

文章编号: 1007-4627(2005)01-0054-04

## LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料电四极超精细相互作用 TDPAC 测量\*

杜恩鹏<sup>1</sup>, 葛智刚<sup>1</sup>, 郑永男<sup>1</sup>, 周冬梅<sup>1</sup>, 左翼<sup>1</sup>, 袁大庆<sup>1</sup>, 王平生<sup>1</sup>,  
段晓<sup>1</sup>, 石海松<sup>1</sup>, 王建波<sup>2</sup>, 李发伸<sup>2</sup>, 朱升云<sup>1</sup>

(1 中国原子能科学研究院, 北京 102413;

2 兰州大学磁学和磁性材料教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用时间微分扰动角关联方法测量了 LaFeO<sub>3</sub> 纳米中的电四极超精细相互作用. 扰动角关联探针核 <sup>140</sup>La-<sup>140</sup>Ce 由 <sup>139</sup>La(n, γ)<sup>140</sup>La 反应产生, 实验只观察到一个 La 晶位的四极相互作用. 在室温下, 20 和 40 nm 以及晶体 LaFeO<sub>3</sub> 的四极相互作用频率 ω<sub>0</sub> 分别为 687.4, 698.3 和 742.9 Mrad/s, 频率分布宽度系数 σ 分别为 0.014, 0.009 和 0.001, 电场梯度不对称系数 η=0. 实验数据表明, 电场梯度主轴与晶轴方向一致; 样品具有菱方结构, 晶体到纳米发生菱方向正交结构转变, 纳米尺度越小, 越趋于正交结构; 由于邻近核的扰动, 随纳米颗粒增大, 四极相互作用频率分布宽度系数 σ 变小, 晶体时最小.

**关键词:** 时间微分扰动角关联; 电四极相互作用; LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料

中图分类号: O571.414

文献标识码: A

### 1 引言

纳米科技是 20 世纪 80 年代末发展起来的前沿交叉性新兴领域. 纳米材料是由纳米颗粒构成的固体材料, 纳米颗粒的尺度最大不超过 100 nm. 纳米材料与普通材料相比, 在机械强度、磁、光、声、热和电等方面有很大的不同, 由此可以制成各种性能优良的特殊材料, 使得纳米材料被认为是 21 世纪最有发展前景的材料<sup>[1, 2]</sup>.

典型钙钛矿结构氧化物 LaFeO<sub>3</sub>(ABO<sub>3</sub>) 纳米材料是一种有重要意义和发展前景的新材料, 它具有多变的电、磁以及结构特性. 理想的 LaFeO<sub>3</sub> 是由位于立方体顶角处的稀土离子 La 与 12 个氧离子配位, 位于体心间隙位处的过渡族金属离子 Fe 与 6 个氧离子配位, LaFeO<sub>3</sub> 的晶格结构如图 1 所示. 由于很大的稀土阳离子 La 和较小的过渡族阳离子 Fe 的大小匹配失衡, 理想的立方晶格结构发生形变, 呈现正交晶系向菱方晶系过渡的扭曲结构<sup>[3, 4]</sup>. 晶格结构微小变化都会导致作用在 La 处电场梯度的变化.

电四极超精细相互作用是原子核电四极矩与核

外电场梯度的相互作用. 通过测量 La 受到的电四极相互作用, 就能得到扭曲结构微小变化的信息<sup>[5]</sup>. 纳米状态时的结构变化及其与纳米尺度的关系是当前一个非常感兴趣的热点问题. 为了解这种结构变化, 本工作进行了尺度为 20 和 40 nm LaFeO<sub>3</sub> 以及 LaFeO<sub>3</sub> 晶体的电四极超精细相互作用测量. 时间微分扰动角关联 (TDPAC) 方法是一种重要的用于材料微观结构研究的核效应分析技术<sup>[6, 7]</sup>, 通过测量作用在探针核上的电四极超精细

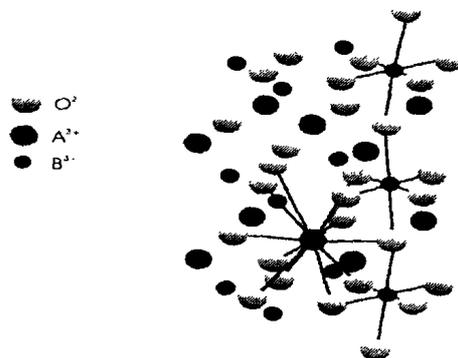


图 1 钙钛矿 ABO<sub>3</sub> 结构示意图

收稿日期: 2004 - 08 - 31

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10275097)

作者简介: 杜恩鹏(1978-), 男(汉族), 吉林省前郭县人, 在读硕士, 从事核技术应用研究; E-mail: epdu@iris.ciac.ac.cn

相互作用, 进行原子尺度的固体结构和性质研究. TDPAC 方法探测灵敏度高, 不受材料、温度、压力限制. 本实验采用 TDPAC 方法, 通过对作用在 La 上的电四极超精细相互作用测量, 研究 LaFeO<sub>3</sub> 纳米以及晶体材料微观结构及其变化.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

纳米材料制备有气相法、液相法和球磨法等方法. 液相法中的溶胶-凝胶法具有退火时间短、反应温度低、样品单相性好、颗粒尺度均匀且可以很好的控制等优点. 我们采用这种方法制备了各种 LaFeO<sub>3</sub> 纳米和晶体样品.

