

晶体学

空位掺杂 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ 复合材料的制备和微结构研究

许红祥 华正和¹ 马奎荣¹

(江苏科技大学, 镇江 212003; 淮阴师范学院¹, 淮阴 223001)

摘要 采用传统的固相反应法在 La 空位的 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 粉末中掺入第二相 ZnO, 制备了一系列 La 空位的 $\text{La}_{2/3(1-x)}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33\text{ZnO}$ (LBMO/ZnO) 和 La 空位掺 Dy 的 $(\text{La}_{(0.6-x)}\text{Dy}_{0.4})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33\text{ZnO}$ (LBDMO/ZnO) 复合体系。Rietveld 方法拟合 X 射线衍射 (XRD) 测量结果表明, LBMO/ZnO 复合体系中的 LBMO 为单相的钙钛矿结构, LBMO 的结构参数 (包括晶格参数, 晶胞体积) 以及 Mn-O 键长, Mn-O-Mn 键角随空位浓度的增加呈单调变化的趋势; LBDMO/ZnO 复合体系中除了形成 LBMO 相外, 还存在 DyMnO_3 杂相, LBDMO 的结构参数以及 Mn-O 键长, Mn-O-Mn 键角随空位浓度 x 的增加几乎没有发生变化。XRD 和扫描电子显微镜 (SEM) 都表明 ZnO 和锰氧化物没有发生反应, ZnO 可能以非晶态的形式存在于复合体系中, 这将影响复合体系的电磁输运性质。

关键词 复合材料 微结构 结构精修

中图分类号 O722; **文献标志码** A

自发现庞磁电阻 (Colossal Magnetoresistance) 效应以来, 锰氧化物材料引起了人们广泛的研究热情^[1]。为了获取室温低场下大的磁电阻效应材料, 人们对锰氧化物材料进行了广泛的替位研究, 包括 A 位替代和 B 位替代, 并开展了纳米颗粒体系和颗粒复合体系等材料的研究^[2]。A 位替代有用稀土离子对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 进行 A 位掺杂, 可以把居里温度调到室温附近, 且可以增强磁电阻效应^[3]。也有文献^[4-7]报道, 在钙钛矿锰氧化物中若分别复合一些绝缘体氧化物、金属材料、磁性材料以及非晶材料等, 能够提高材料的低场磁电阻效应。一些研究组^[8,9]已经分别制备出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -玻璃、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ - CeO_2 、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ - CoFe_2O_4 复合材料, 并提高了锰氧化物的室温磁电阻效应。

在锰氧化物材料中, $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的居里温度

高达 360K ^[10], 且分别经过 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Ag_2O 等第二相掺杂的 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 材料的低场磁电阻效应得到了增强^[11,12]。由于锰氧化物材料的物理性质与其结构密切相关, 所以分析 La 空位掺杂复合体系的微结构是很有必要的。本文采用 Rietveld 方法研究 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33\text{ZnO}$ 材料的 La 空位和 La 位掺 Dy 复合体系的微结构, 为解释磁性性质提供参考。

1 样品的制备和实验测量

本实验第一步制备 LBMO 和 LBDMO 材料。将纯度高于 99.9% 的 La_2O_3 、 CaCO_3 、 MnO_2 、 Dy_2O_3 粉末按化学配比称量, 充分研磨后放入高温炉中预烧 12 h 后, 冷却至室温; 在 $1\ 350^\circ\text{C}$ 将 LBMO、LBDMO 粉末各烧结 24 h, 得到纯的 LBMO 和 LBDMO 粉末。第二步按照 LBMO/ZnO 和 LBDMO/ZnO 复合材料的化学配比称量 LBMO、LBDMO、ZnO 粉末材料, 充分研磨后放入高温炉中, 在 $1\ 200^\circ\text{C}$ 烧结 10 h 得到复合材料, 如表 1 所示, 其中 $x=0.00, 0.04, 0.08$ 。

