

含重稀土元素的 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 高熵钙钛矿陶瓷的 制备及磁学性能*

覃洁冬¹⁾ 冯兴民²⁾ 文志勤^{1)†} 唐立¹⁾ 龙德凤¹⁾ 赵宇宏³⁾

1) (桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西光电材料与器件重点实验室, 桂林 541004)

2) (陆军特种作战学院特种技术系, 桂林 541002)

3) (中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

(2025年3月1日收到; 2025年4月29日收到修改稿)

等摩尔比高熵钙钛矿陶瓷因具有优异的磁性能而备受关注. 为了进一步提升其磁化强度, 本文根据构型熵 S_{config} 、容差因子 t 和失配度 σ^2 设计 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ 高熵钙钛矿陶瓷, 并通过固相法合成了单相高熵钙钛矿陶瓷, 系统研究了重稀土元素 Dy, Ho 和 Er 对所制备陶瓷的结构和磁性能的影响. 结果表明: 在 1250 °C 下烧结 16 h 后, 所合成的高熵陶瓷试样均呈现出较高的结晶度且保持良好的结构稳定性. $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ 具有显著的晶格畸变效应, 其样品形貌表面光滑且晶界清晰可辨. 3 种高熵陶瓷样品在 $T = 5$ K 时表现出磁滞行为, 居里温度 T_C 随着引入稀土离子半径的减小而降低, 而饱和磁化强度和矫顽力则随之增大. 此外, 与其他样品相比, $(\text{Er}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ 陶瓷显示出更高的饱和磁化强度 (42.8 emu/g) 和矫顽力 (2.09 kOe), 这归因于其磁体具有强磁晶各向异性、更大的晶格畸变 σ^2 (6.52×10^{-3}) 以及更小的平均晶粒尺寸 (440.49 ± 22.02) nm、晶胞体积 (229.432 \AA^3) 和 A 位平均离子半径 (1.24 Å), 其在磁记录材料方面具有应用潜力.

关键词: 高熵陶瓷, 稀土, 钙钛矿, 磁性能

PACS: 81.05.Je, 51.60.+a, 71.70.Ej, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.74.20250256

CSTR: 32037.14.aps.74.20250256

1 引言

高熵材料 (high-entropy materials, HEMs) 因其独特的物理化学性能而成为材料科学领域的研究热点^[1]. 最初, HEMs 的研究主要集中在高熵合金. 2015 年, Rost 等^[2] 成功合成 $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ 熵稳定氧化物, 此后有关高熵陶瓷 (high-entropy ceramics, HECs) 的研究如雨后春笋般层

出不穷, 包括碳化物^[3]、氮化物^[4]、硼化物^[5] 和氧化物^[6] 等. 其中, 具有不同键合性质和晶体结构的高熵氧化物 (high-entropy oxides, HEOs) 的研究也随之迅速发展, 尤其是高熵钙钛矿氧化物.

高熵钙钛矿氧化物由于其元素和组分的多样性, 表现出优异的催化性能、介电性能和磁性能等, 在光催化^[7]、介电材料^[8]、磁记录材料和传感器^[9] 等领域具有广阔的应用前景, 因此受到科研人员的广泛关注. 在高熵钙钛矿陶瓷 (high-entropy perov-

* 广西自然科学基金 (批准号: 2024GXNSFAA010415) 和广西科技计划 (批准号: 桂科 AD25069100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wenzhiqin@glut.edu.cn

skite ceramics, HEPCs) 中, A 位与 B 位均可采用多元素组合, 这赋予了高熵组分丰富的多样性^[10]. 通过调整 A 位平均离子半径, 可以产生大的晶格畸变、更多的缺陷和高度无序的晶格排列^[11], 使 HEPCs 具有优异的温度稳定性和良好的磁性^[12]. 此外, 大多数稀土离子因其存在未填满的 4f 壳层而表现出活跃的化学活性^[13]. 4f 电子通过影响原子的有效核电荷数、电子跃迁、成键能力以及氧化态稳定性等, 使得含有 4f 电子的元素在化学反应中表现出独特的性质. 稀土元素可以与 3d 过渡金属元素相互作用, 如磁耦合和交换作用, 从而形成具有独特磁性和电子性质的各类化合物^[14]. 目前, 调节稀土-过渡金属化合物的磁性等性质的常用方法是通过高熵策略将多个具有等原子比的稀土元素置于 HEPCs 的 A 位. 例如, Zhao 等^[15] 利用静电纺丝技术设计并合成了具有正交钙钛矿相结构的纳米纤维 ($\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) CrO_3 HEPCs, 表现出典型的负温度系数. Krawczyk 等^[16] 采用共沉淀-水热法合成了具有铁磁性的单相 ($\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) CoO_3 HEPCs, 并观察到其磁性从低自旋状态转变到高自旋状态的现象. Witte 等^[17] 制备了 3 种混合稀土 A 位阳离子和单一过渡金属 B 位阳离子的复合体系, 具体为 ($\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_3$. 研究表明, 这些样品在低温条件下表现出明显的磁相互作用. 此外, 本课题组通过固相反应设计合成了几种单相正交钙钛矿结构的 HEPCs, 如 ($\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) MnO_3 , ($\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}$) MnO_3 , ($\text{Ho}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}$) MnO_3 以及 ($\text{Yb}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}$) MnO_3 ^[18,19]. 上述研究表明, 由稀土和过渡金属组成的高熵钙钛矿氧化物具有明显的单相结构且表现出优异的性能.

在现代信息存储技术中, 磁记录材料扮演着至关重要的角色. 理想的磁记录材料需具有高饱和磁化强度和适当的矫顽力 (0.5—3 kOe)^[20], 以实现高效、可靠、节能的数据存储. 近年来, 稀土元素和过渡金属组成的 HEPCs 为磁记录材料的开发提供了新的思路. 但 HEPCs 的性能调控仍面临挑战, 尤其是在磁性能优化方面, 已成为科学界亟待解决的关键课题之一. 此外, HEPCs 在高温或长时间使用过程中可能会遇到结构不稳定和性能退化的问题. 因此, 有必要对 HEPCs 的晶体结构和磁性作进一步系统的研究, 以便更全面地了解其微观结构

和性能的关系及其磁性机理, 拓宽其在磁记录材料中的应用.

为了获得更高磁性能的 HEPCs, 本文在课题组前期研究的基础上, 以 La, Nd, Sm, Eu 轻稀土元素为研究对象, 通过引入具有高磁晶各向异性和大磁矩的重稀土离子 (Dy, Ho, Er)^[21] 占据 A 位, 以期优化 HEPCs 的磁性能. 因此, 本研究基于构型熵 S_{config} 、失配度 σ^2 和容差因子 t 的理论计算, 设计 ($\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) MnO_3 (Ln = Dy, Ho, Er) HEPCs, 并通过固相法制备出含重稀土元素的 HEPCs, 系统地研究晶粒尺寸和大磁矩的重稀土元素 (Ln = Dy, Ho, Er) 对 Ln-LNSEMO HEPCs 结构和磁性能的影响, 揭示结构与磁性内在机理, 为高性能高熵氧化物的开发提供新思路.

2 实验方法

2.1 制备方法

本文采用固相反应法合成了 Ln-LNSEMO (Ln = Dy, Ho, Er) HEPCs. 以中国国药集团化学试剂有限公司提供的市售 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 (99.99%) 和 MnO_2 (85.00%) 氧化物粉末作为原料合成单相钙钛矿锰氧化物陶瓷. 根据化学计量称量粉末并将其倒入含有 20 mL 无水乙醇作为球磨介质的玛瑙罐中. 然后, 将混合物放在行星式球磨机 (YXQM-4 L, 长沙美琪联合设备有限公司) 中以 250 rad/min 的转速研磨 13 h, 以确保其充分混合. 研磨后, 将悬浮液置于鼓风干燥箱中并设置 80 °C 恒温干燥直至无水乙醇完全挥发. 将所得干燥粉末放入玛瑙研钵中研磨 30 min 以确保均匀性. 随后, 将其放进高温马弗炉 (KSL-1700 X-A1, 合肥科晶材料技术有限公司) 中在 1200 °C 下煅烧 16 h 以获得前驱体. 在 20 MPa 的单向压力下将粉末压缩成块状样品, 并在该压力下保持 10 min. 接着, 再将块状陶瓷样品放入氧化铝坩埚并以 5 °C/min 的速率升温至目标温度 1250 °C 下煅烧 16 h (升温 4 h, 保温 12 h), 随后在炉内冷却, 最终获得单相 Ln-LNSEMO HEPCs.

