

文章编号: 1000-324X(2007)01-0093-04

# $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$ 中电荷有序 稳定性关系的超声研究

江 亮, 孔 辉, 刘 毅, 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)

**摘 要:** 系统研究了  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 单相多晶样品在低温下的电磁输运性质和超声特性. 电阻和磁化率的测量表明所有样品均发生了电荷有序相变. 随着钠掺杂量的增加, 电荷有序相变温度 ( $T_{\text{co}}$ ) 向低温移动同时低温端磁化强度增大, 并且电荷有序态趋向于不稳定和短程化. 超声纵波声速从室温开始随着温度的降低逐渐减小, 在  $T_{\text{co}}$  之后声速急剧硬化. 这种超声异常表明体系中存在着强烈的电-声子相互作用, 该电-声子耦合来源于  $\text{Mn}^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应. 对纵波模量软化部分的拟合显示, 随着钠的掺入, 反映 Jahn-Teller 效应大小的 Jahn-Teller 耦合能  $E_{\text{JT}}$  变小. 分析认为电荷失配效应是导致电荷有序被抑制和 Jahn-Teller 耦合能  $E_{\text{JT}}$  变小的主要因素.

**关 键 词:** 超声声速; 电荷有序态; 电荷失配效应; Jahn-Teller 效应

**中图分类号:** O482 **文献标识码:** A

## Ultrasonic Study of the Stability of the Charge Ordering in $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

JIANG Liang, KONG Hui, LIU Yi, 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)

**Abstract:** The electrical resistivity, magnetization, and ultrasonic velocity were investigated systematically in polycrystalline  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ). A charge ordering transition was observed in all samples through resistivity and magnetization measurements. With increasing Na content, the charge ordering transition temperature ( $T_{\text{co}}$ ) shifts to lower temperature, the magnetization of the system is strengthened and charge ordering becomes more unstable and short-ranged. It is found that the longitudinal sound velocity shows a dramatic softening and stiffening around  $T_{\text{co}}$ . The ultrasonic anomaly near  $T_{\text{co}}$  indicates the existence of strong electron-phonon interaction, which originates from Jahn-Teller effect of  $\text{Mn}^{3+}$ . By fitting the experimental longitudinal modulus above  $T_{\text{co}}$  with the cooperative Jahn-Teller theory, one can establish that the Jahn-Teller coupling energy  $E_{\text{JT}}$  decreases with increasing Na content. The analysis of experimental results suggests that the charge mismatch should be the main reason for the suppression of the charge ordering and the weakening of cooperative Jahn-Teller effect.

**Key words** ultrasonic velocity; charge ordering; charge mismatch effect; Jahn-Teller effect

## 1 引言

近年来, 具有钙钛矿结构的锰氧化物  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  和  $A$  分别为稀土元素和碱土元

素) 因其巨磁电阻效应 (CMR) 和电荷有序现象而受到人们的广泛注意. 由于该体系是自旋、电荷、轨道和晶格自由度高度关联的体系, 各种相互作用 (如双交换作用、电-声子相互作用等) 以及它们之

收稿日期: 2006-03-01, 收到修改稿日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金 (10274075); 高等学校博士点专项科研基金 (20030358056)

作者简介: 江 亮 (1981-), 男, 硕士研究生. E-mail: xiazi802678@ustc.edu

通讯联系人: 朱长飞, 教授. E-mail: cfzhu@ustc.edu.cn



间的相互竞争导致了丰富物理现象的发生如电荷及轨道有序、相分离等<sup>[1~4]</sup>. 其中  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子在实空间的有序排列以及相应的磁有序和轨道有序状态被称为电荷有序态<sup>[5]</sup>. 电荷有序态产生的物理机制是目前该材料研究的热点问题, 通常 Jahn-Teller 电-声子相互作用被认为是产生电荷、自旋和轨道有序的可能原因之一. 其中  $x=0.5$  时出现的电荷有序态由于其独特的电磁结构得到了广泛关注. 相对于碱土金属, 一价碱金属的掺杂会有效提高居里温度从而实现在更高温度上得到较大的磁阻, Ye S-L 把这种异常归咎于电荷失配效应<sup>[6]</sup> 即  $A$  位离子价态的不同会使电荷的局域化变弱从而有利于铁磁团簇的生成<sup>[7]</sup>. 由于  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  和  $\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  均为电荷有序体系且  $A$  位平均半径和载流子浓度大致相同, 因而我们选择  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.25、0.5、0.75、1) 来研究电荷失配效应在电荷有序体系中的作用. 超声技术是研究固体材料中各种相变与涨落效应的一种灵敏而有效的方法, 大量研究表明, 超声声速和衰减在各种磁相变和结构相变以及电荷有序附近均出现了反常变化<sup>[8~11]</sup>, 因此本工作采用超声参数测量的方法对所选体系样品进行了系统研究.