聚乙烯醇共溶剂加热到 60–80 °C, 加入溶于去离子水的化学纯的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 然后充分搅拌, 水解缩聚形成溶胶初始粒子. 溶胶初始粒子长大、成链和形成三维网络结构类胶材料. 类胶材料干燥后, 通过不同的温度热处理获得不同尺寸的 LaFeO<sub>3</sub> 纳米颗粒和晶体. 实验样品都进行了 XRD 和电镜检测, 结果表明 600 和 800 °C 烧结得到尺度为 20 和 40 nm 的单相 LaFeO<sub>3</sub> 纳米材料, 1 200 °C 烧结得到 LaFeO<sub>3</sub> 晶体.

### 2.2 TDPAC 测量

TDPAC 测量对 <sup>140</sup>Ce 的 0.328 8 MeV(γ<sub>1</sub>) 和 0.487 MeV(γ<sub>2</sub>) 级联 γ 进行. <sup>140</sup>Ce 中间态半衰期为 3.4 ns、四极矩 Q=0.350 b, 自旋 I=4. <sup>140</sup>Ce 是 <sup>140</sup>La 衰变的子核. 图 2 是 <sup>140</sup>La-<sup>140</sup>Ce 的衰变纲图.

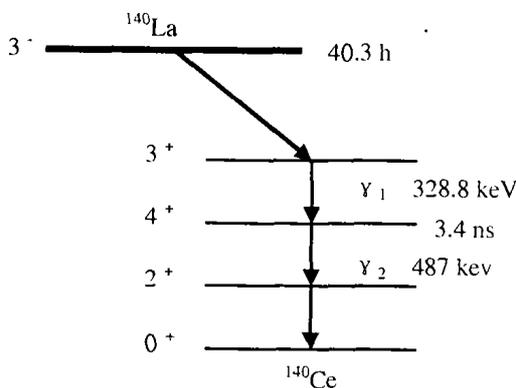


图 2 <sup>140</sup>La-<sup>140</sup>Ce 衰变纲图

<sup>140</sup>La 由中国原子能科学研究院重水反应堆热中子辐照 LaFeO<sub>3</sub>, 通过 <sup>139</sup>La(n, γ)<sup>140</sup>La 反应产生. 10 mg 的 LaFeO<sub>3</sub> 样品在 1 × 10<sup>13</sup>/(cm · s) 注量率

下辐照 2.5 min, 产生实验需要的 1 × 10<sup>6</sup> Bq 放射性.

TDPAC 测量采用 4 个 BaF<sub>2</sub> 闪烁探测器组成的快慢符合型谱仪进行, 谱仪的时间分辨率好于 0.5 ns. 4 个闪烁探测器在一个平面内以 90° 角依次排列, 探测器 1 和 4 记录 γ<sub>1</sub>, 探测器 2 和 3 记录 γ<sub>2</sub>, 同时得到 4 个符合时间谱

$$C_{ij}(\theta, t) = NW(\theta, t) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B, \quad (1)$$

式中 i=1, 4, j=2, 3, W(θ, t) 是角关联函数:

$$W(\theta, t) = 1 + \sum A_k G_k P_k(\cos\theta). \quad (2)$$

其中 k=1, 2, 3, ...

### 2.3 数据处理

由于 C<sub>ij</sub>(θ, t) 是角关联函数 W(θ, t) 调制的随时间指数衰减的, 为了增强效应、消除指数衰减和去掉探测器效率, C<sub>ij</sub>(θ, t) 减去偶然符合本底后, 形成自转动函数 R(t).

