

六方类钙钛矿体系  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的结构和相关关系别利剑<sup>1,2</sup> 李国宝<sup>1</sup> 廖复辉<sup>1</sup> 林建华<sup>\*,1</sup><sup>(1)</sup> 北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室, 化学与分子工程学院, 北京 100871)<sup>(2)</sup> 临沂师范学院化学系, 临沂 276005)

利用柠檬酸盐前驱物法制备了  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列样品, 并利用 Rietveld 方法对结构进行了精修。结果表明: 体系中存在两个单相区 ( $x \leq 1.0$ ,  $x \geq 1.5$ ) 和一个两相区 ( $1.0 < x < 1.5$ )。体系这种结构变化可以用稀土离子半径变化说明。

关键词: 六方类钙钛矿 夹层化合物 锰酸盐 固体化学  
分类号: O614.33 O614.23+1 O614.7+11

## 0 引言

类钙钛矿结构化合物是最近 20 年来引人注目的一类化合物, 无论是高温超导材料<sup>[1,2]</sup>还是巨磁阻<sup>[3-5]</sup>材料大都属于这类结构的化合物。常见的类钙钛矿结构单元是四方钙钛矿层<sup>[6]</sup>, Ruddlesden-Popper 相  $(\text{ABO}_3)_n\text{AO}$ <sup>[7,8]</sup>就是由  $n$  层四方钙钛矿层结构单元和岩盐结构单层沿  $c$  轴交替排列形成的。比较而言, 关于六方层状钙钛矿化合物报道却很少<sup>[9-12]</sup>。四方层状钙钛矿的普遍性源于结构单元表面原子层的匹配: 四方钙钛矿层的 (001) 面与岩盐层具有相同的原子排列和组成, 同为“AO”。在形成层状四方钙钛矿化合物时, 表面原子只需发生很小的结构畸变。六方钙钛矿层表面原子按密致层方式排列  $[\text{AO}_3]$ , 形成六方层状钙钛矿化合物时, 插入的原子层应当与其匹配。在系统研究 La-Ca-Mn-O 体系相关关系图过程中, 我们发现了一种新型的稀土锰酸盐  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ <sup>[11,12]</sup>, 结构是六方钙钛矿单层  $[\text{La}_2\text{MnO}_6]$  与类石墨层  $[\text{Ca}_2\text{O}]$  交替排列而构成的。 $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  中的 La 可以被其它稀土元素取代, 当 La 完全被 Nd 取代时, 有超晶格结构出现。这种超晶格可能与稀土离子的半径有着密切的关系, 在本文中我们报道了  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  体系的结构变化和相关关系。

## 1 实验部分

实验中所用的稀土氧化物的纯度为 99.99%, 碱土金属和锰的硝酸盐为分析纯级试剂。 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列样品用柠檬酸盐前驱物法制备。在化学计量比的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入适量柠檬酸, 溶液置于电炉加热蒸干, 得到的混合物在 800℃ 预烧得到混合氧化物, 压片后在 900℃ 下烧结数天即得到样品。

X-射线粉末衍射数据用 Rigaku D/Max-2000 衍射仪以步进扫描方式收集 (条件: Cu 靶, 石墨单色器, 管压 50kV, 管流 120mA, 步长为 0.02°, 每步停留时间为 3s, 范围是 10°~100)°。利用 GSAS 程序<sup>[13]</sup>对结构进行精修。

## 2 结果与讨论

2.1  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  和  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的结构

$\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的结构在文献<sup>[11]</sup>中已有报道。图 1 给出了  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构沿 (110) 方向的投影, 其结构特征可描述为  $[\text{LaO}_3]$  密致层沿  $c$  轴方向以 AABCC 方式排列, 这里的大写字母代表  $[\text{LaO}_3]$  密致层的不同位置。层间的八面体和三棱柱分别被锰离子和钙离子占据, 其中 Ca 离子构成类石墨结构。因此, 结构可看成六方钙钛矿  $[\text{La}_2\text{MnO}_6]$  单层与类石墨结构的  $[\text{Ca}_2\text{O}]$  层交替排列而形成。

收稿日期: 2002-09-14。收修改稿日期: 2002-11-08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20131010) 及国家重点实验室基金资助。

