

# 溶胶-凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 及其电磁性能研究

王伟超, 刘 顾, 汪刘应, 葛超群, 王 龙, 许可俊, 陈孟州

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 纳米微粉。探究了  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂量对 LSMO 晶体结构、磁学性质、电磁特性和微波吸收性能的影响。结果表明, 随  $\text{Sr}^{2+}$  含量的升高, 样品的晶格常数和 Mn-O-Mn 键角增大, 平均晶粒尺寸逐渐下降, 样品出现从反铁磁性向铁磁性的转变, 复介电常数呈先增大后减小的趋势。在有效的频段为 2~18 GHz 内,  $x=0$  的样品在厚度为 2 mm 时有最佳吸波效果, 反射率损耗小于 -10 dB 对应的有效吸波频段为 12.5~18 GHz, 有效带宽达到 5.5 GHz;  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂可使吸波频段有效向低频移动, 在 X 波段内,  $x=0.2$  的样品在厚度为 2.3 mm 时的有效带宽达 2.6 GHz, 证明 LSMO 是一种性能优异的介电损耗型吸波材料。

**关键词:** 钙钛矿;  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ; 电磁性能; 吸波性能; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1003-08

电磁的出现, 给人们生活带来了极大便利, 但它带来的危害也不容忽视。在日常生活中, 机场、医院等重要区域常常受到电磁辐射的威胁, 从而发生飞机无法正常起飞, 医疗仪器无法使用等情况。在军事领域, 电磁吸波材料的运用是隐身技术发展的重要方向, 已成为各国的重点研究对象。

吸波材料中研究较为广泛的有: 羰基铁吸波材料<sup>[1]</sup>、碳基吸波材料<sup>[2]</sup>、铁氧体型吸波材料<sup>[3]</sup>以及导电聚合物型吸波材料<sup>[4]</sup>, 但对钙钛矿型吸波材料的研究相对较少。钙钛矿材料 ( $\text{ABO}_3$ ) 凭借优异的磁阻效应、光电性质和催化性能, 使其在微电子、能量转化和储存等领域展现出独特的发展潜力<sup>[5-8]</sup>。对 A 位、B 位和 O 位的掺杂所带来的性能变化使得钙钛矿材料的研究在近年来受到广泛关注, 且研究成果深刻复杂。掺杂钙钛矿型锰氧化物  $\text{Ln}_{1-x}\text{Ae}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln}$ =稀土元素、 $\text{Ae}$ =二价碱土阳离子), 由于其巨磁阻效应 (giant magnetoresistance effect, GMR) 和良好的物理性能成为研究热点<sup>[9,10]</sup>。研究表明, 这些奇特的性质归因于当二价碱土阳离子的掺杂代替部分三价稀土元素时, 电子从  $\text{Mn}^{3+}$  跃迁到  $\text{Mn}^{4+}$  的双交换作用<sup>[11]</sup>。其中, Sr 掺杂钙钛矿型锰氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO), 由于在室温下表现出强磁性和低电阻率, 使其在微波吸收领域具有发展潜力。在为数不多的报道中, Li 等<sup>[12]</sup>采用高温固相法制备了 LSMO 微粉, 并将其制成吸波涂层, 证明了 LSMO 是一种有效的吸波材料, 但并没有研究

$\text{Sr}^{2+}$  掺杂量对 LSMO 结构及电磁特性的影响; 此外, 由于 LSMO 的高熔点和优异的导电性能, 使其在高温吸波材料领域具有研究价值。Yang 等<sup>[13]</sup>采用喷雾造粒法制备了  $\text{LSMO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合吸波剂, 并通过等离子喷涂技术制备了复合吸波涂层, 在验证 LSMO 的微波吸收性能的同时也对其在高温吸波领域的应用进行了期望。而在 Li 等<sup>[14]</sup>的研究中表明,  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂量能对 LSMO 的电阻率、磁化率、居里温度等参数带来很大影响, 表明 LSMO 的电性能和磁性能与  $\text{Sr}^{2+}$  的含量密切相关。众所周知, 材料的微波吸收性能在很大程度上取决于其电磁性能。因此有必要对 LSMO 的电磁特性进行研究, 进而对其吸波性能进行评价。

基于此, 本研究通过溶胶-凝胶法 (sol-gel process) 制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 粉体, 研究了  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量对 LSMO 的晶体结构、以及在 2~18 GHz 下的电磁特性和微波吸波特性的影响, 以期对 LSMO 材料在高温吸波领域的运用与优化设计提供参考与指导。

## 1 实 验

实验试剂: 六水硝酸镧 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 购买自阿拉丁生化科技有限公司, 50% 硝酸锰溶液 (manganese(II) nitrate, 50% solution) 和硝酸锶 ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) 由天津大茂化学试剂厂生产, 一水柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ ) 由天津恒兴化学试剂制造有限公司生产,

收稿日期: 2021-03-15

基金项目: 国防科技基础加强计划技术领域基金 (2020-JCJQ-JJ222); 陕西省“特支计划”(陕组通字 (2020) 44 号)

作者简介: 王伟超, 男, 1997 年生, 博士生, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, 电话: 029-84741920, E-mail: 893699556@qq.com

