

文章编号:1673-0062(2012)01-0048-06

## La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 凝胶晶化过程与微波吸收性能

黎民红<sup>1</sup>,肖新跃<sup>1</sup>,刘宝刚<sup>2</sup>,周克省<sup>2\*</sup>,邓联文<sup>2</sup>

(1. 南华大学 数理学院,湖南 衡阳 421001;2. 中南大学 物理科学与技术学院,湖南 长沙 410083)

**摘要:**用溶胶—凝胶法制备了La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>粉体,根据DSC-TGA、FT-IR、XRD分析了样品的晶化过程,用圆柱体法测试了样品的室温电阻率,用微波网络分析仪测试样品的微波吸收性能.结果表明,样品凝胶在煅烧时经过脱水、剧烈分解、逐渐晶化等过程,900℃左右形成稳定的钙钛矿结构并伴有少量CeO<sub>2</sub>杂相;室温电阻率处于半导体范围,且随掺杂量 $x$ 增加而减小;样品厚度为2.2 mm、 $x=0.4$ 时,13.2 GHz频率位置处微波吸收峰值为27 dB,10 dB频宽为3.2 GHz.分析认为,合适的电阻率、钙钛矿晶体极化弛豫及共振、铁磁团簇转向及共振是材料具有良好微波吸收性能的原因.

**关键词:**稀土锰氧化物;La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>;溶胶—凝胶,晶化;微波吸收

**中图分类号:**TM271+.6;TB381 **文献标识码:**A

## The Gel Crystallization Process and Microwave Absorption Properties of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

LI Ming-hong<sup>1</sup>, XIAO Xin-yue<sup>1</sup>, LIU Bao-gang<sup>2</sup>, ZHOU Ke-sheng<sup>2\*</sup>, DENG Lian-wen<sup>2</sup>

(1. School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China;

2. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract:** The powder samples of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> were prepared by sol-gel method and their crystallization process was discussed on the basis of DSC-TGA, XRD and FT-IR. Their conductivities at room temperature and microwave absorption properties were measured respectively by cylinder method and microwave network analyzer. The results show that the gel of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> went through dehydration, severe decomposition and gradual crystallization and transformed into a stable perovskite structure with a small amount of CeO<sub>2</sub> impurity phase about 900°C when calcined. The resistivities of the samples were within semiconductor area and reduced with Ce content  $x$  increase. The effective absorption bandwidth above 10 dB for La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> was 3.2 GHz and the absorption peak was 27 dB at 13.2 GHz when the thickness was 2.2 mm and  $x=0.4$ . From the analysis, it is believed that

收稿日期:2011-10-19

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(10JJ5049);衡阳市科技局基金资助项目(2009KG47)

作者简介:黎民红(1967-),女,湖南衡阳人,南华大学数理学院讲师.主要研究方向:电气自动化.\*通信作者.

La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> has excellent microwave absorption because of appropriate resistivity, polarization relaxation and resonance of perovskite crystal, and turning and resonance of ferromagnetic clusters in the sample under microwave electromagnetic field.

**key words:** rare earth manganities; La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>; sol-gel; crystallization; microwave absorption

## 0 引言

钙钛矿结构的 LaMnO<sub>3</sub> 是反铁磁绝缘体,但在 A 位用二价金属元素取代三价 La 时将表现出铁磁性和金属导电性以及巨磁电阻效应,用双交换机制可以解释这种相变过程(Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>之间的巡游电子可以通过中间 O<sup>2-</sup>产生双交换作用)<sup>[1-2]</sup>.实际上,除了在 A 位掺杂二价金属离子(空穴掺杂)以外,还可以在 A 位掺杂四价金属离子(如 Ce 等)(称为电子掺杂)<sup>[3-5]</sup>.对 Ce 掺杂 LaMnO<sub>3</sub> 电输运性质和磁性的解释有两种观点:一种观点认为,价态稳定的 Ce<sup>4+</sup>的掺入,在体系中引入了电子,是 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> 双交换作用导致铁磁性和金属导电性<sup>[6-9]</sup>,另一种观点认为,Ce 离子引入导致氧含量增加,引起 Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 多重价态,仍然用 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 双交换作用解释体系的铁磁金属性<sup>[10-12]</sup>.

