

钶铁矿型 MnNb_2O_6 的熔盐法合成、 钒掺杂与磁性研究

周传仓[†] 刘发民 丁 芃 钟文武 蔡鲁刚 曾乐贵

(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院, 教育部微纳测控与物理重点实验室, 北京 100191)

(2010年6月3日收到; 2010年7月28日收到修改稿)

采用了熔盐法新工艺制备了纯相与掺钒的 MnNb_2O_6 粉晶, 利用 X 射线衍射仪 (XRD), 扫描电子显微镜 (SEM), 能谱分析 (EDX), 透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 和电子衍射 (SAED) 分析了其物相、形貌及微结构. 结果表明合成产物为正交晶系钶铁矿型 MnNb_2O_6 ; 在不同的熔盐中合成出了棒状、片状与长方体形貌的纯相产物. 讨论了温度与掺杂对结构与形貌的影响, HRTEM 与 SAED 分析表明了产物的各向异性生长与结晶完整性. 利用超导量子干涉仪 (SQUID) 在 2T 磁场中, 2—30 K 温度范围内测试了掺钒的 MnNb_2O_6 粉末的变温磁化率, 测量结果表明 $\text{MnNb}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ 材料在 5.4K 左右具有反铁磁性相变, 20K 以上的温度下磁化率倒数能很好地符合 Curie-Weiss 定律, 顺磁外斯温度为 $\theta = -33.9$ K, 居里常数 $C = 10.52$ K emu mol \cdot f. u. $^{-1}$, 有效磁矩为 $5.82\mu_B$. $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 随着掺钒量的增加, 反铁磁性相互作用增强. 根据 Anderson 模型, $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 超交换作用是 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 在低温下反铁磁性的根源.

关键词: 熔盐法, 结构与形貌, 掺杂, 反铁磁性**PACS:** 81.20.Ev, 75.50.Ee

1. 引言

近年来, AB_2O_6 ($A = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Fe}^{2+}$; $B = \text{Nb}, \text{Ta}$) 材料作为微波介电材料受到了研究者的广泛关注^[1-6]. 另外也有人研究了该体系中某些材料的催化性能、磁学性能、光学性能^[7-16]. 但是, 关于 MnNb_2O_6 的磁学性能研究较少, Nielsen 等^[7] 通过中子衍射技术研究了单晶 MnNb_2O_6 的磁结构, 具有反铁磁结构, 尼尔温度 4.4K, 为 A 型磁结构与 G 型磁结构的重叠, 相应的磁空间群为 $P2_1/c$. Orera 等^[9] 研究了掺钽的 MnNb_2O_6 的磁学性能, García-Alvarado 等^[10] 研究了经过 H_2 还原 MnNb_2O_6 的反铁磁性能. 但是掺杂钒 MnNb_2O_6 的磁学研究还未见报道.

MnNb_2O_6 具有优异的物理性能与化学性能, 与 MnNb_2O_6 的奇特结构密切相关. MnNb_2O_6 具有钶铁矿结构, 空间群 $Pbcn$, 如图 1 所示, 晶体结构是由平行于 a 轴的扭曲六方密堆八面体层组成. 在 b - c 层

内, MnO_6 和 NbO_6 八面体以之字形链沿着 c 轴排列. 平行的 MnO_6 和 NbO_6 链沿 b 轴方向交替排列, 八面体内的离子在层与层的交替顺序为 Mn-Nb-Nb-Mn-Nb-Nb. 在 a - b 面内存在一个有趣的拓扑结构^[7,8].

MnNb_2O_6 ($M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Fe}^{2+}$) 等钽酸盐大多采用了传统的固相合成, 这种方法的合成温度需要在 1100 °C 以上, MgNb_2O_6 , CoNb_2O_6 等需要两步才能合成出纯相产品^[7-10, 17-23]. 固相法合成产品晶粒尺寸大、晶粒形状不规则, 而且烧结时间长, 工艺繁琐, 耗能大, 效率低. 目前电子产品集成化、小型化以及生产环保等需要, 亟需发展一些新的制备工艺, 以高效率的合成出形貌特殊、性能优异的产品. Zhang 等^[24] 以 NiCl_2 与相应的乙酰丙酮金属盐为原料在苯甲醇中 200 °C 下溶剂热合成了 MnNb_2O_6 纳米晶. Alexander 等^[25] 在 800 °C, 2 kbar (1 bar = 10^5 Pa) 条件下在贵金属胶囊中水热合成了 MnNb_2O_6 晶体. 这些方法过程复杂, 而且对设备的要求很高. 熔盐法是一种能

[†] E-mail: zhouchuancang@163.com

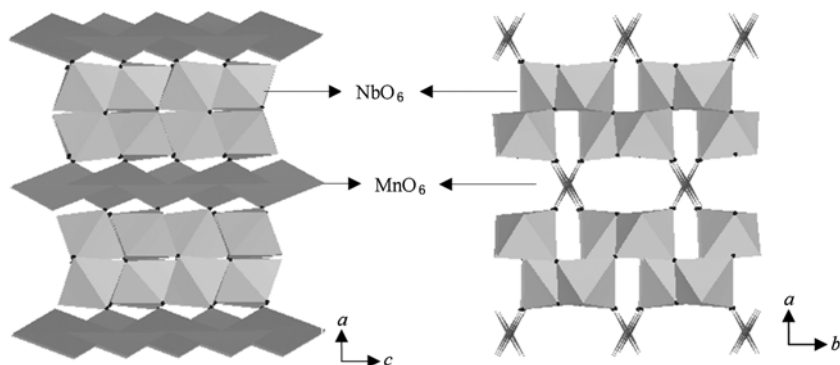


图1 柯铁矿结构型 $MnNb_2O_6$ 的结构. 暗灰色面: MnO_6 ; 浅灰色八面体: NbO_6 ; 黑球: O 离子

高效率合成各向异性生长的晶体且合成品粒尺寸均匀细小的合成方法^[26-30]. Guo 等^[31]用熔盐法合成了具有棒状形貌的 $ZnNb_2O_6$ 粉体. 但是目前还没有熔盐法合成 $MnNb_2O_6$ 的报道.

