文章编号: 1004-0609(2012)02-0448-05

La_{1-x}K_xMnO₃的微波吸收特性

黄生祥1,齐伟1,周克省1,秦宪明2,陈颖1,邓联文1,夏辉1,韩建华1

(1. 中南大学 物理与电子学院,长沙 410083;2. 厦门市宏业工程建设技术有限公司,厦门 361001)

摘 要:用溶胶-凝胶法制备 La_{1-x}K_xMnO₃ 粉晶,用 X 射线衍射仪和扫描电镜表征样品的晶体结构和微观形貌, 用微波矢量网络分析仪测试了该样品在 2~18 GHz 微波频率范围的复介电常数和复磁导率,并计算损耗角正切及 微波反射率,分析 K 掺杂量和样品厚度对体系微波吸收性能的影响及微波损耗机制。结果表明:晶体结构为钙钛 矿型,颗粒形貌为不规则椭球状或短棒状;当样品厚度为 2.40 mm、x=0.3 时,吸收峰值为 27.1 dB, 10 dB 以上 有效吸收频带宽度达 10.6 GHz。纳米 La_{1-x}K_xMnO₃ 兼具介电损耗和磁损耗,介电损耗相对较强。磁损耗因子和介 电损耗因子随微波频率的变化相反,是基体中铁磁与反铁磁团簇在微波电磁场作用下相互转变引起。 关键词:La_{1-x}K_xMnO₃;微波吸收;电磁损耗;钙钛矿 中图分类号:O441.6 文献标志码:A

Microwave absorption properties of La_{1-x}K_xMnO₃

HUANG Sheng-xiang¹, QI Wei¹, ZHOU Ke-sheng¹, QIN Xian-ming², CHEN Ying¹, DENG Lian-wen¹, XIA Hui¹, HAN Jian-hua¹

School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China;
 Xiamen Hongye Project Build Technique Co., Ltd., Xiamen 361001, China)

Abstract: The $La_{1-x}K_xMnO_3$ powders were prepared by so1-gel method. The crystal structure and surface morphologies of the particles were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, respectively. The complex dielectric constant and complex permeability were measured by microwave vector network analyzer in the frequency range from 2 to 18 GHz, and the reflection coefficient and loss tangent were calculated according to measurements. The results show that the crystal structure of $La_{1-x}K_xMnO_3$ is perovskite and its crystal powder morphology is irregular ellipsoidal shape or short rod, and the absorption peak is 27 dB and the bandwidth above 10 dB is 10.6 GHz when the thickness of the sample is 2.40 mm (*x*=0.3). Nano- $La_{1-x}K_xMnO_3$ has both dielectric loss and magnetic loss, but the former is relatively stronger. Due to the mutual transformation between ferromagnetic and antiferromagnetic clusters of the matrix in the microwave electromagnetic field, the magnetic and dielectric loss tangent changes inversely with the changes of microwave frequency.

Key words: La_{1-x}K_xMnO₃; microwave absorption; electromagnetic loss; perovskite

稀土锰氧化物 LaMnO₃ 具有 ABO₃ 钙钛矿结构,一般表现为反铁磁性,A 位 La³⁺被二价的金属元素(如 Sr、Ca、Ba)部分取代后将表现出铁磁性^[1]。目

前,对A位、B位和AB位同时掺杂的LaMnO3电磁 特性的研究很多,但大多集中在巨磁电阻效应方面。 掺杂的LaMnO3居里温度一般很低,但La_{1-x}Sr_xMnO3

收稿日期: 2011-01-06; 修订日期: 2011-05-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60771028);湖南省自然科学基金资助项目(10JJ5049);湖南省科技计划资助项目(2011SK3258);湖南省高校重点实验室基金资助项目(311101049);粉末冶金国家重点实验室开放基金资助项目

通信作者:周克省,教授,博士;电话:13974871537; E-mail: zhoukesheng@csu.edu.cn

和 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 等多种适当掺杂体系的居里温度已 经高于室温达到 350 K 左右^[2]。实际上,除了在 A 位 掺杂二价金属离子(空穴掺杂)以外,还可以在 A 位掺 杂四价金属离子(如 Ce 和 Tb 等)(称为电子掺杂)^[3-4]和 一价离子(如 K 和 Ag 等)^[5-6]。BOUDAYAY 等^[5]证实 $La_{1-x}K_xMnO_3$ 居里温度 T_C 达到 308 K。陈永虔等^[6]报道 的 K⁺和 Ag⁺的 LaMnO_3 的居里温度达到 310 K。掺杂 稀土锰氧化物因其具有巨磁电阻效应,多年来一直是 磁电子功能材料领域的一个研究热点^[1-2,7-8]。

