

## LaFeAsO 纳米晶的中低温合成与表征

张德兴<sup>1</sup>, 孙云蕾<sup>2</sup>, 阿布都外力·阿布力米提<sup>2</sup>, 曹光旱<sup>2</sup>

(1. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 芜湖 241000; 2. 浙江大学 物理系, 杭州 310027)

**摘要:** 研究了铁基超导母体化合物 LaFeAsO 的低温固相反应合成及表征。实验以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaCl<sub>3</sub> 以及 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 为原料, 通过球磨混合, 成功地在低温(~500℃)下实现固相反应, 从而获得 LaFeAsO 纳米晶。采用 X 射线衍射 Scherrer 公式, 估算其平均晶粒尺寸小于 100 nm。低温电阻测量表明, LaFeAsO 纳米晶的自旋密度波反常变得不显著, 且其转变温度明显下降。采用晶粒尺寸效应和晶胞参数影响对这种现象进行了解释。

**关键词:** LaFeAsO; 中低温固相反应; 纳米晶; 自旋密度波

中图分类号: O614 文献标识码: A

## Low-temperature Synthesis and Characterizations of LaFeAsO Nanocrystals

ZHANG De-Xing<sup>1</sup>, SUN Yun-Lei<sup>2</sup>, ABULIMIT Abuduveli<sup>2</sup>, CAO Guang-Han<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** LaFeAsO as a parent compound of iron-based superconductor was synthesized at low temperatures. The mixtures of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> were ball-milled and the pressed pellets were sintered at 500℃ in vacuum. And nanocrystals of LaFeAsO were formed during the solid-state reaction. The solid-state reaction temperature for preparing LaFeAsO is 200℃ lower than the literature reported. The average crystallite size of the as-prepared LaFeAsO is less than 100 nm, as estimated by the X-ray diffraction Scherrer formula. Meanwhile, the *c* axis of the unit cell is increased by 0.001 nm, primarily stemming from the nanosize effect. Electrical resistivity measurement shows that the spin-density-wave anomaly becomes unremarkable, accompanied by a significant decrease in the transition temperature. The phenomena are discussed in terms of crystallite-size effect and the influence of lattice parameters.

**Key words:** LaFeAsO; low-temperature solid-state reaction; nanocrystals; spin-density wave

在 2000 年就已经合成出 LaFeAsO<sup>[1]</sup>, 它的四个组成元素具有鲜明特征, 可分别归属于硬酸、软酸、软碱和硬碱<sup>[2]</sup>。LaFeAsO 的晶体结构可被看成是 PbO 型(LaO 层)与反 PbO 型(FeAs 层)结晶学层沿 *c* 轴方向的堆垛。这样的原子成键配置符合软硬酸碱理论<sup>[2-3]</sup>。PbO 型结晶学层具有 Pb-O<sub>2</sub>-Pb 三明治结构, 其中 O<sup>2-</sup>形成四方密堆积平面, 与 CaF<sub>2</sub> 结构单元相似, 也称之为萤石型层。同样, FeAs 层被称为反萤石型层。总的来说, LaFeAsO 具有准二维晶体

结构, 其中 LaO 层以离子键为主, 而 FeAs 层则具有明显的共价成分。两者之间的化学键相对较弱, 晶体解理一般发生在此界面上。

2008 年铁基超导体的发现使 LaFeAsO 成为最典型的铁基超导母体材料之一<sup>[4]</sup>。研究表明, 它的基态是一种反铁磁自旋密度波(SDW)有序的不良导体, SDW 转变温度为 137 K<sup>[5]</sup>。通过在各晶位的多种化学掺杂, 可以诱发超导电性<sup>[6-7]</sup>。