近些年来,稀土锰氧化物因其奇异的电磁特性已成为磁电子功能材料领域的一个研究热点<sup>[13]</sup>.实际上,这类材料也可以成为一种新型微波吸介质,因为稀土元素和过渡金属元素本身具有特殊的电子结构和丰富的电磁光性能,钙钛矿结构能引起较强的介电极化损耗,磁性转变能引起磁损耗,合适的电阻率(室温电阻率在半导体范围)有利于电磁波阻抗匹配和衰减,还可以通过掺杂调节电磁参数.居里温度在室温以上的 La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> 已被证实具有良好的微波吸收特性<sup>[14-15]</sup>.Laiho<sup>[16]</sup>认为稀土锰氧化物基体中嵌入着纳米尺度的铁磁团簇,铁磁和反铁磁团簇有共存竞争.因此对于居里温度低的稀土锰氧化物(如 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>),室温下仍然有 Mn<sup>3+</sup>-Mn<sup>4+</sup> 相互作用,基体中可能存在铁磁金属团簇<sup>[4]</sup>,故存在一定的磁损耗.本文作者用溶胶-凝胶法制备了 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米粉晶,研究了其粉晶形成过程、晶体结构、微观形貌和微波吸收性能.

## 1 实验

### 1.1 纳米 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 粉体的制备

用溶胶-凝胶法制备 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 粉体.按

照分子式 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 的化学计量比称取适量的 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于稀硝酸溶液中, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Mn · 4H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 分别溶于蒸馏水中.将上述溶液加入到 EDTA ([CH<sub>2</sub>N(CHCOOH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) 溶液中,加入适量的氨水,调节 pH 值,得无色透明溶液.在 80℃ 水浴环境下,电动搅拌,反应数小时得到凝胶.在干燥箱中烘干得到凝胶粉末,再煅烧 2 h 以上得到 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 粉体.

### 1.2 样品测试

用德国 NETZSCH 公司的 DSC-TGA 同步热分析仪(STA449C 型)分析 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 凝胶分解过程(升温速度为 10 K/min).用美国 NICOLET 公司的傅里叶变换红外光谱仪(AVATAR-360 型, KBr 压片)对干凝胶和煅烧产物进行了红外光谱分析.用 SIEMENS D-500 型全自动 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行了表征,Cu 靶, Kα 辐射波长为 0.15418 nm,工作电压/电流为 35 kV/25mA.

用圆柱体法测量样品室温电阻率.用石蜡做粘合剂,La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和石蜡的质量比为 8:3,压成同轴样品,用 HP8722ES 全自动矢量网络参数扫频测量系统测量样品在 2~18 GHz 微波频率范围的电磁参数,计算样品在不同频率下的微波反射率.

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 样品晶化过程分析

图 1 是 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 凝胶的 DSC-TGA 曲线.样品的形成过程分为以下几个阶段.第一阶段:50-216.25℃ 之间,DSC 有 1 个小的吸热峰,TG 曲线上有失重过程,主要是凝胶脱吸附水和脱结晶水引起.第二阶段:216.25-259.43℃ 之间,DSC 曲线在 226.12℃ 出现了一个较小的放热峰,相应的 TG 曲线上质量减小较快,主要是有机络合物(EDTA)分解,分解产物燃烧氧化释放出气体.第三阶段:259.43-338.92℃ 之间,DSC 曲线在 319.14℃ 出现一个很强的放热峰,TG 曲线的质量迅速减小.这是因为:凝胶发生剧烈分解,硝

酸盐、乙酸盐和 EDTA 之间的分解物发生强烈的氧化还原反应,放出大量的气体(如  $\text{CO}_2$  等)和热量,伴随硝酸根、乙酸根离子挥发和水蒸发,使得剩余物的质量迅速减少,同时  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  结晶形成无定型的钙钛矿结构而放热. 第四阶段:

338.92°C 以后,未见明显的放热峰,说明随着温度的升高,残余的有机物完全分解,这一过程质量损失极小,850°C 以后已经没有质量损失,此时已经生成稳定的钙态矿氧化物粉晶并伴随  $\text{CeO}_2$  杂相生成.