本文用熔盐法合成了具有棒状、片状、长方体形貌的 $MnNb_2O_6$, 并且对 $MnNb_2O_6$ 进行掺钒的熔盐法合成, 对产品的微观结构进行分析, 最后研究了 V 掺杂 $MnNb_2O_6$ 材料的磁学性能.

2. 实 验

按照化学计量比, 称取适量的反应物 ($MnSO_4 \cdot H_2O$, Nb_2O_5 , V_2O_5) 以及熔盐 ($LiCl-KCl$, $LiCl-MnCl_2$, $MnCl_2-NaCl$, $NaCl-KCl$). 所使用的药品都为分析纯, 使用前不再进行进一步的提纯. 用玛瑙研钵将原料以及盐类进行充分混匀, 然后在烘箱内 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 18 h. 取出后将混合物置于刚玉坩埚内, 放入高温炉内以 $100\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的升温速率加热到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 3 h. 自然冷却后将样品取出. 加入适量的去离子水, 加热到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解可溶性盐类. 经过滤、热水洗涤使产物和盐类分离, 将产物干燥后得到合成的粉体产物.

利用帕纳科 (PANalytical) 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析. 利用 FEI 公司的 XL-30 扫描电镜观察样品的形貌, 并用 Link ISIS 能谱分析仪 (EDS) 对样品进行元素成分分析. 利用荷兰飞利浦公司生产的 CM200ST/FEG 型透射电子显微镜 (TEM) 进行样品的高分辨图像 (HRTEM) 分析与电子衍射 (SAED) 分析. 变温磁化率测量用美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS XL-7 型超导量子磁强计 (SQUIT) 在 $2-30\text{ K}$ 温度下, 2 T 磁场中进行的.

3. 结果与讨论

3.1. 熔盐种类对结构与形貌的影响

熔盐在熔盐法中起着液相介质的作用, 它的种类影响到最终产物的性能、晶粒大小、晶粒形状; 因此盐的选择对获得满意粉体性能是至关重要的. 一般来说, 熔盐应该有较低的熔点以满足所需物相的合成温度. 另外, 熔盐还应该容易被洗涤, 以便合成后去除. 在实际应用时, 很少利用单一盐, 经常使用的是复合盐. 复合熔盐各成分之间可以取长补短, 改善熔盐的性质. 本文选择了以下四种复合熔盐进行合成 $MnNb_2O_6$: a) $MnCl_2-NaCl$; b) $LiCl-KCl$; c) $NaCl-KCl$; d) $KF-KCl$. 图 2 所示, 是采用不同熔盐合成产物的 XRD 图, 其中熔盐与反应物质量比例为 2:1, 合成温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 3 h, 升温速率

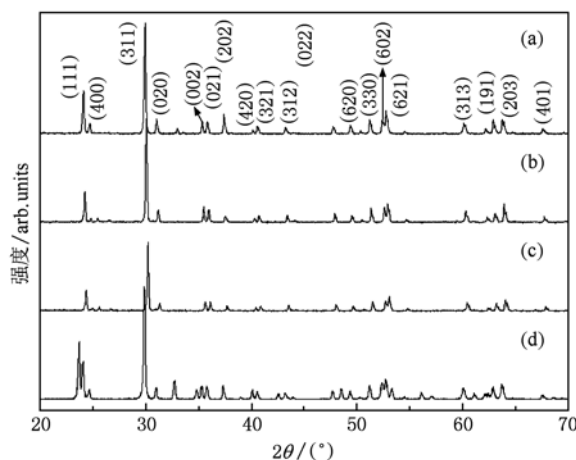


图2 采用不同熔盐得到产物的 XRD 图 (a) $MnCl_2-NaCl$; (b) $LiCl-KCl$; (c) $NaCl-KCl$; (d) $KF-KCl$

为 100 °C/h, 自然冷却降温. 结果显示, 在四种熔盐中均能合成出正交结构的 MnNb_2O_6 (JCPDF NO. 33-0899), 其中在 MnCl_2 -NaCl; LiCl-KCl 中合成产品的结晶度较高, 相较纯净. 在前三种盐中结晶取向基本一致, 只是结晶度有差异. 而在 KF-KCl 中合成的产品与其他的差异较大, 可能是因为在氟化物在产品中有一定的固溶度, F 离子的半径小容易进入晶体的晶格, 形成杂质, 而原子半径较大的 Cl 离子对来说不易进入晶格形成杂质. 因此可以看到 d 样品的 XRD 比标准图谱有所偏移. 从 a 到 c, 衍射峰逐渐向高角度移动, 而且结晶度有所不同, 这说明了在熔盐法合成中不同的熔盐对产物 MnNb_2O_6 的结构与结晶度都有不同的影响, 这可能由于结晶时晶体各向异性的生长方向不同导致晶体微观结构差异与晶体形态的不同, 以及晶体生长时不同熔体作为杂质对晶体的结晶完整性与微观结构造成的不同影响.

图 3 所示为加入不同熔盐助剂合成产品的 SEM 图, 结果显示, 在加入质量相同的条件下, 四种盐合成的产物形貌有较大差异, 其中 MnCl_2 -NaCl 合成的为均一的棒状形貌, LiCl-KCl 合成的为片状结构, 在 NaCl-KCl 中为多面体和棒状结构的混合物, 而在 KF-KCl 中为小颗粒与小块的混合物, 其中 (a) 和 (b) 的形貌比较均匀一致. 这些形貌的差异主要是由于各个生长方向晶体生长速率的不同所引起的. 由于在不同盐中的反应物与产物的溶解度的差异, 引起了反应速率与晶体生长速率的不同, 当在盐中的溶解度很大时, 温度稍有变化, 就引起了大量的物质析出, 还会引起大量的自发成核. 说明了在 KCl + NaCl 中的溶解度和过饱和度较大, 以及较小的黏度, 因此生成了较大的晶粒. 根据周期键理论, 晶体生长最快的方向是化学键最强的方向, 熔体的成分以及元素的性质对化学键的强度影响较大, 而且有的杂质会进入晶体或选择性的吸附在晶体的生长表面上改变晶面的相对生长速率, 因而促成了晶体形态的改变, 特别是在一定的过饱和度下, 熔体中杂质对晶体生长起着抑制作用. 另外, 熔盐粘度特性会直接影响物质在熔盐中的传输速率, 进而对熔盐合成的进程产生较大影响. 根据熔盐物质传输理论^[27], 在反应物和温度一定时, 扩散系数与黏度成反比关系. 黏度与扩散速度对各向异性与结晶速度的影响. 因此在不同的熔盐中生长, 会具有不同的生长形态, 而且会影响晶体的结晶完整性.

