

文章编号: 1673-9981(2021)05-0540-04

# 钙钛矿型 $\text{LaSrFeO}_4$ 的光学特性研究

王俊琪

(南京工业职业技术大学, 江苏 南京 210023)



**摘要:** 采用固相反应法制备了  $\text{LaSrFeO}_4$  钙钛矿材料, 并且在较大的频率范围内测量了其反射率, 然后利用 Kramers-Kronig 关系(K-K 关系)计算了  $\text{LaSrFeO}_4$  的光学参数, 即折射率和介电常数. 在得到光学参数的基础上, 计算了  $\text{LaSrFeO}_4$  的电导率, 计算结果与其他课题组公开报道的结果符合的很好.

**关键词:**  $\text{LaSrFeO}_4$ ; 反射谱; K-K 关系; 光学参数

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

**引文格式:** 王俊琪. 钙钛矿型  $\text{LaSrFeO}_4$  的光学特性研究[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 540-543.

WANG Junqi. Research on optical properties of perovskite-type  $\text{LaSrFeO}_4$ [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 540-543.

热致变色可变反射率热控器件<sup>[1]</sup>是一种新型的智能型热控器件, 可根据外界温度的变化主动改变自身的反射率, 具有不耗电、体积小、重量轻等优点, 可以代替传统的机械式热控百叶窗, 满足微小型航天器的发展要求, 在航天器热控系统中具有广阔的应用前景.

过渡金属氧化物有很多奇特的性质, 3d 过渡金属例如 Fe, Co 和 Mn 等具有分层钙钛矿结构的氧化物的物理特性而吸引了众多研究者的兴趣. Imada 等人<sup>[2]</sup>以完整的图形的形式总结并讨论了 3d 层电子数目从 1 到 9 的这些过渡金属合成物的特性, 其中一种非常奇特的合成物是铁基钙钛矿型氧化物  $\text{LaSrFeO}_4$ . 研究表明, 钙钛矿型氧化物  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_4$  可以根据温度改变自身的发射率, 是制作智能型航天器热控器件的理想选择.

目前已经有一些关于  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_4$  的特性的报道, 如  $\text{LaSrFeO}_4$  的电化学性能<sup>[3-4]</sup>、温度或外加磁场对  $\text{LaSrFeO}_4$  结构特性的影响<sup>[5-6]</sup>、 $\text{LaSrFeO}_4$  中的  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  的化学无序性<sup>[7]</sup> 及用 Co 取代部分 Fe 对  $\text{LaSrFeO}_4$  的结构和电导率特性的影响<sup>[8]</sup> 等, 但对

$\text{LaSrFeO}_4$  的光学参数的报道却很少, 还没有确切的数据可供引用.

用固相反应法制得了  $\text{LaSrFeO}_4$  样品, 并在较大的频率范围内测量了样品的反射谱, 然后应用 K-K 方法计算了  $\text{LaSrFeO}_4$  的光学参数.

## 1 实验部分

采用固相反应法制备了  $\text{LaSrFeO}_4$  钙钛矿样品, 所用原料为高纯(99.99%)的氧化镧、碳酸锶和氧化铁, 样品的制备流程如下: 原材料预处理 → 称量原料粉末 → 球磨混合 → 压块烧制 → 球磨研碎 → 造粒 → 压块烧制 → 机械加工 → 性能分析.

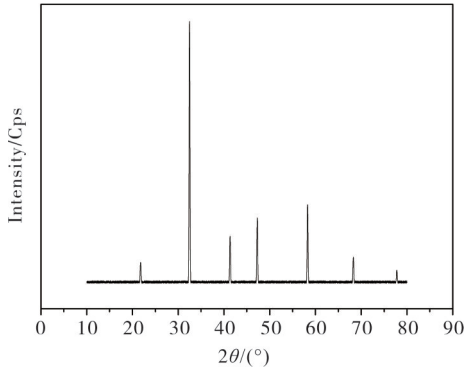
采用德国 Bruker 公司的 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)测量了  $\text{LaSrFeO}_4$  样品的晶体结构, 如图 1 所示. 从图 1 可以看到, 样品显示了单相钙钛矿结构, 但掺杂了 Sr 和 Fe 样品的衍射峰发生分离, 这表明样品是畸变钙钛矿结构.

