

文章编号: 1000-324X(2007)02-0243-04

水热合成单晶 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列纳米线

晋传贵^{1,2}, 张 涛³, 李晓光³

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 马鞍山 243002; 2. 安徽省金属材料与加工重点实验室, 安徽工业大学, 马鞍山 243002; 3. 中国科学技术大学 物理系, 合肥 230026)

摘 要: 采用水热法, 成功地合成了一系列单晶 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$ 、 0.5 、 0.75) 纳米线. X 射线衍射 (XRD) 的结果表明所制备的样品是纯的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 正交相 ($x=0.3$ 、 0.5 、 0.75) 纳米线. 透射电子显微镜 (TEM) 的照片清晰地显示所制备的样品是由大量直径均匀 (约 90nm)、长度从几微米至几十微米的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的单晶纳米线构成. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线清晰的高分辨电子显微镜 (HRTEM) 的图片表明纳米线的表面是光滑的, 没有任何缺陷且 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线磁测量的结果表明相对于块材来说纳米线的 T_c 有明显地提高, 这是由于晶胞收缩和形状各向异性所致.

关 键 词: 水热法; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; 纳米线; 磁测量

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Synthesis of a Series of Single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ Nanowires by Hydrothermal Method

JIN Chuan-Gui^{1,2}, ZHANG Tao³, LI Xiao-Guang³

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. Anhui Key Laboratory of Metal Materials and Processing, Anhui University of Technology, Maanshan 243002; 3. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A series of single-crystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nanowires were successfully prepared by a hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) results demonstrate that the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nanowires have orthorhombic perovskite structure without any impurity phases. Transmission electron microscope (TEM) images clearly show that the as-synthesized samples are made up of large quantities of single crystal nanowires with lengths ranging from several to several tens of micrometers and uniform diameter (about 90nm). The high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) investigations of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanowires indicate that the nanowires have very clean surfaces without any defects and grow along $\langle 100 \rangle$ direction. The result of magnetic measurement indicates that the $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanowires have an enhanced T_c due to the shrinkage of unit cell volume and shape anisotropy.

Key words hydrothermal method; $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$; nanowires; magnetic measurement

1 引言

自 1950 年以来, 钙钛矿结构的锰类化合物 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}$ 、 Ba 、 Ca 、 Pb), 由于独特的物理和化学性质, 从而引起人们广泛的关注^[1-3], 空隙掺杂钙钛矿结构的锰类化合物巨磁阻 (CMR) 性质的发现^[4-6], 激发人们对该材料新的兴趣, 这是因为该材料在磁记录和磁传感器领域有巨大的

应用潜力. 迄今为止, 钙钛矿结构的锰类化合物的制备方法有许多种, 例如, 固相反应^[7]、共沉淀法^[8]和溶胶-凝胶法^[9-12]. 然而, 上述方法存在着一些缺点, 如复杂的设备、操作过程、昂贵的原料及高的处理温度. 此外, 上述方法制备的 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 化合物绝大多数为多晶. 人们通常采用自助熔剂法、浮融区法以及溅射法制备大颗粒及薄膜的单晶 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 化合物^[13-19], 但需

收稿日期: 2006-04-27, 收到修改稿日期: 2006-07-10

基金项目: 海外杰出青年基金 (51080202); 安徽省教育厅资助项目 (2006KJ103B)

作者简介: 晋传贵 (1966-), 男, 博士研究生, 教授. E-mail: jcg@ahut.edu.cn

要高温 ($>1000^{\circ}\text{C}$) 及复杂的操作程序等. 由于一维纳米材料具有与块材不同的性质, 从而引起人们极大的兴趣. 水热法是一种简单、方便地制备一维纳米单晶的方法^[20-22]. 它具有很多优点, 例如, 超饱和状态下的沉淀反应, 粒径和形貌可控. 此外, 水热法只需一步反应就可以得到所需的样品, 而无须烧结和研磨后处理过程, 从而简化了制备过程. 到目前为止, 人们采用水热法, 已成功地制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线^[23], 但从透射电子显微镜的照片来看, 直径不均匀且有颗粒存在. 本工作在水热条件下, 成功地制备了大量的、直径均匀的、单相的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$ 、 0.5 、 0.75) 系列化合物单晶纳米线, 并对其部分的磁性质进行测量.