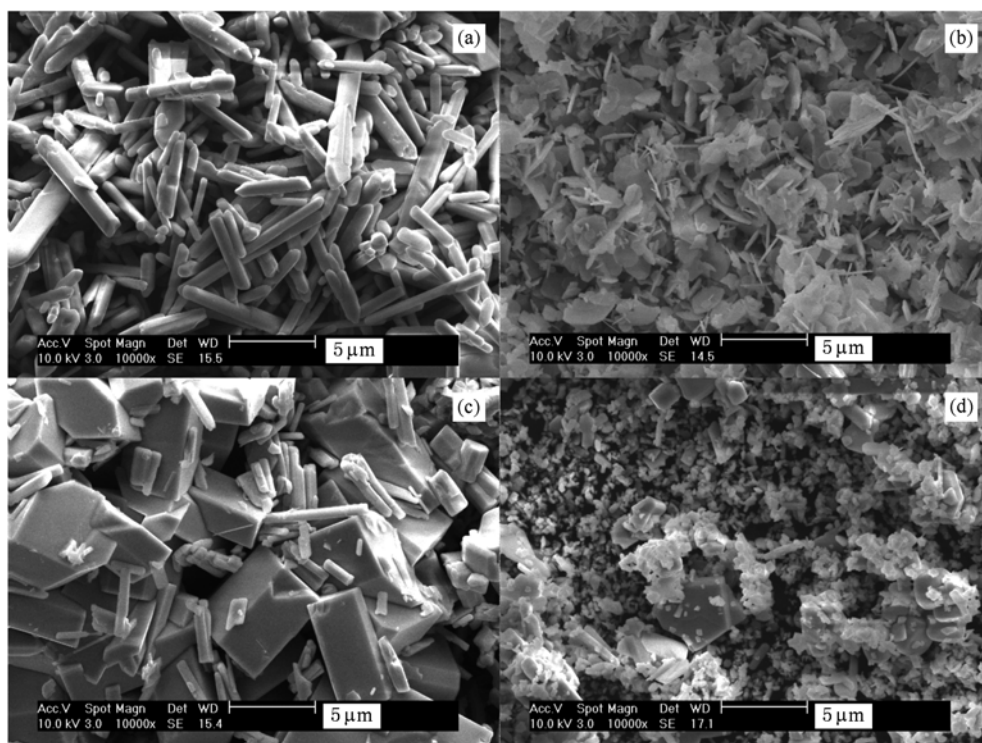


图 3 采用不同熔盐得到产物的 SEM 图 (a) MnCl_2 -NaCl; (b) LiCl-KCl; (c) NaCl-KCl; (d) KF-KCl

3.2. 煅烧温度对结构与形貌的影响

温度是影响固相反应的重要因素. 对于固相反应, 反应物和产物之间的结构有明显的差异, 生成产物时涉及大量的结构重排, 化学键的断裂和重新组合, 原子也要作相当大距离的迁移等. 只有在极高的温度下, 这些离子才具有足够的热能使之能从正常格位上跳出并通过晶体扩散^[28]. 为了探讨温度对熔盐法合成 MnNb_2O_6 的形貌和结构的影响. 本研究分别采用了 800, 900, 1000, 1100 °C 温度下进行煅烧前驱物. 因为原料中除了五氧化二铌的熔点在 1000 °C 以上, 其他熔点均在 700 °C 左右, 所以选择 800 °C 为最低煅烧温度, 熔盐选择 $\text{MnCl}_2 + \text{NaCl}$, 其中熔盐与反应物质量比例为 2:1, 保温时间为 3h, 升温速率为 100 °C/h, 自然冷却降温. 图 4 为在不同温度下煅烧得到产物的 XRD 图, 从图上可以看到, 从 800 到 1100 °C 均能合成出纯相的正交结构 MnNb_2O_6 产物, 900 与 1000 °C 时结晶度较高.

图 5 为在不同温度下煅烧得到产物的 SEM 图, 从图上可以看到 800 °C 时合成产物的形貌不均一, 颗粒大小不均匀; 其他温度下合成产物的形貌为棒状, 而且随着温度的升高, 颗粒度变大. 温度对熔体

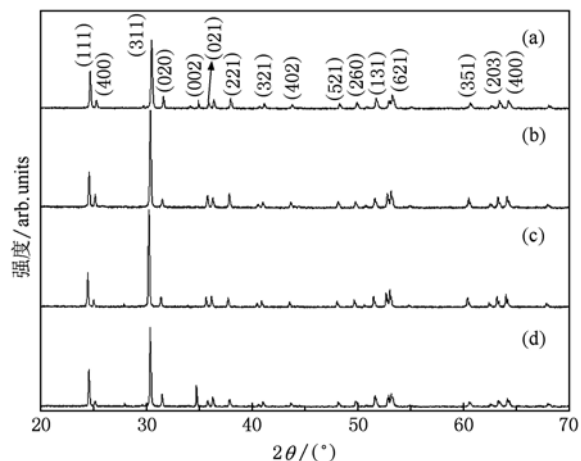


图 4 在不同温度下煅烧得到产物的 XRD 图 (a) 为 800 °C; (b) 为 900 °C; (c) 为 1000 °C; (d) 为 1100 °C

的黏度, 以及反应物与产物在熔体中的溶解度都有较大影响, 随着温度的升高溶解度增大, 黏度减小, 在冷却时过饱和度增大, 因此生成的晶粒较大. 但是温度过高时会引入杂质, 以及过冷度高时, 杂质聚集来不及扩散而集中在反应界面, 因此会引起结晶度与纯度的下降. 通过以上的实验结果与讨论, 得出了最佳的合成条件为: 熔盐选择 $\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$, 温度为 900 °C.