上述试剂均为 AR 试剂。

LSMO 粉末的合成采用柠檬酸溶胶-凝胶法。首先按化学计量比取出适量的硝酸铜、硝酸锶和 50% 硝酸锰溶液, 按金属盐浓度 0.5 mol/L 加入去离子水, 然后持续磁力搅拌直至得到清澈的溶液。之后按柠檬酸和金属盐的摩尔比为 1:1 向溶液中加入柠檬酸, 在 80 °C 下持续磁力搅拌将多余的水分缓慢蒸发, 就得到了橙色的凝胶。最后将所得凝胶在 200 °C 下分解 2 h 后研磨成粉, 然后在 700 °C 下焙烧 24 h 后就得到了黑色的 LSMO 粉末。

将 LSMO 粉末与石蜡按 45% (质量分数) 混合, 加热反复熔融并搅拌 3 次, 然后制成外径 7 mm、内径 3 mm、厚度 2 mm 的同轴环状试样。

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析所制备的 LSMO 晶体结构; 采用 HITACHI SU5000 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌; 采用 Quantum Design PPMS-9 型综合物性测试系统 (PPMS-VSM) 测试样品磁学性能; 采用中电仪器 Ceyear 3672C 型矢量网络分析仪 (VAN) 测试样品在 2~18 GHz 的电磁参数并依据传输线理论模拟样品反射损耗。

## 2 结果与分析

### 2.1 LSMO 晶体结构分析

图 1 为  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的 XRD 图谱, 通过将图谱与标准衍射卡片比对后, 发现主要衍射峰均与标准衍射卡片相吻合, 并出现钙钛矿结构具有的双峰现象, 说明试验成功制备了 LSMO 纳米颗粒, 当  $x(\text{Sr}^{2+}) \geq 0.2$  时, 出现杂质相  $\text{SrCO}_3$  (图中用 ♦ 标注), 说明过量的  $\text{Sr}^{2+}$  在长时间焙烧过程中将会与络合剂分解产生的 C 反应生成  $\text{SrCO}_3$ 。

图 2a~2d 分别为经过 Fullprof 拟合后的样品 XRD 拟合图谱。从图中可以看出 4 个样品的拟合结果比较好。从拟合数据可以得出 LSMO 系列样品均属于六方

晶系, 空间群为  $R\bar{3}C$ 。表 1 总结了经过拟合后的晶体结构参数,  $R_p$ 、 $R_{wp}$ 、 $R_{exp}$ 、 $\chi^2$  为拟合优度的各类因子。由表 1 可知, 样品的晶格常数 ( $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $V$ ) 随着  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的升高而逐渐增大, 这是因为  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂会取代  $\text{La}^{3+}$ , 而  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径为 0.144 nm 大于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径 0.136 nm<sup>[15]</sup>, 使得晶格膨胀, 晶格常数增大。此外  $\text{Sr}^{2+}$  的引入使得 Mn-O 键长变短, Mn-O-Mn 键角也随之增大。

根据 Scherrer 公式 (1):

$$D = K\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

该实验  $K=0.89$ ,  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ , 计算出  $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$  的 LSMO 纳米粉末的平均晶粒尺寸分别为 41.3、34.1、33.5、24.2 nm, 呈现出逐渐减小的趋势, 这是由于  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂使得晶格发生了一定的畸变, 产生的内应力限制了晶粒的长大。同时, 随  $\text{Sr}^{2+}$  含量的增加所产生的第二相  $\text{SrCO}_3$  在晶界处聚集, 使得晶界移动受阻, 从而限制了晶粒的长大<sup>[16]</sup>。

### 2.2 LSMO 微观形貌分析

图 3 是 LSMO 在 1  $\mu\text{m}$  尺度下的 SEM 照片。从图中可以看出, 所制备的 LSMO 样品粒度为纳米级。当  $x \leq 0.2$  时, 在所设定的退火温度下, 样品的晶粒存在烧结长大现象, 使得团聚现象明显, 当  $x > 0.2$  时样品

