

Mn 掺杂对 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 体系结构、光学和磁学性质的影响*

张朋¹⁾²⁾ 刘亲壮¹⁾ 苏付海²⁾ 刘强春¹⁾²⁾ 刘哲²⁾ 宋文海²⁾ 戴建明^{2)†}

1) (淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

2) (中国科学院固体物理研究所, 材料物理重点实验室, 合肥 230031)

(2012 年 7 月 23 日收到; 2012 年 8 月 15 日收到修改稿)

利用传统的固相反应法制备了 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10$ 和 0.13) 多晶样品, 系统研究了不同 Mn 掺杂量对 BaSnO_3 样品的结构、光学及磁学性质的影响. 通过 X 射线衍射分析表明此掺杂化合物形成了具有钙钛矿结构的单相, 在掺杂范围内没有观察到第二相出现. 漫反射光谱测试分析发现随着 Mn 掺杂浓度的增加, 其光学吸收边红移并逐渐平缓化, 拉曼光谱测试表明拉曼振动模式也发生了变化, 进一步证明 Mn 离子取代了 Sn 位. 磁场下的光致发光光谱测试表明样品在近红外区的发光可能与 Sn 离子有关. 磁学测量则显示样品在低温具有一定铁磁性, 其来源可用 F 心交换机制来解释.

关键词: 碱土锡酸盐, 磁性, 拉曼光谱

PACS: 71.20.Dg, 74.25.Ha, 74.25.nd

DOI: 10.7498/aps.62.027101

1 引言

具有 $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 结构的碱土金属锡酸盐因其具有良好的介电和气敏特性而得以广泛的应用和研究, 它的结构类似于天然矿物质钙钛矿的 CaTiO_3 ^[1]. 其中锡酸钡 (BaSnO_3 , 空间群 $Pm\bar{3}m$) 为 n 型宽带隙半导体材料, 其禁带宽度为 3.4 eV, 并在 1000 °C 依然具有较好的热稳定性^[2,3]. 由于 BaSnO_3 材料及其掺杂具有独特的介电、热稳定性和光催化等特性, 从而在气敏传感器 (包括 CO , HCl , H_2 , Cl_2 , NO_x)、热稳定性电容器等方面具有重要的应用价值^[4-9]. 近年来, 对 BaSnO_3 多晶块材已开展的研究主要集中在对 Ba 位和 Sn 位的掺杂. 例如 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ 等的掺杂通过改变电子结构来获取较高的电导率^[10-12]; $\text{BaPb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ 的掺杂通过改变光学带隙来研究其光催化特性^[13,14]. 最近也有理论报道了 N 以及 N, Sb 共掺杂制备 p 型

BaSnO_3 材料, 这给制备透明 p-n 结器件奠定了基础^[15]. 然而对于 BaSnO_3 掺杂而言, 过渡族金属离子替代 Ba 位和 Sn 位的研究还比较少. 而过渡金属离子掺杂的研究是探索宽带隙、透明半导体基的自旋电子学器件的重要途径^[16]. 最近 Balamurugan^[17,18] 开展了 Mn 和 Fe 掺杂 BaSnO_3 体系的磁性方面的研究工作, 并发现室温下的铁磁性, 这对宽带隙磁性半导体的应用与研究具有重要意义. 尽管最近几年在 BaSnO_3 系列材料的磁光电方面涌现出丰富的研究结果, 但这一体系中某些光学和磁学性质仍然具有很大的争议和分歧. 例如, BaSnO_3 未掺杂材料的光致发光谱与其制备方法和形貌有一定的关系^[19], 并且其 900 nm 附近的近红外发光机理还缺乏深入的理解^[20]. 而 BaSnO_3 系列样品的拉曼散射和缺陷、掺杂引起的对称性变化有直接的关联, 从而不同研究小组往往获得不同的拉曼光谱. 而 BaSnO_3 材料的磁性研究目前仅局限于低掺杂浓度的 Mn 和 Fe 掺杂系列 (低于 0.05), 而且磁性离子是否实现晶格替代和铁磁

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11004071, 11004199) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jmdai@issp.ac.cn

性的来源还并不清楚. 本文采用固相反应法制备了 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 多晶系列样品, 并通过 X 射线衍射、拉曼散射、磁场下的光致发光、磁性测量等实验方法系统研究了 Mn 掺杂对 BaSnO_3 的结构、光学及磁学性质的影响.