2.2 表征手段

采用型号为 X'Pert PROX 射线衍射仪对样品进行物相分析, 其中仪器使用 Cu K α 辐射, 扫

描范围为 $20^\circ\text{--}80^\circ$, 扫描速率是 $2^\circ/\text{min}$. 使用 FullProf 软件对所有样品的 XRD 图谱进行结构精修. 通过配备能量色散 X 射线光谱 (EDS) 探测器的扫描电子显微镜 (SEM, HITACHI S-4800) 分析并观察 Ln-LNSEMO (Ln = Dy, Ho, Er) 样品的元素组成和微观形貌. Al K α 靶材用于激发 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB-250 Xi) 表征, 在能量分辨率 ≤ 0.45 eV, 空间分辨率 ≤ 20 μm 以及 10^{-8} Pa 的测试压力下进行测试. 通过商用超导量子干涉仪 (SQUID, MPMS3, Quantum Design) 以及振动样品磁强计 (VSM) 测量样品的磁性能. 该仪器的交流磁化率频率处于 $0.1\text{--}1000$ Hz 之间, 其中最大测量磁矩为 10 emu, 外加磁场强度范围为 $H = \pm 70$ kOe. 在本研究中, 对所有样品施加的外部磁场强度范围为 $H = \pm 30$ kOe, 以测量磁化强度与温度的关系曲线 ($M\text{-}T$) 以及磁化强度与施加磁场的关系曲线 ($M\text{-}H$).

3 结果与讨论

3.1 相组成和微观结构

构型熵 S_{config} 、失配度 σ^2 和容差因子 t 是设计 Ln-LNSEMO (Ln = Dy, Ho, Er) HEPCs 的重要指标. 第 IV 族过渡金属和稀土元素在多组分氧化物中形成的亚晶格组分的混合使其具有较高的稳定性^[22]. 熵稳定性的概念是基于系统构型熵的增大, 使得体系的吉布斯自由能减小, 进而稳定了单相晶体结构. 多组分混合物构型熵的计算公式如下:

$$S_{\text{config}} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^M x_i \ln x_i \right)_{\text{A-site}} + \left(\sum_{j=1}^N x_j \ln x_j \right)_{\text{B-site}} + 3 \left(\sum_{k=1}^P x_k \ln x_k \right)_{\text{O-site}} \right], \quad (1)$$

式中, R 表示理想气体常数; M , N 和 P 分别是 A, B 和 O 位的离子数; x_i , x_j 和 x_k 分别是 A, B 和 O 位离子的摩尔分数. 失配度 σ^2 是钙钛矿锰氧化物的重要参数之一. 定义如下:

$$\sigma^2 = (r_A^2) - (r_A)^2 = \sum x_i r_i^2 - \left(\sum x_i r_i \right)^2, \quad (2)$$

式中, x_i 和 r_i 分别是稀土离子在 A 位中所占的比例和离子半径的大小, 其中每个元素的离子半径在表 1 中列出. 重稀土离子半径的大小为 $\text{Dy} > \text{Ho} > \text{Er}$, 因此样品中 A 位平均离子半径随之减小, 如

图 1(a) 所示. 此外, Ln-LNSEMO (Ln = Dy, Ho, Er) HEPCs 的 S_{config} 和 σ^2 的计算结果如图 1(b) 所示. 由图 1(b) 可知, 所合成陶瓷样品的 S_{config} 均大于 $1.5R$, 属于高熵范畴内^[23], 说明设计的 HEPCs 具有高的构型熵.

表 1 氧化态、配位数 (CN) 和相应的离子半径 (r)^[23]
Table 1. Oxidation state, co-ordination number (CN) and corresponding ionic radius (r)^[23].

Element	Oxidation	CN	$r/\text{\AA}$
La	3 ⁺	XII	1.36
Nd	3 ⁺	XII	1.27
Sm	3 ⁺	XII	1.24
Eu	3 ⁺	XII	1.22
Dy	3 ⁺	XII	1.19
Ho	3 ⁺	XII	1.18
Er	3 ⁺	XII	1.11
Mn	3 ⁺	VI	0.64
O	2 ⁻	VI	1.40

Goldschmidt 容差因子 t 有助于确定材料是否可形成稳定的钙钛矿结构^[24]. 根据离子半径计算容差因子 t 的方程定义如下^[25]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (3)$$

式中, r_A , r_B 和 r_O 分别是钙钛矿氧化物中 A, B 和 O 位点的平均离子半径. 在钙钛矿锰氧化物中, 当容差系数 t 在 $0.78\text{--}1.05$ 之间时, 可以保持稳定的钙钛矿结构^[26]. 经计算, Ln-LNSEMO HEPCs 的 t 值随着离子半径的减小而减小 (见图 1(b)). 而且, 所设计体系的容差因子均接近于 1, 说明其具有较好的稳定性. 图 1(c)–(f) 为 Ln-LNSEMO HEPCs 的 XRD 图谱和 Rietveld 精修图. 观察图 1(c) 可知, 所有 HEPCs 的 XRD 图谱均是尖锐清晰的衍射峰, 同时不含第二相, 阐明 HEPCs 为单一的钙钛矿结构且结晶度良好. 所有样品的衍射峰均与单个稀土锰氧化物 SmMnO_3 , NdMnO_3 和 LaMnO_3 的衍射数据匹配良好, 而且样品的主要衍射峰与 EuMnO_3 , DyMnO_3 , HoMnO_3 和 ErMnO_3 的主要衍射峰相对应. 由此表明, 稀土元素 La, Nd, Sm, Eu 和 Dy (或 Ho, 或 Er) 以等摩尔比位于 Ln-LNSEMO HEPCs 的 A 位. 基于 PDF 标准卡片: 25-0747 (SmMnO_3), 对所制备的 Ln-LNSEMO HEPCs 的 XRD 数据进行 Rietveld 精修, 如图 1(d)–(f) 所示. 当重要因子 R_p , R_{wp} 和 R_{exp} 均小于 15% ^[27] 时, 可以