## 2 实验方法

采用传统的固相反应法制备多晶  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.25、0.5、0.75、1) 陶瓷样品. 按照化学计量比准确称量分析纯  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{MnO}_2$ , 将它们混合均匀后在玛瑙钵中充分碾磨, 在 1000 和 1100°C 下分别预烧 15h, 碾磨后压制成  $\phi 13\text{mm}$  的圆片, 分别在 1200°C ( $x=0$ 、0.25), 1250°C ( $x=0.5$ 、0.75), 1300°C ( $x=1$ ) 下烧结 15h 成型.

所得的样品用 X 射线粉末衍射 (XRD) 确定结

构, 转靶 X 射线仪使用 Cu 靶  $\text{K}\alpha(0.15418\text{nm})$  辐射. 室温下粉末样品 X 射线分析表明, 样品具有很好的单相性 (正交相, 空间群  $Pnma$ ). 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. 超声测量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 纵波石英换能器. 采用超导量子干涉仪 (SQUID, MPM-5) 测量样品的直流磁化强度. 电阻测量使用标准的四引线法. 所有测量均在微循环的制冷机上完成, 工作温度为 15~300K.

## 3 结果和讨论

表 1 列出了  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.25、0.5、0.75、1) 的晶格参数、晶胞体积、 $A$  位平均半径  $\langle r_A \rangle$  和反映尺寸失配的方差因子  $\sigma^2$  ( $\sigma^2 = \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2$ ,  $y_i$  是各  $A$  位离子占的百分比,  $r_i$  为对应的各  $A$  位离子半径). 可以发现, 随着钠掺杂增加, 晶格参数和晶胞体积随之增大, 这是由于钠离子半径大于钙离子半径所致 ( $r(\text{Na}^+) = 1.24\text{\AA}$ ,  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.18\text{\AA}$ <sup>[12]</sup>). 此外,  $A$  位离子平均半径  $\langle r_A \rangle$  几乎不变, 方差因子  $\sigma^2$  都很小, 因而不会对体系电荷有序态有很大的影响.

图 1 为  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.5、1) 的相对电阻率-温度曲线, 由图可以看出所有样品在整个温区符合绝缘态导电行为, 除  $x=0$  外, 电阻率曲线斜率在电荷有序相变附近均出现明显变化. 对电阻率作微分曲线  $\text{dln}\rho/\text{d}T^{-1} \sim T$  (见图 1 内插图), 发现除  $x=0$  外都出现了一个峰, 峰的位置大致对应于电荷有序转变温度  $T_{\text{co}}^{[8]}$ , 当电荷有序相变发生时, 在相变温度  $T_{\text{co}}$  附近, 原来在高温下巡游的  $e_g$  电子自发开始局域化, 并在  $\text{MnO}_2$  平面内有序排列, 这一变化反映在导电性上是电阻率

表 1  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  的其晶格参数, 晶胞体积,  $A$  位平均半径  $\langle r_A \rangle$  和方差因子  $\sigma^2$   
Table 1  $\langle r_A \rangle$ ,  $\sigma^2$ , lattice volume  $V$  and lattice parameters for  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

| Composition | $\langle r_A \rangle/\text{\AA}$ | $\sigma^2/\text{\AA}^2$ | $V/\text{\AA}^3$ | Lattice parameter/ $\text{\AA}$ |        |        |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------------|--------|--------|
|             |                                  |                         |                  | $a$                             | $b$    | $c$    |
| $x=0$       | 1.182                            | 0.00111                 | 228.911          | 5.4166                          | 5.4140 | 7.6643 |
| $x=0.25$    | 1.80                             | 0.00087                 | 228.669          | 5.4105                          | 5.5128 | 7.6665 |
| $x=0.5$     | 1.177                            | 0.00062                 | 227.936          | 5.4042                          | 5.5034 | 7.6642 |
| $x=0.75$    | 1.174                            | 0.00035                 | 226.934          | 5.3962                          | 5.4590 | 7.6532 |
| $x=1$       | 1.172                            | 0.00007                 | 221.916          | 5.3563                          | 5.4566 | 7.5928 |