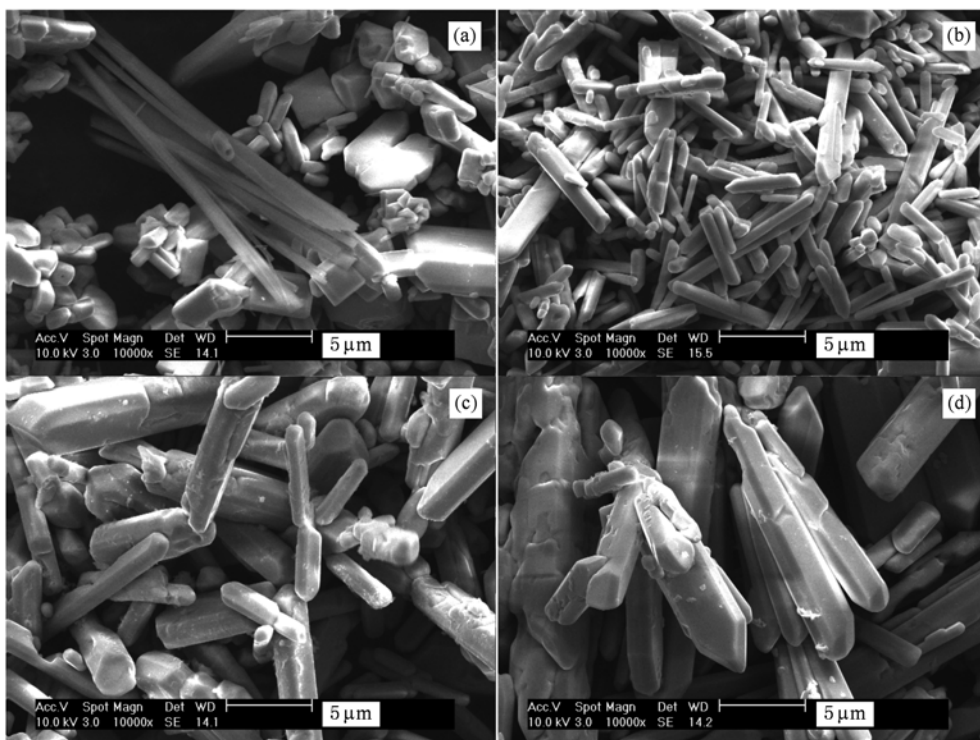


图 5 在不同温度下煅烧得到产物的 XRD 图 (a) 为 800 °C; (b) 为 900 °C; (c) 为 1000 °C; (d) 为 1100 °C

3.3. 掺杂对结构与形貌的影响

掺杂是典型的晶体缺陷,晶体缺陷是结构敏感性的物理根源,所有的性能在不同程度上都存在着结构敏感性. 铌与钒同族,具有相似的物理化学性质,在理论上,钒掺杂 $MnNb_2O_6$ 容易进入晶格,钒的离子半径小进入晶格后会引入晶格畸变,造成在物理化学性质上的改变,而且钒盐及钒氧化物的熔点低,能降低铌酸盐的熔点,降低材料的烧结温度,能很大的改善材料的某些物理性能^[3,4].

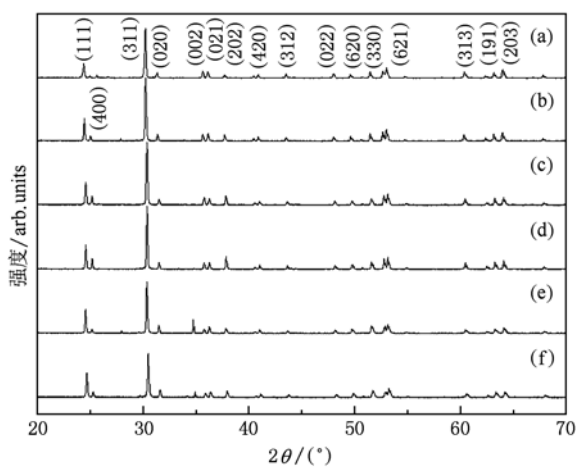


图6 掺钒不同量的 $MnNb_2O_6$ 的 XRD 图 (a)0%; (b)5%; (c)10%; (d)15%; (e)20%; (f)30%

表1 掺杂引起的晶胞参数与晶胞体积的变化

掺杂/%	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
0	1.425	0.5715	0.5058	0.4119
5	1.421	0.5708	0.5055	0.4100
10	1.411	0.5687	0.5051	0.4053
15	1.411	0.5682	0.5047	0.4046
20	1.413	0.5686	0.5045	0.4053
30	1.405	0.5686	0.5038	0.4025

为了研究掺杂对结构与形貌的影响,我们采用了 $MnCl_2-NaCl$ 为熔盐助剂合成了不同的掺杂量 0%,5%,10%,15%,20%,30% 的粉体材料. 图6 为 $MnNb_2O_6$ 掺钒的 XRD 图谱,从图上可以看到衍射峰的值完全符合正交结构的 $MnNb_2O_6$ (JCPDF NO. 72-0484), 没有发现其他的杂相. 说明了 V 已经完全进入晶格,但是结晶度先增大后减小,这可能是因为掺杂量小时,由于氧化钒的低熔点,使反应物在较低的温度下进入熔体进行反应,从而加快了反

应速度,而且结晶时更容易结晶成大块晶体,增加了晶体的结晶完整性. 但是掺杂量增大一定程度时引起了晶体大的晶格畸变以及低熔点的熔体在高温时带进去部分的杂质,都会引起结晶时结晶的相对不完整性. 在图6(e),(f)中 35.8° 位置有两个峰出现,经查阅标准卡片也是属于纯相中的峰,说明了在此时生长晶面已经和其他的略有不同. 此外,还可以看到低角度高强度的衍射峰的位置随着掺杂量的增大逐渐向高角度偏移,根据正交体系的晶面间距计算公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

可以计算晶格常数与晶胞体积. 这里 d 是晶面间距, (h, k, l) 是晶面指数, (a, b, c) 是晶格常数. 计算结果如表1所示,从表上可以看到随着掺杂量的增加晶胞参数逐渐减小,晶胞体积也随之逐渐减小,这可能是因为 Nb 的位置被 V 所代替时,由于 V^{5+} 比 Nb^{5+} 离子的半径小,而引起了晶格畸变使在各个方向的晶胞参数减小.

