

文章编号: 1000-5773(2001)01-0060-04

压力对 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中晶格畸变的影响

王欣¹, 崔启良¹, 潘跃武¹, 邹广田¹, 刘景²

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 吉林长春 130023;

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要: 利用同步辐射 X 射线衍射技术, 对 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中存在的 Jahn-Teller 畸变进行了原位的高压研究。实验表明, 外加压力能有效地影响到晶格中 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角的变化。当压力为 1.8 GPa 时, 在晶格中存在的两种不同畸变模式之间的相互作用下, 导致了位于 a - b 基面上的 Q_2 畸变模式的消失。

关键词: $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$; Jahn-Teller 畸变; 同步辐射; 高压 X 射线衍射

中图分类号: O521; O733

文献标识码: A

1 引言

近年来, 在掺杂的锰氧化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R 为稀土离子, A 为二价的离子) 中发现了许多令人们感兴趣的物理现象, 例如巨磁电阻效应 (Colossal Magnetoresistance, CMR)。实验和理论工作都表明, 这类材料的许多物理性质都和其晶体结构相关。在这类具有钙钛矿类型的 ABO_3 系统中, 通过改变 A 位平均离子半径的大小或是掺杂浓度的不同, 都会影响到 Mn—O—Mn 键的变化, 产生 MnO_6 八面体的扭曲。同样具有 $3d^4: t_{2g}^3 e_g^1$ 电子组态的 Jahn-Teller 离子 Mn^{3+} 也起着重要的作用, 作为被填充阳离子的一个部分, 其周围所处的晶体场从理想的立方对称性向低对称性偏离, 使得整个体系的能量为最低。许多研究工作都表明, 这种畸变的变化行为与其磁学和电学性质有着十分密切的关系^[1~4]。与化学掺杂过程相比较, 外加压力则是一种更为有效的手段, 而现在这方面的工作还比较少。本工作利用 DAC 高压装置, 通过原位 X 射线能散实验, 研究了 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中畸变的变化行为, 在 1.8 GPa 压力下观察到的 c/a 值不连续, 表明位于 a - b 基面上的 Q_2 畸变模式的消失, 晶体中存在的晶格畸变在压力的作用下有所减小。

2 实验

样品 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 是作者采用传统的固相合成方法烧结而成的。即首先将分析纯的 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaCO_3 和 MnO_2 按理想的化学计量配比, 经过大约 2h 的充分混合研磨, 在通氧

收稿日期: 2000-07-17

基金项目: 国家教育部博士点基金资助(89018316); “九·五”攀登计划子项目资助

作者简介: 王欣(1973—), 男, 博士生。

气和 1100°C 条件下烧结 48h 后生成的。本实验所得样品在常压下的 X 射线衍射图如图 1 所示。物相分析表明, 样品具有很好的单相, 其晶格常数为 $a = 0.269687\text{nm}$, $b = 0.270399\text{nm}$, $c = 0.380907\text{nm}$, 空间群为 $Pnma$ 。

原位的高压实验是在北京中国科学院高能物理研究所的同步辐射高压站上完成的。实验中采用了 DAC 高压装置, 金刚石砧面直径为 $350\mu\text{m}$, 高压密封垫片为 T301 不锈钢片, 在预压到 10GPa 的垫片上钻出直径为 $140\mu\text{m}$ 左右的孔作为样品室, X 光源射束的准直孔径为 $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$, 信号的收集使用掺 Li 的 Si 探测器。样品与作为压标物质的 Au 一起放入样品室中, 根据 Au 的状态方程来标定压腔内的压力。由能散公式: $E \cdot d = 0.619927/\sin\theta (\text{keV} \cdot \text{nm})$ 和 Au 的 (111) 以及 (200) 衍射峰位置来标定压力以及样品 d 值的变化, 本实验中所用的散射角 θ 为 16.571° 。

3 结果与讨论

图 2 是在不同压力下 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的同步辐射 X 射线衍射谱。图中位于 15keV 之前的都是样品和压标物质 Au 的荧光峰, 为了清楚起见, 并没有在图里给出。随着压力的进一步增加, 样品厚度的减少造成样品信号的减弱, 而压腔内存在的压力梯度也导致样品峰的展宽, 使得整个谱图随着压力的增加变得平坦起来。

根据能量散射公式, 在图 3 中我们给出了样品的各个晶面间距随压力的变化曲线。从图中可以看出, 在外部压力的作用下, 样品 (004) 晶面的衍射峰在压力刚开始的时候也表现出了向低能端移动, 这和我们以前在 $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_{0.5} \cdot \text{MnO}_3$ 样品中观察到的现象类似^[5]。当压力大约在 1.8GPa 时, (004) 晶面才开始随压力的增加而逐渐减小。而除它以外, 其余的衍射峰从一开始都往高能端移动, 意味着晶面间距随压力而减小。

在图 4 中, 我们可以清楚地看到 c/a 值在 1.8GPa 压力附近存在拐点。在低压和高压区域, c/a 值随压力的变化斜率不一样, 表明在样品中存在的晶格畸变的表现形式不同。考虑到在该类锰氧化物中, 晶格畸变产生的原因主要是 Mn^{3+} 离子中的 e_g 电子使得由氧原子构成的

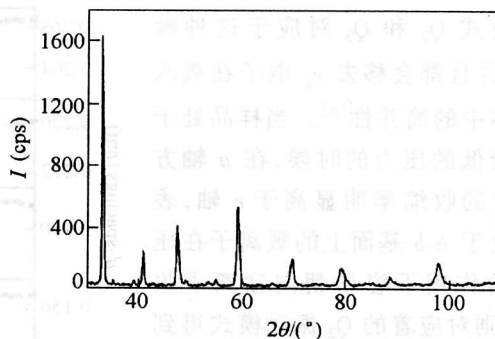


图 1 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在常压下的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ at ambient pressure