自转动函数 R(t) 为

$$R = \frac{2\sqrt{C_{13}(\pi, t)C_{24}(\pi, t)} - \sqrt{C_{14}\left(\frac{\pi}{2}, t\right)C_{23}\left(\frac{\pi}{2}, t\right)}}{\sqrt{C_{13}(\pi, t)C_{24}(\pi, t)} + 2\sqrt{C_{14}\left(\frac{\pi}{2}, t\right)C_{23}\left(\frac{\pi}{2}, t\right)}}. \quad (3)$$

由(1)和(2)式得到自转动函数 R(t) 解析式:

$$R(t) \approx 3A_2 G_2(t), \quad (4)$$

式中 G<sub>2</sub>(t) 是扰动因子, 对电超精细相互作用,

$$G_2(t) = \sum_n S_{2n} \left\{ f_0 + \sum_i f_i \cos(n\omega_i t) \times \exp\left[-\frac{(n\sigma\omega_i t)^{1/2}}{2}\right] \right\}, \quad (5)$$

式中 f<sub>0</sub> 是未受扰动探针原子核的成分, f<sub>i</sub> 是受到 i 种扰动的成分, 用(4)和(5)式拟合(3)式可以得到电四极超精细相互作用频率 ω<sub>0i</sub>、频率分布宽度系数 σ、相对成分 f<sub>i</sub> 和各向异性因子 A<sub>2</sub> 等参数. 系数 S<sub>2n</sub> 取自文献[8]. 用一个四极相互作用频率就可以很好地拟合实验测量的自转动函数 R(t). 拟合中采用的 G<sub>2</sub>(t) 为

$$G_2(t) = 0.28657 + 0.00866 \cos(\omega_0 t) \exp\left[-\frac{(\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right] +$$

$$\begin{aligned}
 &0.070\ 13\cos(3\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(3\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]+ \\
 &0.155\ 83\cos(4\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(4\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]+ \\
 &0.151\ 52\cos(5\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(5\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]+ \\
 &0.169\ 70\cos(7\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(7\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]+ \\
 &0.109\ 09\cos(8\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(8\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]+ \\
 &0.048\ 48\cos(12\omega_0 t)\exp\left[-\frac{(12\sigma\omega_0 t)^{1/2}}{2}\right]. \quad (6)
 \end{aligned}$$

### 3 结果和讨论

拟合采用 DEPACK 程序<sup>[9]</sup>. 20 和 40 nm LaFeO<sub>3</sub> 纳米和 LaFeO<sub>3</sub> 晶体材料实验测量和拟合自旋转动函数  $R(t)$  如图 3 所示. 探针核是通过 <sup>139</sup>La ( $n, \gamma$ ) <sup>140</sup>La 反应直接产生, 可以认为探针核都在 LaFeO<sub>3</sub> 的 La 晶格位置. 表 1 给出了 La 位置电四极超精细相互作用频率  $\omega_0$  及其分布宽度系数  $\sigma$  随样品的变化. 电场梯度的不对称系数  $\eta=0$ . <sup>140</sup>Ce 中间态自旋  $I=4$ , 四极相互作用耦合常数:

$$\nu_Q = \frac{2I(2I-1)}{3\pi}\omega_0 = \frac{eQV_{zz}}{h}. \quad (7)$$

由实验测量的电四极超精细相互作用频率  $\omega_0$  和 <sup>140</sup>Ce 中间态四极矩  $Q=0.350$  b, 由 (7) 式可以计算 La 晶格位置上探针核受到的电场梯度  $V_{zz}$  值. 20 和 40 nm 以及晶体样品的  $V_{zz}$  分别为  $4.83 \times 10^{23}$ ,  $4.90 \times 10^{23}$  和  $5.22 \times 10^{23}$  V/m<sup>2</sup>.

拟合得到电场梯度不对称系数  $\eta=0$ , 表明电场梯度主轴方向与晶轴方向一致. 实验得到的电场梯度  $V_{zz}$  值说明样品晶格结构是斜交菱形结构. 由图 5 可见, 随纳米颗粒尺度增大, 电四极相互作用频率  $\omega_0$  或电场梯度  $V_{zz}$  增加, 晶体的四极相互作用频率最大. 这表明 LaO<sub>12</sub> 十二面体形变随纳米尺度增大

而变大, 晶体时形变最大, 晶体到纳米发生晶格结构从斜交到正交的结构演化, 纳米尺度越小, 越趋于正交结构.

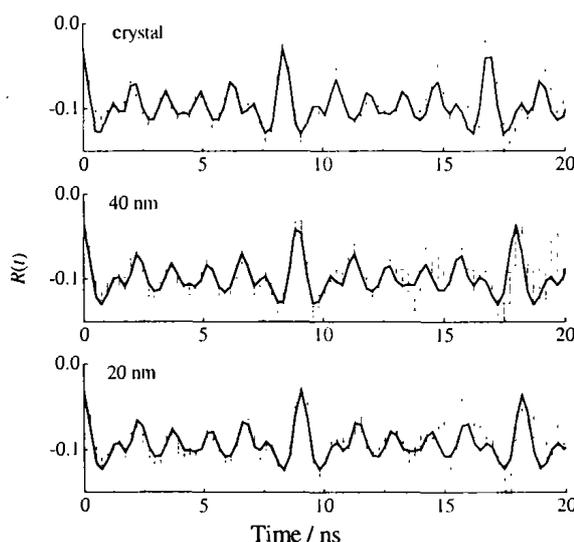


图 3 20 和 40 nm LaFeO<sub>3</sub> 纳米以及 LaFeO<sub>3</sub> 晶体材料的  $R(t)$  谱

● 为实验测量, — 为拟合.