从电磁响应机制来看,掺杂 LaMnO₃ 具有钙钛矿 结构,能引起较强的介电极化损耗,且反铁磁-铁磁 转变能引起较大的磁损耗(尤其居里温度在室温以上 的体系)。此外,该体系的电阻率一般处于接近金属的 半导体范围,有利于阻抗匹配和电磁波衰减,因此可 能成为一类优良的微波吸收介质。对 La_{1-x}Sr_xMnO₃和 La_{1-x}Ba_xMnO₃ 的微波吸收性能己有研究^[9-12],但总的 来说有关报道甚少,这类材料的微波损耗机制也需要 深入探讨。本文作者采用溶胶-凝胶法制备纳米 La_{1-x}K_xMnO₃粉晶,并进行表征,测试样品在 2~18 GHz 微波频率范围的电磁参数和微波吸收系数,探讨微波 损耗机理,发现该材料具有强损耗宽频微波吸收性能。

1 实验

用溶胶-凝胶法制备纳米 La_{1-x}K_xMnO₃。按化学计 量比称取 La₂O₃、Mn(NO₃)₂和 KNO₃,然后把上述物 质缓缓加到一定浓度的 EDTA 溶液中,EDTA 与金属 阳离子的比为 1.5:1,调节溶液的 PH 值为 7,于 80 ℃ 水浴环境下搅拌反应 6 h 得到溶胶,加热蒸干得到凝 胶,将凝胶经高温煅烧 3 h 得到 La_{1-x}K_xMnO₃ 粉晶 样品。

用 FEG-SEM 型扫描电镜对样品微观形貌和尺寸 进行表征。用丹东奥龙射线仪器有限公司 Y-2000 型 X 射线衍射仪(Cu K_α辐射, λ=0.154 76 nm)分析样品的 晶体结构。

将粉体 La_{1-x}K_xMnO₃ 与石蜡按质量比 4:1 均匀混 合加热,压制成圆环形样品,用 AV3620 系列高性能 射频一体化微波网络矢量分析仪测定样品的复磁导率 及复介电常数,扫描频率范围为 2~18 GHz,每隔 0.08 GHz 测量一次数据。利用如下公式计算样品的微波反 射率 *R*^[13]:

$$z_{\rm in} = z_0 \sqrt{\mu_{\rm r} / \varepsilon_{\rm r}} \tanh\left[j(2\pi f d_{\rm m} / c) \sqrt{\varepsilon_{\rm r} \mu_{\rm r}}\right]$$
(1)

$$R = 20 \lg \left| (z_{\rm in} - z_0) / (z_{\rm in} + z_0) \right|$$
⁽²⁾

式中: z_{in} 为电磁波垂直入射时的样品等效输人阻抗, d为样品厚度, ε_r 和 μ_r 分别为复介电常数和复磁导率。 将复介电常数和复磁导率测量数据代入,即可得到样 品微波反射率 R 与微波频率f的关系(R-f曲线)。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶体结构与微观形貌

图 1 所示为 La_{1-x}K_xMnO₃(1 000 ℃煅烧, x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)的 X 射线衍射谱。由图 1 可看出,当掺杂量 x 从 0.1 变到 0.4 时,样品 La_{1-x}K_xMnO₃ 均为钙钛矿结构; 当 x=0.1 时,无明显杂相;当 x 为 0.2 和 0.3 时,出现 微弱的 K₂O 杂相;当 x=0.4 时,K₂O 杂相较为明显。



图 1 La_{1-x}K_xMnO₃的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $La_{1-x}K_xMnO_3$

图 2 所示为 900 ℃煅烧得到的 La_{0.8}K_{0.2}MnO₃ 粉晶 和 1 000 ℃煅烧得到的 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃ 粉晶的 SEM 像。 由图 2 可看出,两种样品的颗粒形貌呈不规则椭球状 或短棒状,平均粒径 60 nm 左右,说明煅烧温度对颗 粒形貌和大小影响不大。

2.2 样品的微波吸收性能

2.2.1 样品厚度对微波吸收性能的影响

图 3 所示为不同样品厚度的 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃ 的微波 反射率 *R* 与频率 *f* 的关系曲线。由图 3 可看出,当厚 度为 2.30 mm, 8.5 GHz 处反射率的吸收峰值为 -22 dB,小于-10 dB,其频率范围为 6.1~12 GHz,有 效频宽为 5.9 GHz; 当厚度为 2.40 mm 时,在 9.9 GHz



