衰减峰, 它可以用 IS 态 Co^{3+} 离子导致的局域晶格扭曲的弛豫效应来解释.

- [1] Bhide V G , Rajoria D S , Rao G R , and Rao C N 1972 *Phys. Rev. B* . **6** 1021
- [2] Senaris-Rodriguez M A and Goodenough J B 1995 *J. Solid State Chem.* **116** , 224
- [3] Yamaguchi S , Okimoto Y , Taniguchi H and Tokura Y 1996 *Phys. Rev. B* **53** , R2926
- [4] Zobel C , Kriener M , Bruns D , Baier J , Grüninger M and Lorenz T 2002 *Phys. Rev. B* **66** R020402
- [5] Yamaguchi S , Okimoto Y and Tokura Y 1997 *Phys. Rev. B* **55** R8666
- [6] Zhuang M , Zhang W Y and Ming N B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10705
- [7] Korotin M A , Ezhov S Y , Solovyev I V , Anisimov V I , Khomskii D I and Sawatzky G A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 5309
- [8] Maris G , Ren Y , Volotchaev V , Zobel C , Lorenz T and Palstra T M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224423
- [9] Zhu C F , Zheng R K , Su J R and Shong W H 1999 *J. Phys. : Condens. Matter.* **11** 1
- [10] Zheng R K , Zhu C F , Xie J Q and Li X G 2000 *Phys. Rev. B* **63** 024427
- [11] Murata S , Isida S , Suzuki M , Kobayashi Y , Asai K and Kohn K 1999 *Physica B* **263-264** 647
- [12] English S R , Wu J and Leighton C 2002 *Phys. Rev. B* **65** R220407
- [13] Testardi L R , Soden R R , Greiner E S , Wernick J H and Chirba V G 1967 *Phys. Rev.* **154** 399
- [14] Rosen M , Klinker H and Weger M 1969 *Phys. Rev.* **184** 466
- [15] Thornton G , Tofield B C and Hewat A W 1986 *J. Solid State Chem.* **61** 301

Ultrasonic studies of the spin-state transition and the local distortion in LaCoO_3 *

Zhang Shi-Long Kong Hui Cen Cheng Su Jin-Rui Zhu Chang-Fei[†]

(*Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices , Department of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 21 July 2004 ; revised manuscript received 19 January 2005)

Abstract

Temperature dependence of longitudinal and transverse ultrasonic velocities and attenuations of the single-phase polycrystalline LaCoO_3 were presented. A clear softening in the longitudinal ultrasonic velocity accompanied by a sharp peak in attenuation were observed near the spin-state transition temperature($\approx 90\text{K}$), which did not appear in the transverse mode measurement. This anomalous ultrasonic behavior further demonstrates that the spin-state transition of Co^{3+} ions in LaCoO_3 near 90K are more likely from a low spin state ($\text{LS } t_{2g}^6 e_g^0$) to an intermediate spin state ($\text{IS } t_{2g}^5 e_g^1$) than to a high spin state ($\text{HS } t_{2g}^4 e_g^2$). A big attenuation peak accompanied by a slight softening in velocity was observed near 200K in both longitudinal and transverse modes , which was probably caused by the relaxation of the local distortions originating from Jahn-Teller effect of the randomly distributed IS state Co^{3+} ions .

Keywords : ultrasonic velocity and attenuation , spin-state transition , Jahn-Teller effect

PACC : 7580 , 6280

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274075) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20030358056).

[†]E-mail : cfzhu@ustc.edu.cn