表 1 La 位置精细相互作用频率及其分布宽度系数

	20 nm	40 nm	Crystal
$\omega_0$ /MHz	687.4	698.3	742.9
$\sigma$	0.014	0.009	0.001

从实验数据还可以看到, 纳米颗粒增大, 四极相互作用频率分布宽度系数  $\sigma$  变小, 晶体时最小. 四极相互作用频率分布宽度的增加, 是由于邻近探针的核扰动所致, 纳米颗粒越小, 邻近原子的影响越大.

采用基于第一原理的 Wine2k 程序理论计算 LaFeO<sub>3</sub> 电场梯度和超精细相互作用的工作正在进行中.

### 参 考 文 献:

[1] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构, 北京: 科学出版社, 2001, 1-15.  
 [2] 刘吉平, 郝向阳. 纳米科学与技术, 北京: 科学出版社, 2002, 1-20.  
 [3] Goldschmidt V. Geochemistry. Oxford: Clarendon Press,

1958, 3-10.  
 [4] Glazer A. M. Acta Crystallogr, Sect B: Struct Crystallogr Cryst Chem, 1972, 28, 3 384.  
 [5] 朱升云. 核技术, 1998, 21: 125.  
 [6] Zhu Sheng-yun. Nuclear Science and Techniques, 1994, 5:

134.

Nuclear Data Tables, 1979, 23: 315.

[7] Zhu Sheng-yun. *Hyperfine Interactions*, 1993, 79: 633.[9] Bengt Lindgren. *The Manual of DEPAACK program version* 990113.[8] Dafni E, Bienstock R, Rafailovich H, *et al.* *Atomic Data and*

## Study of Quadrupole Interactions in Nano-LaFeO<sub>3</sub> Perovskites by Time Differential Perturbed Angular Correlation\*

DU En-peng<sup>1</sup>, GE Zhi-gang<sup>1</sup>, ZHENG Yong-nan<sup>1</sup>, ZHOU Dong-mei<sup>1</sup>, ZUO Yi<sup>1</sup>, YUAN Da-qing<sup>1</sup>,  
WANG Ping-sheng<sup>1</sup>, DUAN Xiao<sup>1</sup>, SHI Hai-song<sup>1</sup>, WANG Jian-bo<sup>2</sup>, LI Fa-shen<sup>2</sup>, ZHU Sheng-yun<sup>1</sup>

(1 *China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;*

2 *Key Laboratory of Magnetism and Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** The quadrupole interactions in the nano-and crystalline LaFeO<sub>3</sub> perovskites have been investigated by TDPAC. The TDPAC probing nuclei <sup>140</sup><sub>57</sub>La-<sup>140</sup><sub>58</sub>Ce were produced through the nuclear reaction <sup>139</sup>La (n, γ)<sup>140</sup>La at the CIAE heavy water experimental reactor. One electric quadrupole interaction was detected for each material, which is assigned to the La site. The quadrupole interaction frequencies of 687.4, 698.3 and 742.9 Mrad/s with a distribution coefficient of 0.014, 0.009 and 0.001 were observed at room temperature for the 20 and 40 nm nano-LaFeO<sub>3</sub> and crystalline LaFeO<sub>3</sub>, respectively. The fitting yielded the EFG asymmetry parameter η=0, which indicates that the principal axes of the EFG is aligned with the crystallographic axes. The experimental results show that the structure of crystalline LaFeO<sub>3</sub> is rhombohedral, the changing of the structure towards the orthorhombic structure takes place from the crystalline LaFeO<sub>3</sub> to the nano-LaFeO<sub>3</sub>, and the smaller the nano-grain size, the larger the change. The frequency distribution is caused by the perturbation of the neighboring atoms, and thus, the distribution coefficient increases with decreasing the nano-grain size and the crystalline LaFeO<sub>3</sub> arrives at its maximum.

**Key words:** TDPAC; quadrupole interaction; LaFeO<sub>3</sub> nano-material

(上接第 35 页)

## Importance of Element Assignment for Identifying Heavy Neutron-rich Nuclides\*\*

XU Yan-bing, YUAN Shuang-gui, YANG Wei-fan, DING Hua-jie, NIU Yan-ning

(*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** The significance of the synthesis and study of heavy neutron-rich nuclides far from β-stability is briefly introduced. The important role of element assignment for studying heavy neutron-rich nuclides far from β-stability is reported.

**Key words:** element assignment; important role; heavy neutron-rich nuclide

\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10275097)

\*\* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10175079); Major State Basic Research Development Program (G2000077400)