

LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 系列氧化物的 EXAFS 研究*

王嘉鸥^{1,2} 杜永华² 奎热西² 洪才浩² 谢亚宁² 胡天斗²

1 (兰州大学 兰州 730000)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 采用固相反应法, 制备了钙钛矿结构氧化物 LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 较宽范围内 ($x=0.0-0.7$) 的系列单相样品, 并测量了各样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 谱. 通过对 XRD 的分析样品均为钙钛矿结构正交相, 同时晶格常数随着掺杂量 x 的增加而减小. 通过对 EXAFS 的分析和研究得到在 LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 氧化物中 Fe-O 键长和 Fe-La 键长随掺杂浓度 x 的变化, 发现 Fe-La 键长发生比较大的变化, 说明 La 在体系掺杂中对结构的稳定起到重要作用.

关键词 ABO₃(钙钛矿结构) XRD(X 射线衍射谱) EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构谱)

1 引言

钙钛矿型 ABO₃ 复合氧化物是具有独特理化性能的新型无机非金属材料. 元素周期表中的大部分金属元素在钙钛矿结构中能够稳定存在, 当 A 位、B 位离子被其他离子部分取代 (掺杂) 时, ABO₃ 复合结构氧化物仍然保持钙钛矿结构不变^[1, 2] (见图 1).

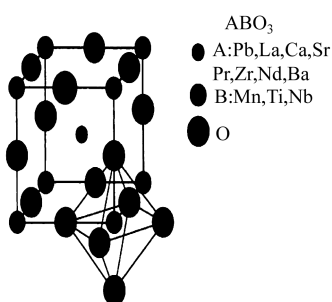


图 1 ABO₃ 结构示意图

从晶体结构的角度来说, 理想的立方相结构由于离子半径的失配而发生扭曲, 扭曲后的相大多属正交晶系或三角晶系. Goldschmidt 引入容忍因子 t 来描述钙钛矿结构的畸变特性^[3]

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

其中 r_A , r_O , r_B 分别代表 A, O, B 的离子半径. 当 $t=1$ 时为理想的立方结构; 当 $t < 1$ 时, 为对称性更低的四

方相. 而随着结构变化, 这些体系的电学性质、磁学性质都会发生变化.

实验证实 LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 系列氧化物的端点 LaCrO₃ 和 LaFeO₃ 均为反铁磁的绝缘体^[4]. 1998 年, Ueda 等用 PLD 的方法制备出 LaFeO₃-LaCrO₃ 超晶格, 他们发现当 LaFeO₃ 和 LaCrO₃ 单层交替生长时, 整个 (LaFeO₃)_n(LaCrO₃)_m 体系的铁磁性是明显的^[5]; 而固相反应制备的掺杂氧化物 LaFe_{1-x}Cr_xO₃, 仍然是明显的反铁磁性绝缘体, 可见系列氧化物 LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 的磁性与掺杂过程中体系的结构变化情况有直接关系. 所以, 对于 LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 系列氧化物结构变化情况的研究是极其重要的.

2 实验

LaFe_{1-x}Cr_xO₃ 系列钙钛矿结构氧化物样品 ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7$) 的制备采用传统的固相反应法, 将试剂纯的 La₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃ 按比例混合并研磨均匀, 压片, 然后在空气气氛下, 于 1070K 初烧结 36h; 再研磨, 压片, 于 1420K 烧结 48h, 然后重复两次, 最终烧结温度为 1620K, 总共烧结时间为 100h 左右.

多晶粉末 XRD 实验是使用日本理学的 X 光机, 采用 Cu 靶 K_α 线为光源 (见图 2). EXAFS 实验时在北京

2006-03-14 收稿

* 国家自然科学基金(10074063, 10274084) 资助

正负电子对撞机(BEPC)同步辐射实验装置1W1B光束线XAFS工作站上进行的. 使用双平面Si(111)单色器, 以透射法在常温下测量粉末样品 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.7$) Fe的K吸收边的EXAFS谱.

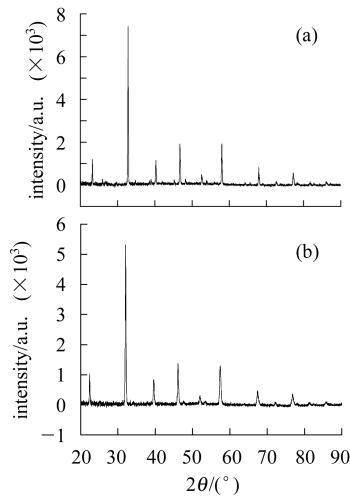


图2 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 在(a) $x=0$ 时 LaFeO_3 和(b) $x=0.5$ 时 $\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 的XRD谱

3 结果与讨论

用X射线衍射(XRD)谱拟合程序^[5]对 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 体系XRD谱进行拟合计算, 计算出各个样品的基本晶格常数. 对XRD数据所进行的分析表明 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 体系形成了单相固溶体, 没有发现杂散相存在的证据. 所得样品为单一的正交相(Orthorhombic). 如表1所示, 由 LaFeO_3 的XRD谱计算所得晶格常数与Dogra^[6]等的结果相符.

