

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2009.02.012

# Fe 掺杂 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系的晶体结构研究

刘伟<sup>1,2\*</sup>, 刘栓江<sup>2</sup>

(1. 华中科技大学, 湖北 武汉 430000; 2. 安阳工学院, 河南 安阳 455000)

**摘要:**采用固相反应法制备了系列铁掺杂稀土锰基氧化物  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (其中  $0 \leq x \leq 0.1$ ) 样品, 利用 X 射线衍射 (XRD) 对该样品的晶体结构进行了表征. 结果表明: 在整个替代范围内, 样品单相性很好, 呈正交相结构, 说明铁离子完全进入了晶格内部, 铁离子对 Mn 位的替代是有效的.

**关键词:**固相反应法; 锰氧化物; X 射线衍射 (XRD); 晶体结构

中图分类号: O483 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972 (2009) 02-0205-04

## Structure Study of Fe-doped Effect on $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Systems

LIU Wei<sup>1,2\*</sup>, LIU Shuan-jiang<sup>2</sup>

(1. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China;

2. Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

**Abstract:** A series of Fe-doped Manganese oxide materials  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) were prepared by standard solid reaction method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that the samples have a single phase and are orthorhombic structure, indicating that Fe ions entered into the lattice and substituted Mn ions effectively.

**Key words:** standard solid reaction method; Manganese oxide compound; X-ray diffraction; crystal structure

## 0 引言

20 世纪 80 年代以来, 由于发现的高温超导体和超大磁电阻材料也都有钙钛矿结构, 因此钙钛矿结构成了物理学研究者的新宠<sup>[1]</sup>. 钙钛矿型氧化物的分子式为  $\text{ABO}_3$ , 其中 A、B 分别为不同的金属离子, O 为氧离子. 钙钛矿氧化物材料结构比较复杂, 物理性质各异, 但是大部分钙钛矿氧化在化学上和结构上都有很好的相容性<sup>[2]</sup>. 在具有钙钛矿结构的氧化物中, 代替某一金属原子并保持原有的结构类型不变的机会很多, 而且钙钛矿结构氧化物涵盖了一系列重要性质, 如介电、铁电、压电、热电、光电、超导、巨磁阻及光学非线性等效应, 因而形成了庞大的钙钛矿型氧化物家族.

人们用不同的离子替代  $\text{LaMnO}_3$  母体中 A 位和 B 位上离子时发现, 替代的离子不同或掺杂的浓度不同, 对材料的磁电阻效应和输运特性有很大的影响. 通过改变化合物  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  的配比和

制备工艺, 可以调制类钙钛矿结构 ( $\text{ABO}_3$ ) 中 A 位离子的平均半径的大小和  $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  的比值, 由此改变相邻 Mn 离子局域电子  $t_{2g}^3$  磁矩间的夹角, 使  $e_g^1$  电子的迁移积分变化, 从而带来相邻 Mn 离子局域电子  $t_{2g}^3$  磁矩间交换作用大小和载流子浓度及其载流子有效质量等参数的变化, 这些变化不仅改变材料的电磁特性, 也使钙钛矿型锰氧化物产生磁场诱发结构相变和电荷有序相等<sup>[3-6]</sup>.

钙钛矿结构氧化物体系样品的制备方法很多, 常用的主要有物理方法和化学方法两大类: 物理方法是用原料直接研磨和焙烧的固相反应法 (Solid State Reaction); 化学方法是利用溶液进行化学反应的方法, 主要包含共沉淀烧结合成法、溶胶-凝胶合成法和水热合成法.

固相反应法是将金属氧化物或碳酸盐按一定比例混合, 直接研磨、焙烧和烧结而合成样品. 反应物在某一温度下相互接触, 进行化学反应, 在反

收稿日期: 2008-06-09; 修订日期: 2008-12-22; \* 通讯联系人, E-mail: liuxk64606@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60571063)

作者简介: 刘伟 (1966-), 女, 河南滑县人, 副教授, 博士生, 主要从事材料物理研究.

应物之间形成固态产物,随后反应物不断通过产物层向其他反应物扩散,使固态化学反应得以继续进行到完全,原子和离子的扩散是固态化学反应的关键.固相反应法的优点是工艺简单,比较容易操作,缺点是制备出的样品粒径较大.