\* 通讯联系人。E-mail: jhlin@chem.pku.edu.cn

第一作者: 别利剑, 男, 37 岁, 博士研究生, 副教授; 研究方向: 无机固体化学。

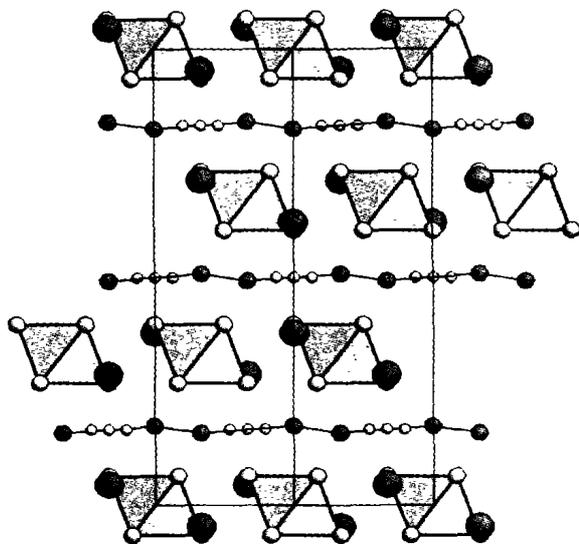


图 1  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构沿 (110) 方向的投影, Mn 位于八面体中, 周围是 O 原子, La 原子用大黑圈表示, 类石墨层中的 Ca 原子用小黑圈表示, 层中的 O 原子以小圆圈表示

Fig. 1 Projection of the structure of  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  along (110) direction. Mn atoms lie within the octahedra, the vertices are O atoms, La atoms are shown as isolated large dark circles. The Ca atoms, in the graphite-like network, are shown as small dark circles, and the O atoms, described by six-fold distortion, are shown as small light circles

$\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的 X 射线衍射图与  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的相似, 表明两者结构相似。但在  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的衍射图中出现几个弱衍射峰 (图 2)。这些弱衍射峰可以用更大三方单胞描述 ( $a' \approx 2a$  和  $c' \approx c$ ), 表明  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的结构发生畸变。GSAS 精修的结果表

明, 它属于三方空间  $R\bar{3}$ , 晶胞参数为:  $a = 11.1096(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.1987(9) \text{ \AA}$  ( $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的晶体学参数及精修结果列于表 1 和表 2 中)。与  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  相比,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  中金属离子的位置变化不大, 只是氧原子的位置发生了偏移。

表 1  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的晶体学参数

Table 1 Crystallographic Parameters of  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$

chemical formula	$\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$
formula weight	535.57
space group	$R\bar{3}$
$a / \text{ \AA}$	11.1096(2)
$c / \text{ \AA}$	17.1987(9)
$V / \text{ \AA}^3$	1838.3(2)
Z	12
$\rho_{\text{calcd}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	5.797
X-ray diffraction	Cu K $\alpha$ radiation, 50kV, 120mA, FT mode
structure solution	direct method (sirpow 92)
rietveld Refinement	GSAS
Rp	0.086
Rwp	0.118

这两种结构中的稀土离子配位多面体有显著差别: 在  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  中 La 原子的配位数为 10, 其中 9 个 La-O 键长分别为 2.536 $\text{ \AA}$  和 2.835 $\text{ \AA}$ ; 在  $[\text{Ca}_2\text{O}]$  层中的氧原子也与 La 配位, 键长为 2.236 $\text{ \AA}$ 。在  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  中, 有两种结晶学独立的 Nd 原子; 由于  $\text{Nd}^{3+}$  离子半径比较小, 氧原子位置发生偏移,  $[\text{NdO}_3]$  不再是理想密致层结构, Nd 原子配位数降低; Nd1 为七配位, 键长在 2.167 $\text{ \AA}$  到 2.632 $\text{ \AA}$  之间; Nd2 为八配位, 键长在 2.246 $\text{ \AA}$  到 2.870 $\text{ \AA}$  之间。图 3 给出了这两种结构中六方钙钛矿单层的结构, 可以看到,  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构中的  $\text{MnO}_6$  八面体发生明显