2 实验

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10$ 和 0.13) 多晶样品采用传统的固相反应法制备. 首先将起始原料 BaCO_3 (99.0%), SnO_2 (99.5%) 和 MnO_2 (99.9%) 粉末按所需的摩尔比称量、混合研磨均匀, 然后在 1250°C 下煅烧 24 h, 取出研磨 1 h 后, 在 1400°C 下再次煅烧 24 h, 再取出研磨, 然后在 8—10 MPa 压强下压制成圆薄片, 最后在 1450°C 下烧结 20 h, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至室温, 制得多晶样品.

采用 Philips 公司生产的 X 射线衍射仪 (XRD) ($\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15406$ nm) 来表征样品的结构. 利用英国 Renishaw 公司生产的激光拉曼谱仪 (invia Reflex) 记录样品的室温 Raman 谱 (激发光波长 532 nm, 光谱分辨率为 1.2 cm^{-1}). 利用日本岛津公司生产的紫外可见近红外分光光度计 (UV3600) 对样品的漫反射谱进行测量 (入射光波长范围为 185—3300 nm, 分辨率为 0.1 nm). 利用普林斯顿光谱仪 (Acton SP2500) 对样品的光致发光谱 (PL) 进行测量 (光谱波长测量范围为 300—1200 nm, 激发光为波长 325 nm 的 He-Cd 激光). 在测量 PL 过程中, 样品放置在的超导磁体的低温腔内 (牛津公司 ILM2000: 10T, 2.2—300 K). 样品的磁性用美国 Quantum Design 公司的超导量子干涉仪 (SQUID) ($1.8\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$, $0\text{ T} \leq H \leq 5\text{ T}$) 来表征.

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1(a) 为不同 Mn 掺杂量的 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 样品的 XRD 图谱, 插图为相应的 (110) 衍射峰放大图谱. 从图 1(a) 可以看出, 所有样品都具有空间群为 $Pm\bar{3}m$ 的立方钙钛矿结构 (JCPDS card No. 15-0780), 且在掺杂范围内没有第二相出现. 从图 1(a) 插图看到, 相比较于未掺杂 BaSnO_3 样品, 随着 Mn 掺杂量的增加, 样品的 (110) 衍射峰明显向高衍射角偏移, 意味着 Mn 的掺杂引起了晶格键长的缩短. 为了进一步分析样品的晶胞参数随着掺杂量

的变化规律, 采用 Rietveld 方法^[21] 对所有样品的结构进行了精修. 图 1(b) 仅给出了组分为 0.10 的样品 Rietveld 结构精修的结果, 其中插图为系列样品通过精修得到的晶胞参数与掺杂量的关系. 这里对样品的结构精修使用的参数为中心对称立方结构, 空间群 $Pm\bar{3}m$, 精修结果具有相对好的 R 因子, 对 $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品而言 $R_p = 5.25\%$, $R_{wp} = 6.82\%$ 和 $\chi^2 = 1.72$, 并且实验值与计算值具有较好的一致性. 从图 1(b) 插图可以看出, 随着 Mn 取代 Sn 位, 样品的晶胞参数随着掺杂量的增加而减小, 并呈现出线性关系, 结果符合 Vegard 定律. 由于 Mn^{4+} 半径 ($r = 0.53\text{ \AA}$) 小于 Sn^{4+} ($r = 0.69\text{ \AA}$), 随着 Mn^{4+} 掺杂量的增加, 晶胞参数减小表明 Mn 离子替代了 Sn 位.