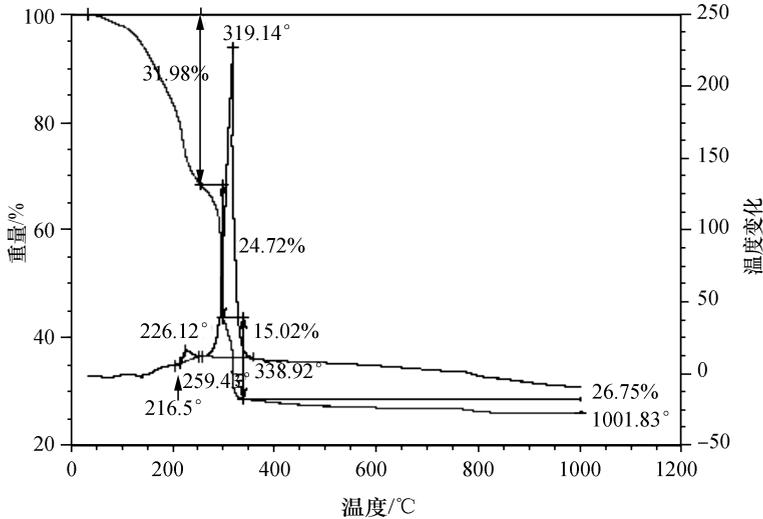


图1  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  凝胶的 DSC-TGA 曲线

Fig. 1 DSC-TGA of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  gel

图2是  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  前驱体即干凝胶的红外吸收光谱图,其中  $3000\text{ cm}^{-1} \sim 3600\text{ cm}^{-1}$  的吸收带对应于 EDTA 的 N-H、C-H 伸缩振动和凝胶中羟基以及 KBr 制样时带来的水分羟基伸缩振动.  $1400\text{ cm}^{-1}$  吸收带对应硝酸根离子特征振动和 EDTA 中 C-N 伸缩振动,  $1600\text{ cm}^{-1}$  吸收带对应 EDTA 和乙酸锰中羧基离子特征振动,  $750\text{ cm}^{-1}$  吸收带对应凝胶中 C-H 弯曲振动.

图3是  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  凝胶在  $900^\circ\text{C}$  下煅烧 2 h 的红外光谱图. 凝胶中的各种有机基团和硝酸根离子的吸收带完全消失,  $600\text{ cm}^{-1}$  处尖锐的吸收峰是钙钛矿结构  $\text{MnO}_6$  八面体中 Mn-O 伸缩振动引起的,而  $500\text{ cm}^{-1}$  出现的小的吸收峰是杂相  $\text{CeO}_2$  振动引起的. 这说明  $900^\circ\text{C}$  下,稳定的  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  钙钛矿纳米粉晶相已经形成,但存在杂相  $\text{CeO}_2$ .

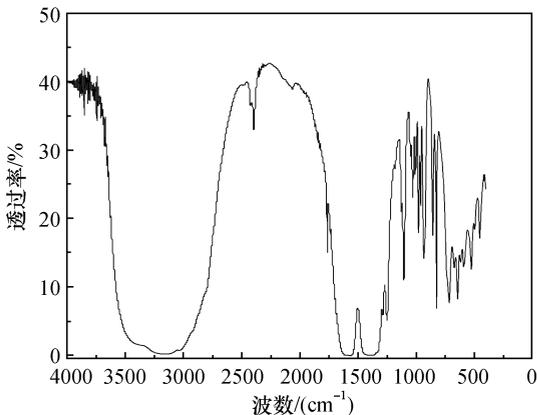


图2  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  干凝胶的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of dried gel  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$