## 1 样品的制备

利用固相反应方法 (Solid State Reaction), 制备了名义成分为  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (其中  $0 \leq x \leq 0.1$ ) 的一系列样品. 制备样品的原材料及其纯度如表 1 所示.

表 1 样品制备的原材料及其纯度

原料名	纯度
氧化镧 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	99.99%
碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )	99%
氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	99.9%
二氧化锰 ( $\text{MnO}_2$ )	99.99%

将表 1 中原材料按照分子式  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 计算, 利用精度优于 0.1 mg 的电光天平, 按化学计量配比进行精确称量 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  易潮解, 称量前在 500 °C 保温 4 h 除去水分), 称量后的粉末在玛瑙研钵中充分研磨, 将其置于高温炉中, 在 1 100 °C 空气中预烧 12 h; 随炉冷却, 二次研磨后在 1 100 °C 空气中预烧 12 h; 再次充分研磨后在  $15.195 \times 10^5$  Pa 气压下压制直径为 13 mm、厚度约 1 mm 的圆片; 分别在 1 200 °C、1 250 °C、1 300 °C 空气中烧结 12 h, 随炉冷却. 所有样品均用相同的工艺得到. 样品的制备流程如图 1 所示.

## 2 样品的 X 射线衍射分析与讨论

X 射线衍射分析是建立在 X 射线与晶体物质相遇时能发生衍射现象的基础上的一种分析方法, 在众多的分析测量方法中, X 射线衍射技术是最基本、最常用的方法, 应用这种方法可进行物相定性分析和定量分析、宏观和微观应力分析, 并且通过对晶体取向、晶粒尺度、晶格常数和结晶度的测量, 研究物体的结构类型. 人们利用 X 射线与物质间的各种交互作用已建立了许多 X 射线分析方法, 其中不少方法已被广泛应用于工程材料的研究方面<sup>[7]</sup>.

样品的表征采用德国布鲁克公司 D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪 (Nifilter, Cu-

$\text{K}\alpha$ ), 测试角度范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ , 速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ . XRD 射线源取 Cu  $\text{K}\alpha_1$  射线, 波长  $\lambda = 1.54598$ , 扫描速度为  $1.000^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 80^\circ$ . 使用计算机处理数据, 对衍射数据进行平滑、扣除背景修正后, 获得了较为精确的结果.

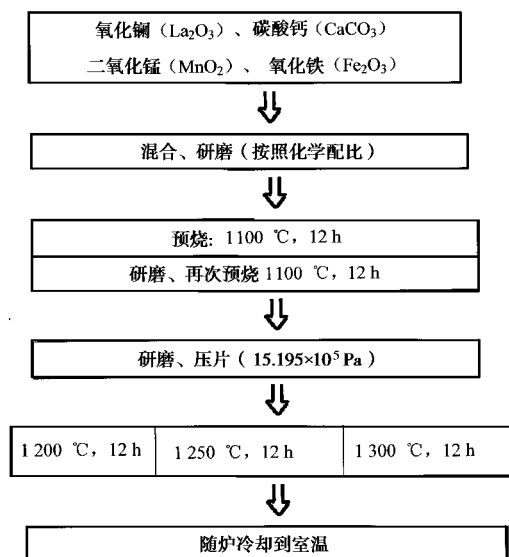


图 1 固相反应法制备锰氧化物

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  样品的流程

Fig. 1 Procedure of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  through Solid-state reaction method

系列样品  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  的 XRD 衍射图像如图 2 ~ 图 4 所示.

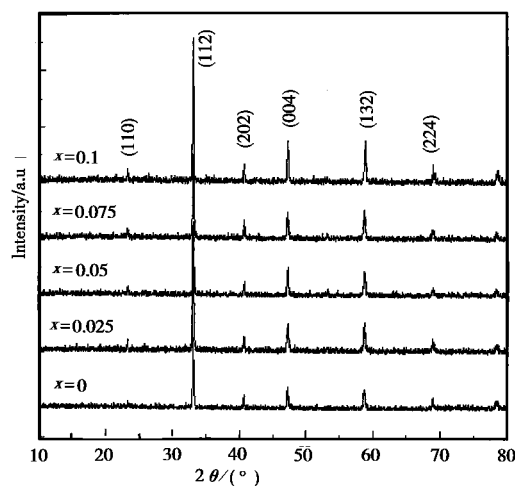


图 2 1 200 °C 烧结样品  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的 XRD 曲线

Fig. 2 XRD curves of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ ) at 1 200 °C