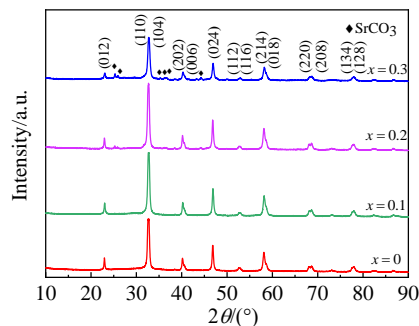


图 1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

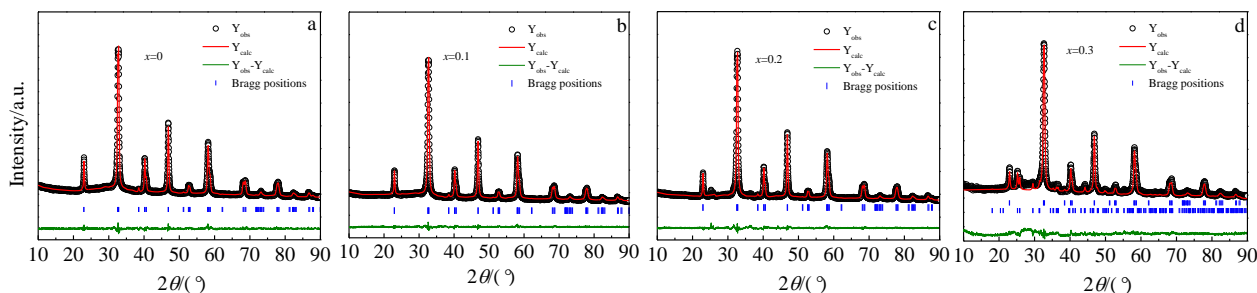
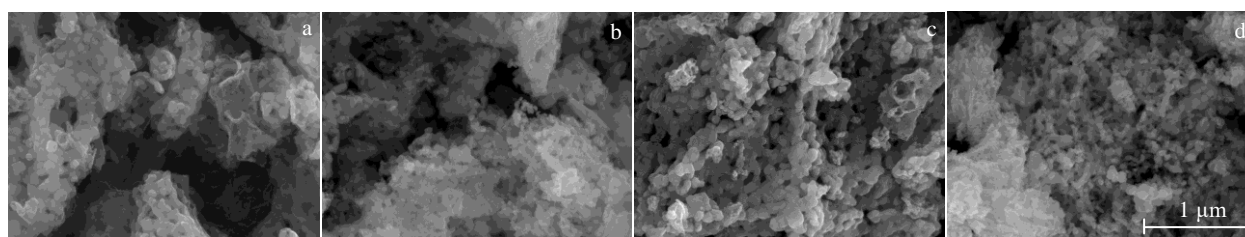


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的结构精修 XRD 图谱  
Fig.2 Rietveld refinement XRD patterns of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

表1  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )样品的结构和精修参数Table 1 Structure parameters and refinement parameters of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) samples

Parameter		$x=0$	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
Space group		$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$	$R\bar{3}C$
Lattice constant/ $\times 0.1 \text{ nm}$	$a$	5.5049	5.5042	5.5045	5.5052
	$b$	-	-	-	-
	$c$	13.3325	13.3449	13.3447	13.3491
Cell volume, $V/\times 10^{-3} \text{ nm}^3$		349.777	350.140	350.169	350.379
$d_{\text{Mn-O1}}/\times 0.1 \text{ nm}$		1.9669	1.9619	1.9584	1.9597
$\theta_{\text{Mn-O1-Mn}}/(\circ)$		160.585	162.624	164.057	163.669
$R_p/\%$		2.91	3.8	3.27	4.1
$R_{wp}/\%$		3.87	6.54	4.51	5.49
$R_{exp}/\%$		2.49	2.43	2.42	2.52
$\chi^2$		2.42	7.26	3.49	4.73

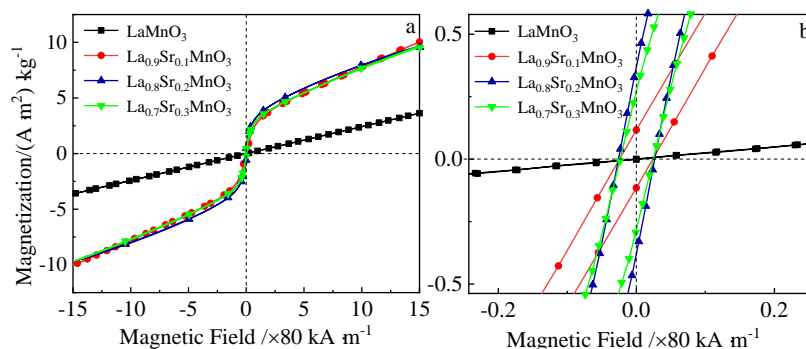
图3  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )的 SEM 照片Fig.3 SEM images of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ): (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , and (d)  $x=0.3$ 

团聚现象减弱, 颗粒间的界面逐渐清晰, 颗粒尺寸呈下降趋势, 这和 XRD 分析相一致。此外, 可以发现所制备样品的颗粒尺寸明显大于晶粒尺寸, 说明每一个颗粒又是由若干个晶粒所组成的。

### 2.3 LSMO 磁性性质分析

图4是 LSMO 系列样品在室温下磁化强度随磁场的变化情况。从图4a可以看出, 在  $-1.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kA/m}$  的测试范围内,  $x=0$  的样品表现为反铁磁性, 而其他样品均表现为铁磁性, 并且没有出现明显的饱和磁化强度。

图4b为磁滞回线在  $0 \text{ A/m}$  附近的局部放大图, 随  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量的增加, 剩磁呈现增大的趋势。可见  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂会明显影响材料的磁性, 其原因是  $x=0$  时, 系统中只存在  $\text{Mn}^{3+}$ , 由于 Jahn-Teller 畸变形成了基态 A 型反铁磁性 (AFM) 结构<sup>[17]</sup>, 而当在 A 位掺杂  $\text{Sr}^{2+}$  后会导致系统锰离子的价态发生变化, 使得系统中不仅存在  $\text{Mn}^{3+}$ , 还出现  $\text{Mn}^{4+}$ 。根据钙钛矿锰氧化物的双交换模型,  $\text{Mn}^{3+}$  的  $e_g$  轨道上的一个电子可以迅速转移到  $\text{O}^{2-}$  的  $2p$  轨道上, 再转移到  $\text{Mn}^{4+}$  的空  $e_g$  轨道上, 这样就形成了 Mn-O-Mn