众所周知, 样品制备是各种物性与结构研究的

前提。LaFeAsO 通常是在抽真空的密封石英管中高温固相反应获得的。一般情况下, 烧结温度在  $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ <sup>[1,4,7]</sup>, 属于热力学控制下的固相反应。降低反应温度既是材料制备实用化的要求, 同时由于反应偏离热力学控制, 也是探索亚稳态新材料的途径。黄富强等<sup>[8]</sup>通过球磨原料成功地将固相反应温度降低到  $900^{\circ}\text{C}$ , 而且反应时间也大为缩短。从前述的两种结晶学层来看, 有可能借助动力学控制的“拓扑化学反应”, 在更低温度下合成样品。Jorhendt 等<sup>[9]</sup>对此进行了尝试, 他们以 LaOCl 与 NaFeAs 为原料, 将反应温度降低到  $700^{\circ}\text{C}$ , 尽管没有实现拓扑化学反应。本工作通过改进原料选取, 并采用球磨方法, 实现了  $500^{\circ}\text{C}$  下的中低温固相反应, 并获得了 LaFeAsO 纳米晶。

## 1 实验方法

### 1.1 合成方法

文献[10]研究表明, 在球磨条件下,  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{LaCl}_3$  可以反应生成 LaOCl。由于新生成的 LaOCl 可能具有更高的反应活性, 因此以 1:1 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{LaCl}_3$  的混合物取代 LaOCl。其次, 实验采用较稳定、易于制备的  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  作为中间产物。总的反应方程式如下:



实验中, 所有原料购自 Alfa Aesar, 纯度均优于 99.5%。中间产物  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  采用文献[11]提供的方法制备。在充满氩气的手套箱中(氧气与水含量控制在  $0.1 \times 10^{-6}$  以内), 首先准确称量原料和中间产物, 将它们置于玛瑙研钵中手工混合研磨 10 min。取少量样品做 X 射线粉末衍射(XRD)测试, 其余混合物经球磨 6 h 后(再次取少量样品做 XRD 测试), 被压成圆片(压力约为  $4000 \text{ kg/cm}^2$ )。将此圆片放置在石英管中, 抽真空后( $<10^{-2} \text{ Pa}$ )封管; 然后将石英管放到马弗炉中在一定温度下烧结 50 h。冷却至室温后将样品取出, 切取部分样品做 XRD 和电阻测量。其余样品在更高温度下烧结 50 h。另外, 为了系统比较, 用传统高温固相反应<sup>[1,4,7]</sup>制备了 LaFeAsO 多晶样品。

### 1.2 物相、成分与形貌表征

在帕纳科(PANalytical, Empyrean Series 2)X射线衍射仪上进行实验样品的粉末X射线衍射分析。采用单色  $\text{Cu K}\alpha_1$  辐射源。晶胞参数采用最小二乘法拟合获得。在 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜中进行样品的扫描电镜观察。采用 X 射线能谱(AMETEX

EDAX 谱仪)分析方法获得产物化学成分。

### 1.3 电阻率测量

采用标准四端子方法测量低温直流电阻。用高质量银浆将细金丝电极固定到长方体样品上, 样品放置到 Cryogenic-Mini-CFM 系统的变温插件上。实验中, 通电电流为 1 mA, 电压由 Keithley 182 纳伏表读出。整个测量和数据采集由电脑软件控制。电阻率可通过样品尺寸和电极尺寸配置转换得到, 测量误差大约为 20%。

## 2 结果与讨论

图 1 显示不同制备阶段样品的 XRD 粉末衍射谱, 其中, 高温固相反应制备的 LaFeAsO 多晶样品的 XRD 谱图用于比较。通过物相分析得知,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaCl}_3$  与  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  三种原料经过手工研磨混合后, 主要谱峰来自  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , 而  $\text{LaCl}_3$  的衍射峰已经明显弱化, 且生成若干未知峰。再经过 6 h 球磨,  $\text{LaCl}_3$  的衍射峰完全消失,  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  的衍射峰明显减弱, 而且峰型明显宽化, 表明  $\text{La}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  的晶粒被充分“解理”, 晶粒尺寸明显减小, 但并未观察到预期的 LaOCl 的衍射峰, 可能 LaOCl 只是形成类似非晶的形态。