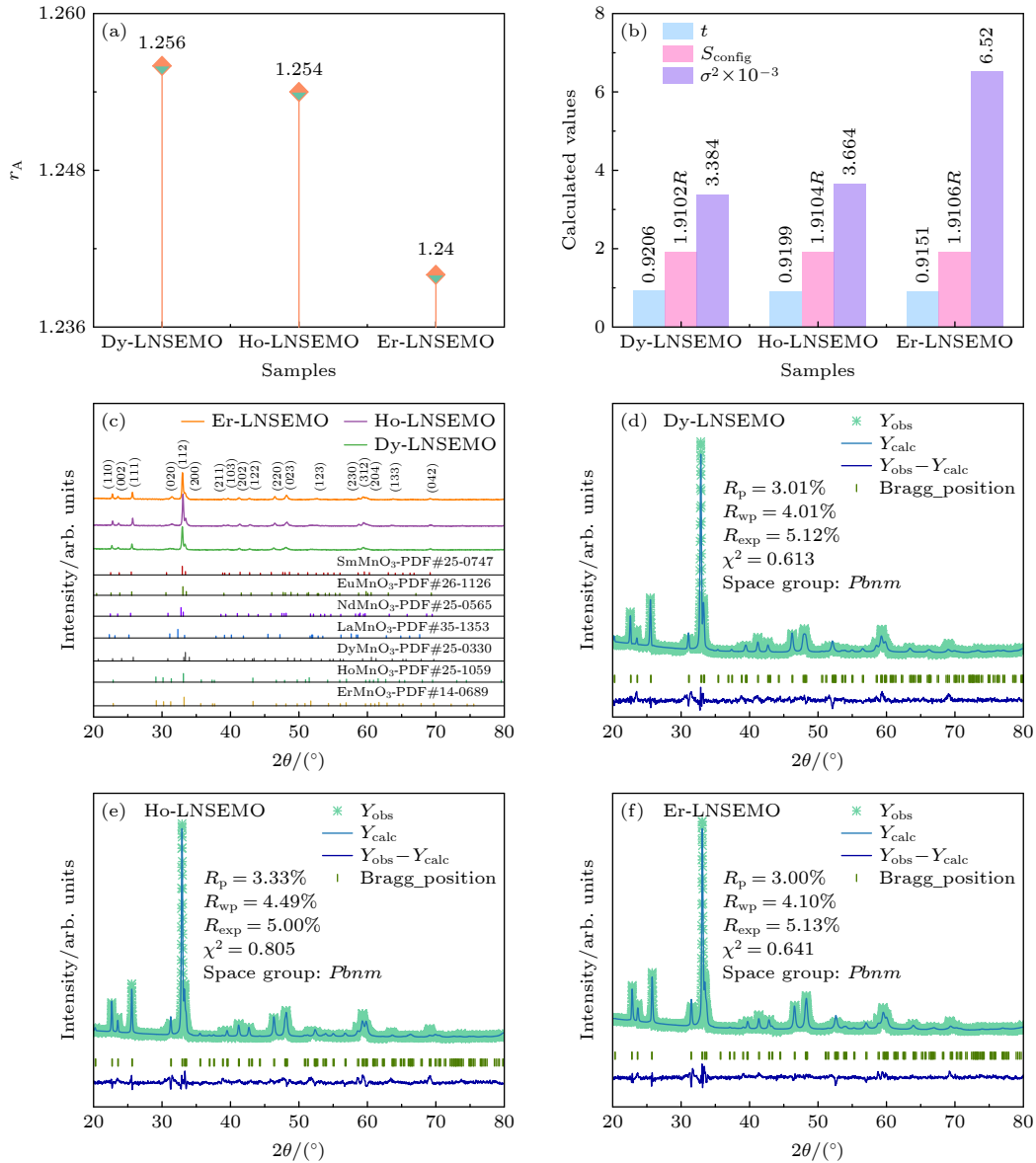


图 1 1250 °C 下煅烧所得 Ln-LNSEMO 陶瓷的性质 (a) A 位平均离子半径; (b) 容差因子 t 、构型熵 S_{config} 和失配度 σ^2 的理论计算值; (c) XRD 图谱; (d)–(f) Rietveld 精修图谱

Fig. 1. Characteristics of Ln-LNSEMO ceramics sintered at 1250 °C: (a) Average ionic radius of A-site; (b) theoretical calculation values of tolerance factor t , configuration entropy S_{config} and mismatch degree σ^2 ; (c) X-ray diffraction patterns; (d)–(f) rietveld refinement.

观察到原始 XRD 数据和计算出的拟合数据表现出良好的一致性。由拟合结果可知, 所有样品的 R_p , R_{wp} 和 R_{exp} 均小于 5.5%, 此外, 所有样品的尤度因子 χ^2 值均小于 1, 说明所合成的 Ln-LNSEMO HEPCs 的精修拟合结果都具有高的可靠性^[28]。精修结果还表明所有样品均属于空间群为 $Pbnm$ 的正交晶系结构。

图 2(a), (b) 显示了 XRD 数据 Rietveld 精修后的晶格参数和晶胞体积。3 种组分的晶格参数比较接近, 但晶胞体积随引入重稀土离子半径的减小而减小, 从而引起晶格中扭曲和变形程度的增大。

在形成晶体时, 较大的 Dy^{3+} 离子会占据晶格中较大的空间, 使得晶胞整体向外扩张, 进一步增大晶胞体积。随着重稀土离子 (Dy, Ho, Er) 半径的减小, 重稀土离子和轻稀土离子 (La, Nd, Sm, Eu) 之间的电负性差异增大。这表明轻稀土离子和重稀土离子之间的畸变效应以及稀土离子和锰离子之间的耦合效应得到了增强。同时, 所设计高熵组分的容差因子 t 的减小, 说明 A 位和 B 位平均离子半径之间的差距增加, 导致 A-O 层和 B-O 层之间的原子层间不匹配度增大, 从而引起晶格畸变。样品的失配度 σ^2 却随着小离子半径稀土元素的引入

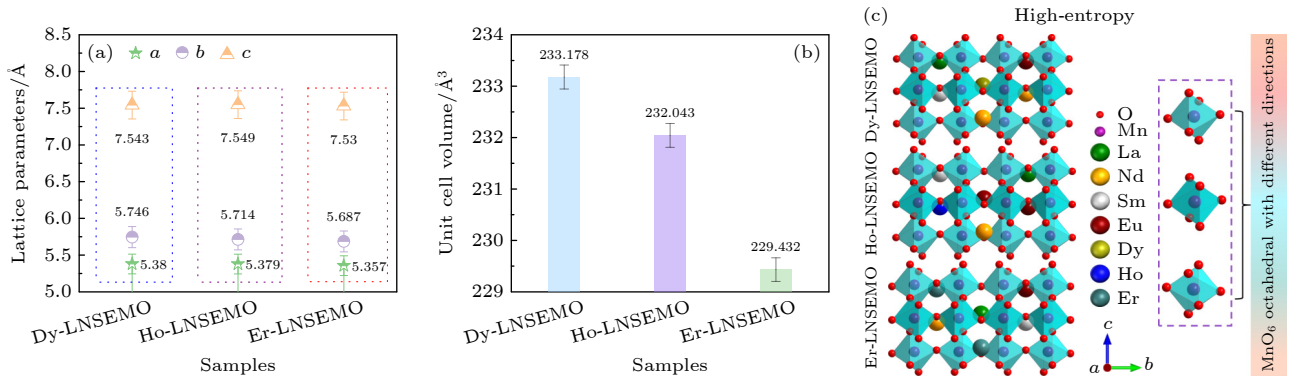


图 2 Ln-LNSEMO 陶瓷 Rietveld 精修后的晶格参数 (a)、晶胞体积 (b) 以及样品的晶体结构 (c)

Fig. 2. Lattice parameters (a), cell volume (b) of Ln-LNSEMO ceramics after Rietveld refinement and crystal structure of samples (c).

而增大 (图 1(b)), 在一定程度上反映了钙钛矿结构中 A 位元素之间离子半径差的增大, 使得材料的晶格畸变程度增强, 从而影响 HEPCs 的居里温度和磁性能. 此外, 图 2(c) 为晶胞模型显示出高度的原子无序、晶格畸变和锰氧八面体畸变图, 这归因于原子尺寸、质量和电负性的差异. 这证实了 Ln-LNSEMO HEPCs 存在晶格畸变效应.

表 2 列出了精修后的 Ln-LNSEMO HEPCs 的键长 d 和键角 θ . 不同半径的稀土元素引入影响了钙钛矿锰氧化物样品中 MnO_6 八面体结构, 破坏了晶格中周期性排列, 进而产生了晶格畸变, 具体表现为 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角的变化. 这两个参数的微小变化会显著影响 Ln-LNSEMO 的磁性能, 反映了锰氧八面体结构的敏感性和复杂性. 其中, Er-LNSEMO 样品具有最长的 Mn—O 键长和最大的 Mn—O—Mn 键角, 这可能会改变晶格中原子平衡力, 从而导致晶格结构的稳定性降低. 然而, 这些显著的变化可归因于 JT (Jahn-Teller) 畸变的倾斜 (所有化合物都满足 JT 畸变 [$b > a > c/\sqrt{2}$] 的条件)^[29]. 因此, 这些畸变可能会进一步影响 HEPCs 的电子结构和氧化还原反应, 从而影响样品的磁性行为.