在  $T_{\text{co}}$  附近随着温度的继续下降, 电阻率迅速增大. 随着钠的掺入, 电阻率的跳变变得不明显, 且微分峰变得平缓且向低温移动, 表明体系的电荷有序态被抑制, 相应地电荷有序转变温度向低温移动. 对于  $x=0$  微分曲线的异常, 分析认为是由于电荷有序随钠的掺入被抑制而变的短程化, 因而无法在电阻率的微分中看到异常峰.

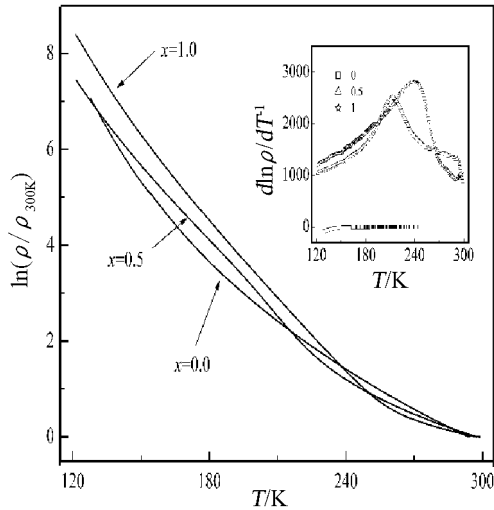


图 1  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  的电阻温度曲线

Fig. 1 Temperature dependences of the resistivity for  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

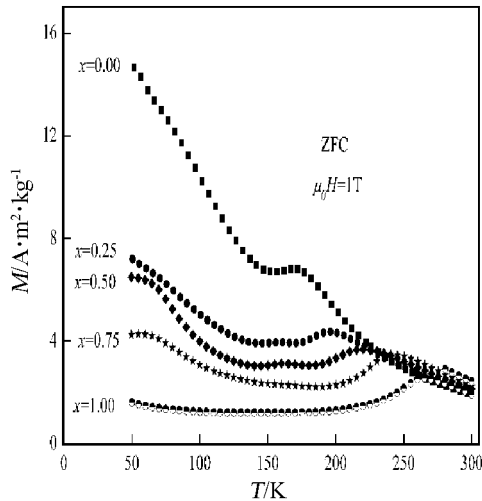


图 2  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  的磁化强度  $M$  随温度的变化曲线

Fig. 2 Temperature dependences of the magnetization of  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

随着电输运性质的改变, 样品的磁性质也相应发生了改变. 图 2 是  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  ( $x=0$ 、0.25、0.5、0.75、1) 的磁化强度  $M$  的温度变化曲线, 可以看出所有曲线在  $T_{\text{co}}$  附近都有一凸起峰. 随着钠的掺入,  $T_{\text{co}}$  处的磁化强度峰强减弱且峰位向低温移动, 表明了电荷有序态被抑

制, 与电阻测量结果相一致. 同时在  $M-T$  曲线上我们还可看出, 随着钠的掺入, 样品低温端磁化强度明显增大. 经分析认为这是由于体系中随钠的掺入导致铁磁成分增加所致.