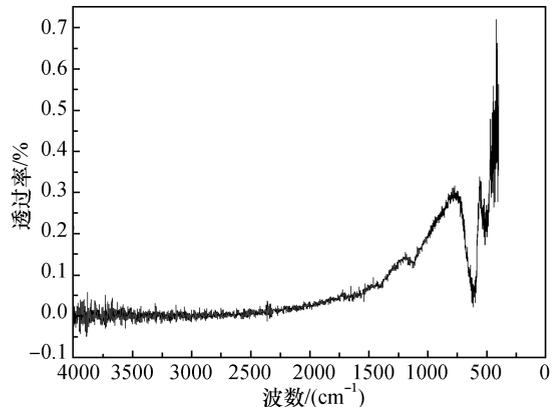


图3  $900^\circ\text{C}$  煅烧的  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  calcined at  $900^\circ\text{C}$

图 4 为不同温度下煅烧的La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱. 随着煅烧温度的不断升高, 谱峰逐渐明显而尖锐. 但在 900℃ 以后, 这种变化消失, 说明样品的最终形成温度在 900℃ 左右. 图 5 是在 900℃ 煅烧后的La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> XRD 放大图. 可见, La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 样品为 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构, 但存在少量 CeO<sub>2</sub> 杂相, 这与 Mitra 等人<sup>[5,7,11,17]</sup> 的研究结果一致.

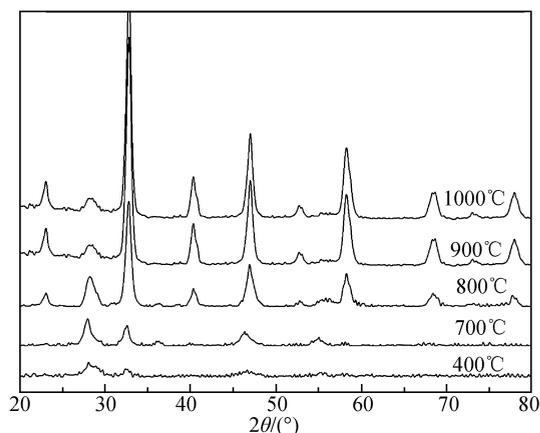


图 4 不同温度煅烧的 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> at different calcination temperatures

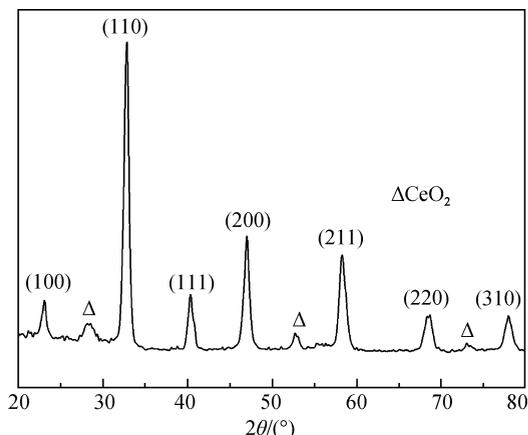


图 5 900℃煅烧的 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> XRD 放大图

Fig. 5 XRD amplification pattern of La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> calcined at 900℃

### 2.2 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的室温电阻率

图 6 为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 在室温 (27℃) 下测量的电阻率. 可见, La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 样品电阻率处在半导体范围 (靠近金属远离绝缘体), 且随着 Ce 掺杂量的增大而有