2 实验

2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列化合物单晶纳米线制备

根据 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的组成, 确定 $\text{La}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Mn}^{n+}$ 的比. 以 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 化合物为例: 首先根据化合价之和等于零的原则, 求出 Mn^{n+} 的平均化合价 $+3.3$. 又设 y 为 KMnO_4 物质质量百分比 $y=0.26$, 这样, $\text{La}^{3+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Mn}^{7+}:\text{Mn}^{2+}$ 物质质量比 $=0.7:0.3:0.26:0.74$ (注释: Mn 来源于 KMnO_4 和 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

按上述物质质量之比, 分别称取 0.007mol La_2O_3 、 0.006mol CaCO_3 、 0.0052mol KMnO_4 和 0.0148mol $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 其中 0.007mol La_2O_3 、 0.006mol CaCO_3 分别用稀硝酸溶解后, 倒入一烧杯中, 再加入 0.0052mol KMnO_4 和 0.0148mol $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 边加入边用磁力搅拌器强力搅拌, 然后用浓氢氧化钠溶液调至 $\text{pH}=14$ (用 pH 试纸测量), 氢氧化钠的作用是作为矿化剂. 搅拌 10min 后, 取约 30mL (为四氟乙烯内衬容积的 80%) 上述溶液放入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并放入恒温烘箱中, 在 270°C 恒温 24h , 然后自然冷却至室温. 从高压釜中取出样品, 用蒸馏水洗干净后抽滤, 得到一种黑色粉末, 把它放入烘箱中, 在 100°C 下烘 4h 即可. 烘干过的样品可直接用于 X 射线 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨电子显微镜 (HRTEM)、等离子发射光谱 (ICPA) 分析.

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 纳米线的计算和制备过程同 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 一样.

2.2 分析仪器

Rigaku, D/MAX-(A 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 线, $\lambda=1.5418\text{\AA}$), JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜, H-800 型透射电子显微镜, JEOL-2010 型高

分辨电子显微镜.

3 结果和讨论

3.1 XRD、TEM、HRTEM 分析

图 1 为样品 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 纳米线的 X 射线衍射图, 从图上可以明显看出图上所有的峰与标准 JCPDS-49-0416 ($x=0.3$)、JCPDS-46-0513 ($x=0.5$)、JCPDS-86-1207 ($x=0.75$) 卡片上的峰一致, 没有氧化镧、氧化锰等杂相存在, 这表明所制备的样品是纯相.

ICPA 的测量结果, 对于 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 中的 $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.69:0.20:0.98$ 、 $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.48:0.5:0.96$ 、 $\text{La}:\text{Ca}:\text{Mn}=0.24:0.76:0.97$, 误差均在 5% 的范围内, 其名义组分和实际组分是一致的. 化学反应方程式以 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 反应为例:

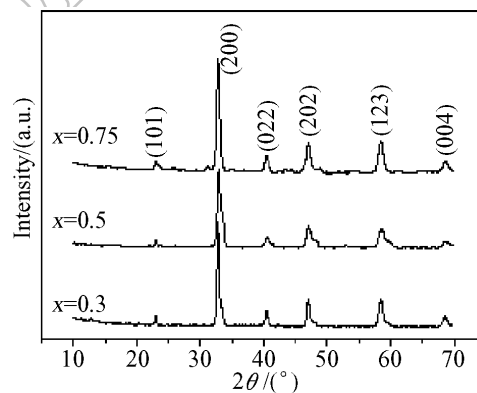
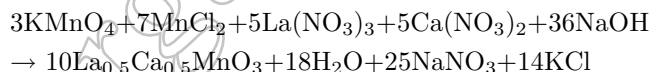
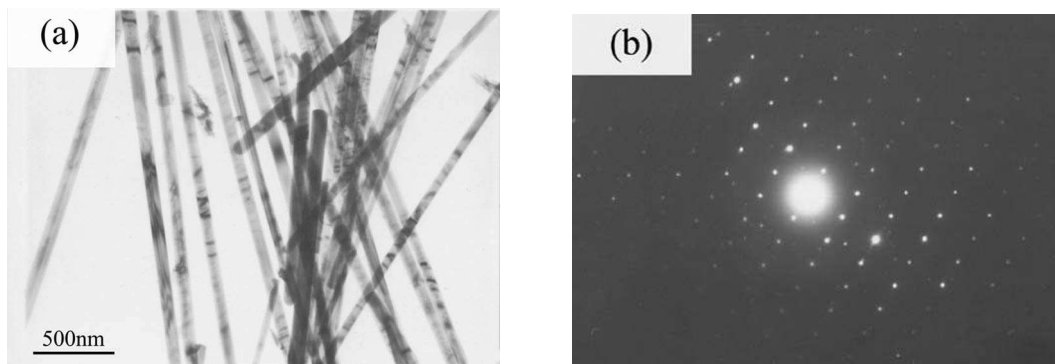
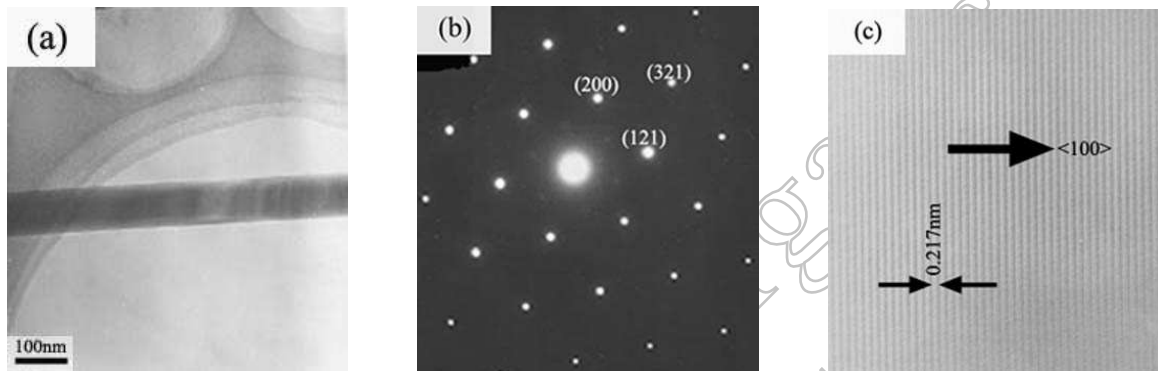
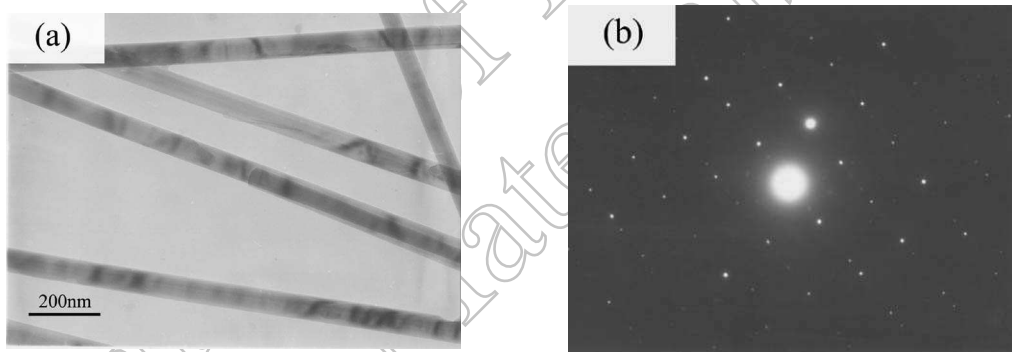


图 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 纳米线的 XRD 的衍射图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ nanowires

图 2 是 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 纳米线的 TEM 照片及其对应的 ED 花样, 从图 2 可以清楚地看出, 纳米线粗细均匀、直径约为 90nm 、纳米线致密且表面没有缺陷. 明亮的电子衍射斑点表明纳米线是单晶.

单根 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线高分辨照片如图 3 所示, 它清晰地显示了单根纳米线表面干净、均匀、致密. 晶格条纹清晰、规则、表面没有无定形层和缺陷, 表明该纳米线晶体比较完善, 其直径约为 90nm . ED 的衍射花样可以指标正交相的 (200)、(321)、(121) 晶面 (对应于 JCPDS-46-0513). 晶格条纹的间距为 0.217nm , 对应于 $\{100\}$ 的面间距, 结合 XRD 及电子衍射的结果, 可以得出 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长.