表 2 三组样品 Rietveld 精修后的键长 d 和键角 θ
Table 2. Bond length d and bond angle θ of three groups of Rietveld refined samples.

Samples	$d_{Mn-O}/\text{Å}$	$\theta_{Mn-O-Mn}/(^{\circ})$
Dy-LNSEMO	1.9157(3)	148.167(6)
Ho-LNSEMO	1.9357(2)	141.748(6)
Er-LNSEMO	1.9500(3)	152.118(4)

为了观察样品的微观结构并验证成分设计的准确性, 通过 SEM 和 EDS 对 Ln-LNSEMO HEPCs

的表面形貌、粒度分布、EDS 元素图和化学成分进行详细分析, 如图 3 所示. 在烧结反应过程中, 晶粒从其晶核逐渐生长并趋于相互靠近, 最终形成晶界. 这些晶界的取向是无序的, 导致晶粒形状和尺寸的不一致以及晶界角度的多样性. 因此, 所有样品的 SEM 图像均显示出光滑的表面、清晰的晶界和不规则的多边形形状, 如图 3(a)—(c) 所示. 在 Ln-LNSEMO HEPCs 中, 尺寸在 400—500 nm 范围内的晶粒数量高于其他尺寸范围, 这表明在该尺寸范围内晶粒形成和生长的趋势更高. 如图 3(a)—(c) 的插图所示, Dy-LNSEMO, Ho-LNSEMO 和 Er-LNSEMO 的平均晶粒尺寸 (average grain size, AGS) 分别为 (499.98 ± 24.99) nm, (474.83 ± 23.74) nm 和 (440.49 ± 22.02) nm. 由此可得, AGS 呈现递减趋势. EDS 元素分布图显示, 所有元素分布均匀, 无任何元素偏析现象, 进一步证明稀土元素位于 Ln-LNSEMO HEPCs 的 A 位. 图 3(a1)—(c1) 为所有样品中相关元素化学成分的原子百分比. 其中, 稀土元素 La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho 和 Er 的原子百分比相近. 同时, O 和 Mn 的原子百分比的比值约为 3:1, 接近于设计的化学计量比, 这证实了成分设计的准确性.

通过 XPS 分析了 Ln-LNSEMO HEPCs Mn 和 O 的价态以及相关化学信息, 如图 4 所示. 为了实现高质量的峰值拟合, 并确保光谱的准确表示和可靠的结果, 所有核心级光谱都使用高斯洛伦兹峰结合 Shirley 背景进行拟合^[30]. Ln-LNSEMO HEPCs 中 O 1s 光谱被检测出两种不同峰值, 分别对应于晶格氧 (O_L) 和缺陷氧 (O_V)^[31]. 从测试数据中得到 Dy-LNSEMO, Ho-LNSEMO 和 Er-LNSEMO HEPCs 中 O_V (O_L) 的含量百分比分别为 $57\% \pm$

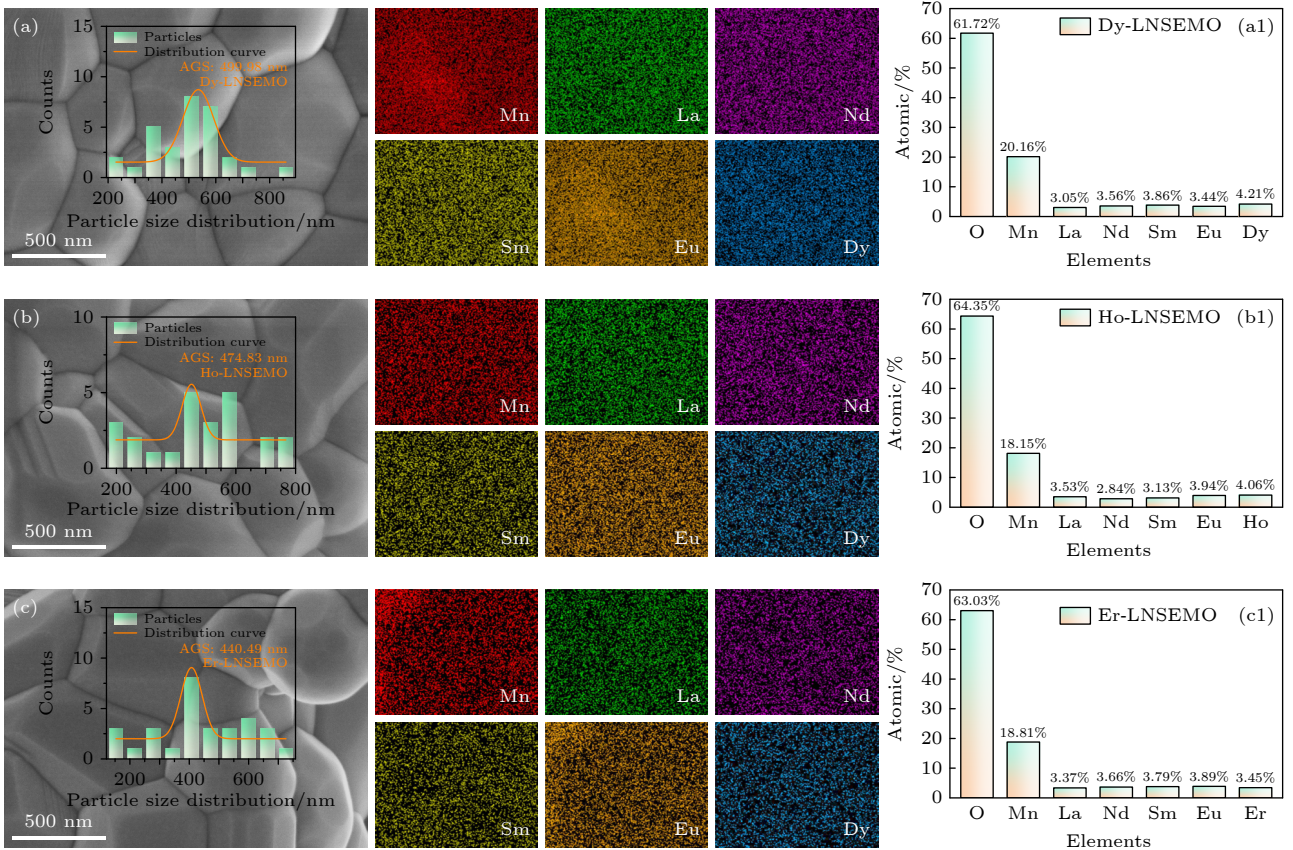


图3 1250 °C下烧结的Ln-LNSEMO HEPCs的SEM图、粒度分布、EDS图谱和化学成分(%) (a), (a1) Dy-LNSEMO; (b), (b1) Ho-LNSEMO; (c), (c1) Er-LNSEMO

Fig. 3. SEM micrographs, particle size distribution, EDS mapping and chemical composition (%) of Ln-LNSEMO HEPCs sintered at 1250 °C: (a), (a1) Dy-LNSEMO; (b), (b1) Ho-LNSEMO; (c), (c1) Er-LNSEMO.