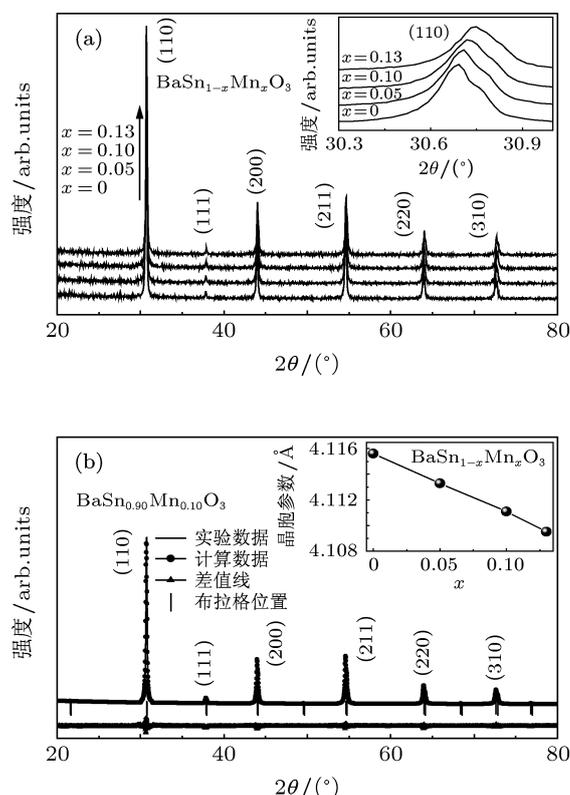


图 1 (a) $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品 XRD 图谱 (插图为 (110) 衍射峰放大图); (b) 用 Rietveld 方法对 $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品 XRD 全谱拟合图 (插图为拟合后系列样品的晶胞参数随掺杂量变化的曲线图)

3.2 光学性质

为证实 Mn 对 Sn 位的替代以及由此产生的光学性质的变化, 我们对样品进行了拉曼光谱、漫反射谱以及磁场下的光致发光谱研究.

3.2.1 拉曼散射

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 样品的拉曼光谱如图 2 所示. 从图中可以观察到未掺杂的 BaSnO_3 在 $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 6 个拉曼振动模式, 该结果与 Udawatte 报道的结果一致 [22]. 作为具有中心对称空间群为 $Pm\bar{3}m$ 立方钙钛矿结构而言, 理论上不存在一阶拉曼激活振动模. 然而氧空位缺陷或者掺杂离子可能会降低体系结构的对称性, 从而诱导产生新的拉曼激活模 [23]. 随着 Mn 掺杂浓度的增加, BaSnO_3 振动峰在 835 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} 和 1473 cm^{-1} 处逐渐消失, 同时 643 cm^{-1} 处振动峰向低频段平移并且逐渐展宽. 另外, 542 cm^{-1} 处拉曼峰完全消失, 而 450 cm^{-1} 处出现一个新的振动峰, 且此峰随着 Mn 含量的增加而变宽. 拉曼峰在 542 cm^{-1} , 835 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} 处拉曼模式的软化意味着 Mn 替代了 BaSnO_3 中的 Sn 格点位置. 这种离子格点位置的置换, 引起了 SnO_6 八面体结构发生了变化, 导致晶格的无序及振动畸变. 上述拉曼光谱间接地证明了 Mn 离子掺杂替代了 Sn 位, 与前面的 X 射线衍射结果相符合.

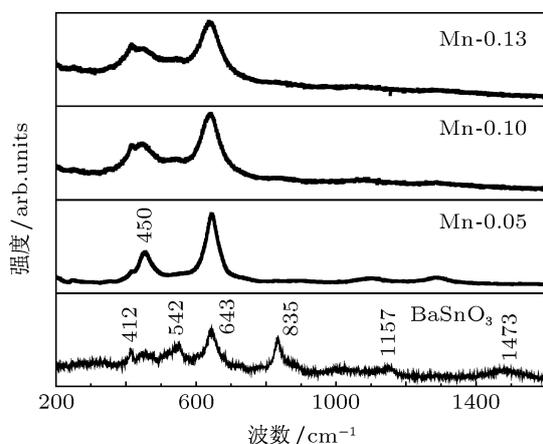


图 2 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品的 Raman 光谱

3.2.2 漫反射谱

样品的漫反射谱测试结果如图 3 所示. 未掺杂 BaSnO_3 样品在 400 nm 附近出现了一个很强的吸收边, 这是典型的宽带隙半导体吸收行为. 该吸收来源 BaSnO_3 的带边吸收, 对应电子从价带顶部跃迁至导带底部的光激发过程. 随着 Mn 含量的增加, 光学吸收边向长波长方向移动 (红移), 并出现展宽和平缓化. 这意味着少量的 Mn 掺杂就能改变 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 样品的能带结构. 由于 Mn 离子替代 Sn 位, 受到邻近 O^{2-} 离子构成的八面体对称的

晶体场作用, 进而导致 Mn 离子的 3d 轨道能级劈裂. 这种漫发射谱的变化和引入 Mn 离子的吸收有关. 这种掺杂引起能带结构和光吸收谱的变化在 Sr 掺杂 BaSnO_3 体系中也观测到 [20].