2009 年 9 月 23 日收到

第一作者简介: 许红祥 (1998—), 江苏宝应人, 助教, 硕士研究生, 研究方向: 多功能材料。E-mail: xuhongxiang3026@163.com。

表 1 制备的所有样品

<i>x</i>	LBMO/ZnO	LBDMO/ZnO
0.00	La _{0.67} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBMO-0.00/ZnO)	La _{0.4} Dy _{0.27} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBDMO-0.00/ZnO)
0.04	La _{0.64} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBMO-0.04/ZnO)	La _{0.37} Dy _{0.27} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBDMO-0.04/ZnO)
0.08	La _{0.61} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBMO-0.08/ZnO)	La _{0.35} Dy _{0.27} Ba _{0.33} MnO ₃ /ZnO (LBDMO-0.08/ZnO)

XRD 衍射数据是在岛津 XRD—6000 衍射仪上测量得到的,然后利用 Rietveld 方法对 XRD 数据进行了结构精修。最后用扫描电子显微镜(SEM)观察了复合材料的表面形貌,探究了两相材料的生长情况。

2 结果分析与讨论

图 1 显示了 LBMO、LBMO/ZnO、LBDMO、LBDMO/ZnO 材料的 X 射线衍射谱。

从图 1 可以看出, LBMO/ZnO 复合体系相对于纯 LBMO 材料,以及 LBDMO/ZnO 复合体系相对于纯 LBDMO 材料的衍射峰都有微小的移动,说明第二相 ZnO 对 LBMO 和 LBDMO 的晶体结构有一定的影响。由衍射峰可知, LBDMO 和 LBDMO/ZnO 材料中出现 DyMnO₃ 杂相;所有样品的主晶相都可以用具有立方钙钛矿结构的 LBMO 进行标定,说明复合体系中 LBMO、LBDMO 与第二相 ZnO 没有发生反应,也观察不到 ZnO 的衍射峰,与文献^[13]报道的结果一致, ZnO 可能以非晶态的形式存在于复合体系中。

为进一步研究 LBMO/ZnO 与 LBDMO/ZnO 复合体系的微结构,用 Rietveld 法对 XRD 衍射谱进行了全谱拟合(见图 2)。图中实验谱用“×”表示,计算谱为连续谱,差谱(实验值与计算值之差)用圈“○”表示,短的垂直线“|”为 Bragg 峰位置。

从全谱拟合结果可以看出:实验谱和拟合谱吻合的比较好,拟合所有样品得到的参数示于表 2。表 2 给出了复合体系中 LBMO 和 LBDMO 的拟合结构参数以及 Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 键角变化情况。