将球磨过的样品压片后, 封入抽真空的石英管中进行固相反应。温度升至  $450^{\circ}\text{C}$  保温 50 h, 样品的 XRD 图谱没有明显变化; 当温度升至  $500^{\circ}\text{C}$  保温 50 h, XRD 图谱上出现了新的衍射峰, 通过检索核对 JCPDS 卡片, 确认新的衍射峰来自产物 LaFeAsO 和副产物  $\text{BaCl}_2$ , 这表明前述固相反应已经进行。该反应温度比文献报道[9]的最低反应温度降低  $200^{\circ}\text{C}$ 。样品在  $600^{\circ}\text{C}$  保温 50 h 后, LaFeAsO 和  $\text{BaCl}_2$  的衍射峰进一步加强, 且峰宽明显变窄。

表 1 列出三种 LaFeAsO 样品室温下的晶胞参数。总体上, 它们与文献[4]结果一致, 而且三个样品的  $a$  轴几乎相同, 但  $c$  轴稍有变化, 烧结温度较低的样品的  $c$  轴较大(约增加 0.001 nm)。

同时注意到, 与传统高温固相反应所获得的 LaFeAsO 多晶相比, 本实验中低温固相反应所获得的 LaFeAsO 样品的 XRD 衍射峰明显展宽。由于样品为粉末, 几乎无内应力, 因此衍射峰的宽化应该来自晶粒尺寸效应。其平均晶粒尺寸可运用 Scherrer 公式来估算:  $D = K\lambda / (B \cos \theta)$ , 其中  $D$  为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度(nm);  $K$  为 Scherrer 常数, 取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长(0.15406 nm);  $B$  为衍射峰的半高宽的展宽(单位 rad), 这里以  $1100^{\circ}\text{C}$  烧结样品的半

高宽为基准;  $\theta$  为衍射角(rad)。对强度较高、无明显峰叠加的(102)与(200)衍射峰的计算结果表明, 500℃和 600℃生成的 LaFeAsO 的沿  $ab$  面平均晶粒尺寸分别约为 100 nm 和 300 nm, 而垂直于(102)面的平均晶粒尺寸稍小一些, 600℃烧结样品更明显。由此推测, 沿  $c$  方向的晶粒尺寸将更小, 这是由于 LaFeAsO 具有层状晶体结构, 沿  $ab$  面有较强的化学键, 晶粒生长容易形成片状形貌。因此,  $c$  轴的增加很可能来源于纳米尺寸效应。由于 LaFeAsO 是铁基超导母体材料, 其晶格与“1111”型超导体完全匹配。如果将该纳米晶掺入铁基超导带材或线材中, 那么, 它有可能扮演磁通钉扎中心的角色, 从而有望被用于增强铁基超导材料的临界电流密度。

图 2 显示经过 600℃保温 50 h 后样品的 SEM 照片, 可以看到, 较暗的细小颗粒的尺寸为 100~300 nm, 与 XRD 计算出的晶粒尺寸基本相符。X 射线能谱分析结果显示, 这些晶粒的化学成分主要为 La、Fe、As、O, 原子比例近似为 1:1:1:1, 该结果进一步确认形成了 LaFeAsO 物相。

图 3 为三种 LaFeAsO 样品的电阻率随温度的变化曲线。首先, 高温固相反应多晶样品的电阻率在 150 K 开始下降, 低温下有电阻上翘行为, 与文献[4]报道一致。电阻率对温度的一阶导数( $d\rho/dT$ )在 137 K 出现峰值, 对应电阻率的快速下降, 此温度对应 SDW 转变<sup>[6-7]</sup>。对于 600℃烧结样品, 其电阻率在 150 K 以下出现平台, 与此对应的  $d\rho/dT$  曲线在 132 K 左右出现一个较宽的“鼓包”, 而且在 50 K 左右存在一个小的“肩膀”。而对于 500℃烧结样品, 其 $\rho(T)$ 曲线类似于半导体行为, 150 K 以下没有出现电阻平台, 其  $d\rho/dT$  曲线在 50 K 也显示出类似的“肩膀”。这个“肩膀”很可能仍与 SDW 直接相关。由于样品的原料配比相同, 且都是在真空中烧结的, 可以认为 LaFeAsO 相的氧含量基本相同。因此, LaFeAsO 的 SDW 反常被压制很可能是晶粒尺寸(同时晶胞参数也随之变化)的变化所致。从图 1 可知, 600℃烧结样品的晶粒明显长大, 因而在 132 K 附近