图4  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )的磁滞回线Fig.4  $M$ - $H$  hysteresis loops of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ): (a)  $-1.2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^3 \text{ kA/m}$  and (b)  $0 \text{ A/m}$

的电子通道<sup>[18]</sup>, 根据洪特规则, 当  $e_g$  电子转移时与  $t_{2g}$  电子的自旋平行时表现为铁磁性, 并且随  $Mn^{4+}$  比例增大磁性增强。

此外, 不难发现所制备的样品的磁性较弱, 这可能是由于样品退火温度较低, 导致氧空位的含量较高, 氧空位的存在将会影响混合离子的双交换作用, 从而降低磁性<sup>[19]</sup>。

## 2.4 LSMO 电磁特性分析

根据传输线理论, 复介电常数和复磁导率是描述材料电磁性能的 2 个基本参数, 研究材料的电磁参数并对其进行优化设计, 使得材料最大程度上满足阻抗匹配和衰减特性是提高材料吸波性能的关键<sup>[1]</sup>。

不同  $Sr^{2+}$  掺杂含量的 LSMO 复介电常数实部( $\epsilon'$ )和虚部( $\epsilon''$ )随频率变化如图 5a、5b 所示。从图中可以看出, 相比于  $LaMnO_3$ ,  $Sr^{2+}$  掺杂后的样品的复介电常数实部和虚部均有显著的提升, 随着掺杂量的增加,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均呈现出先增大后减小的趋势。 $\epsilon'$  随频率变化较为平稳, 而  $\epsilon''$  在 9、13、17 GHz 附近均出现了峰值。其中  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  的复介电常数最大,  $\epsilon'$  起始于 12.62, 终止于 9.46,  $\epsilon''$  起始于 3.55, 终止于 2.33。随着频率的升高, 复介电常数有明显的下降趋势, 呈现出显著的频散效应, 这有利于拓宽材料的吸波频段。

经过掺杂后介电常数升高的原因是,  $Sr^{2+}$  掺杂后将

出现  $Mn^{4+}$ , 电子从  $Mn^{3+}$  跃迁到  $Mn^{4+}$  就形成了电子传输通道, 所以  $Sr^{2+}$  的掺杂可以明显改善  $LaMnO_3$  的电学性能, 随着  $Sr^{2+}$  含量的升高,  $Mn^{4+}$  和  $Mn^{3+}$  的比例也升高, 使得  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  之间的电子转移几率也更大, 从而导电性增强、介电常数升高。但过量  $Sr^{2+}$  的引入将不可避免地导致杂质相的生成, 杂质相在晶界处的富集不利于导电网络的形成, 从而使系统导电性下降, 介电常数减小。为进一步分析 LSMO 的介电损耗机制, 图 6 给出了 LSMO 系列样品复介电常数的 Cole-Cole 图。从图中可以看出所有样品在高频处均出现了以半圆弧为代表的弛豫极化损耗, 并且由于分子所处的状态不同、分子间相互作用等原因, 分子的弛豫时间不同, 因此出现了多段半圆弧。随着频率的降低, 样品的 Cole-Cole 图逐渐变得平直, 出现了以直线为代表的导电损耗, 说明 LSMO 在 2~18 GHz 范围内, 随频率的升高介电损耗的形式逐渐由导电损耗向弛豫极化损耗转变<sup>[20]</sup>。

图 5c、5d 给出了不同  $Sr^{2+}$  掺杂含量的 LSMO 复磁导率实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )随频率的变化曲线。从图中可以看出, LSMO 的  $\mu'$  均接近于 1, 而  $\mu''$  均接近于 0, 随频率的升高复磁导率大致上呈现出下降趋势, 说明 LSMO 的共振频率范围低于测量频率(2~18 GHz)<sup>[21]</sup>。可见, LSMO 粉末在高频处的磁性能较差, 磁损耗所占的比例较小, 其吸波性能的优劣主要取决于介电常数。

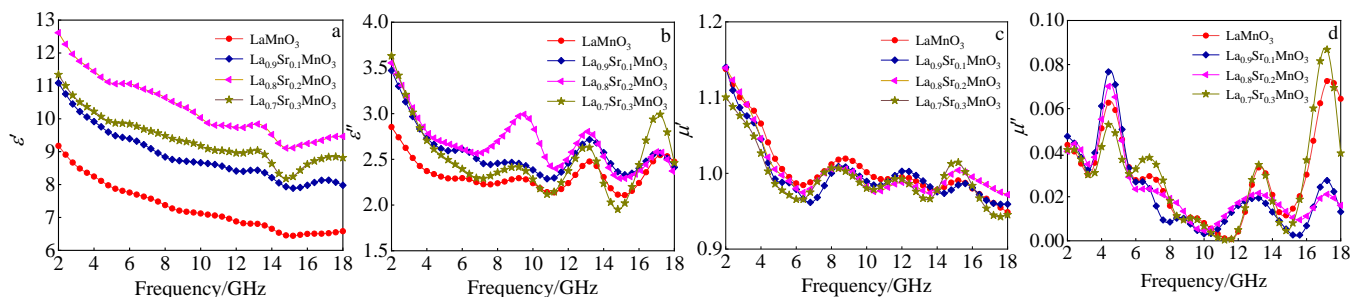


图 5  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的复介电常数实部( $\epsilon'$ )和虚部( $\epsilon''$ )与复磁导率实部( $\mu'$ )和虚部( $\mu''$ )随频率的变化关系