图 2 La_{1-x}K_xMnO₃粉晶的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of $La_{1-x}K_xMnO_3$ crystal powders: (a) $La_{0.8}K_{0.2}MnO_3$, 900 °C; (b) $La_{0.7}K_{0.3}MnO_3$, 1 000 °C



图 3 不同厚度 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃ 样品的反射率与微波频率的 关系

Fig. 3 Relationship between *R* and *f* for sample $La_{0.7}K_{0.3}$ -MnO₃ with different thicknesses

处反射率吸收峰值为-27.1 dB,小于-10 dB,其频率 范围为 5.3~13.6 GHz、15.7~18 GHz,有效频宽为 10.6 GHz; 当厚度为 2.50 mm, 10.5 GHz 处反射率吸收峰值 为-23 dB,小于-10 dB,其频范围为 7.8~14.4 GHz, 有效频宽为 6.6 GHz,可见最佳匹配厚度为 2.40 mm。 2.2.2 A 位 K 掺杂含量对微波吸收性能的影响

图 4 所示为厚度 2.40 mm、A 位不同掺钾量(*x*= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)样品 La_{1-x}K_xMnO₃ 反射率与频率的关系。由图 4 可见,随着掺杂量增加,吸收峰值频率发生蓝移,原因可能是由于掺杂使晶格参数变化,改变了铁磁团簇形状尺寸,导致共振频率变化。图 4 表明,*x*=0.1 时,8.5 GHz 位置处吸收峰值为 19.5 dB,小于-10 dB 频宽为 9.2 GHz; *x*=0.2 时,9.28 GHz 位置处吸收峰值为 33.9 dB,小于-10 dB 频宽为 1.1 GHz; *x*=0.3 时,9.9 GHz 位置处吸收峰值为 27.1 dB,小于-10 dB 频宽为 10.6 GHz; *x*=0.4 时,11.1 GHz 位置处吸收峰值为 23.7 dB,小于-10 dB 频宽为 7.8 GHz。因此,*x*=0.3 时,样品的吸收效果最佳。



图4 不同掺K含量样品反射率与微波频率的关系

Fig. 4 Relationship between R and f for samples with different K contents (thickness of 2.40 mm)

2.3 微波电磁频谱与电磁损耗机理

图 5 所示为 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃的介电常数与微波频率 的关系。由图 5 可知,其介电谱有极化弛豫特征。原 因是由于 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃具有钙钛矿结构,是一类典型 的介电体。Jahn-Teller 畸变将导致电偶极矩的出现。 在钙钛矿结构晶体中,还存在电子云位移极化、离子 位移极化、缺陷偶极子极化、松弛极化和空间电荷极 化等极化机构。

图 6 所示为 La_{0.7}K_{0.3}MnO₃磁导率随微波频率的关系。从磁谱特征看,既不是典型的弛豫型,又不是典型的共振型,磁化弛豫和共振都存在。

图 7 所示为 $La_{0.7}K_{0.3}MnO_3$ 的损耗角正切(损耗因子)随频率的变化关系($tan \delta_e$ 表示介电损耗因子, $tan \delta_m$ 表示磁损耗因子)。其中磁损耗因子在中间频段数值较小,介电损耗因子在中间频段损耗较大,两者呈相反





Fig. 5 Relationship between complex dielectric constants $(\varepsilon', \varepsilon'')$ and *f* of sample La_{0.7}K_{0.3}MnO₃











Fig. 7 Relationship between loss tangent and f of sample $La_{0.7}K_{0.3}MnO_3$

变化的趋势。由图 7 可见,样品兼具介电损耗和磁损 耗,但介电损耗相对较大。

微波电磁损耗机制如下: La_{0.7}K_{0.3}MnO₃ 属钙钛矿 结构晶体。介电损耗是钙钛矿晶体中一系列极化弛豫 包括晶格畸变和缺陷极化、松弛极化、电子和离子位 移极化等极化弛豫^[14-16]引起的。在图 5 中,微波范围 ε'和 ε"数值都很大,说明极化程度高,极化损耗也很 大。