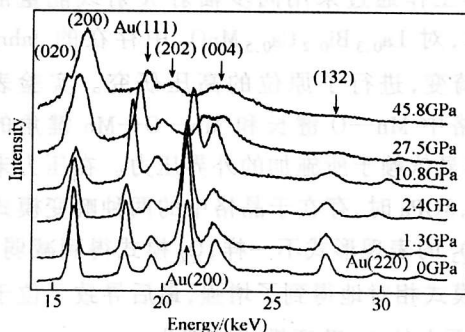


图 2 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 在不同压力下的 X 射线能散衍射谱

Fig.2 Energy dispersion spectrum of in-situ X-ray diffraction of $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ under different pressure

八面体发生扭曲,存在着两个振动模式 Q_2 和 Q_3 对应于这种畸变,并且都会移去 e_g 电子在氧八面体中的简并性^[6]。当样品处于比较低的压力的时候,在 a 轴方向上的收缩率明显高于 c 轴,表明位于 a - b 基面上的氧离子在压力的作用下容易朝向锰离子收缩,则对应着的 Q_2 振动模式得到了减弱;同时沿 c 轴方向上的氧离子在压力的作用下易于远离锰离子伸展,因此对应着的 Q_3 振动模式相对地得到了增强。当压力达到 1.8GPa 时,此时出现的斜率转变说明了 Q_2 振动模式的消失,此后则是 Q_3 振动模式随压力的变化规律。这同时也相应地反映出样品中存在的晶格畸变在压力的作用下也得到了缓解。

本工作通过采用同步辐射 X 射线能量散射技术,对 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中存在的 Jahn-Teller 畸变,进行了原位的高压研究。实验表明,晶格中 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角的变化明显依赖于所施加的外界压力。在压力未达到 1.8GPa 时,存在于晶格中的两种畸变模式 Q_2 和 Q_3 的表现形式不一样, Q_2 模式得到减弱,而 Q_3 模式相对地得到了增强,最后导致了位于 a - b 基面上的 Q_2 畸变模式的消失。

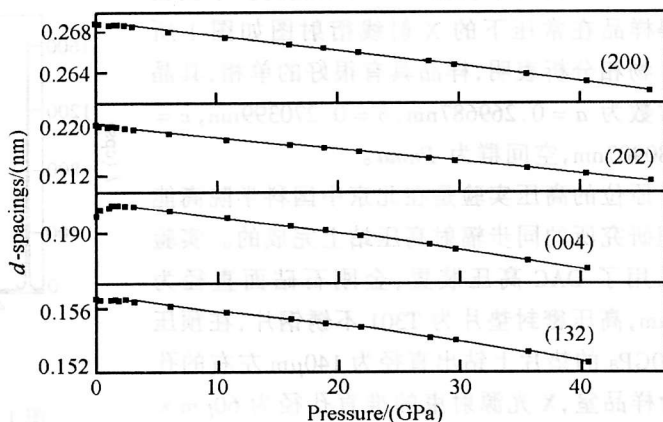


图3 样品 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的晶面间距随压力的变化曲线

Fig.3 Pressure effect on the d -spacings of $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

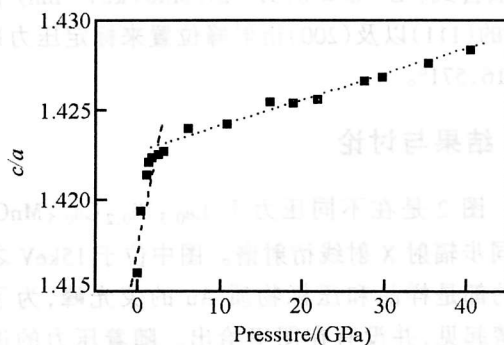


图4 样品 $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

的 c/a 值与压力的关系曲线

Fig.4 Pressure effect on the ratio of unit cell parameters c/a for $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

参考文献:

- [1] Hwang H Y, Cheong S W, Radaelli P G, et al. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75(5): 914.
- [2] Millis A J, Littlewood P B, Shraiman B I. Double Exchange Alone Does Not Explain the Resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. Phys Rev Lett, 1995, 74(25): 5144.
- [3] Sundaresan A, Paulose P L, Mallik R, et al. Bandwidth-Controlled Magnetic and Electronic Transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Distorted Perovskite [J]. Phys Rev B, 1998, 57(5): 2690.
- [4] Millis A J. Lattice Effects in Magnetoresistive Manganese Perovskites [J]. Nature, 1998, 392: 147.

- [5] 王欣, 崔启良, 罗薇, 等. 高压下 $\text{La}_{0.4}\text{Bi}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 中晶格畸变的研究 [J]. 高压物理学报, 1999, 13 (增刊): 151.
- [6] Goodenough J B. Jahn-Teller Phenomena in Solids [J]. Annu Rev Mater Sci, 1998, 28: 1.

PRESSURE EFFECT ON LATTICE DISTORTIONS OF $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

WANG Xin¹, CUI Qi-liang¹, PAN Yue-wu¹, ZOU Guang-tian¹, LIU Jing²

(1. State Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In-situ high pressure behaviors of Jahn-Teller distortions in $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ were studied by energy dispersive X-ray diffraction. External pressure modified effectively local structural parameters such as the Mn—O bond distance and Mn—O—Mn bond angle, and brings about the competition between the distorted mode Q_2 and Q_3 . With pressure increasing, mode Q_3 becomes dominant while mode Q_2 within the a - b basal plane disappears at $\sim 1.8\text{ GPa}$.

Key words: $\text{La}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$; Jahn-Teller distortion; synchrotron radiation; X-ray diffraction under high pressure