

纳米结构中间价态铁氧体的性能与动态电子结构的相关性

Relationship between the Properties and Dynamic Electronic Structure of Nanostructured Intermediate-Valency Ferrites

项目批准号: 59772039

兰州大学 李建功

钙钛矿型铜复合氧化物的高温超导性和钙钛矿型锰复合氧化物的庞磁电阻效应, 引起人们对钙钛矿型中间价态过渡金属氧化物材料功能特性的广泛兴趣。这类材料中的动态电子结构及其与性能的相关性, 是新型功能材料的研究、设计、开发应用的基础和理论依据, 具有很高的基础研究价值。由于纳米材料的界面/表面很多, 缺陷多, 原子排列对称性低, 配位数低, 失配键多, 键长、键角不规则性大, 即界面效应、尺寸及尺寸分布效应以及晶场效应, 使纳米结构的离子键或共价键固体具有不同的电子结构和性能。本项目以纳米结构中间价态复合铁氧体及其动态电子结构与性能的相关性为研究主题。

● 主要研究成果

1. 首次发现了连续变化的中间价态, 并提出了“长程电子离域化”动态电子结构模型

研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 铁氧体的相结构、晶体结构、电子结构和磁学性能。随二价碱土含量增加, 晶格常数减小。磁结构为反铁磁, 随二价碱土含量增加, 磁化率减小。随二价碱土含量逐渐增加, 铁处于中间价态, 且中间价态从三价逐渐向四价过渡(如图1)。对此, 我们提出了“长程电子离域化”动态电子结构模型, 即三价铁离子的最外层价电子, 不是定域于其母体离子, 而是向最近邻四价铁离子离域转移, 而后再继续向下一最近邻四价铁离子离域转移。

2. 首次发现了反铁磁材料制成纳米材料后, 具有单晶和粗晶材料所没有的弱铁磁性

制备的 BiFeO_3 纳米微粉为无团聚的球状颗粒(图2a)。单晶和粗晶 BiFeO_3 具有周期为62 nm的螺旋磁结构, 宏观表现为反铁磁性。而 BiFeO_3 纳米微粉为反铁磁结构的弱铁磁性。随颗粒尺寸减小, 磁化率增大(图2b), 磁化强度也增大。高温段为反铁磁结构的弱铁磁性, 同时Mossbauer效应研究结果还显示样品含有部分超顺磁相; 低温段表现出明显的磁弛豫行为, 说明样品在低温发生超顺磁阻塞或进入类自旋玻璃态。

● 代表性论文

- (1) Gradually varying intermediate valence of Fe in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 547, 51-56 (1999).
- (2) Size-dependence of magnetic properties of bismuth ferrite nanopowders, presented at 2001 MRS Spring Meeting.
- (3) Crystal structure, electronic structures, and magnetic properties of bismuth ferrites, J. Alloys Comp. 315, 259-264 (2001).

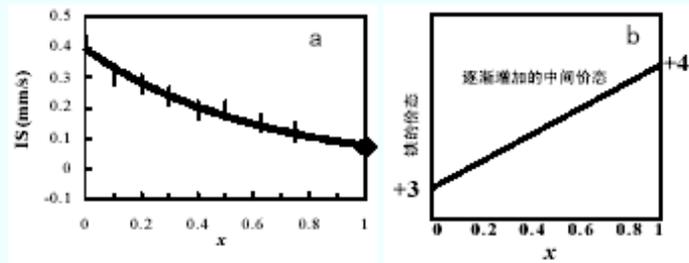


图1. 图a为铁氧体中的铁的同质异能位移IS随二价碱土含量x的变化, 说明在 $0 < x < 1$ 时铁处于介于+3和+4之间的中间价态, 并且随二价碱土含量x的逐渐增加, 铁的中间价态逐渐从+3价向+4价增加(图b)。

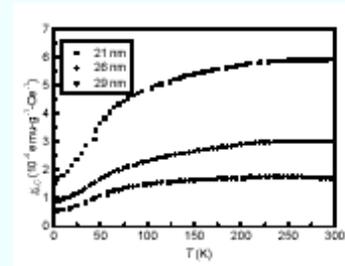
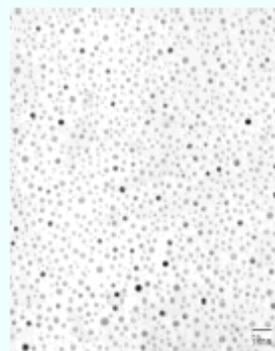


图2. 图a为 BiFeO_3 纳米微粉的TEM明场像, 表明所制纳米微粉为无团聚分散球状颗粒, 平均颗粒尺寸为21nm。图b为不同平均颗粒尺寸 BiFeO_3 纳米微粉的磁化率 χ_M 随温度的变化。 χ_M 随温度的变化规律说明反铁磁性, χ_M 的大小却处于弱铁磁性范围。