样品的反射谱测量分为两部分, 分别为 4 eV 以

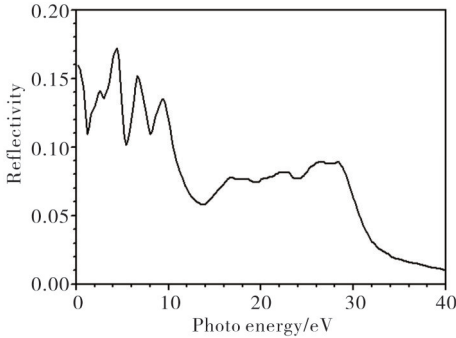
收稿日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(11802117)

作者简介: 王俊琪(1974-), 男, 河北衡水, 副教授, 主要研究方向为能源综合利用

图 1 LaSrFeO<sub>4</sub>钙钛矿样品的 XRD 衍射图谱Fig. 1 XRD diffraction pattern of LaSrFeO<sub>4</sub> perovskite sample

上的紫外区的反射率用 1-m Seya-Namioka 真空紫外单色仪测量, 4 eV 以下频段的反射率用 BOMEM DA3 型傅立叶变换光谱仪测量. 两种测量系统得到的反射率组合到一起就可以获得样品在一个较宽频段的反射谱, 测得的反射谱如图 2 所示.

图 2 LaSrFeO<sub>4</sub> 的反射谱Fig. 2 Reflection spectrum of LaSrFeO<sub>4</sub>

## 2 光学参数的计算

材料的折射率  $n(\omega)$  和消光系数  $k(\omega)$ , 由

$$\theta_3(\omega) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[ \frac{R(\omega)}{R_2} \right] \ln \left[ \frac{\omega_2 + \omega}{\omega_2 - \omega} \right] + \frac{4\omega}{\pi} \int_{\omega_2}^{\infty} \ln \frac{\omega_2}{\omega'} (\omega^2 - \omega'^2)^{-1} d\omega', \quad \omega_2 < \omega < \infty. \quad (7)$$

在计算  $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$  区域内吸收系数  $\theta_2(\omega)$  的积分时, 被积函数有一个奇点  $\omega' = \omega$ , 该点的函数值可以利用该点的微商值来确定<sup>[11]</sup>.

$$\lim_{\omega' \rightarrow \omega} \frac{\ln R(\omega') - \ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} = -\frac{1}{2\omega R(\omega)} \left. \frac{dR}{d\omega'} \right|_{\omega'=\omega}. \quad (8)$$

总的  $\theta(\omega)$  为三个部分之和, 即:

$$\theta(\omega) = \theta_1(\omega) + \theta_2(\omega) + \theta_3(\omega), \quad \omega_1 < \omega < \omega_2. \quad (9)$$

将  $\theta(\omega)$  及  $r(\omega)$  带入式(1)和式(2)中, 可以求得任意

Kramers-Kronig(K-K)关系求得<sup>[9-10]</sup>:

$$n(\omega) = \frac{1 - r(\omega)^2}{1 + r(\omega)^2 - 2r(\omega)\cos\theta(\omega)}; \quad (1)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2r(\omega)\sin\theta(\omega)}{1 + r(\omega)^2 - 2r(\omega)\cos\theta(\omega)}. \quad (2)$$

式(1)~式(2)中,  $r(\omega)$  为对应于频率  $\omega$  的反射系数,  $\theta(\omega)$  为反射系数的相位. 其中  $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$ ,  $R(\omega)$  为材料的反射率,  $\theta(\omega)$  可通过下式求得.

$$\theta(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d \ln r}{d\omega'} \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| d\omega' = 2 \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln r(\omega') - \ln r(\omega)}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (3)$$

从式(3)可以看出, 知道了对应任一频率  $\omega' \in (0, \infty)$  处的反射系数  $r(\omega')$ , 就可以求得另一任意频率  $\omega$  处的  $\theta(\omega)$ .

在实际情况下, 实际测得的是有限频段  $(\omega_1, \omega_2)$  内的反射率, 而  $(0, \omega_1)$  和  $(\omega_2, \infty)$  的反射率值无法通过测量获得, 那么这两个频段内的反射率就只能通过外推获得.  $\theta(\omega)$  可以分为三个部分求得, 即  $(0, \omega_1)$ ,  $[\omega_1, \omega_2]$  和  $(\omega_2, \infty)$ , 然后将分别求得的  $\theta(\omega)$ ,  $\theta_2(\omega)$ ,  $\theta_3(\omega)$  相加, 即得到频率  $\omega$  对应于整个频段  $(0, \infty)$  的  $\theta(\omega)$ .