图7 为掺钒不同量时的 SEM 图,图上可以看出未掺杂时主要是块状结构,当掺杂量逐渐增大时,逐渐棒状结构增多,并且颗粒逐渐增大. 这可能是因为掺杂 V 时,由于氧化钒的低熔点性与低黏度,使反应物与产物溶解度增大,在相同温度下黏度减小,扩散速度增大,反应加快,并且相同温度下过饱和度增大,使晶体在冷却时能长成较大的晶体颗粒.

3.4. $MnNb_2O_6$ 的微观结构分析

对 $MnCl_2-NaCl$ 为熔盐掺钒 10% 合成的 $MnNb_{2-x}V_xO_6$ 进行微观结构进行分析,图8 为 TEM, HRTEM, SAED, EDS 图,TEM 图显示了晶体的棒状结构,棒的直径大约为 300nm. HRTEM 图显示了棒状晶体具有清晰的高分辨晶格条纹,分别对应的 0.254 nm 和 0.535 nm 的晶面间距,经过查阅 XRD 图谱,分别对应晶面(002)与(110). 可以推断电子的入射方向为两个晶面的交线,经过计算为沿着晶向 $[\bar{1}10]$,从而得出该纳米片的生长晶面为(610). 清晰的高分辨晶格条纹也说明了棒状晶粒有很好的结晶完整性. 选区电子衍射(SAED)图显示了清晰的衍射斑点规则分布,具有典型的单晶的特征,对衍射斑点进行了表征,分别对应着(110), (220), (131)等,查阅电子衍射图谱符合正交结构的 $MnNb_2O_6$. 这个典型的单晶衍射斑点数据与 XRD

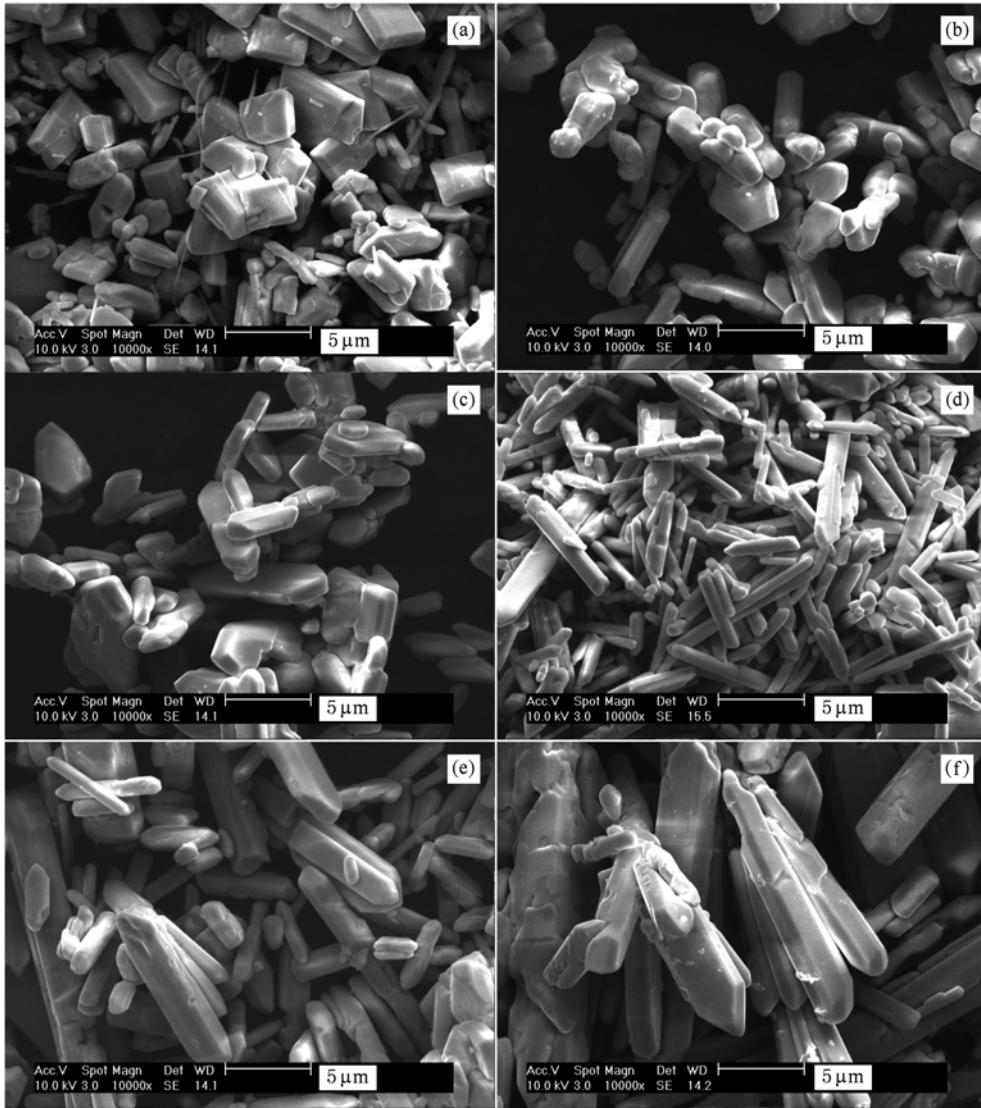


图7 掺钒不同量的 MnNb_2O_6 的 SEM 图 (a)0%;(b)5%;(c)10%;(d)15%;(e)20%;(f)30%

数据一致. 另外,用带有能谱分析仪(EDX)附件的电子扫描微分析仪进行元素成分分析,结果表明了只有 Mn, Nb 与 V 离子,假设这元素的化合价分别为 2 和 5,经过计算 $\text{Mn}/(\text{Nb} + \text{V})$ 摩尔比大概为 1:2. 电子衍射与 X 射线衍射均未发现 V 化合物其他相的存在,再次说明了 V 已经将进入 MnNb_2O_6 的晶格.