图 4 清晰地显示 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 纳米线直径是非常均匀的, 其直径约为 90nm . 从图上还可以看

图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 纳米线的 TEM 照片及其对应的 ED 花样Fig. 2 TEM photo and the corresponding ED pattern of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanowires图 3 单根 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线的 HRTEM 照片 (a) 及对应 ED 花样 (b) 及晶格条纹相 (c)Fig. 3 HRTEM micrograph (a) and ED pattern (b), lattice stripe (c) of a single $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ nanowire图 4 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ TEM 照片 (a) 及其对应的 ED 花样 (b)Fig. 4 TEM photo (a) and the corresponding ED patterns (b) of $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ nanowire

出纳米线表面光滑、致密. 电子衍射为明亮的斑点, 表明纳米线是单晶.

3.2 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线的磁性质

为了研究 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 样品的输运性质, 在室温下把粉末样品在 310MPa 高压下压成小圆片. 图 5 显示了在磁场为 0T 和 14T 温度 - 电阻曲线及相应的 MR 曲线, MR 的定义为 $MR = [R(0) - R(H)]/R(0)$, $R(0)$ 和 $R(H)$ 分别为未加磁场和加磁场下的电阻. 测量结果表明, 样品的电阻远大于块材 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ^[24]. 即使在 14T 磁场下也未观测到金属 - 绝缘体转变, 这与块材 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 不同^[24]. 从图 5 还可以看出, 随着温度的降低, MR 单调地增加. 这种现象主要与晶界效应有关, 在晶界附近, 存在着很强的与自旋相关载流子散

射^[25], 从而造成电阻很大. 在晶界处和晶粒内部 Mn 所处的环境是不同的^[26], 在外磁场下, 晶粒内部的自旋电子与晶界处的自旋电子相比, 晶粒内部的电子的自旋很容易平行排列^[27,28]. 在测量过程中, 虽然样品被高压压成圆片, 但仍然存在许多微孔, 微孔的存在会阻碍电子的隧穿.

图 6 是磁场为 0.25T, 温度 90~300K 下 $M-T$ 曲线. 从 $M-T$ 曲线可以算出铁磁 - 顺磁转变温度 (T_c) 约 261K, 比块材的 (T_c) (233~250K) 高^[29]. 这种特殊磁行为可解释如下: 晶格常数的收缩会缩短 Mn-O 的键长、增加了重叠积分, 从而使带宽增加. 与此同时, 晶胞单元各向异性的减少, 使 Mn-O-Mn 的键角更接近 180°, 从而也导致了带宽^[30] 和锰氧化物磁性的增加^[31].

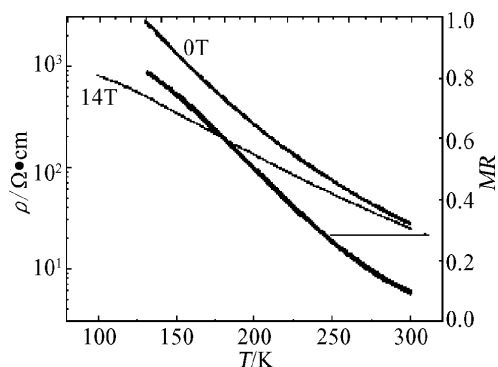


图5 磁场为 0T 和 14T 温度 - 电阻曲线及磁场为 14T 的 MR 曲线

Fig. 5 Temperature dependence of resistivity measured under magnetic fields 0T and 14T, respectively, and of MR under a field of 14T

4 结论

总之, 通过水热技术, 我们成功地合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列化合物. X 射线衍射的结果表明, 所合成的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 系列化合物均为纯相. TEM、ED 和 HRTEM 的结果显示纳米线直径约为 90nm, 表面光滑且为单晶. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 纳米线磁测量的结果表明, 相对于块材来说纳米线的 T_c 有明显地提高, 这是由于晶胞收缩和形状各向异性所致.