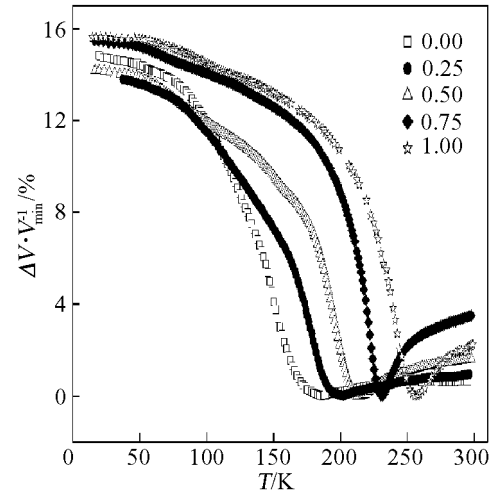


图 3  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  的超声速随温度变化曲线

Fig. 3 Temperature dependences of the ultrasonic velocity for  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

图 3 为所有样品的超声纵波 (10MHz) 的相对声速随温度的变化曲线. 发现所有样品的超声声速从室温开始随着温度的降低逐渐减小并在电荷有序相变温度附近达到最小, 随后声速急剧硬化. 所有样品声速的相对变化  $\Delta V/V$  均  $>10\%$ , 而通常由于反铁磁相变所引起的声速变化  $<0.1\%$  [13,14], 因此伴随着电荷有序相变发生的超声异常不会来源于自旋涨落效应, 而是来源于强烈的电-声子相互作用, 这种电-声子相互作用起源于  $\text{Mn}^{3+}$  离子的 Jahn-Teller 效应 [7].  $\text{Mn}^{3+}$  离子的未满壳层有 4 个电子, 其中 3 个处于稳定的  $t_{2g}$  局域态, 1 个处于  $e_g$  态, 具有非稳定  $(t_{2g})^3(d_{x^2-y^2})^1$  的  $(t_{2g})^3(d_{z^2})^1$  和两重简并态. 由于 Jahn-Teller 效应, 2 个  $e_g$  简并轨道发生劈裂,  $e_g$  电子处于较低的能级. 能级的劈裂使得锰氧八面体发生了局域的四方晶格畸变, 导致超声声速的异常. 随着钠的掺入, 声速软化的最低点逐渐向低温移动, 反映出电荷有序被抑制.

为了定量研究 Jahn-Teller 效应与电荷有序稳定性的关系, 图 4 中我们给出了  $x=0.5$ 、1 样品的纵波模量  $C_1$  [15],

$$C_1 = DV_1^2 \quad (1)$$

其中  $D$  是样品的密度,  $V_1$  是纵波声速. 根据 Jahn-Teller 理论, 电-声子耦合会使模量在相变之前发生软化. 当  $T > T_{\text{co}}$  时, 模量可用下式进行拟合 [16]:

$$C_1(T) = C_0 \left( \frac{T - T_{\text{co}}^0}{T - \Theta} \right) \quad (2)$$



其中  $T_c^0$  和  $\Theta$  分别为特征温度可以通过实验数据拟合. 而 Jahn-Teller 耦合能  $E_{JT} = T_c^0 - \Theta$  [17,18]. 则反映了体系中 Jahn-Teller 效应的大小. 图 4 中实验数据与理论曲线的很好拟合表明 Jahn-Teller 效应是导致电荷有序的主要驱动力. 图 4 中的插图给出了所有样品  $E_{JT}$  与  $x$  的关系, 以看出随钠的掺入 Jahn-Teller 耦合能  $E_{JT}$  逐渐减小, 表明钠的掺入确实减弱了 Jahn-Teller 效应而使电荷有序得到抑制.

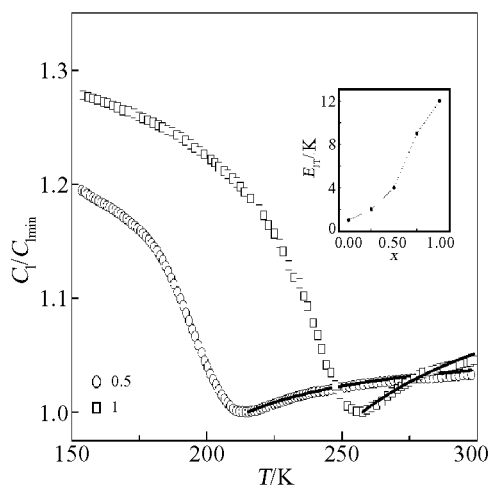


图 4  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  的超声纵波模量  $C_1$  的温度变化曲线

Fig. 4 The longitudinal modulus  $C_1(T)$  as a function of temperature for  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$