3.5. $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 粉体的磁性分析

磁化率测量用 MPMS XL-7 超导量子磁强计 (SQUIT) 在 2—30 K 温度下, 1T 磁场中进行的. 图 9 显示了室温下 V 掺杂 10% MnNb_2O_6 的 $M-H$ 曲线与 $\chi-T$ 曲线, 结果显示了在室温下 MnNb_2O_6 具有顺磁性, 在 $\chi-T$ 曲线 (2—30 K) 中可以看到一个反铁磁性相变, 相变温度在 5.4 K 左右. 进一步增加钒的掺杂

量为 30% 时, 相变温度为 6.0 K. 与纯相 MnNb_2O_6 的尼尔温度 4.8 K 相比, 随着掺杂量的增加尼尔温度有所提高, 说明了掺杂能增强反铁磁性相互作用. 纯相 MnNb_2O_6 磁性研究结果与 Nielsen 等^[7] 报道的结果相似, 但是相变温度有少量的差异, 可能是因为结晶态的不同引起的. 当温度在 20 K 以上时, $(1/\chi)-T$ 曲线能很好的符合 Curie-Weiss 定律 $\chi_m = C/(T - \theta)$ ^[32]. 经过计算其顺磁外斯温度 $\theta = -33.9 \text{ K}$, $C = 10.52 \text{ K emu mol} \cdot \text{f. u.}^{-1}$. 根据下式, $\text{MnNb}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ 的有效磁矩计算:

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3Ck_B}{N}}, \quad (2)$$

这里 C 是居里常数, k_B 是玻尔兹曼常数, μ_B 是玻尔磁子, N 磁性离子的数目. 经过计算可以得出有效

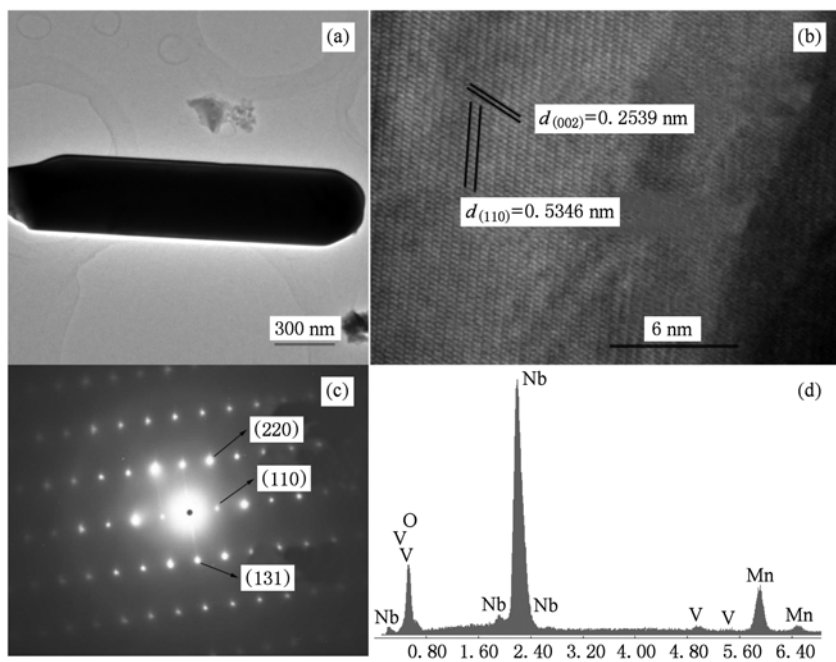


图8 熔盐法合成 $\text{MnNb}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ 棒状晶体的微观结构 ($\text{MnCl}_2\text{-NaCl}$ 为熔盐) (a) TEM; (b) HRTEM; (c) SAED; (d) EDX

磁矩为 $5.82\mu_B$ 很接近于 Mn^{2+} 离子的有效磁矩.

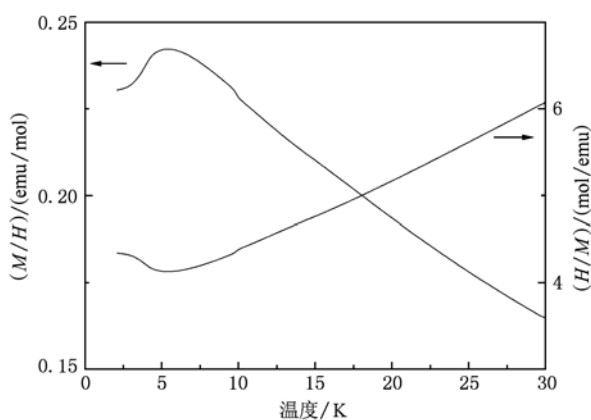


图9 室温下 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 的 $M\text{-}H$ 曲线与 $\chi\text{-}T$ 曲线与 $(1/\chi)\text{-}T$ 曲线 (2 T 磁场下)

从钶铁矿型 MnNb_2O_6 的结构, 可以得出 Mn^{2+} 被双层 NbO_6 面所隔离, 因此不同层的 Mn^{2+} 离子之间的直接交换不能发生. 根据 Anderson 模型 Mn^{2+} 之间借助于 O^{2-} 存在超交换作用, 氧离子的 2p 电子直接参与交换过程. 当 $\text{Mn}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{2+}$ 基态被激发时, O^{2-} 的 2p 电子向相邻的 Mn^{2+} 离子的 d 轨道跃迁, 就会出现 $\text{Mn}^+\text{-O}^-\text{-Mn}^{2+}$ 的电子态, 原来与 p 电子相配位的 p 电子便出现了净自旋. 由于氧离子的 p 电子波函数为哑铃型, 故 p 电子波函数可与在同