大量研究证实^[1,7],LaMnO3体系在掺杂以后由反 铁磁性转变为铁磁性,基体中存在着反铁磁团簇和铁 磁金属团簇且相互竞争,分别对应 Mn³⁺/Mn³⁺和 Mn³⁺/Mn⁴⁺价态。短程有序的铁磁闭簇具有固有磁矩, 它们之间的磁相互作用可以构成长程有序的铁磁相而 产生自发磁化的磁畴,铁磁性源于铁磁闭簇。在微波 电磁场作用下, 畴壁位移、铁磁团簇磁矩转向或磁畴 转向等磁化弛豫与共振将引起磁损耗。由于没有铁氧 体那样的磁晶各向异性等效场,故无自然共振吸收发 生,磁损耗也不如铁氧体的强。因此,掺杂 LaMnO3 体系的介电损耗是主要的,但兼具一定的磁损耗,图 7 中表明介电损耗因子大于磁损耗因子。掺杂的 La_{1-x}K_xMnO₃的居里温度在室温以上^[5-6]。LAIHO 等^[17]认为,在居里温度以上,掺杂LaMnO3基体中嵌 入着纳米尺度的铁磁团簇,铁磁和反铁磁团簇有共存 竞争。胡季帆等^[18]认为,在常温下,掺杂 LaMnO₃样 品可能由许多具有不同磁性的团簇构成,从而形成铁 磁团簇和反铁磁团簇共存的亚稳磁性状态。在图 7 中, 磁损耗因子和介电损耗因子随微波频率的变化相反, 原因可能是由于基体中存在铁磁与反铁磁团簇,而反 铁磁团簇是介电型的^[19]。两种团簇处于亚稳态,这种 亚稳态的能量在一定频率的微波电磁场作用下发生变 化,导致一种团簇向另一种团簇的转变,从而引起介 电损耗和磁损耗的相互转化。

另外,许多研究证实^[1,7],LaMnO₃体系在掺杂以 后由绝缘体转变为导电相,实际上其室温电阻率处于 接近金属的半导体范围。这种合适的导电性将导致强 的以涡流损耗(包括微观涡流)为主的磁损耗和强的以 漏电损耗为主的介电损耗,而且有利于阻抗匹配和电 磁波衰减,因而体系表现出良好的微波吸收特性。

本文作者所制备的 La_{1-x}K_xMnO₃ 粒子尺寸在纳米 范围。纳米粒子的特殊效应也引起微波吸收。纳米粒 子表面存在大量悬挂键,使电荷在界面的分布发生变 化,在电场作用下将出现界面极化或空间电荷极化 ^[16],从而引起介电损耗。对纳米粒子而言,大块晶体 中电子的准连续的能带将变成分立能级,分立的能级 间隔有些正处于微波能量范围内,自由电子将吸收微 波场量子从低能级跃迁到高能级,从而构成一种微波 吸收机制。

3 结论

1) 用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备了 $La_{1-x}K_xMnO_3$ 纳米粉晶, $La_{1-x}K_xMnO_3$ 为 ABO₃型钙钛矿结构, 但存 在微量 K_2O 杂相, $La_{1-x}K_xMnO_3$ 颗粒呈现不规则的椭 球状或短棒状, 粒子平均尺寸在 60 nm 左右。

2) La_{1-x}K_xMnO₃材料在 2~18 GHz 范围内的微波 吸收性能良好,是一种强损耗宽带微波吸收材料。掺 杂量对微波吸收效能有较大影响,当厚度 2.40 mm、 *x*=0.3 时,9.9 GHz 位置处吸收峰值为 27.1 dB,小于 -10 dB 吸收频宽为 10.6 GHz。

3) 纳米 La_{1-x}K_xMnO₃ 兼具介电损耗和磁损耗,介 电损耗相对较强,合适的导电性有利于阻抗匹配和电 磁波衰减。磁损耗因子和介电损耗因子随微波频率的 变化相反,可能是基体中铁磁与反铁磁团簇在微波电 磁场作用下相互转变引起。