Fig.5 Variations of permittivity and permeability with frequency for the  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ): (a)  $\epsilon'$ , (b)  $\epsilon''$ , (c)  $\mu'$ , and (d)  $\mu''$

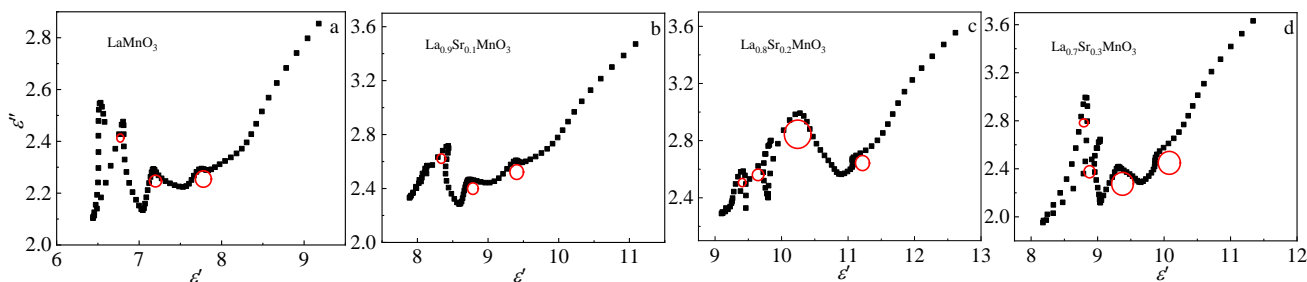


图 6  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  的 Cole-Cole 图

Fig.6 Cole-Cole plots of the  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ : (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , and (d)  $x=0.3$



## 2.5 LSMO 微波吸收性能分析

为阐明 LSMO 的微波吸收特性, 根据传输线理论, 可以将 LSMO 单层吸波体的反射率损耗 ( $RL$ ) 通过以下等式进行评估<sup>[22]</sup>:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{(\mu_r/\epsilon_r)} \tanh \left[ j(2\pi f d/c) \sqrt{(\mu_r/\epsilon_r)} \right] \quad (2)$$

$$RL = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (3)$$

式中,  $f$  为电磁波频率,  $d$  为材料厚度,  $c$  为光速,  $Z_0$  为自由空间的波阻抗,  $Z_{in}$  是吸波体与空气界面处的输入阻抗, 它与吸波体的复磁导率 ( $\mu_r$ ) 和复介电常数 ( $\epsilon_r$ ) 有关, 理想吸波体的  $Z_{in}$  为 1。

图 7 为不同  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂含量的 LSMO 吸波体在不同厚度下 (1.5、1.9、2.3、2.7 mm) 的模拟计算反射率, 揭示出  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量对 LSMO 的微波吸收性能的影响。如图

7a 所示, 在厚度为 1.5 mm 时, 当  $x < 0.2$  时未出现反射率峰, 而  $x=0.2$  和  $x=0.3$  的样品分别在 17 和 17.5 GHz 处达到了 -16.5 和 -32.9 dB 的最小反射损耗, 说明 LSMO 在厚度为 1.5 mm 时吸波性能较差。当厚度逐渐增加到 1.9、2.3 和 2.7 mm (如图 7b、7c、7d) 时, 可以发现反射率损耗峰值逐渐向低频移动。此外不难看出在相同厚度下, 随着  $\text{Sr}^{2+}$  含量的升高, 反射率损耗曲线存在向低频移动的趋势。

为进一步揭示  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂量对 LSMO 吸波体吸波性能的影响, 对 4 个样品在不同厚度下的三维反射率损耗进行分析。如图 8 所示, 在厚度为 1~4 mm 范围内, 样品获得最大有效带宽的工作频段及厚度都有所不同, 其中  $x=0$  的样品, 厚度为 2 mm 时, 在 12.5~18 GHz 处的反射率损耗均在 -10 dB 以下, 有效带宽达到 5.5 GHz;  $x=0.1$