一直线上的另外一个 Mn^{2+} 的 d_2 电子的波函数相重叠, 使两者发生直接交换作用, 如图 10 所示. 这样, 通过 p 电子的跃迁过程, d_1 电子的自旋取向便与 d_2 电子的自旋取向发生了耦合, 这种耦合通常称为间接交换作用^[33-36]. 对于正常的自旋饱和的化学键来说, p 电子于 d 电子的直接交换积分通常为负值. 根据古德诺夫和金森的研究结果, 仅当 3d 轨道与 2p 轨道非正交时, 2p 电子才可能从 O^{2-} 跃迁到临近的 Mn^{2+} , 否则这种跃迁不能发生. 当 3d 轨道与 2p 轨道正交时, O^{2-} 中的 p 电子与 Mn^{2+} 中的 d 电子间的直接交换积分为正; 反之, 两者间的直接交换积分为负. dp 轨道的非正交组合有三种情况: p_z 与 $d_{3z^2-r^2}$, p_x 与 d_{xz} , p_y 与 d_{yz} . 由于氧离子 2p 轨道的哑铃形状, 当键角为 180° 也就是 p_z 和 $d_{3z^2-r^2}$ 组合时, 电子迁移达到最大值. 间接交换积分为^[32]

$$A = \left[\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)^2} - \frac{1}{E(\uparrow\uparrow)^2} \right] b^2 J. \quad (3)$$

这里 $E(\uparrow\downarrow)$ 和 $E(\uparrow\uparrow)$ 是 pd 电子跃迁所增加的能量, $E(\uparrow\downarrow)$ 对应于 $(d_1 d'_1)^1$, $E(\uparrow\uparrow)$ 对应于 $(d_1 d'_1)^3$. 实际上它是 p' 电子跃迁到 d 轨道所需要的跃迁能量与 d_1, d'_1 电子间的直接交换能之和. J 是不同原子间 pd 电子的直接交换作用, b 是电子跃迁积分. 当金属磁性离子的 d 电子数达到或超过半

壳层时, $E(\uparrow\downarrow) \ll E(\uparrow\uparrow)$, 于是得到 $A \approx \frac{b^2 J}{E(\uparrow\downarrow)^2}$, 由于 p_z 和 $d_{3z^2-r^2}$ 组合时, 直接交换积分 J 为负, 所以得出 A 是负值, 因此, 基态为自旋单重态是稳定的, 即钙铁矿结构型的 MnNb_2O_6 表现出反铁磁性. 因此超交换作用是在试验中 MnNb_2O_6 所表现出反铁磁性的根源.

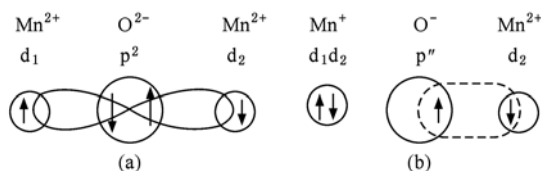


图 10 MnNb_2O_6 的间接交换示意图 (a) 基态; (b) 激发态

从前面的 XRD 分析可以知道, 掺杂的 V 已经进入晶格内部, 无序地分布在晶格中, 替代了部分 Nb 离子的位置, 但是晶体的结构没有发生变化, 从而形成了固溶体. 而且由于掺杂的作用使 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 晶胞参数与晶胞体积变小, 这是因为在 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 样品中, V-O 与 Nb-O 相比有较强的结合力, 并且 V 离子的半径比 Nb 离子的半径小, 所以 $\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 八面体层的厚度变小, 因此 Mn^{2+} 之间的距离减小, 加上 V 离子的替代有效的加强了 O 的桥梁作用, 使 $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 超交换作用增强, 因此随着钒掺杂量的增大, 就表现出反铁磁性相互作用逐渐增强^[37, 38]. 此外, V 离子的替代对 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 中共价键有很大影响, 由于 V 的掺入使 dp 轨道/导带底向低能方向移动, 从而影响了 Mn 与 O 之间的杂化, 改变了 Mn-O 之间的相互作用, 而 V-O 之间与 Mn-O 之间的相互作用是不同的. V 离子的替代使得 Mn-O 之间的键联减弱, 但是 Mn-O-Mn 之间距离的缩短加强了 Mn 离子之间的电子作用, 从而

使 Mn-O 之间存在较强的杂化. 这种强的杂化作用也导致反磁性的增强. 另外, 小离子掺杂通常能引起晶格收缩, 增强静态 Jahn-Teller 畸变, 这有利于 e_g 电子的 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的稳定. 而且掺杂使 Mn-O-Mn 的键角与键长都发生了变化, 这些对于 Mn-O-Mn 的超交换也产生了一定的影响.

4. 结 论

首次用熔盐法合成了棒状、片状、长方体的 MnNb_2O_6 以及 V 掺杂的 MnNb_2O_6 , 探讨了熔盐种类、合成温度以及掺杂对结构与形貌的影响. 结果表明用熔盐 MnCl_2 -NaCl 合成的 MnNb_2O_6 结晶度高, 具有均匀的棒状结构, LiCl-KCl 合成的产物为片状, NaCl-KCl 合成的产物为长方体, 合成产物的物相都是正交结构的 MnNb_2O_6 ; 煅烧温度为 900—1000 °C 时结晶度较高, 随着温度的增高, 产物的晶粒逐渐增大. 不同的烧结方式对产物的结构与形貌都有影响. 掺杂量为 30% 时未发现杂质出现. 随着掺杂量的增加, 晶粒逐渐长大; 掺杂量为 15% 以下时, 晶粒的形状逐渐变得均匀, 高于 15% 时又变得不均匀. XRD 分析结果表明了随着掺杂量的增加晶胞参数逐渐减小, 晶胞体积也随之逐渐减小. 通过 SAED, HRTEM 分析, 也表明了掺杂 10% 的棒状形貌 MnNb_2O_6 产物的各向异性生长与结晶完整性. 通过 $\text{MnNb}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ 的 χ -T 曲线分析, 显示了在 5.4 K 左右存在一个反铁磁性相变, 经过计算其顺磁外斯温度 $\theta = -33.9$ K, $C = 10.52$ K emu mol⁻¹ f. u. 得出 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 随着掺杂量的增加, 反铁磁性相互作用增强. 根据 Anderson 模型, $\text{Mn}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ 超交换作用是 $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ 反铁磁性的根源.