对于低能端  $(0, \omega_1)$ , 反射率可用常数法外推, 即:

$$r(\omega') = r(\omega_1) = r_1, \quad 0 < \omega' < \omega_1. \quad (4)$$

将式(4)带入式(3)的积分, 得:

$$\theta_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} \ln \left[ \frac{R_1}{R(\omega)} \right] \ln \left[ \frac{\omega_1 + \omega}{\omega - \omega_1} \right], \quad 0 < \omega' < \omega_1. \quad (5)$$

对于高能端  $(\omega_2, \infty)$ , 反射率用幂率外推<sup>[10-11]</sup>, 即:

$$R(\omega) = R_2 (\omega_2/\omega)^4. \quad (6)$$

将式(6)带入式(3)的积分得到相应的  $\theta_3(\omega)$ , 即:

频率  $\omega$  处的折射率  $n(\omega)$  和消光系数  $\kappa(\omega)$ .

复介电常数和复折射率有如下的关系<sup>[12]</sup>:

$$\epsilon^*(\omega) = [n^*(\omega)]^2, \quad (10)$$

其中复介电常数  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , 复折射率  $n^*(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ . 因此:

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega); \quad (11)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \quad (12)$$

电导率和复介电常数的虚部的关系为<sup>[13]</sup>:

$$\sigma(\omega) = \epsilon_2(\omega) \epsilon_0 \omega, \quad (13)$$

其中  $\epsilon_0$  为真空中的介电常数。

利用上述各变量之间的关系,由 Kramers-Kronig 关系(K-K 关系),根据反射率求取物质折射率的计算程序,得到 LaSrFeO<sub>4</sub> 的折射率(图3)、消光系数(图4)、介电常数的实部(图5)、虚部(图6)及电导率(图7)。

通常把介电常数的虚部与介电常数的实部的比值叫做损耗角正切,损耗角正切和材料的损耗性能相关,通常电介质的损耗角正切小于 0.01。从图5和图6可以看到,介电常数的虚部与实部基本相当,

即损耗角正切约为 1,这表明 LaSrFeO<sub>4</sub> 是一种损耗性能较强的材料。从图7可以看到:电导率在 10<sup>3</sup>~10<sup>4</sup> S/m 数量级,这是半导体的数值区间,说明 LaSrFeO<sub>4</sub> 呈现出半导体特征;在不同的频率下,电导率差异较大,频率从 0 eV 增大到 10 eV,电导率增大了约 50 倍。

文献[14]测量了 LaSrFeO<sub>4</sub> 在 250 K 温度下的电导率,其测量的频率范围为 1.5~5.5 eV,当频率 4.8 eV 时电导率达到极大值约为 30000 S/m,其呈现的规律与本研究很接近,这说明计算得到的光学参数具有很高的正确性。

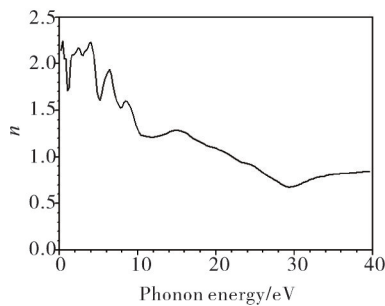


图3 LaSrFeO<sub>4</sub>的折射率

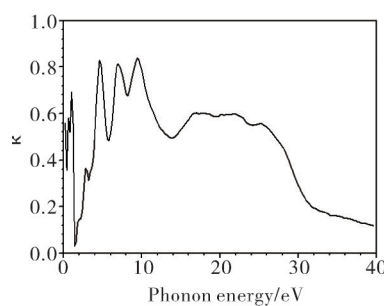


图4 LaSrFeO<sub>4</sub>的消光系数

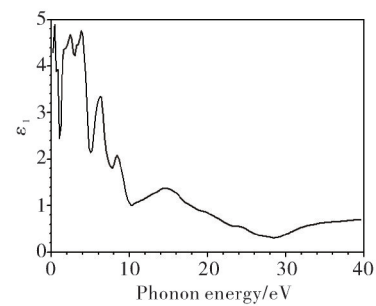


图5 LaSrFeO<sub>4</sub>的介电常数的实部

Fig. 3 Refractive index of LaSrFeO<sub>4</sub> Fig. 4 Extinction coefficient of LaSrFeO<sub>4</sub> Fig. 5 Real part of dielectric constant of LaSrFeO<sub>4</sub>