表1 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 的基本晶格常数

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	体积/ \AA^3
LaFeO_3	5.5576	7.8639	5.5612	243.094
$\text{LaFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$	5.5503	7.8445	5.5487	241.587
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	5.5451	7.8442	5.5443	241.160
$\text{LaFe}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$	5.5393	7.8345	5.5410	240.466
$\text{LaFe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$	5.5346	7.8319	5.5360	239.966
$\text{LaFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$	5.5197	7.8088	5.5229	238.049

从表1可以清晰地看到, 随着Cr掺杂量的增加, a , b , c 3轴均呈现单调递减的趋势, 晶体单胞体积也在相应减小. 我们知道, LaFeO_3 和 LaCrO_3 晶格常数并不完全相等且空间群类也略微有差异^[7], 而在体系从 $x=0.0$ 到 $x=0.5$ 的过程中晶格常数似乎是在线性变化的; 也就是说体系从较大晶格常数的 LaFeO_3 结构到较小晶格常数的 LaCrO_3 结构, 是很规律变化的. 至于其更详细的变化情况, 将通过EXAFS实验结果进行讨论.

EXAFS数据采用Winxas程序处理, 背散射振幅和相移由feff7软件包计算得到. 数据在扣除背底和通过Fourier变换后得到径向分布函数(见图3).

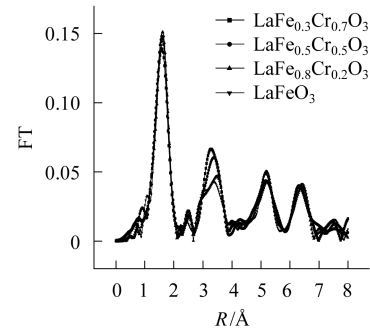


图3 Fourier变换后得到的径向分布函数

从图中可见, 第一壳层, 即Fe-O配位并没有明显变化; 可是伴随着掺杂发生过程, 2.7—4Å左右的峰结构有明显的规律性变化. 这个峰结构情况比较复杂, 是由Fe-La配位和Fe-Fe配位综合影响的结果. 利用Winxas程序对第一、第二峰结构一起进行拟合处理, 得到每个壳层的结构参数信息. 图4为 R 空间的实验与拟合曲线对比.

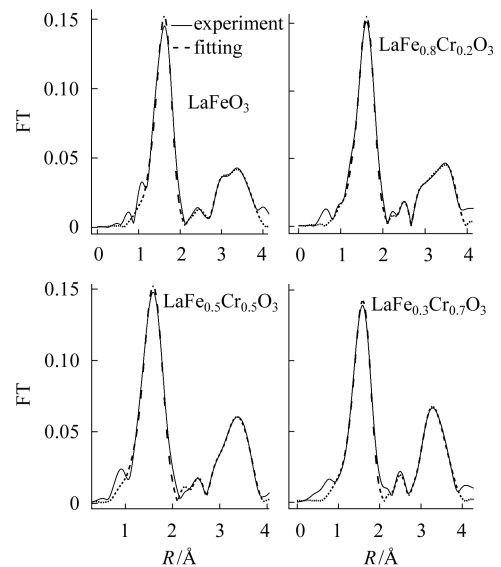


图4 R 空间的实验曲线与拟合曲线

图5为Fe-O, Fe-La配位层在掺杂过程中的变化情况, 考虑到多重散射对Fe-Fe配位影响较强, 所以此处将不对Fe-Fe配位层进行过多讨论.

首先, Fe-O配位的键长略微变短. 从图5(a)看, 当 x 从0.0变化到0.7, Fe-O键长从2.011Å递减到1.998Å, 在掺杂过程中, 逐渐缩小了大概0.013Å左右. 其次, 在图5(b)中, 发现Fe-La配位的键长也是规律性变化, 从3.498Å缩小到3.448Å, 整个过程共缩短了

0.05 Å. 与 Fe-O 键相比, Fe-La 键长的变化幅度更大; 同时两者都是比较规律的递减.