表 2 精修得到的  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的原子坐标及各向同性温度因子

Table 2 Atomic Coordinates and Equivalent Isotropic Temperature Factors of  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  after Fine Modification

atom	site	x	y	z	$U(\text{iso})$	occupation
Mn1	3a	0	0	0	1.61(20)	1
Mn2	9e	1/2	0	0	1.61(20)	1
Nd1	6c	0	0	0.3773(9)	1.01(7)	Nd/Ca = 0.67/0.33
Nd2	18f	0.174(1)	0.339(1)	-0.0435(3)	1.01(7)	Nd/Ca = 0.95/0.05
Ca1	6c	0	0	0.176(1)	2.41(16)	Ca/Nd = 0.88/0.12
Ca2	18f	0.012(2)	0.506(2)	0.1736(7)	2.41(16)	Ca/Nd = 0.88/0.12
O1	18f	0.001(1)	0.183(1)	0.2816(7)	1.46(6)	1
O2	18f	0.117(1)	0.153(1)	0.0579(8)	1.46(6)	1
O3	18f	0.099(1)	0.664(1)	0.0745(7)	1.46(6)	1
O4	18f	0.052(1)	0.388(1)	0.0675(8)	1.46(6)	1
O5	18f	0.288(7)	0.686(9)	1/6*	0.23(21)	1/6
O6	18f	0.254(2)	0.118(2)	1/6*	0.23(21)	1/2

\*: The modification was performed at the beginning, and at the end the fixed value was given.

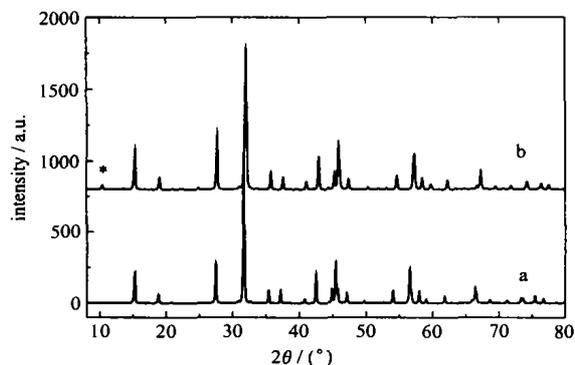


图 2 化合物 (a)  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  和 (b)  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的粉末衍射图

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns for (a)  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ , (b)  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$

The marks \* indicate additional (110) reflection in the distorted structures, which signifies the larger unit cell of the distorted structure.

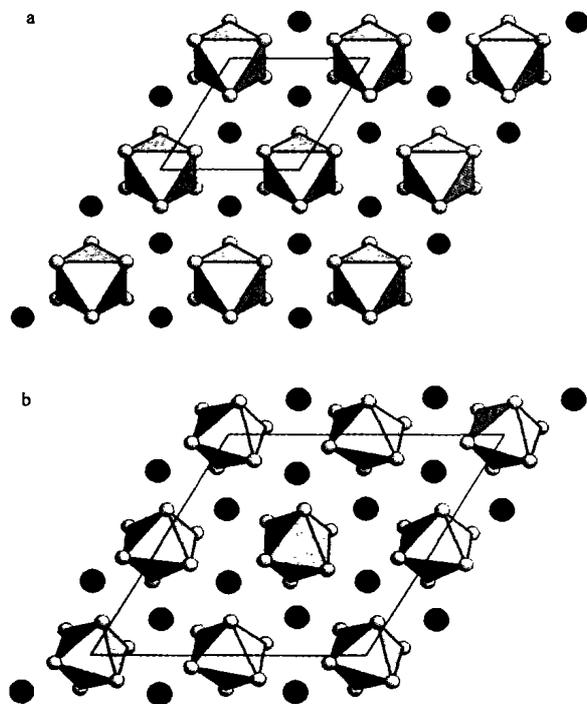


图 3 (a)  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  和 (b)  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构中的六方钙钛矿层结构单元

Fig. 3 Hexagonal perovskite layer in (a)  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  and (b)  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$

畸变。

## 2.2 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 体系的相关系

$\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  的这种结构畸变可能与稀土离子半径有关,  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  的离子半径分别为  $r_{\text{La}^{3+}} =$