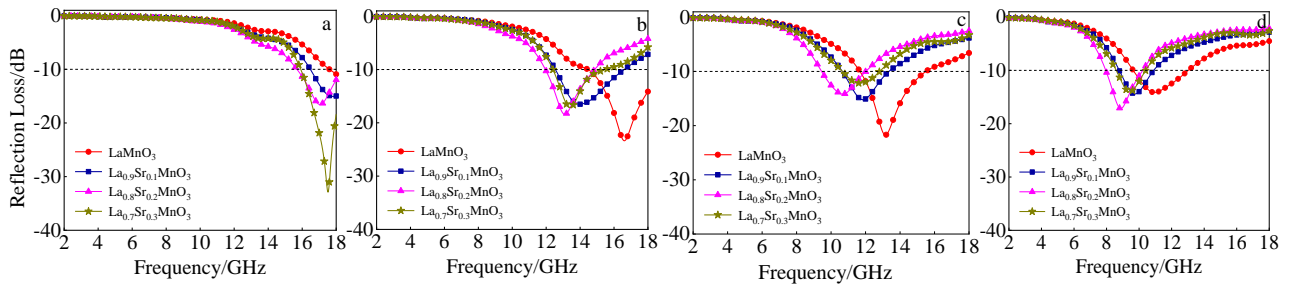


图 7  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 在不同厚度下的反射率损耗

Fig.7 Reflection loss vs frequency of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) with different thickness: (a) 1.5 mm, (b) 1.9 mm, (c) 2.3 mm, and (d) 2.7 mm

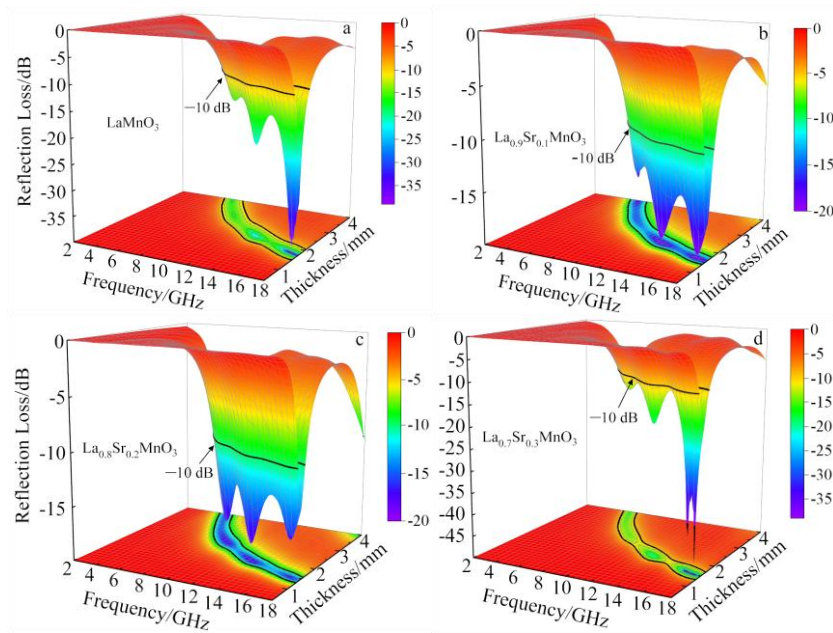


图 8  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  三维反射率损耗图

Fig.8 3D reflectivity loss of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , and (d)  $x=0.3$

的样品,厚度为 1.8 mm 时,在 13.3~17.7 GHz 处反射率损耗均在 -10 dB 以下,有效带宽达到 4.4 GHz;  $x=0.2$  的样品,厚度为 1.7 mm 时,在 13.2~16.8 GHz 处反射率损耗均在 -10 dB 以下,有效带宽达到 3.6 GHz;  $x=0.3$  的样品,厚度为 1.76 mm 时,在 13.2~17.5 GHz 处的反射率损耗均在 -10 dB 以下,有效带宽达到 4.3 GHz。此外,在电磁波频率为 8~12 GHz 的 X 频段内,  $x=0.2$  的样品有最好的吸波效果,当其厚度为 2.3 mm 时,有效带宽可达 2.6 GHz。可见,适当  $\text{Sr}^{2+}$  掺杂能有效将吸波频段向低频移动,并减小所需厚度。

材料的吸波性能是由其衰减常数和阻抗匹配性能所共同决定的。材料的衰减常数 ( $\alpha$ ) 可表示为<sup>[1]</sup>:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \sqrt{\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon' + \sqrt{(\mu'^2 + \mu''^2)(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}} \quad (4)$$

阻抗匹配性能可以用阻抗匹配因子 ( $\Delta$ ) 表示<sup>[1]</sup>:

$$\Delta = \left| \sinh^2(Kfd) - M \right| \quad (5)$$

$$K = \frac{4\pi\sqrt{\mu'\varepsilon'} \sin\left[\frac{(\delta_e + \delta_m)}{2}\right]}{c \cos\delta_e \cos\delta_m} \quad (6)$$

$$M = \frac{4\mu' \cos\delta_e \varepsilon' \cos\delta_m}{(\mu' \cos\delta_e - \varepsilon' \cos\delta_m)^2 + [\tan(\delta_m/2 - \delta_e/2)]^2 (\mu' \cos\delta_e + \varepsilon' \cos\delta_m)^2} \quad (7)$$