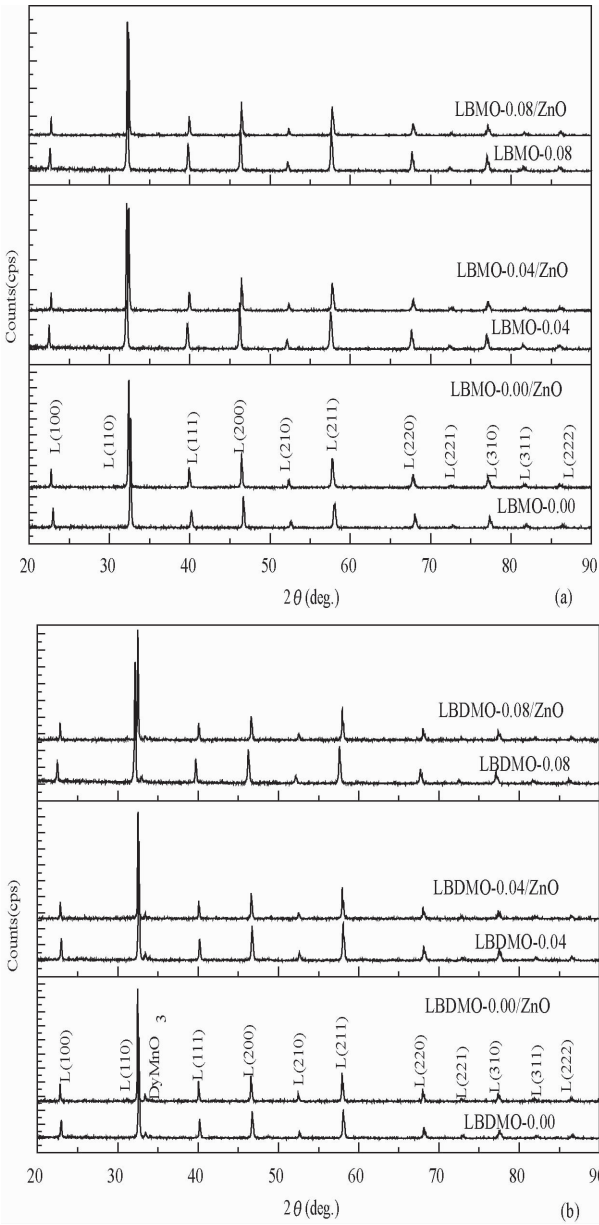


图 1 LBMO、LBDMO 粉末和 LBMO/ZnO、LBDMO/ZnO 复合体系的 XRD

在 LBMO/ZnO 复合体系中,随着 La 空位浓度 *x* 由 0.00 增加到 0.08, LBMO 的晶格参数 *a* 由 5.521 7 Å 增加到 5.534 6 Å,增加了 0.234%; *c* 由 13.561 7 Å 减小到 13.532 5 Å,减小了 0.215%; 晶胞体积 *v* 也由 358.538 Å³ 增加到 358.996 Å³,晶胞体积增加了 0.128%。由此看出,随着 La 空位浓度的增加, LBMO 的单胞结构发生了一定的变化, O 原子坐标也变化显著。以上分析表明,随着 La 空位浓度的增

表 2 复合材料中 LBMO 与 LBDMO 的拟合参数

参数	名称					
	LBMO-0.00	LBMO-0.04	LBMO-0.08	LBDMO-0.00	LBDMO-0.04	LBDMO-0.08
a/Å	5.521 7	5.528 2	5.534 6	5.513 1	5.5137 11	5.512 221
c/Å	13.561 7	13.551 8	13.532 5	13.508 4	13.505 225	13.492 949
v/°	358.538	358.665	358.996	355.573	355.566	355.051
Mn-O/Å	1.959 1	1.957 1	1.958 4	1.952 5	1.952 5	1.9511
Mn-O-Mn/°	172.4	174.7	173.9	173.6	173.5	174.0
O(x, 0, 0.25)	0.523 578	0.516 4	0.518 7	0.519 911	0.520 197	0.519

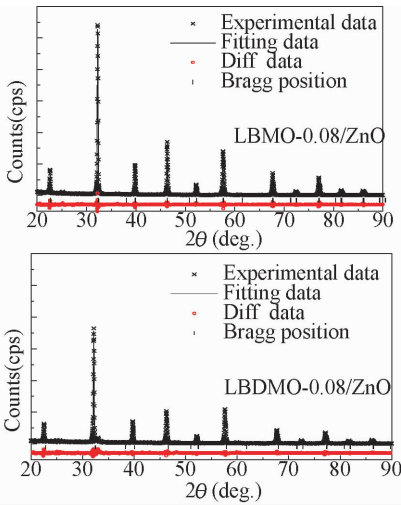


图 2 LBMO-0.08/ZnO 与 LBDMO-0.08/ZnO 的全谱拟合谱

加, MnO_6 八面体发生了 Jahn-Teller 晶格畸变,这一畸变最终引起了晶格参数的显著变化。另外,随着 La 空位浓度由 0.00 增加到 0.08, Mn-O 键长由 1.959 1 Å 减小到 1.9584 Å, Mn-O-Mn 键角由 172.4° 增加到 173.9°,这也说明了 MnO_6 八面体发生了 Jahn-Teller 晶格畸变。