Open symbols are experimental data; solid lines are calculated results by using Eq.(2). The inset shows the relationship between  $E_{JT}$  and  $x$

我们所研究的  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  体系中 Jahn-Teller 活性离子  $\text{Mn}^{3+}$  占的比重不变, 此外 A 位平均半径  $\langle r_A \rangle$  几乎不变, 方差因子  $\sigma^2$  很小, 因而晶场和尺寸无序不会是导致电荷有序被抑制和 Jahn-Teller 耦合能  $E_{JT}$  变小的主要因素. 而随钠的掺入, A 位离子电荷失配效应变大, 导致在反铁磁电荷有序基体上大的电势垒的涨落, 使得在有些区域电荷易于跃迁, 而有些区域电荷则被局域化 [7]. 这就会破坏电荷有序态的稳定性, 从而导致体系电荷有序态的短程化, 并在基体上形成铁磁性的团簇使得体系磁性得到增强, 2004 年 Liu X-J 通过 ESR 和磁化率手段发现在  $\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  中 130K 以下存在铁磁成分 [19], 这与我们的分析结果相吻合. 此外, 由于钠离子的价态低, 因而在钠离子的周围会有更多的  $\text{Mn}^{4+}$  以保持价态平衡, 这就会破坏  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  的有序排列, 使得导致电荷有序的 Jahn-Teller 效应变弱, 宏观

表现为电荷有序被有效抑制. 因此我们认为电荷失配效应是导致  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  中电荷有序被抑制和 Jahn-Teller 耦合能  $E_{JT}$  变小的主要因素.

## 4 结论

1.  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  为电荷有序体系. 超声声速在电荷有序相变温度附近出现明显的异常, 结果表明样品中存在着强烈的起源于 Jahn-Teller 效应的电-声子相互作用.

2. 随着钠含量的增加,  $(\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25})_{1-x}(\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_x\text{MnO}_3$  电荷有序转变向低温移动, 电荷有序态变的不稳定和局域化, 同时体系的磁性得到增强. 经分析认为电荷失配效应是导致电荷有序被抑制和 Jahn-Teller 耦合能  $E_{JT}$  变小的主要因素.

## 参考文献

- [1] Helmolt R, Wecker J, Holzapfel B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**: 2331-2333.
- [2] Jin S, Tiefel T, Ramesh R, et al. *Science*, 1994, **264**: 413-415.
- [3] Chahara K, Ohno T, Kasai M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**: 1990-1992.
- [4] Gu J, Ogale B, Rajeswari M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 1113-1115.
- [5] 陈春霞 (Chen Chun-Xia). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (1): 1-12.
- [6] Ye S L, Song W H, Dai J M, et al. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 2943-2948.
- [7] Coey J M D, Viret M, Ranno L, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**: 3910-3913.
- [8] Ramirez A P, Schiffer P, Cheong S W, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**: 3188-3191.
- [9] Zhu C F, Zheng R K, Su J R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 3504-3506.
- [10] Zhu Changfei, Zheng Renkui. *J. Phys. Condens. Matter*, 1999, **11**: 8505-8510.
- [11] Zheng R K, Zhu C F, Xie J Q, et al. *Phys. Rev., B*, 2001, **63**: (024427-1)-(024427-4).
- [12] Shannon R D. *Acta. Crystallogr., A*, 1976, **32**: 751-761.
- [13] Leisure R G, Moss R W. *Phys. Rev.*, 1969, **188**: 840-844.
- [14] Golding Brage. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**: 5-7.
- [15] Cankurtaran M, Saunders G A, Goretta K C, et al. *Phys. Rev., B*, 1992, **46**: 1157-1165.
- [16] Melcher R L. *Physical Acoustics*, edited by Mason W P and Thurston R N. New York: Academic, 1976, **12**: 1-77.
- [17] Hazama H, Goto T, Nemoto Y, et al. *Phys. Rev., B*, 2000, **62**: 15012-15020.
- [18] Kugel K I, Khomskii D I. *Usp. Fiz. Nauk*, 1982, **136**: 621-627. [*Sov. Phys. Usp.*, 1982, **25**: 231-237].
- [19] Liu X J, Jiang E Y, Li Z Q, et al. *Physica, B*, 2004, **348**: 146-150.