2.85% ($43\% \pm 2.15\%$), $66\% \pm 3.3\%$ ($34\% \pm 1.7\%$) 和 $53\% \pm 2.65\%$ ($47\% \pm 2.35\%$). 可见Ho-LNSEMO的 O_V 含量最多. 另外, 所有样品在室温下的O 1s轨道的XPS精细光谱如图4(a)所示. 从图中可以看出, Dy-LNSEMO, Ho-LNSEMO和Er-LNSEMO HEPCs的样品中 O_V 的位置分别对应于530.36 eV, 529.71 eV和530.07 eV结合能位置的峰值. 而528.76 eV, 528.29 eV和528.51 eV的峰值对应于Ln-LNSEMO HEPCs的 O_L . 此外, 从图4(b)可以看出, 所有样品的Mn 2p峰被分为两个区域, 分别对应于Mn 2p_{1/2}和Mn 2p_{3/2}区域光谱. 652.75 eV, 640.57 eV; 652.37 eV, 640.49 eV; 652.55 eV, 640.67 eV的峰值分别对应于Ln-LNSEMO的Mn 2p_{1/2}和Mn 2p_{3/2}轨道中的Mn³⁺. 641.9 eV处的峰值对应于Dy-LNSEMO HEPCs的Mn 2p_{3/2}光谱中的Mn⁴⁺, 而642.56 eV (656.04 eV)处的峰值则对应于Er-LNSEMO HEPCs的Mn 2p_{3/2} (Mn 2p_{1/2})光谱中的Mn⁴⁺. 然而, 在Ho-LNSEMO样品中没有检测到Mn⁴⁺的存在. 这是因为该样品在

还原反应过程中, 几乎所有的Mn⁴⁺都被还原为Mn³⁺, 导致产生更多的缺陷氧. 另外, Dy-LNSEMO和Er-LNSEMO样品中锰离子呈现混合价态, 因此会产生Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺双交换作用. Dy-LNSEMO和Er-LNSEMO中Mn⁴⁺(Mn³⁺)所占比例分别为 $28\% \pm 1.4\%$ ($72\% \pm 3.6\%$)和 $26\% \pm 1.3\%$ ($74\% \pm 3.7\%$), 其中差值分别为 $44\% \pm 2.2\%$ 和 $48\% \pm 2.4\%$. Mn⁴⁺和Mn³⁺之间差值越大, 越能促进不同价态过渡金属之间的电子转移. 由此可见, Er-LNSEMO在所有样品中的双交换作用最强. 由图4(c), (d)可得, 所合成陶瓷样品中稀土元素Dy, Ho和Er的金属态为三价态^[32,33], 与所设计的稀土元素价态一致.

3.2 磁性能

为了评估Ln-LNSEMO HEPCs的居里温度, 在0.1 kOe磁场和30—80 K的温度范围内测试了所有样品的磁化强度与温度的关系曲线($M-T$), 如图5(a)所示. 随着测试温度的升高, Ln-LNSEMO

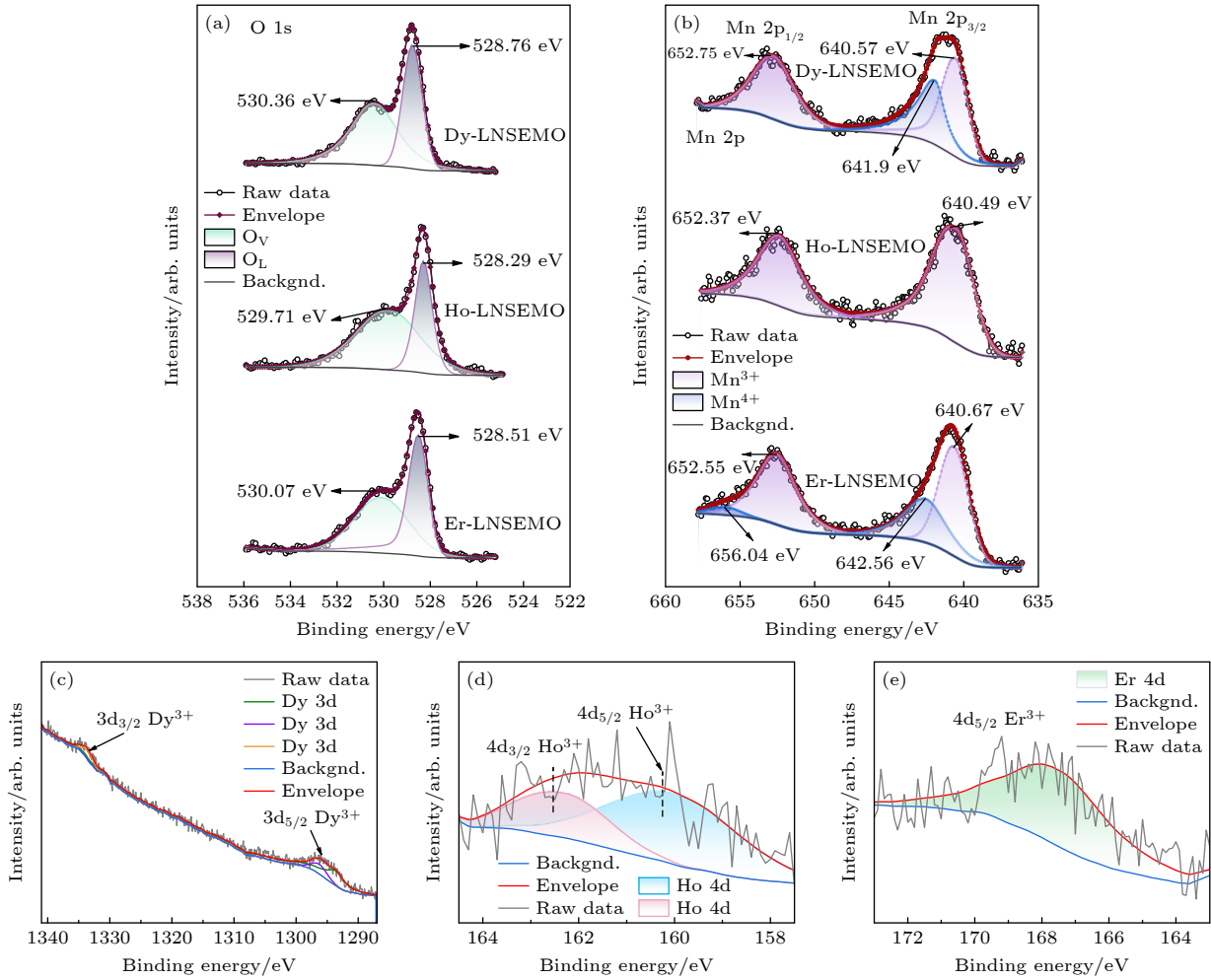


图 4 Ln-LNSEMO HEPCs 的高分辨率 XPS 光谱 (a) O 1s; (b) Mn 2p; (c) Dy 3d; (d) Ho 4d; (e) Er 4d

Fig. 4. High-resolution XPS spectra of Ln-LNSEMO HEPCs: (a) O 1s; (b) Mn 2p; (c) Dy 3d; (d) Ho 4d; (e) Er 4d.

的磁化强度逐渐降低, 曲线也趋于平缓, 斜率接近零值, 表明样品在该温度范围内发生了磁转变. 此外, 通过测量磁化强度随温度的导数 (dM/dT) 来确定样品的居里温度 (T_C) (即对 $M-T$ 曲线进行微分). 如图 5(b) 所示, $dM/dT-T$ 曲线中唯一极值点对应的横坐标表示样品的 T_C , 在这一温度下会发生从铁磁性 (FM) 到顺磁性 (PM) 的转变^[34]. 由图可知, 样品的 T_C 随着引入重稀土离子半径的减小而降低. 这种现象归因于 Ln-LNSEMO 的晶格发生畸变, 主要表现为容差因子 t 和失配度 σ^2 . 具体来说, σ^2 随着掺杂重稀土离子半径的减小而显著增大, 而容差因子 t 则呈相反趋势 (见图 1(b)), 表明晶格畸变程度增大. 此外, t 和 σ^2 因子影响着 MnO_6 八面体, 其中包含单电子带宽 W ^[35]. W 的计算公式如下:

$$W = \cos\left(\frac{\pi - \theta_{Mn-O-Mn}}{2}\right) / (d_{Mn-O})^{3.5}, \quad (4)$$

式中, $\theta_{Mn-O-Mn}$ 和 d_{Mn-O} 分别是 Mn—O—Mn 键角和 Mn—O 键长. 经过计算, Ln-LNSEMO HEPCs 的带宽 W 从 0.09882 降低到 0.09373. W 的减小表明 Mn 3d 和 O 2p 轨道之间的重叠减少, 从而增强了电子-声子耦合效应^[36], 最终导致磁转变温度 T_C 的降低.

