

## 巨磁阻 Mn 氧化物中小极化子的直接观察\*

李建奇 赵忠贤

(中国科学院物理研究所 国家超导实验室 北京 100080)

**摘要** 巨磁阻系列材料  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  在低温下进入电荷有序态.利用低温电子显微镜观察,对定域化载流子(空穴)引起的结构转变进行了特征化,发现了一系列复杂的微结构现象.特别重要的是,在低温下出现的一个调制结构,它表现出一些奇特的温度变化性质.进一步分析表明,这个调制结构和小极化子有序化状态相对应.

**关键词** 小极化子,巨磁阻现象,电荷有序态

## DIRECT OBSERVATION OF SMALL-POLARON ORDERING IN MANGANITES

LI Jian Qi ZHAO Zhong-Xian

(National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** Transmission electron microscopy measurements characterizing the structural features of charge-ordered phases in  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  are presented. Sophisticated ordered structures have been observed at low temperatures. The most interesting being a new structural modulation on the  $b^* - c^*$  plane. This modulation exhibits typical structural properties in sharp contrast with those of the known  $d_z^2(\text{Mn}^{3+})$ -orbital-ordering state. We interpret this new structural modulation in terms of the small-polaron ordering.

**Key words** small-polaron, colossal magnetoresistance, charge ordering

在高  $T_c$  超导机理(Cu 氧化物)和巨磁阻现象(Mn 氧化物)的研究中,空穴载流子的基本性质是一个非常重要的问题<sup>[1-2]</sup>.很多实验间接证明,在过渡金属氧化物中存在小极化子(固体中的载流子产生一个电场而使周围的媒质极化,这种感应极化伴随着载流子运动,载流子加上固体中感应极化的复合体被称为极化子).在巨磁阻 Mn 氧化物材料和高  $T_c$  Cu 氧化物超导体中,极化子的展宽度一般很小(小于晶胞参数),称为小极化子.我们的工作集中在探索小极化子存在的直接证据.

在  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  中,掺杂可以引入载流子,同时部分 Mn 的价态发生变化,由  $\text{Mn}^{3+}$  转变为  $\text{Mn}^{4+}$ .在这类巨磁阻氧化物材料中,由于存在着很强的电荷、自旋和晶格三者之间的关联作用,在低温下,  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  发生电荷有序化相变.从原理上讲,在电荷有序化态中,极化子也会出现局域化.因此我们对多个电荷有序化相的低温结构特征进行了深入的分析.

实验观察到多种复杂的微观结构现象,其中有两个低温调制结构直接产生于电荷有序化相变,表

现出非常奇特的性质.第一个( $Q_1$ )出现在  $a - b$  晶面上,在以前的研究中,根据  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  离子有序化排列伴随着  $d$  电子的  $d_z^2$  轨道在三维空间的规则定向,我们已经对这一调制结构进行了很好的解释<sup>[3]</sup>.第二个( $Q_2$ )出现在  $c - b$  晶体面上,它表现出完全不同于  $Q_1$  的温度变化性质,并且在强度上明显地比  $Q_1$  弱一些.

在低温 TEM 观察中,对一些特定掺杂量的样品,  $Q_1$  和  $Q_2$  两者都清晰可见.经过对系列材料  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  和  $\text{Pr}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  的深入分析后,我们对  $Q_1$  和  $Q_2$  的温度变化行为及其典型结构特性有了系统的认识.图 1 (a) 和 (b) 分别给出在  $\text{La}(\text{Ca})\text{MnO}_3$  中得到的低温电子衍射花样.在这两个图形中,除强度比较大的主衍射点外,还出现了一系列强度较弱的卫星衍射点(或者称为超结构衍射点),如图中所标定的  $Q_1$  (图中用  $q_1$  表示)在  $a - b$  晶面上,而  $Q_2$

\* 国家超导实验室资助项目  
1999 - 07 - 16 收到

(图中用  $q_2$  表示) 出现在  $b-c$  晶面上. 注意到这些卫星衍射点比较锐, 所以  $Q_1$  和  $Q_2$  的相干长度很长 ( $>20\text{nm}$ ). 图中的主衍射点可以用简单的正交单胞指标化. 晶胞参数为  $a = 0.54\text{nm}$ ,  $b = 0.54\text{nm}$ ,  $c = 0.76\text{nm}$ .  $Q_2$  调制与载流子浓度存在直接关系. 这种关系可以用一个简单的线性函数表示:  $Q_2 = x/2$ . 另

外. 在这些系统中有两个特殊的现象必须加以解释和说明: (1) 调制波的周期可以随晶体颗粒的不同有很小范围的变化, 大约为 4%; (2) 当 Ca 掺杂量  $x > 0.85$  时, 卫星衍射点变得很弥散. 这表明在重掺杂样品中, 电荷有序排列的相干长度有明显地变短的趋势.