所减小. LaMnO<sub>3</sub> 在低温下是反铁磁绝缘体, 在室温下的电阻率仍然很高, A 位掺杂后将使电阻率大为降低. Philip 等<sup>[18]</sup> 认为 A 位掺杂的 Ce 导致氧含量增加和价态涨落 (Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>), 进一步引起 B 位锰离子出现多重价态 (Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>), 由于锰离子处于 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> 价态时更为稳定, 从而 Mn<sup>3+</sup> - Mn<sup>4+</sup> 的数量多于 Mn<sup>2+</sup> - Mn<sup>3+</sup> 对. 随着 Ce 含量增加, Mn<sup>3+</sup> - Mn<sup>4+</sup> 数量增加, Mn<sup>3+</sup> - Mn<sup>4+</sup> 双交换作用控制输运特性. 因此 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 室温电阻率较 LaMnO<sub>3</sub> 大大降低, 且随 x 增大而减小. La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 体系的电阻率处于靠近金属的半导体范围, 这种范围的电阻率有利于阻抗匹配, 使进入材料内电磁波有大的衰减, 产生一定的介质漏电损耗和涡流损耗.

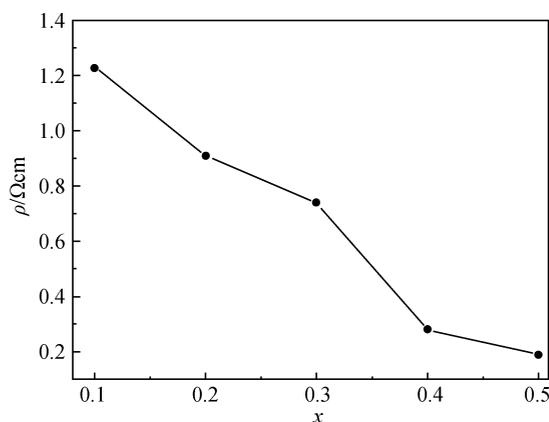


图 6 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 室温电阻率

Fig. 6 Conductivities of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> at room temperature

### 2.3 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 微波反射率

根据微波矢量网络分析仪测量的电磁参数数据及 R - f 关系的计算公式<sup>[19]</sup>

$$Z = \sqrt{\mu_r \mu_0 / \epsilon_r \epsilon_0} \tanh \{ j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \} \quad (1)$$

$$R = -20 \log [ (Z - Z_0) / (Z + Z_0) ] \quad (2)$$

可以计算出 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的微波反射率与频率的关系 (R - f) 曲线. 其中 Z 为电磁波垂直入射时的样品等效输入阻抗, d 为样品厚度, ε<sub>r</sub>, μ<sub>r</sub> 分别为复介电常数和复磁导率. 将复介电常数和复磁导率测量数据代入, 即可得到样品微波反射率 R 与微波频率 f 的关系 (R-f 曲线).

图 7 为 3 种不同厚度的 La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 样品反射率与微波频率的关系曲线. 按照式 (1)、式 (2) 分析, 样品的最佳匹配厚度为 2.20 mm 左右, 此时吸收峰高 27 dB, 大于 10 dB 吸收带宽 3.2 GHz.

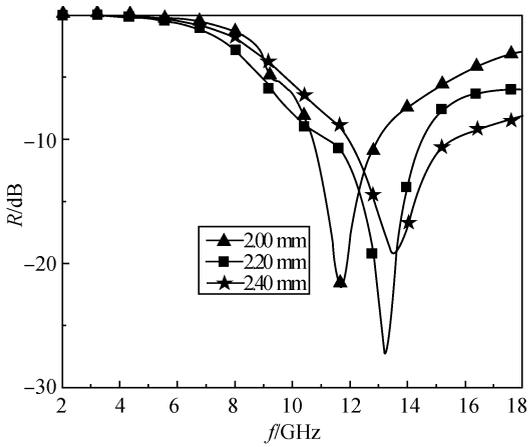


图7 不同厚度的  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  反射率与微波频率的关系

Fig. 7 Relation between R and f for  $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{MnO}_3$  with different thicknesses