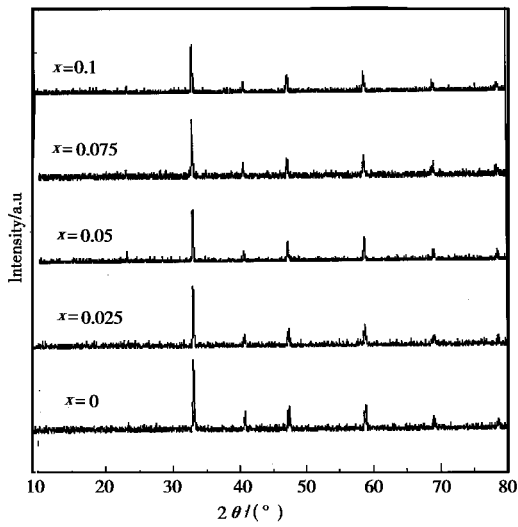


图3 1250 °C 烧结样品 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1) 的 XRD 曲线  
Fig.3 XRD curves of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1) at 1250 °C

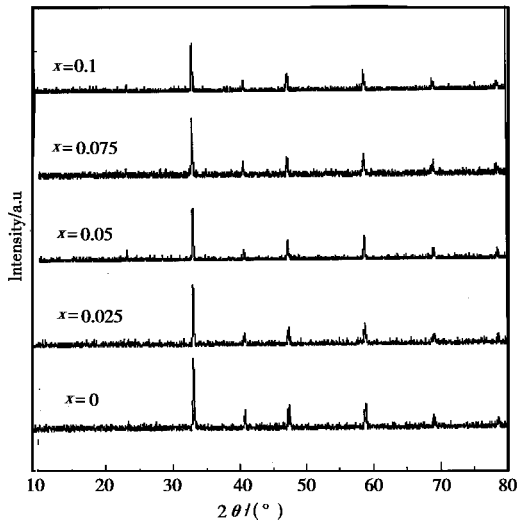


图4 1300 °C 烧结样品 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1) 的 XRD 曲线  
Fig.4 XRD curves of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1) at 1300 °C

由各衍射峰数据可以看出,在整个替代范围内,样品单相性很好,呈正交相结构,说明铁离子完全进入了晶格内部,铁离子对 Mn 位的替代是有效的。

根据 XRD 实验结果计算了 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列样品的晶格常数, (表 2 ~ 表 4)。

表 2 1200 °C 烧结样品晶格常数和晶胞体积

Tab.2 Constants and volumes of crystal lattices in materials at 1200 °C

掺杂量 x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0.544 7	0.545 4	0.770 8	0.229 0
0.025	0.544 4	0.544 8	0.769 7	0.228 3
0.05	0.544 6	0.544 9	0.769 9	0.228 5
0.075	0.547 2	0.545 7	0.770 6	0.230 1
0.1	0.546 3	0.545 5	0.772 0	0.230 1

表 3 1250 °C 烧结样品晶格常数和晶胞体积

Tab.3 Constants and volumes of crystal lattices in materials at 1250 °C

掺杂量 x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0.544 7	0.542 8	0.766 7	0.226 7
0.025	0.541 9	0.542 5	0.769 0	0.226 1
0.05	0.543	0.542 2	0.768 2	0.226 0
0.075	0.552 8	0.542 8	0.767 8	0.230 3
0.1	0.541 5	0.542 9	0.769 8	0.226 3

表 4 1300 °C 烧结样品晶格常数和晶胞体积

Tab.4 Constant and volumes of crystal lattices in materials at 1300 °C

掺杂量 x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm <sup>3</sup>
0	0.539 4	0.542 2	0.769 1	0.225 0
0.025	0.544 5	0.543 3	0.768 4	0.227 3
0.05	0.543 0	0.543 2	0.769 6	0.227 0
0.075	0.545 4	0.544 0	0.769 0	0.228 2
0.1	0.541 8	0.543 5	0.770 4	0.226 8

由表 2 ~ 表 4 中数据可以得知,对于不同温度下烧结的样品,随着掺杂量的增加,晶格常数 c 值的变化略大于 a、b 值的变化,但三值的变化趋势基本相同。晶胞体积 V 的变化与 c 值的变化基本相同,其变化范围在 0.21% ~ 0.47% 之间,在整个掺杂范围内,可以基本忽略由于掺杂而引起的对晶格畸变的影响。样品的良好性为正电子实验研究的准确性提供了基础<sup>[8]</sup>。