出现 SDW 异常, 即  $d\rho/dT$  曲线上的鼓包。

图 4 给出 500℃和 1100℃烧结而成的 LaFeAsO 的磁化率-温度曲线。对于 1100℃烧结而成的 LaFeAsO 多晶块材, 其磁化率在 150 K 以上与温度呈线性关系, 一般认为是由于体系处于“量子顺磁态”<sup>[6]</sup>。在 150 K 以下, 磁化率有小幅下降, 下降最陡

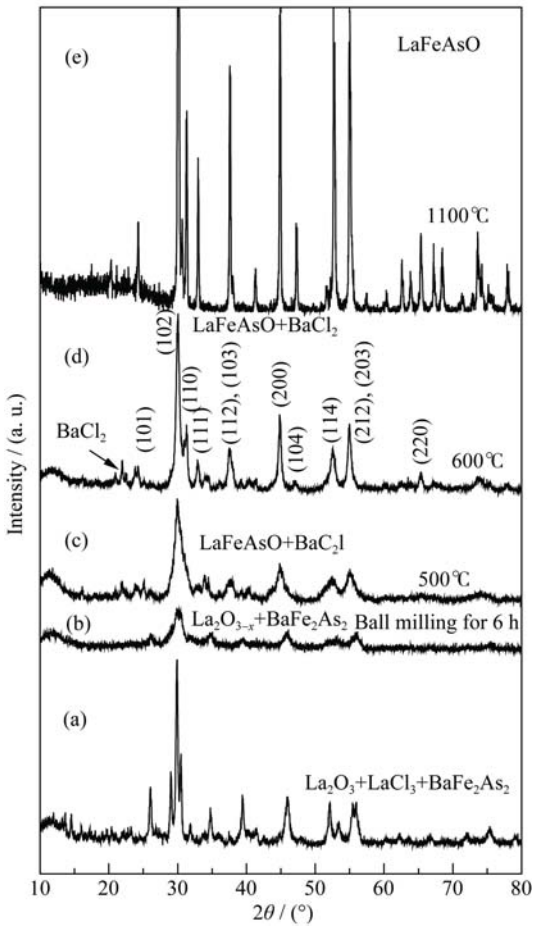


图 1 合成 LaFeAsO 不同阶段下样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of the samples in different stages of the low-temperature solid-state reaction for synthesizing LaFeAsO From bottom to top: (a) mixtures of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>; (b) the mixture after ball milling for 6 h; (c) the pellet sintered at 500℃ for 50 h; (d) the pellet re-sintered at 600℃ for 50 h. As a comparison, the XRD pattern of LaFeAsO polycrystals, prepared by a soild-state reaction at 1100℃, is also presented on the top

表 1 室温下 LaFeAsO 纳米晶和多晶的晶胞参数以及由 Scherrer 公式估算的晶粒大小  
Table 1 Lattice parameters at room temperature and the crystalline-grain sizes for the as-prepared LaFeAsO nanocrystals and polycrystals

Lattice constant or grain size	Sintering temperature		
	500℃	600℃	1100℃
$a/\text{nm}$	0.4034(2)	0.4035(1)	0.40349(4)
$c/\text{nm}$	0.8748(4)	0.8743(3)	0.87366(9)
$\perp$ (102) plane /nm	88	173	>1000
$\perp$ (200) plane /nm	99	304	>1000