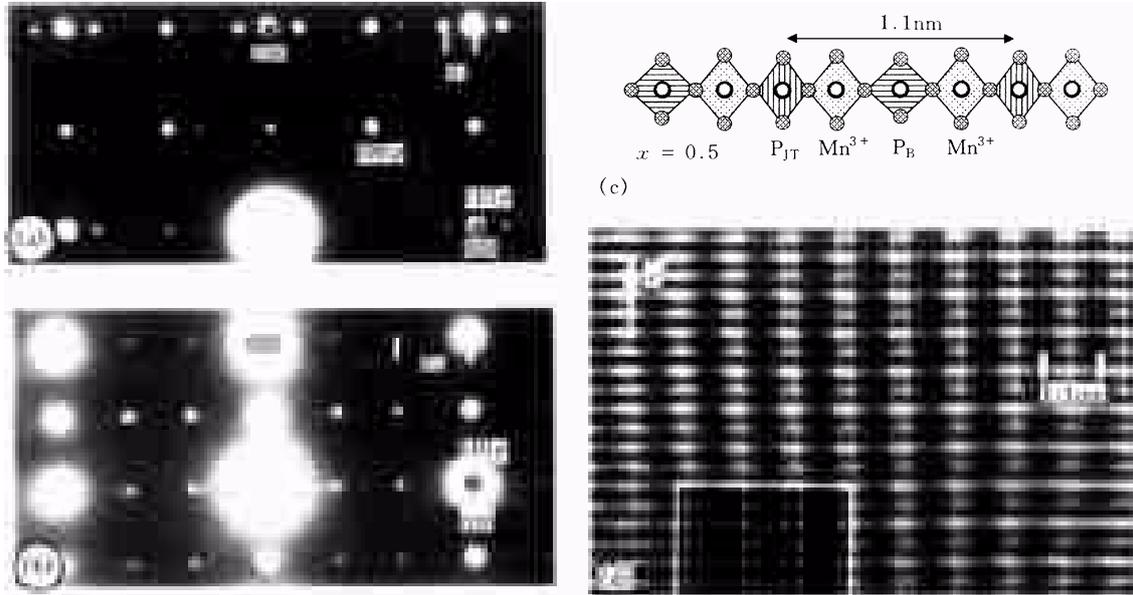


图1 电子衍射图  
(a)  $a-b$  面上的  $Q_1$  调制结构; (b)  $c-b$  面上的  $Q_2$  调制结构; (c) 对应载流子浓度  $n=1/2$  的极化子有序模型;  
(d) 高分辨电子显微像, 直接显示  $Q_2$  调制结构

在近期的理论研究和实验分析中, 对 Mn 氧化物中的载流子特性有了较仔细的探讨. 例如, 热电势测量指出, 带正电的准离子有小极化子的特性. 这种极化子由载流子和  $\text{MnO}_6$  八面体的畸变表现出来. 其中有两种极化子对研究过渡金属氧化物的物理特性特别重要: (1) 呼吸型极化子 ( $P_B$ ): 表现为两个顶点氧向 Mn 离子运动; (2) 杨-泰勒极化子  $P_{JT}$ , 表现为 4 个平面内氧离子向 Mn 离子运动.

实验分析表明, 在 Mn 氧化物系统中, 这两种极化子都可以存在. 利用结构分析理论模拟计算, 可以排列出多种有序化模式. 分别对应不同的载流子浓度, 例如,  $n(\text{浓度}) = 1/2, 1/3$ , 等. 图 1 (c) 给出一种典型的小极化子有序排列模型, 它对应于  $n=1/2$ . 高分辨电子显微镜观察可以直接显示  $Q_2$  调制波的特点. 图 1 (d) 是沿  $[100]$  晶带轴方向得到的高分辨电子显微照片, 直接显示载流子浓度为  $n=1/2$  的低温 (100 K) 结构特性. 其中金属原子位置显示为黑点. 在这一样品中, 电荷有序周期为  $1.1\text{nm}$ , 平行的黑色带状条纹可以与极化子有序排布形式直接对应

起来. 图像模拟计算结果贴附在实验图像的下方. 在计算中, 我们对极化子的本征参数及实验条件进行了调节; 图像模拟计算用的晶体厚度为  $3\text{nm}$ , 欠焦距量为  $-60\text{nm}$ . 计算图像和实验图像符合得很好.

近期对极化子的研究已经趋于深入, 特别是在高  $T_c$  超导体机理的研究过程中提出了极化子及双极化子模型. 实际上, 在凝聚态物理的很多领域, 载流子都表现为极化子<sup>[4,5]</sup>, 例如, 离子晶体中导带底部的电子或者价带顶部的空穴都是带着周围的极化场运动. 由此可见, 极化子是很多物理系统中的基本载流子. 极化子的深入研究对于解释高  $T_c$  超导机理、巨磁阻现象 (Mn 氧化物) 及相关系统的输运性质有重要的意义.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Anisimov V I *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 68: 345—349
- [ 2 ] Kochelaev B I *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 4274—4278
- [ 3 ] Li J Q *et al.* Phys. Rev. B, 1998, 57: R3205—R3209
- [ 4 ] Li J Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 4274—4278
- [ 5 ] Li J Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 2386—2390