参考文献

- [1] Jonker G, Santern J V. *Physica (Amsterdam)*, 1950, **16**: 337-339.
- [2] Volger J. *Physica (Amsterdam)*, 1954, **20**: 49-52.
- [3] Jonker G. *Physica (Amsterdam)*, 1954, **20**: 1118-1121.
- [4] Helmolt R V, Wecker J, Holzapfel B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71** (14): 2331-2333.
- [5] Chahara K, Ohno T, Kasai M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (14): 1990-1992.
- [6] Jin S, Tiefel T H, Cormack M M, et al. *Science*, 1994, **264** (5157): 413-417.
- [7] Yoshizawa H, Kawano H, Tomioka Y, et al. *Phys. Rev. B*, 1995, **52** (18): 13145-13148.
- [8] Zheng R K, Zhu C F, Xie J Q, et al. *Phys. Rev. B*, 2001, **63** (1): 024427-024430.
- [9] Mahesh R, Mahendiran R, Raychaudhuri A K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (16): 2291-2293.
- [10] Padmavathi K, Rajakumari V, Vithal M, et al. *Modern Phys. Lett. B*, 2002, **17**: 19-20.
- [11] Mathur S, Shen H. *J. Sol-Gel. Sci. Techn.*, 2002, **25**: 147-149.
- [12] 袁松柳, 方重华, 缪菊芳, 等 (YUAN Song-Liu, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 623-628.
- [13] Clausen K N, Hayes W, Keen D A, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1989, **1**: 2721-2726.
- [14] Jia Y X, Lu L, Khazeni K, et al. *Phys. Rev. B*, 1995, **52** (13): 9147-9150.
- [15] Revcolevschi A, Dhaleenne G. *Adv. Mater.*, 1993, **5** (9): 657-692.
- [16] Hennion M, Moussa F, Rodriguez-Carvajal J, et al. *Phys. Rev. B*, 1997, **56** (2): R497-590.
- [17] Asamitsu A, Moritomo Y, Tomioka Y, et al. *Nature*, 1995, **373**: 407-409.
- [18] Less M R, Barratt J, Balakrishnan G, et al. *Phys. Rev. B*, 1995, **52** (20): R14303-14307.
- [19] Morán O, Hott R, Grube K, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95** (11): 6239-6244.
- [20] Xie Y, Huang J X, Li B, et al. *Adv. Matter.*, 2000, **12** (20): 1523-1526.
- [21] Wang X, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** (12): 2880-2881.
- [22] 张向峰, 温兆银, 顾中华 (ZHANG Xiang-Feng, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1255-1259.
- [23] Zhu D L, Zhu H, Zhang Y H. *J. Crystal. Growth*, 2003, **249** (1-2): 172-175.
- [24] Zhou H D, Zheng R K, Li G, et al. *Eur. Phys. J. B*, 2002, **26**: 467-471.
- [25] Gupta A, Gong G Q, Xiao G, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, **54** (22): R15629-15632.
- [26] Zhu T, Shen B G, Sun J R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (24): 3863-3865.
- [27] Haneda K, Morrish A H. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63** (8): 4258-4260.
- [28] Kodama R H, Berkowitz A E, McNiff E J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77** (2): 394-397.
- [29] Levy P, Parisi F, Polla G, et al. *Phys. Rev. B*, 2000, **62** (10): 6437-6441.
- [30] Shankar K S, Kar S, Raychaudhuri A K, et al. *Solid State Communication*, 2004, **129** (7): 479-483.
- [31] Zener C. *Phys. Rev.*, 1951, **82**: 403-405.

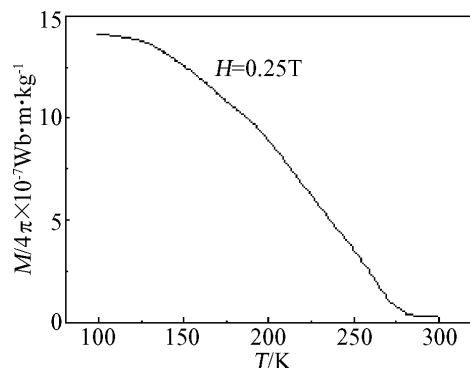


图6 磁场为 0.25T, M - T 曲线

Fig. 6 Temperature dependence of magnetization measured under $H=0.25\text{T}$