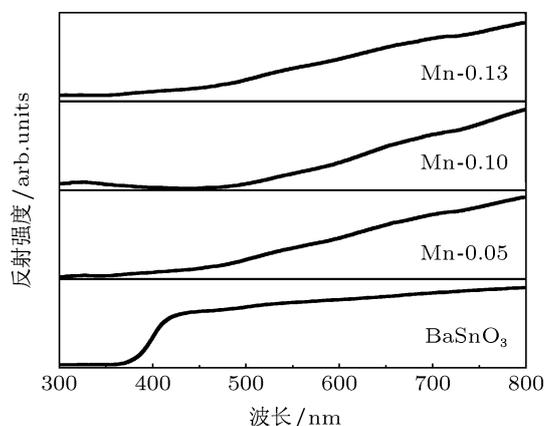


图 3 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 系列样品的漫反射光谱

3.2.3 磁场下的光致发光谱

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 样品的光致发光谱如图 4(a) 所示, BaSnO_3 样品在 900 nm 附近出现一个发光峰. 与未掺杂的 BaSnO_3 样品相比, Mn 含量为 0.05 的样品发光峰谱形有所展宽, 并且强度明显减弱. 关于 BaSnO_3 多晶样品近红外发光峰的物理起源, 文献 [20] 认为可能来源于位于带隙内的 Sn^{4+} 离子的 5s 能级到 BaSnO_3 价带之间的电子跃迁. 基于此假设, 掺杂的 Mn 离子取代 Sn 离子的格点位置, 从而减少了发光中心数目, 进而导致该发光峰强度减弱. 因此, 我们的实验结果也证实了 900 nm 附近的发光和 Sn^{4+} 离子有关. 另外, 我们也利用 532 nm 激光作为激发光, 但未观察到该发光峰, 说明只有能量大于带隙的激发光光子才能产生电子空穴对, 进而引起 Sn 相关的施主态到价带空穴态的跃迁, 从而辐射出近红外波长的光子.

为进一步分析磁性离子掺杂对体系发光的影响, 图 4(b) 给出了不同磁场下 $\text{BaSn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ 样品的光致发光谱. 结果发现在 $0\text{--}8\text{ T}$ 的磁场范围内, 900 nm 附近的近红外发光峰在峰型和强度上都没有明显的变化. 这一结果进一步证明了该发光峰和孤立的 Sn 离子有关, 而不受 Mn-Sn 离子之间的相互作用的影响. 然而, 有关 BaSnO_3 及其掺杂体系的光致发光机理目前尚不清楚, 有待进一步的研究.

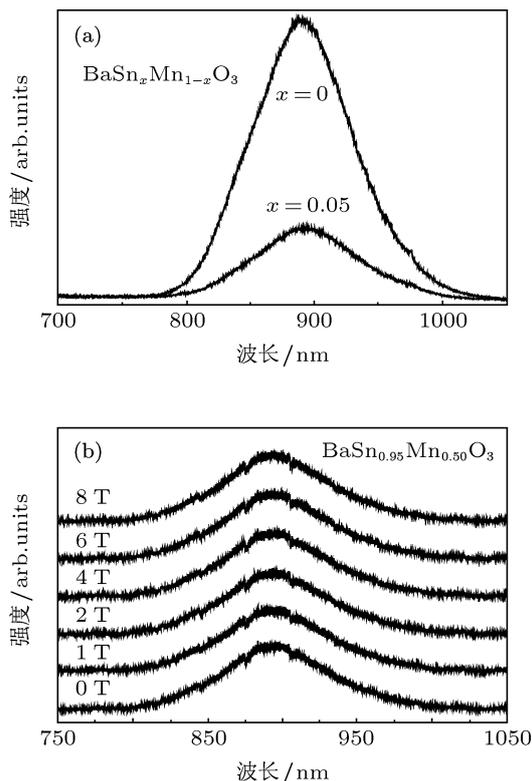


图 4 (a) $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 样品的光致发光谱; (b) $\text{BaSn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ 样品在不同磁场作用下的光致发光谱 (激发光波长为 325 nm)