$1.356\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.303\text{\AA}$  ( $\text{CN} = 9$ )<sup>[14]</sup>。为考察稀土离子半径对结构的影响, 我们合成了  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列样品。图 4a 是该系列样品的 X 射线衍射图。随 Nd 含量的增加, 衍射峰向高角度移动, 并出现一些弱衍射峰。图 4b 给出了  $2\theta$  在  $10^\circ \sim 15^\circ$  之间的 X 射线衍射图。当  $x = 1.0$  时, 在  $2\theta = 10.5^\circ$  附近新的衍射峰开始出现, 表明结构畸变已经发生。我们利用 GSAS 对整个系列的结构进行了精修, 表 3 给出了精修得到的晶胞参数。当  $x \leq 1.0$  时, 样品是具有  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构的单一物相, 并且随着  $x$  值的增大, 晶胞参数  $a$  和  $c$  线性减小。因此这个区域是具有  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构的固溶体。在  $1.0 < x < 1.5$  的区域为两相区, 样品中含有  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  和  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  两种结构的物相。当  $x \geq 1.5$  时, 样品是具有  $\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构的单一物相, 随着  $x$  值的增大, 晶胞参数  $a$  和  $c$  线性减小。

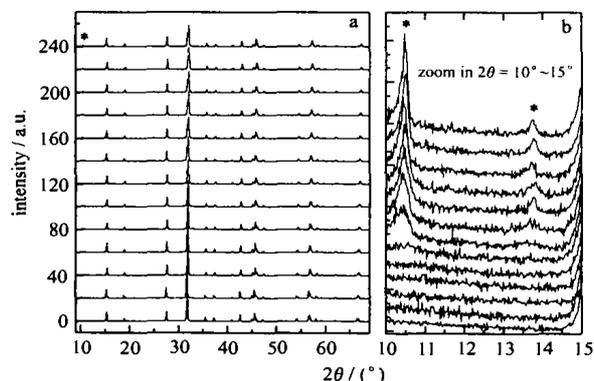


图 4 (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列化合物 X 射线衍射图; (b)  $10^\circ \sim 15^\circ$  局部区域放大图

Fig. 4 (a) X-ray powder diffraction of the  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  system, (b) Zoom in the range of  $10^\circ \sim 15^\circ$

The marks \* indicate additional (110) reflection in the distorted structures, which signifies the larger unit cell of the distorted structure.

图 5 给出了  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  体系的相图, 图中的横坐标为稀土离子的平均半径。可以看到, 随稀土离子平均半径的减小, 体系样品的结构变化是不连续的, 中间包含一个两相共存区域。在两相区中, 晶胞参数  $a$  和  $c$  发生相反变化, 随 Nd 含量的增加 (有效离子半径逐渐减小),  $a$  是向减小方向突跃,  $c$  则向增大方向突跃。出现这种现象的原因是: 随着稀土离子半径减小,  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  结构中的六方钙钛矿层内部应力增加变得不稳定, 使得结构中的  $\text{MnO}_6$  八面体发生畸变, 这种畸变导致  $a$ - $b$  面内收缩和  $c$

表 3  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列样品的成分及物相  
Table 3 Compositions and Phases of  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  System

ID No.	nominal composition	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	results
1	$\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.6220	17.3171	single phase
2	$\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.6164	17.2983	one phase
3	$\text{La}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.6117	17.2758	one phase
4	$\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.6035	17.2630	one phase
5	$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.5982	17.2414	one phase
6	$\text{LaNdCa}_2\text{MnO}_7$	5.5972/11.1442	17.2382/17.2520	two phases
7	$\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.5721/11.1442	17.2382/17.2520	two phases
8	$\text{La}_{0.6}\text{Nd}_{1.4}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.5721/11.1442	17.2382/17.2520	two phases
9	$\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	5.5721/11.1442	17.2382/17.2520	two phases
10	$\text{La}_{0.4}\text{Nd}_{1.6}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	11.1407	17.2489	one phase
11	$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	11.1314	17.2442	one phase
12	$\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{1.8}\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	11.1231	17.2367	one phase
13	$\text{Nd}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$	11.1076	17.2209	one phase