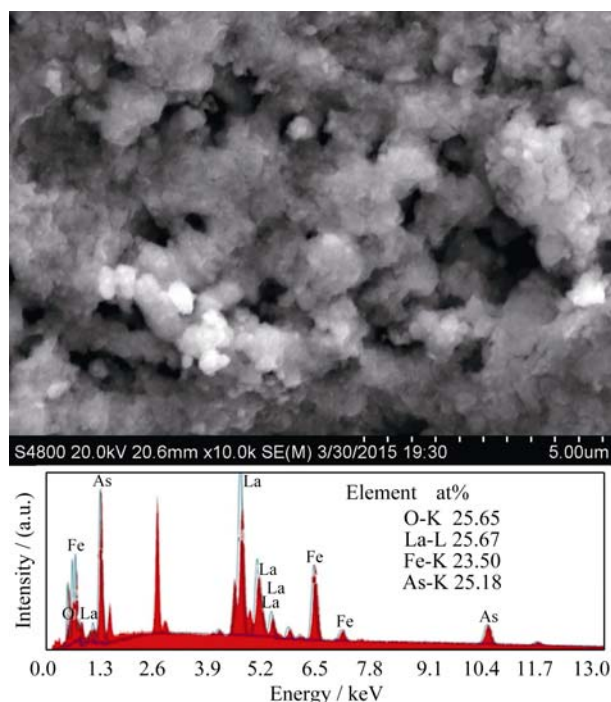


图 2 在 600°C 真空烧结 LaFeAsO 样品的扫描电镜照片(a)以及对小颗粒所采集的典型 X 射线能谱图(b)

Fig. 2 SEM image (a) of the LaFeAsO sample sintered at 600°C and typical EDX spectrum (b) for the small particles

The bright large-sized particles are insulating byproduct BaCl<sub>2</sub>. The dark small-sized particles (~200 nm) are conducting LaFeAsO

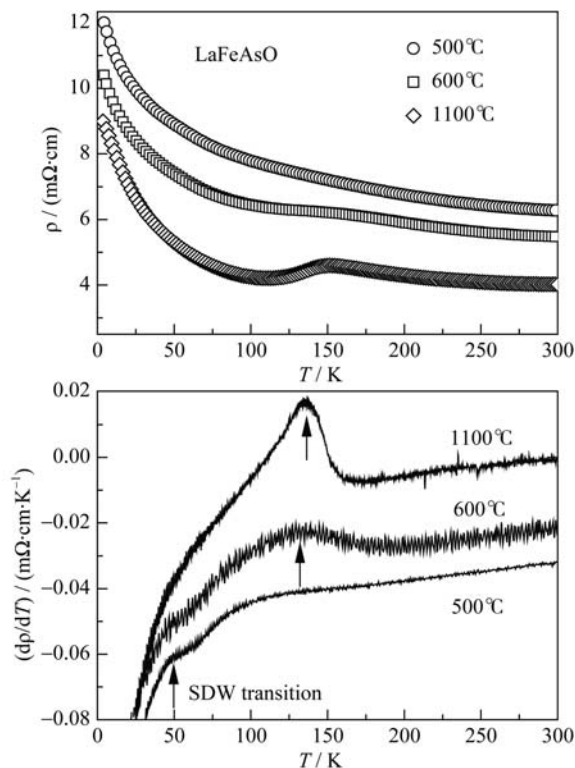


图 3 在 500、600 和 1100°C 烧结而成的 LaFeAsO 样品的电阻率-温度曲线

Fig. 3 Temperature dependence of resistivity for the LaFeAsO samples sintered at 500°C, 600°C and 1100°C

The vertical axis of the lower plot adopts the derivative  $d\rho/dT$ , in which the data are displaced downward for clarity

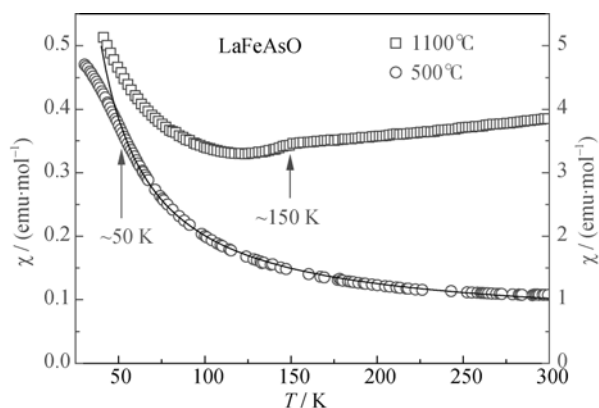


图 4 在 500°C 和 1100°C 烧结而成的 LaFeAsO 的磁化率-温度曲线

Fig. 4 Temperature dependence of magnetic susceptibility for the LaFeAsO samples sintered at 500°C right axis and 1100°C leftaxis, respectively

The sample by solid-state reaction at 500°C basically shows a Curie-Weiss paramagnetic behavior, yet it deviates from the Curie-Weiss fit (represented by the solid line) below 50 K