3.3 磁学性质

为了研究 Mn 掺杂引起的磁性变化,我们对系列样品进行了磁性测量,未掺杂的 BaSnO_3 呈现抗磁性,发现体系磁性随 Mn 掺杂量变化不明显.如图 5(a) 给出了 $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品在 300 K 和 5 K 下的 $M-H$ 曲线.图 5(a) 中的插图为局部放大图.从 $M-H$ 曲线看到,在低温下存在磁滞现象,表明样品具有弱的铁磁性. Mn 掺杂 BaSnO_3 的铁磁性的来源目前尚存在较大的争议.人们在过渡族金属掺杂氧化物材料磁性来源的研究中提出了四种可能的作用机理^[24]: $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的超交换机理, Mn^{4+} 通过 F 心产生交换作用进而产生铁磁性, $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子之间直接交换作用,孤立的磁性 Mn 离子产生顺磁性.而 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的超交换和 $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{4+}$ 离子之间直接交换作用都产生反铁磁性.对于 BaSnO_3 体系,氧空位对其输运性质产生显著影响,因此 Mn 离子掺杂 BaSnO_3 的铁磁性来源可能有 Mn^{4+} 与 F 心的相互交换作用起主导地位. BaSnO_3 中的 F 心主要来源于材料制备过程中形成的氧空位,因此可以通过改变氧空位来研究

其磁性的来源.我们对 $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品在氧气氛下、900 °C 进行 2 h 的退火,然后测量其 $M-H$ 曲线如图 5(b) 所示.从其局部放大图(图 5(b) 插图所示)清楚的显示了其铁磁性消失,说明在富氧环境下制备的样品氧空位的减少或消失使得样品的铁磁相互作用减弱或消失,从而支持 Mn 离子掺杂 BaSnO_3 的铁磁性来源于 Mn 离子 -F 心 -Mn 离子相互交换作用的铁磁机理.

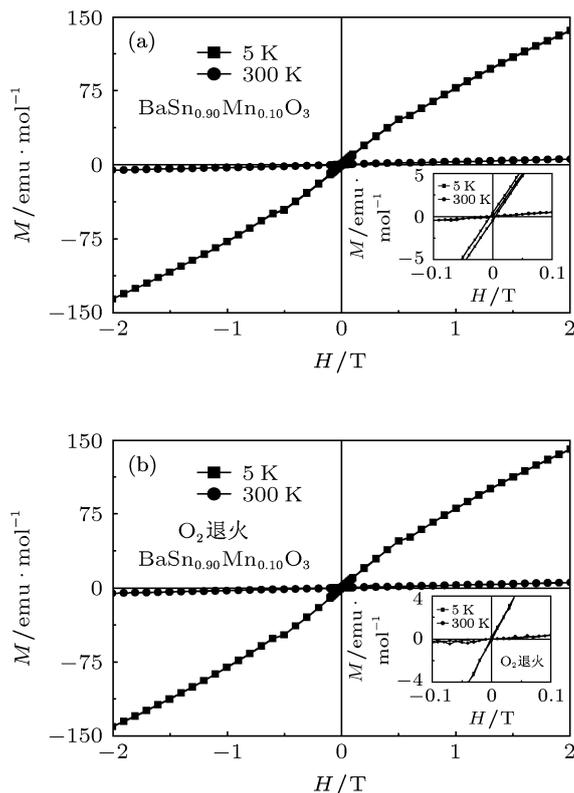


图 5 (a) $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品的 $M-H$ 曲线; (b) $\text{BaSn}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_3$ 样品在氧气氛下退火的 $M-H$ 曲线

4 结论

利用固相反应法制备了单相的 Mn 掺杂 BaSnO_3 多晶样品,系统研究了 Mn 掺杂对 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 体系结构、光学和磁学性质的影响. X 射线衍射和多种光学测试手段研究表明,在比较高的 Mn 掺杂量,仍然可以实现 Mn 在 Sn 位的替代.磁性测量显示了样品在低温下具有铁磁性,通过改变样品的氧空位,进一步验证了 Mn 离子与 F 心的交换作用是 Mn 掺杂 BaSnO_3 多晶样品铁磁性来源的主要机理.