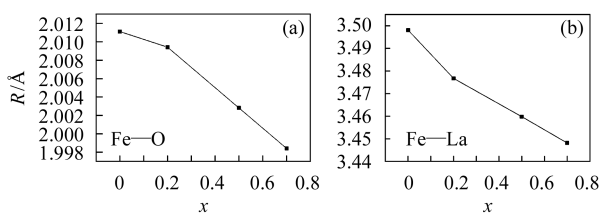


图 5 Fe-O Fe-La 配位键长变化图
x 表示体系中掺杂的 Cr 成分比例.

通过对 XRD 和 EXAFS 数据的综合分析, 我们认为在 LaFeO_3 中掺杂 Cr 的过程, 整个体系的变化, 是一个从 LaFeO_3 结构向 LaCrO_3 结构逐渐塌缩的过程, 这个变化应该是半径较小的 Cr 逐步取代 Fe 在晶格结构中的位置造成的, Fe-O 键长的近似线性的递减变化, 说明没有 Cr 间隙掺杂存在, 这符合 XRD 数据中晶格常数的递减规律^[8]. 而 Fe-O 键长变化不大, 即在掺杂过程中, Fe-O 八面体的结构没有发生比较大的畸变; 同时 Fe-La 键长的明显变化, 说明在 Fe-O 八面体的变化不大的情况下, 为了维持掺杂体系结构的稳定性,

La 的位置发生了很大变化. 也就是说在掺杂过程中, Fe-O 八面体仅仅发生微小缓慢的收缩, 而 Fe, Cr 半径所引起的畸变, 主要是以 La 的位置变化来完成. 以往对于钙钛矿结构氧化物 LaFeO_3 的掺杂研究中, 大多数注意力集中在 Fe-O 八面体的变化情况上^[9]. 在这次关于 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 掺杂体系的结构变化的研究中, 发现 La 在结构中的变化非常明显, 且此变化对于整个体系有非常重要的作用, 这也与 N.Munnings 最近提出的某些论点相一致^[10].

4 结论

首先系统地制备了 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 系列氧化物样品, 通过对其 XRD 数据的分析, 确认了该系列样品的单相性, 以及体系在掺杂过程中晶格常数稳定递减的规律, 然后通过分析和拟合其 EXAFS 测量结果, 印证了 XRD 结果的同时, 发现体系中 La 的位置变化明显, 并认为这一现象对体系结构的稳定变化起到了非常重要的作用.

参考文献(References)

- 1 Pena M A, Fierro J L G. Chem. Rev., 2001, **101**(7): 1981—2017
- 2 JIN S, Tiefel T H, McIormack M. Science, 1994, **364**: 413—415
- 3 Goldschmidt V M. Geochemische. 1927—1928 Verteilungsgesetze der Elemente 7th, 8th
- 4 Pari G, Jaya S M, Subramoniam G et al. Phys. Rev., 1995, **B51**: 16575—16579
- 5 Ueda K, Tabata H, Kawai T. Science, 1998, **200**: 1064—1066
- 6 Dogra R, Junqueira A C, Saxena R N et al. Phys. Rev., 2001, **B63**: 224104—224112
- 7 Dean J A. USA: Lange's Handbook of Chemistry. 13th Edition. McGraw-Hill Book Company, 1985. 3—117
- 8 CHEN Zhi-Gang et al. Nucl. Tech., 2002, **25**(10): 859—863 (in Chinese)
(陈志刚等. 核技术, 2002, **25**(10): 859—863)
- 9 Aargyriou D N, Mitchell J F, Radaelli P G et al. Phys. Rev., 1999, **B59**: 8695
- 10 Christopher N Munnings, Stephen J Skinner, Gisele Amow et al. Journal of Solid State Chemistry Available Online, 20 February, 2006

Study on Perovskite Oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ by EXAFS*

WANG Jia-Ou^{1,2} DU Yong-Hua² Kurash Ibrahim² HONG Cai-Hao² XIE Ya-Ning² HU Tian-Dou²

¹ (Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

² (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract Perovskite oxides $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ were synthesized by solid state reaction method. X-ray powder diffraction was tested to characterize the crystalline structure of the samples. The result indicates that the samples are single orthorhombic phase. The lattice parameter decreases with the Chromium concentration. The extend X-ray absorption fine structures (EXAFS) of the Fe K-edge as a function of doping level x show that the Fe-La bonds distance decreases dramatically. This suggests that Lanthanum is very important for the stability of the whole $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ structure.

Key words perovskite structure, X ray diffraction (XRD), extend X ray absorption fine structure (EXAFS)

Received 14 March 2006

* Supported by NSFC (10074063, 10274084)