REFERENCES

- [1] 戴道生,熊光成,吴思诚. Re_{1-x}T_xMnO₃ 氧化物的结构,电磁 特性和巨磁电阻[J]. 物理学进展, 1997, 17(2): 201-222.
 DAI Dao-sheng, XIONG Guang-chen, WU Shi-cheng. Structure, electric and magnetic properties and colossal magnetoresistance of the Re_{1-x}T_xMnO₃[J]. Progress in Physics, 1997, 17(2): 201-222.
- SALAMON M B, JAIME M. The physics of manganites: Structure and transport[J]. Rev Mod Phys, 2001, 73(3): 583–628.
- [3] FUCHS D, SCHWEISS P, ADELMANN P, SCHWARZ T, SCHNEIDER R. Ferro-magnetic order in the electron-doped system La_{1-x}Ce_xCoO₃[J]. Phys Rev B, 2005, 72: 014466-1– 014466-4.
- [4] CHOU H, WU C B, HSU S G, WU C Y. Electron-doped colossal magneto-resistance in the sintered $La_{1-x}T_xMnO_3$ lanthanum-deficient phase[J]. Phys Rev B, 2006, 74: 174405-1–174405-6.
- [5] BOUDAYA C, LAROUSSI L, DHAHRI E, JOUBERT J C, CHEIKH-ROUHOU A. Magnetic and magnetoresistance properties in rhombohedral La_{1-x}K_xMnO₃ perovskite-type compounds[J]. J Phys Condens Matter, 1998(10): 7485–7492.
- [6] 陈永虔,谷坤明,唐 涛,崔旭高,张世远. 掺 K⁺和 Ag⁺的 LaMnO₃的室温庞磁电阻效应[J]. 磁性材料器件, 2001, 32(3): 9-13.

CHEN Yong-qian, GU Kun-ming, TANG Tao, CUI Xu-gao, ZHANG Shi-yuan. Room temperature colossal magnetoresistance effect in K⁺- and Ag⁺-doped LaMnO₃[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2001,32(3): 9–13.

- [7] 王克锋,刘俊明.稀土锰氧化物的低场磁电阻效应[J].物理 学进展,2003,23(3):192-210.
 WANG Ke-feng, LIU Jun-ming. Low-field magnetoresistance of perovskite manganite[J]. Progress in Physics, 2003, 23(3): 192-210.
- [8] 蔡建旺. 磁电子学器件应用原理[J]. 物理学进展, 2006, 26(3): 192-226.

CAI Jian-wang. Notes on spintonic devices[J]. Progress in Physics, 2006, 26(3): 192-226.

- [9] LI G, HU G G, ZHOU H D, FAN X J, LI X G. Attractive microwave-absorbing properties of La_{1-x}Sr_xMnO₃[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75(1): 101–104.
- [10] YANG R B, TSAY C Y, LIANG W F, LIN C K. Microwave absorbing properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ composites with negative magnetic susceptibility[J]. J Appl Phys, 2010, 107: 09A523-1-3.
- [11] TSAY C Y, YANG R B, HUNG D S, HUNG Y H, YAOAND Y D, LIN C K. Investigation on electromagnetic and microwave absorbing properties of La_{0.7}Sr0.3MnO₃/carbon nanotube composites[J]. Appl Phys, 2010, 107: 09A502-1–3.
- [12] ZHOU Ke-sheng, DENG Jian-jie, YIN Li-song, MA Shi-hong, GAO Song-hua. The microwave absorption properties of La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(5): 947–950.
- [13] SINGH P, BABBAR V K, RAZDAN A, PURI R K, GOEL T C. Complex permittivity, permeability, and x-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites[J]. Appl Phys, 2000, 87(9): 4362–4365.
- [14] 方俊鑫,陆 栋. 固体物理学(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 66-238.
 FANG Jun-xin, LU Dong. Solid state physics[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981: 66-238.
- [15] 殷之文. 电介质物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 28-94.
 YIN Zhi-wen. Dielectric physics[M]. Beijing: Science Press, 1989: 28-94.
- [16] 张立德. 纳米材料与纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 51-66, 322-338.
 ZHANG Li-de. Nanomaterials and nanostructures[M]. Beijing: Science Press, 2001: 51-66, 322-338.
- [17] LAIHO R LISUNOV K G, LÄHDERANTA E, ZAKHVALINSKII V S, KOZHEVNIKOV V L, LEONIDOV I A, MITBERG E B, PATRAKEEV M V. Influence of the phase separation effect on low-field magnetic properties of La_{1-x}Ba_xMnO₃[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 293: 892–902.
- [18] 胡季帆,梅良模,丁志强.钙钛矿氧化物 La_{0.65}(Ca,Ba)_{0.35}-Mn_{1-x}Fe_xO_y的磁电阻效应[J].稀土,2000,21(1):19-22.
 HU Ji-fan, MEI Liang-mo, DING Zhi-qiang. Magnetoresistance effect in La_{0.65}(Ca,Ba)_{0.35}Mn_{1-x}Fe_xO_y[J]. Chinese Rare Earths, 2000,21(1):19-22.
- [19] KIRILYUK A, DEMYK K, HELDEN G, MEIJER G, POTERYAEV A I, LICHTENSTEIN A I. Atomic clusters of magnetic oxides: Structure and phonons[J]. J Appl Phys, 2003, 93(10): 7379-7381.

(编辑 李艳红)