为了确认样品在磁场作用下的磁化程度, 在 $T = 5$ K 下测试了 Ln-LNSEMO HEPCs 的磁滞回线, 如图 6(a) 所示, 施加的外部磁场范围为 -30—30 kOe. 从图 6(a) 插图可以看出, Er-LNSEMO 的饱和磁化强度明显高于其他样品. 此外, 所有样品在施加最大外加磁场处, 其磁化曲线的斜率逐渐减小. 稀土离子的磁矩和 Mn 亚晶格之间的弱耦合效应, 或一些高度抑制的磁交换相互作用, 会致使材料内部的磁有序状态呈现出独特的变化趋势, 极大地影响材料在不同温度与外磁场条件下的磁学性能^[17]. 这表明 HEPCs 内的某些机制可能会阻碍磁

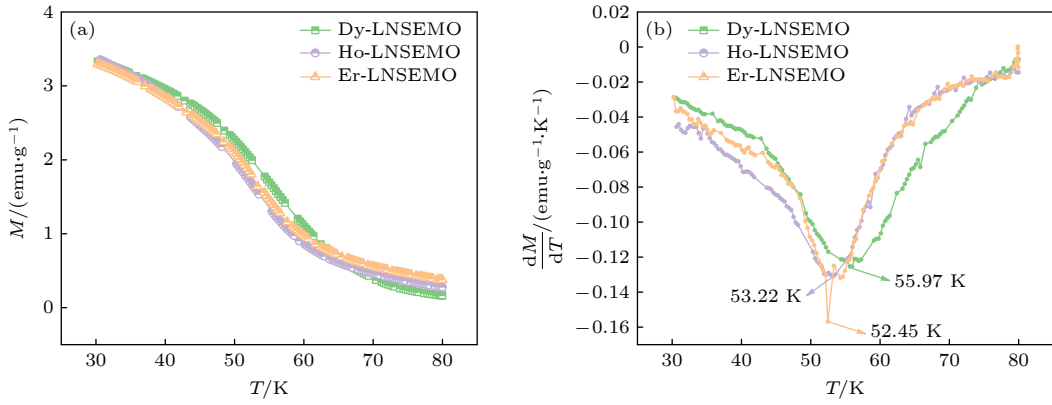


图 5 Ln-LNSEMO HEPCs 的 M - T 曲线 (a) 和 dM/dT - T 曲线 (b)
 Fig. 5. M - T curves (a) and dM/dT - T curves (b) of Ln-LNSEMO HEPCs.

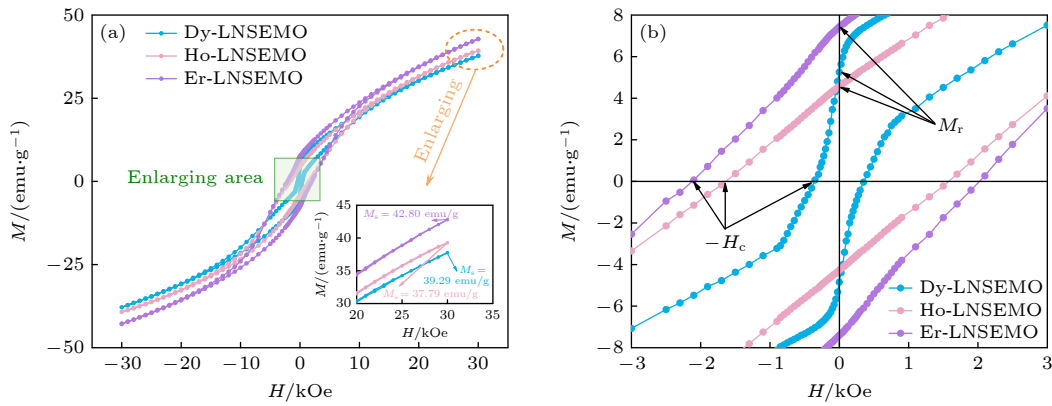


图 6 Ln-LNSEMO HEPCs 的 $T = 5$ K 时的磁滞回线 (a) 和低磁场区域 (b) 的磁化曲线

Fig. 6. Hysteresis loops at $T = 5$ K (a), the magnified magnetization curves in the low magnetic field region (b) of Ln-LNSEMO HEPCs.

矩的完全对齐, 导致样品在高磁场作用下磁化曲线的斜率不接近于零. 图 6(b) 显示了 -3 — 3 kOe 低磁场范围内的磁化曲线, 表明所有 Ln-LNSEMO HEPCs 都表现出明显的磁滞行为.

图 7 为样品的磁性能参数包括饱和磁化强度 (M_s)、剩余磁化强度 (M_r) 和矫顽力 (H_c). 这些参数可以反映 Ln-LNSEMO HEPCs 的磁化特性及其磁稳定性程度. 随着 A 位平均离子半径的减小, Ln-LNSEMO HEPCs 的 M_s 和 H_c 增大, 而 M_r 先减小后增大. 这是由于 HEPCs 中稀土离子和锰离子之间的自旋-轨道耦合效应, 稀土离子的 4f 电子相互作用以及磁晶各向异性的增强, 进一步增强了 HEPCs 的磁化特性 [37], 其中磁晶各向异性源于稀土离子的 4f 电子具有未抑制的轨道角动量; 稀土离子电子相互作用是不同稀土离子之间 4f 电子自旋的相互作用, 影响着未配对电子的自旋排列, 从而影响 HEPCs 的磁性. 不仅如此, 随引入重稀土离子半径的减小, HEPCs 的共价性质也会增强, 导

致锰离子和稀土离子之间的配位能力增强 [21]. 这增强 Ln-LNSEMO HEPCs 磁晶各向异性的同时也显著提高了它们的能量势垒, 进而影响着 HEPCs 的磁性能. 此外, Er-LNSEMO HEPCs 具有最大的 M_s , M_r 和 H_c . 较高的 H_c 可归因于磁体的强磁

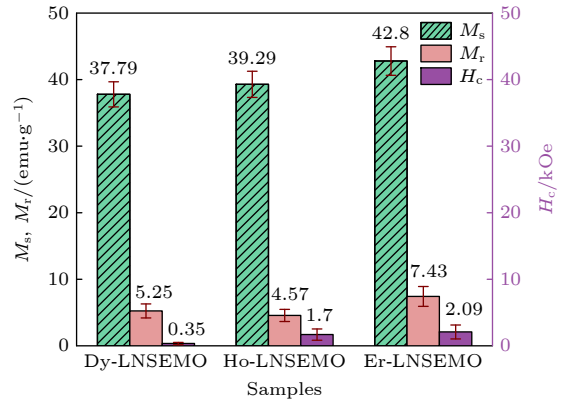


图 7 Ln-LNSEMO HEPCs 的磁性能参数

Fig. 7. Magnetic properties parameters of Ln-LNSEMO HEPCs.

晶体各向异性, 导致磁化过程中更大的磁滞行为. 另外, Dy-LNSEMO, Ho-LNSEMO 和 Er-LNSEMO HEPCs 的剩磁比 (M_r/M_s) 分别为 0.13, 0.12 和 0.17. M_r/M_s 比值越高, 表明材料更有可能保持其磁场状态, 这反过来又意味着材料具有更好的磁性^[38]. 因此, Er-LNSEMO HEPCs 的磁性能在 3 种样品中是最好的. 与其他轻稀土钙钛矿化合物 ABO_3 ^[39-41] 相比 (例如, 在相同测试条件下, $LaCoO_3$ 和 $La_{0.7}Ag_{0.3}CoO_3$ 化合物的剩余磁化强度以及矫顽力分别为 0.801 emu/g (4.45 kOe) 和 1.180 emu/g (7.259 kOe)), 可以推断所有 Ln-LNSEMO HEPCs 都表现出优异的磁性能. Er-LNSEMO HEPCs 具有高 M_s (42.8 emu/g), M_r (7.43 emu/g) 和合适的 H_c (2.09 kOe), 满足磁记录材料的要求, 这意味着其在磁记录材料方面具有应用潜力.