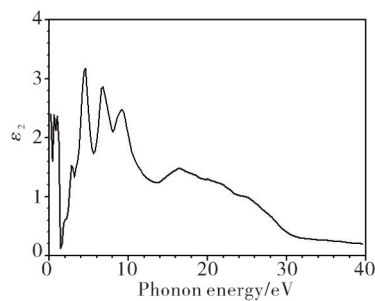


图6 LaSrFeO<sub>4</sub>的介电常数的虚部

Fig. 6 Imaginary part of dielectric constant of LaSrFeO<sub>4</sub>

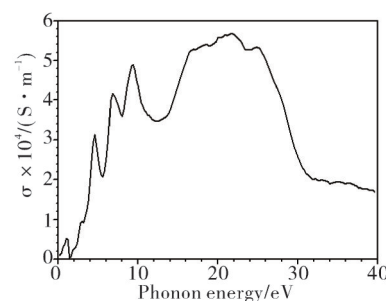


图7 LaSrFeO<sub>4</sub>的电导率

Fig. 7 Conductivity of LaSrFeO<sub>4</sub>

### 3 结 论

采用固相反应法制备了 LaSrFeO<sub>4</sub> 钙钛矿材料,在较大的频率范围内测量了其反射率,并计算了 LaSrFeO<sub>4</sub> 的光学参数即折射率和介电常数,在此基础上计算了 LaSrFeO<sub>4</sub> 的电导率,得到以下结论:

(1)通过测量钙钛矿型氧化物 LaSrFeO<sub>4</sub> 的反射谱,然后利用 K-K 关系算得其光学参数,并利用介电常数的虚部计算了 LaSrFeO<sub>4</sub> 的电导率。

(2)LaSrFeO<sub>4</sub> 的电导率与文献[14]中实验测得的电导率符合的很好,说明计算得到的光学参数具有很高的正确性。

### 参考文献:

- [1] 肖天琛. 柔性热致变色可变发射率薄膜制备方法与辐射特性研究[D]. 南京:南京理工大学,2018.
- [2] IMADA M, FUJIMORI A, TOKURA I Y. Metal-insulator transitions [J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 70(4):1039-1263.
- [3] ASAMOTO M, MIYAKE S, YONEI Y, et al. Electrochemical performances of proton-conducting SOFC with La-Sr-Fe-O cathode fabricated by electrophoretic deposition techniques [J]. Electrochemistry, 2009, 77(2):143-145.
- [4] HOLTAPPELS P, BRAUN A, THÜNEMANN M,

- et al. Characterisation of mixed conducting La-Sr-Fe perovskites for application in solid oxide fuel cells [J]. ECS Transactions, 2007, 7(1): 1025-1031.
- [5] MOTLOUNG S V, TSEGA M, DEJENE F B, et al. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1.5% Pb<sup>2+</sup> nanocrystals synthesized via sol-gel reaction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 677: 72-79.
- [6] KAWANAKA H, BANDO H. Field induced magnetic structure transition of LaSrFeO<sub>4</sub> [J]. Physica B, 2003, 329-333: 797-798.
- [7] BANSAL C, KAWANAKA H, BANDO H, et al. Chemical disorder of La and Sr ions in the block layer of LaSrFeO<sub>4</sub> [J]. Solid State Communications, 2003, 128: 197-202.
- [8] EL SHINAWI H, MARCO J F, BERRY F J, et al. LaSrCoFeO<sub>5</sub>, LaSrCoFeO<sub>5</sub>F and LaSrCoFeO<sub>5.5</sub>: new La-Sr-Co-Fe perovskites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(16): 3253-3259.
- [9] KLINGSHIRN C F. Semiconductor Optics (3<sup>rd</sup> edition) [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [10] 沈学础. 半导体光谱和光学性质: 第三版 [M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [11] 傅竹西, 林碧霞. ZnO 薄膜光学常数测量 [J]. 发光学报, 2004, 25(2): 159-161.
- [12] 徐立勤, 曹伟. 电磁场与电磁波: 第三版 [M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [13] EDWARD D P. Handbook of optical constants of solids [M]. New York: Academic Press Inc, 1985: 12-13.
- [14] REUL J, FELS L, QURESHI N, et al. Temperature-dependent optical conductivity of layered LaSrFeO<sub>4</sub> [J]. Physical Review B, 2013, 87(20): 22-23..

## Research on optical properties of perovskite-type LaSrFeO<sub>4</sub>

WANG Junqi

(Nanjing University of Industry and Technology, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** LaSrFeO<sub>4</sub> perovskite material was prepared by using solid-state reaction method, and its reflectivity was measured in a larger frequency range. Then the optical parameters of LaSrFeO<sub>4</sub>, namely the refractive index and dielectric constant, were calculated by Kramers-Kronig relationship (K-K relationship). Based on the optical parameters, the conductivity of LaSrFeO<sub>4</sub> is calculated, and the calculated results are in good agreement with the results reported by other research groups.

**Key words:** LaSrFeO<sub>4</sub>; reflection spectrum; Kramers-Kronig relationship; optical parameters