式中,  $\delta_e$ 、 $\delta_m$  分别为介电损耗正切角和磁损耗正切角。

图 9 为 LSMO 系列样品的衰减常数。从图中可以看

出, LSMO 系列样品的衰减常数随着频率的升高而逐渐增大,说明其在高频处有更好的吸收效果,但不难发现  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂量对 LSMO 系列样品的衰减常数影响并不明显,  $x=0$  和  $x=0.3$  的样品仅在 16 GHz 以上的高频区域有相对较大的衰减常数。图 10 为 LSMO 系列样品的阻抗匹配因子图,图中  $\Delta$  的值越接近 0 说明阻抗匹配性能越好。从图中可以看出  $\text{Sr}^{2+}$  的掺杂能明显改善材料的阻抗匹配性能,其中  $x=0.2$  的样品  $\Delta < 0.3$  的面积最大,表明其具有较好的阻抗匹配性能。因此,  $x=0$  的样品由于仅在高频处有较大衰减常数和较好的阻抗匹配性能,所以其仅在高频处有良好的吸波性能,而  $x=0.2$  的样品由于其拥有更加优异的阻抗匹配性能,使得低频电磁波能进入材料的内部进而得以损耗,因此展现出良好的低频微波吸收性能。表 2 对比了近几年文献报道的几种钙钛矿型

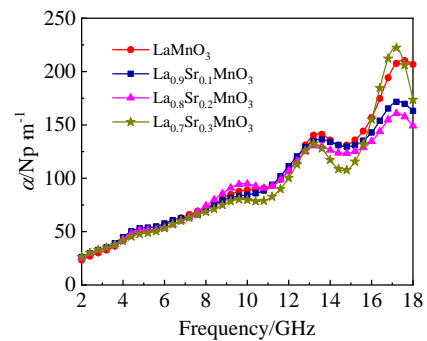


图 9  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 的衰减常数

Fig.9 Attenuation constant of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ )

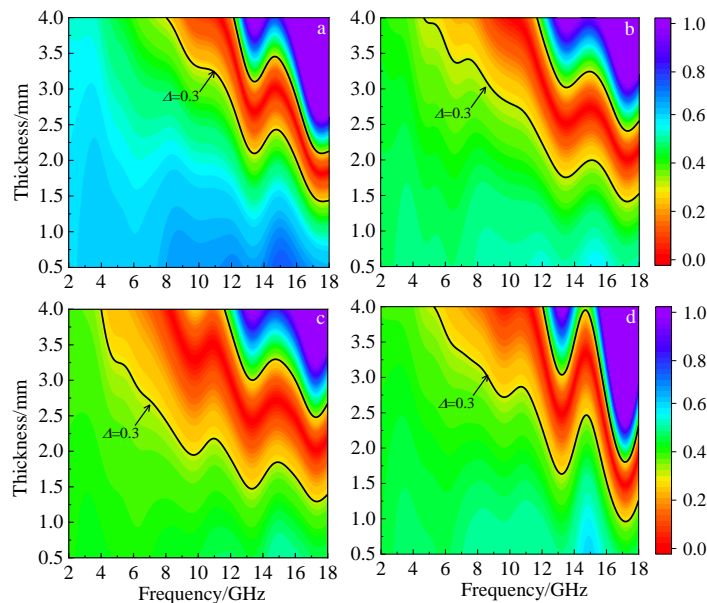


图 10  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的阻抗匹配因子图

Fig.10 Impedance matching factor plots of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ : (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.1$ , (c)  $x=0.2$ , and (d)  $x=0.3$

表 2 钙钛矿型吸波剂微波吸收性能

Table 2 Microwave absorption properties of perovskite absorbers<sup>[23-27]</sup>

Sample	Thickness/mm	Minimum reflection loss/dB	Effective bandwidth/GHz	Ref.
Flower-like $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$	2.9	-57.9	2.7	[23]
$\text{Dy}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	2.8	-11	2.9	[24]
$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	2.0	-29.33	1.2	[25]
$\text{Ba}_{12-x}\text{La}_x\text{Fe}_{28}\text{Ti}_{15}\text{O}_{84}$	2.4	-17	4.2	[26]
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	2.6	-13	1.8	[27]
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	2	-17.3	5.5	This work

微波吸收剂的吸收性能<sup>[23-27]</sup>。从表中的数据可以看出 LSMO 吸波剂能在较低的厚度下得到更大的有效带宽，证明其具有较好的微波吸收性能。

结合前节 LSMO 的晶体结构分析和电磁特性分析可知， $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂对 LSMO 吸波性能提升的原因是：首先， $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂使得系统价态不平衡，部分  $\text{Mn}^{3+}$ 转变  $\text{Mn}^{4+}$ ， $\text{Mn}^{4+}$ 的出现增强了电子的跃迁，电子在不同价态离子间的跃迁会引起偶极子极化，从而提高了介电损耗；其次， $\text{Sr}^{2+}$ 取代  $\text{La}^{3+}$ 进入晶格后，由于离子半径的不同将会引起晶格畸变，进而引起晶粒尺寸收缩，使得表面状态 and 晶粒表面能级发生变化，从而增强了界面极化和重复反射，更多的能量得以吸收，使得吸波性能增强<sup>[28,29]</sup>。

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶法成功制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) 纳米微粉，当  $x \geq 0.2$  时出现杂质峰；随着  $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂量的增大，LSMO 的晶格常数增大，晶粒尺寸呈下降趋势； $\text{Sr}^{2+}$ 的掺杂将使 Mn-O 键长缩短，Mn-O-Mn 键角增大。