4 结 论

本文基于 S_{config} , t 和 σ^2 设计了 Ln-LNSEMO (Ln = Dy, Ho, Er), 并通过固相法制备了 3 种 HEPCs. 结果表明, 所有样品都表现出单相正交钙钛矿结构, 并具有不规则的多边形形状和明显的晶界. 稀土离子的 4f 电子自旋的相互作用、晶粒尺寸和 MnO_6 八面体畸变影响 HEPCs 的磁相互作用. 由于大的晶格畸变, 所有 Ln-LNSEMO 的 T_C 随着引入的稀土离子半径和带宽 W 的减小而降低. 当重稀土离子半径减小时, 其价电子与晶体中局域电子的相互作用增强, 进而在外加磁场下增强了电子向定向磁矩的转换. 因此, 与非重稀土氧化物相比, 所有 Ln-LNSEMO HEPCs 都表现出优异的磁性能. 其中, Er-LNSEMO 具有更小的平均晶粒尺寸和晶胞体积, 以及更大的 σ^2 , MnO_6 八面体畸变和更强的双交换作用, 使其表现出高的 M_s (42.8 emu/g), M_r (7.43 emu/g) 和 H_c (2.09 kOe).

参考文献

[1] George E P, Ritchie R O 2022 *MRS Bull.* **47** 145
 [2] Rost C M, Sachet E, Borman T, Moballeghe A, Dickey E C, Hou D, Jones J L, Curtarolo S, Maria J P 2015 *Nat. Commun.* **6** 8485
 [3] Hai W X, Wu Z H, Zhang S B, Chen H, Hu L, Zhang H, Sun W Z, Liu M L, Chen Y H 2023 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **112** 106114
 [4] Zhou Q, Xu F, Gao C Z, Zhao W X, Shu L, Shi X Q, Yuen M F, Zuo D W 2023 *Ceram. Int.* **49** 25964

[5] Zhang Y, Guo W M, Jiang Z B, Zhu Q Q, Sun S K, You Y, Plucknett K, Lin H T 2019 *Scr. Mater.* **164** 135
 [6] Li W G, Liu D G, Wang K W, Ma B S, Liu J L 2022 *J. Inorg. Mater.* **37** 1289 (in Chinese) [李汪国, 刘佃光, 王珂玮, 马百胜, 刘金铃 2022 *无机材料学报* **37** 1289]
 [7] Gautam A, Das S, Ahmad M I 2024 *Surf. Interfaces* **46** 104054
 [8] Xie M, Lai Y, Xiang P, Liu F, Zhang L, Liao X, Huang H, Liu Q, Wu C, Li Y 2024 *Biochem. Eng. J.* **496** 154132
 [9] Xiong W, Zhang H F, Cao S Y, Gao F, Svec P, Dusza J, Reece M J, Yan H X 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 2979
 [10] Guo M, Zhang F N, Miao Y, Liu Y F, Yu J, Gao F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 431 (in Chinese) [郭猛, 张丰年, 苗洋, 刘宇峰, 郁军, 高峰 2021 *无机材料学报* **36** 431]
 [11] Sang X H, Grimley E D, Niu C N, Irving D L, LeBeau J M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 061913
 [12] Ning Y T, Pu Y P, Zhang Q W, Zhou S Y, Wu C H, Zhang L, Shi Y, Sun Z X 2023 *Ceram. Int.* **49** 12214
 [13] Medarde M L 1997 *J. Phys. : Condens. Matter* **9** 1679
 [14] Shi Z H, Hu X Z, Zhou H B, Tian Z Y, Hu F X, Chen Y Z, Sun Z G, Shen B G 2025 *Acta. Phys. Sin.* **74** 027501 (in Chinese) [史镇华, 胡新哲, 周厚博, 田正营, 胡凤霞, 陈允忠, 孙志刚, 沈保根 2025 *物理学报* **74** 027501]
 [15] Zhao W J, Zhang M, Xue L Y, Wang K X, Yang F, Zhong J P, Chen H 2024 *J. Rare Earths* **42** 1937
 [16] Krawczyk P A, Salamon W, Marzec M, Szuwarzynski M, Pawlak J, Kanak J, Dziubaniuk M, Kubiak W W, Zywczyk A 2023 *Materials* **16** 4210
 [17] Witte R, Sarkar A, Velasco L, Kruk R, Brand R A, Eggert B, Ollefs K, Weschke E, Wende H, Hahn H 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 185109
 [18] Qin J D, Wen Z Q, Ma B, Wu Z, Lü Y, Yu J, Zhao Y H 2024 *J. Magn. Magn. Mater.* **597** 172010
 [19] Qin J D, Wen Z Q, Ma B, Wu Z Y, Yu J J, Tang L, Lu T Y, Zhao Y H 2024 *Ceram. Int.* **50** 26040
 [20] Stoica I, Abraham A R, Haghi A 2023 *Modern Magnetic Materials: Properties and Applications* (CRC Press)
 [21] Li M, Liu Z G, Wu J X, Hu Y H 2009 *Rare Earth Elements and Their Analytical Chemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) pp49-55 (in Chinese) [李梅, 柳召刚, 吴锦绣, 胡艳宏 2009 *稀土元素及其分析化学* (北京: 化学工业出版社) 第 49—55 页]
 [22] Zhivulin V E, Trofimov E A, Gudkova S A, Punda A Y, Valiulina A N, Gavriljak A M, Zaitseva O V, Tishkevich D I, Zubar T I, Sun Z, Zhou D, Trukhanov S V, Vinnik D A, Trukhanov A V 2022 *Ceram. Int.* **48** 9239
 [23] Sarkar A, Djenadic R, Wang D, Hein C, Kautenburger R, Clemens O, Hahn H 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 2318
 [24] Goldschmidt V M 1926 *Naturwiss* **14** 477
 [25] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. Sect. A* **32** 751
 [26] Han X, Yang Y, Fan Y, Ni H, Guo Y M, Chen Y, Ou X M, Ling Y H 2021 *Ceram. Int.* **47** 17383
 [27] Liu J M, Jiang Y, Zhang W C, Cheng X, Zhao P Y, Zhen Y C, Hao Y N, Guo L M, Bi K, Wang X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 8651
 [28] Zhang P, Gong L Y, Xu X, Lou Z H, Wei Z Y, Chen P H, Wu Z Z, Xu J, Gao F 2023 *Chem. Eng. J.* **472** 144974
 [29] Alonso J A, Martinez-Lope M J, Casais M T, Fernández-Díaz M T 2000 *Inorg. Chem.* **39** 917
 [30] Shirley D A 1972 *Phys. Rev. B* **5** 4709
 [31] Wei S Y, Chen X, Dong G Z, Liu L J, Zhang Q, Peng B L 2022 *Ceram. Int.* **48** 15640
 [32] Lin J L, Wu S, Sun K T, Li H F, Chen W, Zhang Y K, Li L