峭的地方(约 140 K)对应 SDW 转变。但是, 对于 500°C 固相反应所获得的样品, 其磁化率基本上呈现居里-外斯顺磁行为, 这可能是少量含 Fe<sup>2+</sup> 的杂质偏析(但 XRD 无法检出)造成的。我们注意到, 在 150 K 左右磁化率无反常, 但在 50 K 以下明显偏离居里-外斯拟合(如图中实线所示)。这个偏离温度恰好对应于  $d\rho/dT$  曲线上的“肩膀”, 因此它很可能来源于系统的 SDW 转变。

LaFeAsO 的 SDW 转变本质上是一种反铁磁相变<sup>[5]</sup>, 该 SDW 转变一般采用所谓  $J_1$ - $J_2$  模型来解释<sup>[6]</sup>。一般来说, 形成三维 SDW 长程序还需要  $c$  方向的磁性耦合  $J_{\perp}$ , 定性地讲,  $J_{\perp}$  随晶胞参数  $c$  的增加而降低。实验低温烧结样品的  $c$  轴有一定程度的增加, 这可能是 SDW 转变温度降低的主要原因。而 SDW 转变本身的弱化, 则可能直接来自于晶粒尺寸效应, 因为 SDW 长程序被限制在纳米晶粒之内。此外, 纳米晶粒的表面效应以及能级离散效应也可能对 SDW 长程序的形成产生不利影响。

### 3 结论

通过改进原料选取和球磨方法, 在 500°C 实现中低温固相反应, 比文献报道的最低反应温度降低 200°C<sup>[9]</sup>。由于低温合成可能偏离了热力学控制, 因此这种新的制备方法可望用于探索亚稳态新的铁基材料。由于反应温度的降低, 合成的 LaFeAsO 粉体具有纳米尺寸, 平均晶粒尺寸小于 100 nm。

与 LaFeAsO 多晶相比, LaFeAsO 纳米晶的 SDW

转变弱化, 且转变温度明显降低, 主要是  $c$  方向的磁耦合降低(因  $c$  轴增加)造成的。但是, 纳米晶的其他各种效应可能也起作用, 这需要进一步的研究来阐明。

### 参考文献:

- [1] QUEBE P, TERBUCHTE L J, JEITSCHKO W. Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides RTAsO ( $T = \text{Fe, Ru, Co}$ ) with ZrCuSiAs type structure. *J. Alloys Compd.*, 2000, **302(1)**: 70–74.
- [2] PEARSON R G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85(22)**: 3533–3539.
- [3] JIANG H, SUN Y L, XU Z A, CAO G H. Crystal chemistry and structural design of iron-based superconductors. *Chin. Phys. B*, 2013, **22(8)**: 087410.
- [4] KAMIHARA Y, WATANABE T, HIRANO M, *et al.* Iron-based layered superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(11)**: 3296–3297.
- [5] DE LA CRUZ C, HUANG Q, LYNN J W, *et al.* Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  systems. *Nature*, 2008, **453(7197)**: 899–902.
- [6] JOHNSTON D C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Adv. Phys.*, 2010, **59(6)**: 803–1061.
- [7] WANG C, XU Z A, CAO G H. Superconductivity induced by chemical doping in iron-based compounds. *Progress in Physics*, 2010, **30(3)**: 307–333.
- [8] FNAG A H, HUANG F Q, XIE X M, *et al.* Low-temperature rapid synthesis and superconductivity of Fe-based oxypnictide superconductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(10)**: 3260–3261.
- [9] FRANKOVSKY R, MARCHUK A, POBEL R, *et al.* Synthesis of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  via solid state metathesis reaction. *Solid State Commun.*, 2012, **152(8)**: 632–634.
- [10] LEE J Y, ZHANG Q, SAITO F. Mechanochemical synthesis of  $\text{LaOX}$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) and their solid state solution. *J. Solid State Chem.*, 2001, **160(2)**: 469–473.
- [11] JIANG S, XING H, XUAN G, *et al.* Superconductivity up to 30 K in the vicinity of the quantum critical point in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, **21(38)**: 382203.