LBDMO/ZnO 复合体系与 LBMO/ZnO 复合体系拟合结构参数相差很大。在 LBDMO/ZnO 复合体系中,随 La 空位浓度的增加,结构参数(a, c, v)、Mn-O 键长、Mn-O-Mn 键角,以及 O 原子坐标等拟合参数几乎都没有发生变化。在纯 LBDMO 粉末以及复合体系中,La 位掺 Dy 的 LBDMO 材料形成了稳定的立方钙钛矿结构,而较低的 La 位空位浓度对稳定的立方钙钛矿结构几乎无任何影响。

可见, LBMO 材料结构受 La 位空位浓度影响比较大。随着 La 位空位浓度的增加,在 La 位上存在较大空间,为了减小 La 位空间, Mn 离子可能向 La

位移动,从而导致 Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 键角发生较大变化,这也说明了 LBMO 晶胞中存在 La 空位也能得到稳定的结构^[14];另外,随着 La 位空位浓度的增加, LBMO 中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 离子数比例发生变化,钙钛矿结构晶胞中 B 位 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应引起 MnO_6 八面体畸变; La 空位浓度的增加导致了钙钛矿结构晶胞中 A 位离子和 B 位离子半径不匹配,使整个晶格结构发生畸变。

La 位掺 Dy 的 LBDMO 材料形成了稳定的钙钛矿结构,这表明少量的 Dy 形成了 DyMnO_3 锰氧化物外,大部分的 Dy 元素占据了 La 位,形成了稳定的 LBMO 结构。无论 La 位空位还是空位掺 Dy,都将改变 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的结构参数、Mn-O 键长以及 Mn-O-Mn 键角,进而影响 Mn 离子之间的双交换作用,从而导致本征磁电阻的变化。

为进一步确定复合材料中 ZnO 的存在状态,用扫描电子显微镜 (SEM) 对 LBMO-0.08/ZnO 样品表面进行了观察,如图 3 所示。由图只能观察到 LBMO 相,而没有观察到 ZnO 相。LBMO 颗粒大小不规则,小到 0.1 μm,大到 5 μm;另外,还存在着许多空洞缺陷,这些都是 LBMO 在生长过程中可能存在

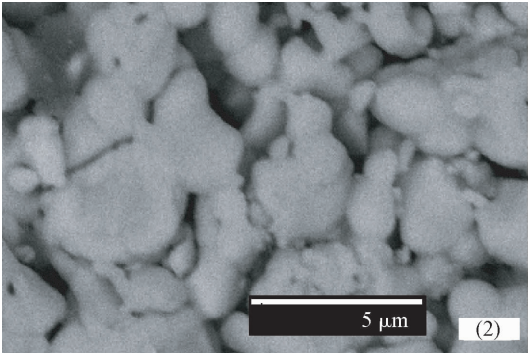


图 3 LBMO-0.08/ZnO 样品的 SEM 图

的形态。未观察到 ZnO 相,说明 ZnO 可能以非晶态形式存在。相关文献^[2-10]表明 ZnO 可能存在于锰氧化物的颗粒边界处,这将增强复合材料的低场磁电阻效应。因此,La 空位掺杂将影响复合材料的本征磁电阻,而 ZnO 的引入则影响低场磁电阻效应。

3 结论

本实验制备了一系列的 LBMO/ZnO 和 LBDMO/ZnO 样品。用 X 射线测量了纯锰氧化物及复合体系的 XRD 衍射谱。由 Rietveld 全谱拟合数据可知,LBDMO 系列样品中拟合参数几乎不变,形成了稳定的 LBMO 钙钛矿结构;而 LBMO 随 La 空位浓度的增加,拟合参数发生较大变化,这表明 LBMO 的 MnO_6 八面体发生 Jahn-Teller 晶格畸变。XRD 和 SEM 都表明 ZnO 可能以非晶态形式存在于复合材料中。