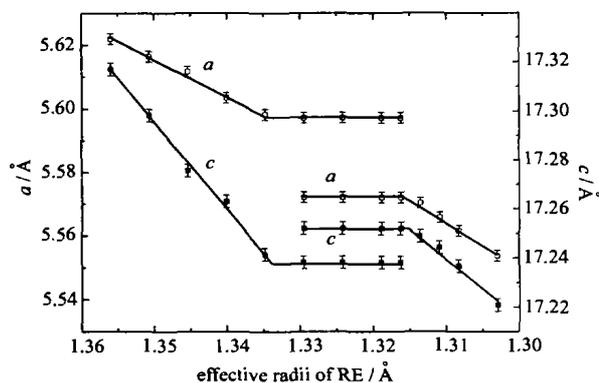


图 5  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  系列化合物晶胞参数随稀土离子有效半径变化曲线, 在  $R = 1.315\text{\AA}$  到  $R = 1.33\text{\AA}$  之间出现两相区域

Fig. 5 Variation of the lattice constants with respect to the effective radii of rare earth cations in the  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  system, A two-phase region between the two structure forms can be seen around  $R = 1.315\text{\AA}$  to  $1.33\text{\AA}$

轴方向的膨胀, 以满足较小的稀土离子配位数的要求。

### 3 结 论

La 和 Nd 都可以形成六方层状钙钛矿化合物  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ 。其结构为  $[\text{La}_2\text{MnO}_6]$  六方钙钛矿单层与  $[\text{Ca}_2\text{O}]$  石墨层交替排列而形。当稀土离子半径较小时, 结构发生畸变。在  $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  体系中, 我们发现两个固溶区 ( $x \leq 1.0$  和  $x \geq 1.5$ ) 和一个两相区 ( $1.0 < x < 1.5$ )。

### 参 考 文 献

- [1] Bednorz J. G., Muller K. A. *Z. Phys.*, **1986**, **B64**, 189.
- [2] Attfield J. P., Kharlanov A. L., McAllister J. A. *Nature*, **1998**, **394**, 157.
- [3] Von Helmolt R., Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Sanver K. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, **71**, 2331.
- [4] Raveau B., Maignan A., Martin C., Hervieu M. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2641.
- [5] Rao C. N. R., Arulraj A., Santosh P. N., Cheetham A. K. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**, 2714.
- [6] Hyde G. B., Andersson S. *Inorganic Crystal Structures*, John Wiley and Sons: New York, **1989**, p30 ~ 33.
- [7] Rao C. N. R., Raveau B. *Transition Metal Oxides*, 2nd ed., Wiley-VCH: Washington, **1998**, p61 ~ 62.
- [8] Battle P. D., Branford W. R., Mihut A., Rosseinsky M. J., Singleton J., Sloan J., Spring L. E., Vente J. F. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**, 674.
- [9] Grasset F., Dussarrat C., Darriet J. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**, 1911.
- [10] Grasset F., Zakhour M., Darriet J. *J. Alloys Compds.*, **1999**, **287**, 25.
- [11] Wang Y. X., Lin J. H., Du Y., Qin R. W., Han B., Loong C. K. *Angew. Chem.*, **2000**, **112**, 2842; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**, 2730.
- [12] Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Lin J. H. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **156**, 237.
- [13] Larson A. C., Von Dreele R. B. Report No. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, **1985**.
- [14] King R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2, John-Wiley and Sons: New York, **1994**, p930 ~ 937.

## Structure Variation in the Hexagonal Perovskite System $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$

BIE Li-Jian<sup>1,2</sup> LI Guo-Bao<sup>1</sup> LIAO Fu-Hui<sup>1</sup> LIN Jian-Hua<sup>\*.1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Linyi Teachers' College, Linyi 276005)

$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_2\text{MnO}_7$  samples were prepared from citric acid sol-gel precursor using solid state reaction. The cell parameters of these samples were refined using Rietveld method, which evidence the presence of single-phase regions ( $x \leq 1.0$  and  $x \geq 1.5$ ) and two-phase region  $1.0 < x < 1.5$ . The structure variation of this system can be understood by considering the ionic size of rare earth cation.

**Keywords:** hexagonal perovskite intergrowth compound manganate solid state chemistry