### 3 结论

利用 X 射线衍射 (XRD) 对制备的一系列样品的晶体结构进行了评价,结果表明:在整个替代范围内,样品单相性很好,呈正交相结构。根据 XRD 实验结果计算了 La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 系列样品的晶格常数,由计算数据可以得知,不同温度下烧结的样品,随着掺杂量的增加,晶格常数 c 值的变

化略大于  $a$ 、 $b$  值的变化,但三值的变化趋势基本相同. 晶胞体积  $V$  的变化与  $c$  值的变化相似,其变化范围在 0.21% ~ 0.47% 之间,可以基本忽略由于掺杂而引起的晶格畸变的影响.

#### 参考文献:

- [1] 杨永安,张鹏翔,虞 澜. 磁电阻材料的发展及应用 [J]. 云南冶金,2004,33 (5):34-39.
- [2] 俞 坚,张金仓. 相分离  $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  体系的再入型自旋玻璃行为和电荷有序 [J]. 物理学报,2006,55 (4):1914-1920.
- [3] 韩立安. 钙钛矿  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$  的磁电阻效应及输运特性 [J]. 辽宁工程技术大学学报,2006,25 (6):327-329.
- [4] 余江应,刘果红,伍和云,等. 非正钙钛矿化合物  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.7}\text{MnO}_3$  的磁电阻效应 [J]. 磁性材料及器件,2006,37 (2):21-23.
- [5] 任清褒.  $\text{LaMnO}_3$  的 A 位二元掺杂对磁电阻效应的调制和提高 [J]. 材料科学与工程学报,2005,23 (6):919-923.
- [6] 姚 恺,张金仓,曹桂新,等. Co 掺杂对  $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$  体系铁磁有序的影响与电子的局域化效应 [J]. 低温物理学报,2005,27 (5):452-458.
- [7] 崔玉建,贾广强,张玉凤,等. Al 和 Fe 替代对  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  体系结构和 M-I 转变的影响 [J]. 低温物理学报,2005,27 (1):37-45.
- [8] 路庆凤,杜保立,李喜贵.  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $M = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 体系的正电子湮没研究 [J]. 核技术,2004,27 (8):594-597.

责任编辑:任长江

(上接第 174 页)

#### 参考文献:

- [1] Gai M J, Shi B, Zhang D C. *Oscillation criteria for second order nonlinear differential equations of neutral type* [J]. Appl Math J Chinese Univ Ser B (S1005-1031),2001,16 (2):122-126.
- [2] Sahiner Y. *On oscillation of second order neutral type delay differential equations* [J]. Applied Mathematics and Computation (S1006-6330),2004,150 (3):697-706.
- [3] Tiryaki A, Basci Y, Gulec I. *Interval criteria for oscillation of second-order functional differential equations* [J]. Computers and Mathematics with Applications (S0898-1221),2005,50 (8-9):1487-1498.
- [4] Luo L P. *Oscillation of solutions for a class of nonlinear neutral partial differential equations with continuous distribution delay* [J]. Chinese Quarterly Journal of Mathematics (S1002-0462),2008,23 (1):67-74.
- [5] XIAO Y L. *Oscillation of second-order nonlinear neutral differential equations* [J]. J Math Anal Appl (S0472-1705),2005,309 (2):442-452.
- [6] 林文贤. 一类二阶非线性中立型方程的振动准则 [J]. 纯粹数学与应用数学,2004,20 (3):263-267.
- [7] 米玉珍,余秀萍,王培光. 二阶非线性中立型时滞微分方程的振动定理 [J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2005,29 (1):14-17.
- [8] 仇志余,王晓霞,林诗仲,等. 非线性二阶中立型时滞微分方程的振动和非振动准则 [J]. 系统科学与数学,2006,26 (3):325-334.
- [9] 孙喜东,俞元洪. 二阶中立型超前微分方程的振动性和渐近性 [J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2007,20 (2):147-149.
- [10] 高 丽,张全信,燕居让. 一类二阶非线性泛函微分方程解的振动性质 [J]. 山西大学学报:自然科学版,2008,31 (1):1-6.

责任编辑:郭红建