- [1] Smith J, Welch A J E 1960 *Acta Crystallogr.* **13** 653
- [2] Cerdà J, Arbiol J, Diaz R, Dezanneau G, Morante J R 2002 *Mater. Lett.* **56** 131
- [3] Shimizu Y, Fukuyama Y, Narikiyo T, Arai H, Seiyama T 1985 *Chem. Lett.* **9** 377
- [4] Maekawa T, Kurosaki K, Yamanaka S 2006 *J. Alloys Compd.* **416** 214
- [5] Vivekanandan R, Kutty T R N 1988 *Ceram. Int.* **14** 207
- [6] Moseley P T, Williams D E, Tofield B C 1988 *Sens. Actuators.* **14** 79
- [7] Shimizu Y, Shimabukuro M, Arai H, Seiyama T 1989 *J. Electrochem. Soc.* **136** 1206
- [8] Lumpe U, Gerblinger J, Meixner H 1995 *Sens. Actuators B* **24/25** 657
- [9] Hodge I M, Ingram M D, West A R 1976 *J. Electroanal. Chem.* **74** 125
- [10] Wang H F, Liu Q Z, Chen F, Gao G Y, Wu W B, Chen X H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 106105
- [11] Liu Q Z, Wang H F, Chen F, Wu W B 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093709
- [12] Liu Q Z, Dai J M, Liu Z L, Zhang X B, Zhu G P, Ding G H 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 455401
- [13] Yuan Y P, Lv J, Jiang X J, Li Z S, Yu T, Zou Z G, Ye J H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 094107
- [14] Borse P H, Joshi U A, Ji S M, Jang J S, Lee J S, Jeong E D, Kim H G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 034103
- [15] Tan X Y, Chen C L, Jin K S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107105 (in Chinese) [谭兴毅, 陈长乐, 金克新 2011 物理学报 **60** 107105]
- [16] Kuang A L, Liu X, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡安龙, 刘兴, 路忠林, 任尚坤, 刘存业, 张凤鸣, 都有为 2005 物理学报 **54** 2934]
- [17] Balamurugan K, E Senthil Kumar, Ramachandran B, Enkatesh S, Harish Kumar N 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 074107
- [18] Balamurugan K, Harish Kumar N, Ramachandran B, Ramachandra Rao M S, Arout Chelvane J, Santhosh P N 2009 *Solid State Commun.* **149** 884
- [19] Duan L B, Rao G H, Wang Y C, Yu J, Wang T 2008 *J. Appl. Phys.* **123** 1
- [20] Mizoguchi H, Woodward P M, Park C, Keszler D A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9796
- [21] Wiles D B, Young R A 1981 *J. Appl. Crystallogr.* **14** 149
- [22] Udawatte Ch P, Kakihana M, Yoshimura M 1998 *Solid State Ionics.* **108** 23
- [23] Zhong W W, Liu F M, Cai L G, Ding P, Liu X Q, Li Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 7105 (in Chinese) [钟文武, 刘发民, 蔡鲁刚, 丁芑, 柳学全, 李一 2011 物理学报 **60** 8102]
- [24] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332

Mn-doping effects on structural, optical and magnetic properties of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ *

Zhang Peng¹⁾²⁾ Liu Qin-Zhuang¹⁾ Su Fu-Hai²⁾ Liu Qiang-Chun¹⁾²⁾
Liu Zhe²⁾ Song Wen-Hai²⁾ Dai Jian-Ming^{2)†}

1) (School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

2) (Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, CA Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 23 July 2012; revised manuscript received 15 August 2012)

Abstract

Polycrystalline bulk samples of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ with $x = 0, 0.05, 0.10$ and 0.13 are prepared by the conventional solid state reaction method. The effects of Mn concentration on crystal structural, optical and magnetic properties of $\text{BaSn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ are investigated systematically. Powder X-ray diffraction (XRD) shows that each of these compounds presents a perovskite structure (with the space group $Pm\bar{3}m$) without the secondary crystalline phase. The Mn ions take the Sn sites which is revealed by the XRD, diffraction reflectance spectrum (DRS) and Raman scattering. With the increase of doping level x , the optical absorption edge shifts towards higher wavelength and is smoothed gradually, meanwhile the Raman spectrum shows that Raman mode is also changed. The photoluminescence spectrum under magnetic field shows that near-infrared luminescence is probably related to Sn ions. The magnetization measurement demonstrates that Mn-doped BaSnO_3 system exhibits ferromagnetism at low temperature, which can be explained by the F-center exchange (FCE) mechanism.

Keywords: alkaline earth stannates, magnetic property, Raman spectroscopy

PACS: 71.20.Dg, 74.25.Ha, 74.25.nd

DOI: 10.7498/aps.62.027101

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11004071, 11004199).

† Corresponding author. E-mail: jmdai@issp.ac.cn