[1] Pullar R C J 2009 *Am. Ceram. Soc.* **92** 563
 [2] Pullar R C, Breeze J D, Alford N M 2005 *J. Am. Ceram. Soc.* **88** 2466
 [3] Pullar R C, Okeneme K, Alford N M 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 2479
 [4] Li G, Peraldo Bicelli L, Razzini G 1991 *Solar Energy Mater.* **21** 335
 [5] Yea J, Zou Z, Matsushita A 2003 *Int. J. Hydrogen Energy* **28** 651
 [6] Takita Y, Kikutani K, Xia C 2005 *Appl. Catal. A: General* **283** 209
 [7] Nielsen O V, Lebechx B, Larsens F K 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 2401
 [8] Nielsen O V, Johansson T, Holmes L M 1976 *J. Magn. Magn. Mater.* **1** 320
 [9] Orera A, García-Alvarado F, Irvine J T S 2007 *Chem. Mater.* **19** 2310
 [10] Flaviano G A, Orera A, Jesús C V 2006 *Chem. Mater.* **18** 3827
 [11] Cristina T, Maria C M, Lorenzo M 2004 *Chem. Phys.* **6** 4056
 [12] Wachtel A 1964 *J. Electrochem. Soc.* **111** 534

- [13] Soumonni O 2004 MS Thesis (Atlanta: Georgia Institute of Technology)
- [14] Cho I S, Kim DW, Noh TH 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 1196
- [15] Cho I S, Bae S T, Yim D K 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 506
- [16] An H Z, Wang C, Wang T M 2007 *J. Inorg. Mater.* **22** 922
- [17] Kim N K 1997 *Mater. Lett.* **32** 127
- [18] Ananta S, Brydson R, Thomas N W 1999 *Eur. Ceram. Soc.* **19** 355
- [19] Ananta S 2004 *Mater. Lett.* **58** 2781
- [20] Belous A G, Ovchar O V, Jancar B 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 2933
- [21] Belous A G, Ovchar, O V, Kramarenko A V 2006 *Inorg. Mater.* **42** 1369
- [22] Shi L H, Yan W B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4987 (in Chinese) [师丽红、阎文博 2009 物理学报 **58** 4987]
- [23] Gao C Y, Xia H R, Xu J Q, Si S C, Zhang H J, Wang J Y, Song H L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4648 (in Chinese) [高成勇、夏海瑞、徐建强、司书春、张怀金、王继杨、宋化龙 2007 物理学报 **56** 4648]
- [24] Zhang L, Georg G, Igor D 2008 *Chem. Asian J.* **3** 746
- [25] AlexAnder B, FrAncois H, RoBert L 2010 *Am. Mineral.* **95** 537
- [26] Yao L Z 1995 *The basis of crystal growth* (Hefei: China university of science and technology press) p55 (in Chinese) [姚连增 1995 晶体生长基础(合肥:中国科技大学出版社)第55页]
- [27] Zhang K C, Zhang L S 1997 *Crystal growth science and technology* (Vol. 1, Second Edition) (Beijing: Science press) p399 (in Chinese) [张克从、张乐穗 1997 晶体生长科学与技术上册(第二版)(北京:科学出版社)第339页]
- [28] Duan S Z 1990 *Molten salt Chemistry: Principle and application* (Beijing: Metallurgy industry press) p413 (in Chinese) [段淑贞 1990 熔盐化学:原理和应用(北京:冶金工业出版社)第413页]
- [29] Xie G 1998 *Theory and application of molten salts* (Beijing: Metallurgy industry Press) p101 (in Chinese) [谢刚 1998 熔融盐理论与应用(北京:冶金工业出版社)第101页]
- [30] Zhou C C, Liu F M, Ding P 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5055
- [31] Guo L, Dai J, Tian J, He T 2008 *Ceram. Int.* **34** 1783
- [32] Jiang S T, Li W 2003 *Condensed matter physics of magnetic* (Beijing: Science press) p355 (in Chinese) [姜寿亭、李卫 2003 凝聚态磁性物理(北京:科学出版社)第355页]
- [33] Jiang X F, Liu X F, Liu Y J, Zhang Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3432 (in Chinese) [张瑜、刘拥军、刘先锋、江学范 2010 物理学报 **59** 3432]
- [34] Liu D Y, Chen D M, Zou L J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4497
- [35] Zhou C C, Liu F M, Ding P, Cai L G, Zhong W W, Zhang H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067503
- [36] Li P F, Chen Z H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 027503
- [37] Qu Z, Pi L, Fan J Y, Tan S, Zhang B, Zhang M, Zhang Y H 2007 *Chin. Phys. B* **16** 258
- [38] Jiang K 2010 *Chin. Phys. B* **59** 2801

Molten salt synthesis, V-doped and magnetic properties of columbite MnNb_2O_6

Zhou Chuan-Cang[†] Liu Fa-Min Ding Peng Zhong Wen-Wu Cai Lu-Gang Zeng Le-Gui

(School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and Physics (Ministry of Education), Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

(Received 3 June 2010; revised manuscript received 28 July 2010)

Abstract

A novel molten salt synthesis technology is developed to prepare single phase and V-doped MnNb_2O_6 powder. The prepared samples are characterized by XRD, SEM, EDS, TEM, HRTEM and SAED. The results show that the MnNb_2O_6 powder has an orthorhombic structure, and the samples prepared in different molten salts exhibit different shapes: flake shape, rod shape, and rectangular shape. The effects of temperature and doped on structure and morphology are discussed. HRTEM and SAED indicate the rod-shape MnNb_2O_6 has the properties of anisotropic growth and crystalline integrality. Magnetic properties are measured by superconducting quantum interference device (SQUID) in a temperature range of 2–30 K under a magnetic field of 2T. The magnetic measurement results indicate that $\text{MnNb}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ undergoes an antiferromagnetic transition with a Néel temperature of 5.4 K. Above 20 K, the inverse susceptibility is fitted well to the Curie-Weiss law $\theta = -33.9$ K, $C = 10.52$ K emu mol⁻¹ and effective moment $5.82\mu_{\text{B}}$ can be obtained. With V-doped amount increases, antiferromagnetic interaction increases. According to the Anderson model, the $\text{MnNb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6$ is antiferromagnet in a low temperature range, which is induced by the superexchange interaction of $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{2+}$.

Keywords: molten salt synthesis, columbite MnNb_2O_6 , structure and morphology, antiferromagnetic properties

PACS: 81.20.Ev, 75.50.Ee

[†] E-mail: zhouchuancang@163.com