参 考 文 献

- 1 蔡宏灵. Rietveld 方法研究 Cu 掺杂的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的晶体结构. 常熟理工学院学报, 2006; 20(2): 58—61
- 2 原晓波, 刘宜华, 黄宝歆, 等. $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中 Cu 掺杂对电特性和室温磁电阻的影响. 功能材料, 2004; 5(35): 555—557
- 3 彭振生, 蔡之让, 郭焕银, 等. A 位稀土离子 (Sm, Gd, Dy) 掺杂对 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 对居里温度的影响. 中国稀土学报, 2005; 23: 49—52

- 4 刘 宁, 严国清, 童 伟. Zn 掺杂对 LaMnO_3 体系磁性的影响. 中国稀土学报, 2005; 23: 609—612
- 5 Gupta S, Ranjit R, Mitra C, *et al.* Enhanced room-temperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -glass composites. Appl Phys Lett, 2001; 78: 362—364
- 6 Petrov D K, Krusin-elbaum L, Sun J Z, *et al.* Enhanced magnetoresistance in sintered granular manganite/insulator systems. Appl Phys Lett, 1999; 75: 995—997
- 7 Hueso L E, Rivas J, Rivadulla F, *et al.* Magnetoresistance in manganite/alumina nanocrystalline composites. J Appl Phys, 2001; 89: 1746—1750
- 8 Balcells Li, Carrillo A E, Martinez B, *et al.* Enhanced field sensitivity close to percolation in magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{CeO}_2$ composites. Appl Phys Lett, 1999; 74: 4014—4016
- 9 席 力, 田 航, 刘 杰, 等. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3(1-x)/(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x$ 复合体中增强的室温磁电阻效应. 兰州大学学报, 2008; 44: 108—111
- 10 Li Pi, Lei Zheng, Zhang Yuheng. Transport mechanism in polycrystalline $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$. Phys Rev B, 2000; 61: 8917—8921
- 11 钱 梁, 戴明星, 周千学, 等. WO_3 掺杂的 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 电输运与磁电阻特性. 武汉大学学报, 2006; 52(3): 311—314
- 12 原晓波, 等. $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中 Bi 掺杂产生的低场磁电阻增强效应. 中国稀土学报, 2004; 22(3): 336—340
- 13 Zhou Zhengyou, Wu Xiaoshan, *et al.* Effect of second introduced phase on magnetotransport properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$ composites. Nonferrous Met Soc China, 2008; 18: 890—896
- 14 李小怡, 罗广圣, 吴小山. 稀土空位庞磁电阻材料 $\text{La}_{(1-x)/2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的结构变化和输运性质. 中国稀土学报, 2006; 24(2): 201—204

Fabrication and Microstructure of $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ Composites with La-site Vacancies and Doping

XU Hong-xiang, HUA Zheng-he¹, MA Kui-rong¹

(Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China; Huaiyin Normal College¹, Huaian 223001, P. R. China)

[Abstract] A series of composites including $\text{La}_{2/3(1-x)}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33\text{ZnO}$ (LBMO/ZnO) with La-site vacancies and $(\text{La}_{(0.6-x)}\text{Dy}_{0.4})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/0.33\text{ZnO}$ (LBDMO/ZnO) with La-site vacancies and doping Dy by mixing ZnO with $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ is synthesized by solid-state reaction method. The results are analyzed by Rietveld Refinement of XRD indicate that LBMO oxides are single-phase perovskite structure and their structure parameters (lattice constants, crystal volumes), Mn-O bond length and Mn-O-Mn bond angle varying with the different La vacancy concentration have monotonic changes; manganese oxides in the LBDMO/ZnO composites have LBMO phase with impurity DyMnO_3 , their structure parameters, Mn-O bond length and Mn-O-Mn bond angle of LBDMO have no changes with La vacancies increasing. XRD and SEM hints that ZnO has no reaction with manganese oxides and ZnO may be amorphous in the composites, which may affect the electric and magnetic transport properties of composites.

[Key words] composites microstructure refinement