- W 2024 *Ceram. Int.* **50** 51269
- [33] Li A S, Wei J J, Lin J L, Zhang Y K 2024 *Ceram. Int.* **50** 13732
- [34] Pashchenko A V, Pashchenko V P, Prokopenko V K, Revenko Y F, Mazur A S, Sychova V Y, Burkhoveckiy V V, Kisel N G, Sil'cheva A G, Liedienov N A 2014 *Low Temp. Phys.* **40** 717
- [35] Kim M, Yang J, Cai Q, Zhou X, James W J, Yelon W B, Parris P E, Buddhikot D, Malik S K 2005 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **71** 014433
- [36] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **82** 403
- [37] Benelli C, Gatteschi D 2002 *Chem. Rev.* **102** 2369
- [38] Majetich S A, Scott J H, Kirkpatrick E M, Chowdary K, Gallagher K, McHenry M E 1997 *Nanostruct. Mater.* **9** 291
- [39] Jiao Y T, Dai J, Fan Z H, Cheng J Y, Zheng G P, Grema L, Zhong J W, Li H F, Wang D W 2024 *Mater. Today* **77** 92
- [40] Shen J Y, Mo J J, Lu Z Y, Tao Y C, Gao K Y, Liu M, Xia Y F 2022 *Physica B* **644** 414213
- [41] Chatterjee S, Das K, Das I 2022 *J. Magn. Magn. Mater.* **557** 169473

Preparation and magnetic properties of (Ln_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})MnO₃ (Ln = Dy, Ho, Er) high-entropy perovskite ceramics containing heavy rare earth elements*

QIN Jiedong¹⁾ FENG Xingmin²⁾ WEN Zhiqin^{1)†} TANG Li¹⁾
LONG Defeng¹⁾ ZHAO Yuhong³⁾

¹⁾ (*Guangxi Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

²⁾ (*Department of Special Technology, Army Special Operations Academy, Guilin 541002, China*)

³⁾ (*School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

(Received 1 March 2025; revised manuscript received 29 April 2025)

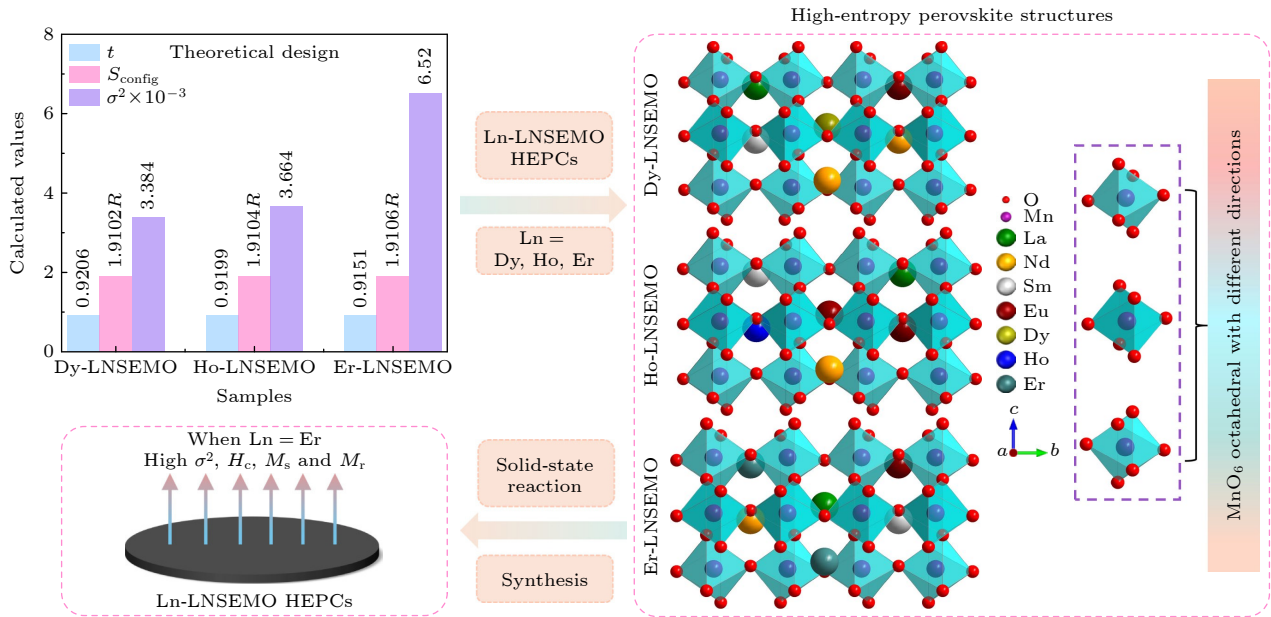
Abstract

Equimolar ratio high-entropy perovskite ceramics (HEPCs) have attracted much attention due to their excellent magnetization intensity. To further enhance their magnetization intensities, (Ln_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})MnO₃ (Ln = Dy, Ho and Er, labeled as Ln-LNSEMO) HEPCs are designed based on the configuration entropy S_{config} , tolerance factor t , and mismatch degree σ^2 . Single-phase HEPCs are synthesized by the solid-phase method in this work, in which the effects of the heavy rare-earth elements Dy, Ho and Er on the structure and magnetic properties of Ln-LNSEMO are systematically studied. The results show that all Ln-LNSEMO HEPCs exhibit high crystallinity and maintain excellent structural stability after sintering at 1250 °C for 16 h. Ln-LNSEMO HEPCs exhibit significant lattice distortion effects, with smooth surface morphology, clearly distinguishable grain boundaries, and irregular polygonal shapes. In the present work, the influences of A-site average ion radius, grain size and lattice distortion on the magnetic interactions of Ln-LNSEMO HEPCs are investigated. The three high-entropy ceramic samples exhibit hysteresis behavior at $T = 5$ K, with the Curie temperature T_C decreasing as the radius of the introduced rare-earth ions decreases, while the saturation magnetization and coercivity increase accordingly. When the average ionic radius of A-site decreases, the interaction between their valence electrons and local electrons in the crystal increases, thereby enhancing the conversion of electrons to oriented magnetic moments under an external magnetic field. Thus, Er-LNSEMO HEPC shows a higher saturation magnetization strength (42.8 emu/g) and coercivity (2.09 kOe) than the other

* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (Grant No. 2024GXNSFAA010415) and the Science and Technology Plan Project of Guangxi Province, China (Grant No. GuikeAD25069100).

† Corresponding author. E-mail: wenzhiqin@glut.edu.cn

samples, which is attributed to the strong magnetic crystal anisotropy, larger lattice distortion σ^2 (6.52×10^{-3}), smaller average grain size (440.49 ± 22.02 nm), unit cell volume (229.432 \AA^3) and A-site average ion radius (1.24 \AA) of its magnet. The Er-LNSEMO HEPC has potential applications in magnetic recording materials.



Keywords: high-entropy ceramics, rare-earths, perovskite, magnetic properties

PACS: 81.05.Je, 51.60.+a, 71.70.Ej, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.74.20250256

CSTR: 32037.14.aps.74.20250256

含重稀土元素的 $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) 高熵钙钛矿陶瓷的制备及磁学性能

章洁冬 冯兴民 文志勤 唐立 龙德凤 赵宇宏

Preparation and magnetic properties of $(\text{Ln}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) high-entropy perovskite ceramics containing heavy rare earth elements

QIN Jiedong FENG Xingmin WEN Zhiqin TANG Li LONG Defeng ZHAO Yuhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 138101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250256

CSTR: 32037.14.aps.74.20250256

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250256>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2:14:1型高熵稀土永磁材料的反磁化机理

Mechanism of magnetization reversal of 2 : 14 : 1 high-entropy rare-earth permanent magnets

物理学报. 2025, 74(2): 027501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241340>

基于 SnO_2 :DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

Performance of perovskite solar cells based on SnO_2 :DPEPO hybrid electron transport layer

物理学报. 2024, 73(19): 198401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

单个 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的荧光闪烁特性

Photoluminescence blinking properties of single CsPbBr_3 perovskite quantum dots

物理学报. 2021, 70(20): 207802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210908>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1,8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1,8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

铅卤钙钛矿法布里-珀罗谐振腔激光器

Lead halide perovskites Fabry-Pérot resonant cavity laser

物理学报. 2021, 70(5): 054205 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201302>

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

物理学报. 2021, 70(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>