2)  $\text{Sr}^{2+}$ 的引入将使 LSMO 发生从反铁磁性向铁磁性的转变，在所测试的磁场强度内没有出现明显的饱和磁化强度。

3) 随  $\text{Sr}^{2+}$ 掺杂量的增大，LSMO 的复介电常数有先增大后减小变化的趋势，而对复磁导率影响不大。在频率为 2~18 GHz 的测试范围内，所制备的  $\text{LaMnO}_3$  在 2 mm 的厚度下在 12.5~18 GHz 处的反射率损耗均在 -10 dB 以下，有效吸收带宽达 5.5 GHz。 $\text{Sr}^{2+}$ 的掺杂可有效使 LSMO 的吸波频段向低频移动，其中  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  在 2.3 mm 厚度下在 X 波段内的有效带宽达 2.6 GHz。

参考文献      References

[1] Ge C Q, Wang L Y, Liu G *et al.* *RSC Advances*[J], 2020, 10(40): 23 702

[2] Song Xinghua(宋鑫华), Zhao Tiejun(赵铁军), Liu Zhenfeng(刘振锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2250

[3] Lou H F, Wang J J, Xu B C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 608: 170

[4] Yan J, Huang Y, Chen X F *et al.* *Synthetic Metals*[J], 2016, 221: 291

[5] Saliba M, Matsui T, Domanski K *et al.* *Science*[J], 2016, 354 (6309): 206

[6] Kojima A, Teshima K, Shirai Y *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(17): 6050

[7] Nakamura T, Misono M, Yoneda Y. *Journal of Catalysis*[J], 1983, 83(1): 151

[8] Li X W, Liang J S, Shi T *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 12 911

[9] Li H J, Chu K L, Pu X R *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(13): 12 647

[10] Li X W, Shi T, Li B *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 183: 108 152

[11] Asthana S, Bahadur D. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2007, 40(7): 1839

[12] Li G, Hu G G, Zhou H D *et al.* *Materials chemistry and physics*[J], 2002, 75(1-3): 101

[13] Yang Z N, Luo F, Xu J S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 662: 607

[14] Li Y L, Zhang H, Liu X *et al.* *Ceramics International*[J], 2019, 45(13): 16 323

[15] Han Guojian(韩国俭). *Thesis of Master*(硕士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011

[16] Gao Jing(高 静), Ma Zhijun(马志军), Zhang Qi(张 琪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(7): 2524

[17] Sawada H, Morikawa Y, Terakura K *et al.* *Physical Review B*[J],

- 1997, 56(19): 12 154
- [18] Zener C. *Physical Review*[J], 1951, 82(3): 403
- [19] Kumari S, Mottaghi N, Huang C *et al. Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 3659
- [20] Zhang Liangying(张良莹), Yao Xi(姚 熹). *Dielectric Physics*(电介质物理)[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1991
- [21] Cheng Y L, Dai J M, Wu D J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2010, 322(1): 97
- [22] Lin Peihao(林培豪), Yang Tao(杨 涛), Pan Shunkang(潘顺康) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 645
- [23] Ying L, Wang Q, Gao S Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 745: 761
- [24] Yan Shaoteng(闫绍腾), Bai Ning(白 宁), Dao Jingren(刁静人) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2012, 43(6): 736
- [25] Chen L, Lu C H, Zhao Y Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(35): 8756
- [26] Sheng L, Wei K X, Cheng Y L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 791(30): 469
- [27] Zhou K S, Deng J J, Yin L S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(5): 947
- [28] Li Y Q, Huang Y, Qi S H *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2011, 323(16): 2224
- [29] Li C J, Wang B, Wang J N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324(7): 1305

## Electromagnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Prepared by Sol-Gel Method

Wang Weichao, Liu Gu, Wang Liuying, Ge Chaoqun, Wang Long, Xu Kejun, Chen Mengzhou

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

**Abstract:**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) nanometer powders were prepared by sol-gel method. The crystal structure, magnetic properties, electromagnetic properties and microwave absorption properties of LSMO with different doping amounts of  $\text{Sr}^{2+}$  were investigated. The results show that with the increase of the amount of  $\text{Sr}^{2+}$ , the lattice constant and Mn-O-Mn bond angle increase, while the average grain size decreases gradually and the complex dielectric constant increases first and then decreases. The LSMO changes from antiferromagnetism to ferromagnetism when  $\text{Sr}^{2+}$  is doped. In the range of 2~18 GHz, the best absorbing properties can be arrived when the doping amount of  $\text{Sr}^{2+}$  is 0 and the thickness is 2 mm. The effective frequency band corresponding to the reflectivity less than -10 dB is 12.5~18 GHz and the effective bandwidth reaches 5.5 GHz. The doping of  $\text{Sr}^{2+}$  can make the absorbing bandwidth move to the low frequency availably. In the X-band, the effective bandwidth of the LSMO reaches 2.6 GHz when the doping amount of  $\text{Sr}^{2+}$  is 0.2 and the thickness is 2.3 mm. It is proved that LSMO is a kind of dielectric loss absorbing material with excellent performance.

**Key words:** perovskite;  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ; electromagnetic properties; microwave absorbing properties; sol-gel method

Corresponding author: Wang Liuying, Ph. D., Professor, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, Tel: 0086-29-84741920, E-mail: lywangxa@163.com