图8为涂层厚度为2.20 mm、A位不同铈含量( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 反射率与频率的关系(R-f曲线).随着x的增加,吸收峰值升高,10 dB有效吸收频带加宽,但 $x=0.5$ 时吸收峰值下降,频宽又减小.具体结果如下: $x=0.1$ 时,14.3 GHz位置处吸收峰值为11 dB,10 dB频宽为1.8 GHz; $x=0.2$ 时,13.3 GHz位置处吸收峰值为12 dB,10 dB频宽为2.3 GHz; $x=0.3$ 时,14 GHz位置处吸收峰高为12.3 dB,10 dB频宽为2.8 GHz; $x=0.4$ 时,13.2 GHz位置处吸收峰值为27 dB,10 dB频宽为3.2 GHz; $x=0.5$ 时,13 GHz位置处吸收峰值为19.5 dB,10 dB频宽为3 GHz.可见, $x=0.4$ 左右时,样品的有效微波吸收频带最宽,吸收峰值最高.这是因为,A位Ce含量的增加使体系的电阻率降低和铁磁团簇数量增加而使损耗衰减加强,但会使体系较远离阻抗匹配, $x=0.4$ 的样品能使体系的衰减特性和阻抗匹配达到良好结合.

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 是钙钛矿结构晶体,具有很好的介电损耗,介电损耗是由钙钛矿晶体中一系列极化弛豫(包括晶格畸变和缺陷极化、松弛极化、电子和离子位移极化等)及偶极子共振引起.其次, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 还存在一定的磁损耗.尽管其居里温度在室温以下,但在居里温度以上的顺磁基体中存在铁磁团簇<sup>[4]</sup>.铁磁团簇有较大的固有磁矩,在微波电磁场作用下,铁磁团簇转向与共振将引起磁损耗.另外, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 电阻率处于半导体范围,在电磁场作用下将引起漏电损耗和

涡流(包括微观涡流)损耗,分别包含于介电损耗和磁损耗之中.以上因素决定着体系具有良好的微波吸收性能.但由于在室温下体系的磁性仍然较弱,介电损耗应该相对较强.

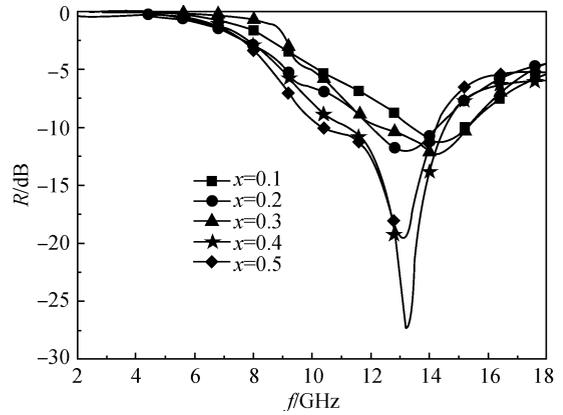


图8 不同铈含量的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 微波反射率与频率的关系

Fig. 8 Relation between R and f for  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  with different Ce contents (thickness of 2.20 mm)

### 3 结论

1) DSC-TGA、FT-IR、XRD分析证明, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 凝胶经过脱水、剧烈分解、逐渐晶化等过程,900℃左右形成稳定的钙钛矿结构并伴有少量 $\text{CeO}_2$ 杂相.

2)  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 是一种良好的微波吸收材料,其微波吸收性能与Ce掺杂量有关.样品厚度2.2 mm、 $x=0.4$ 时,13.2 GHz位置处微波吸收峰值为27 dB,10 dB频宽为3.2 GHz.

3)  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ 室温电阻率处于靠近金属的半导体范围,有利于阻抗匹配与电磁波衰减.介电损耗包括漏电损耗、极化弛豫损耗和偶极共振损耗,磁损耗包括涡流损耗、铁磁团簇转向与共振损耗,介电损耗相对较强.

### 参考文献:

- [1] Salamon M B, Jaime M. The physics of manganites: Structure and transport[J]. Rev. Mod. Phys., 2001, 73 (3): 583-628.
- [2] 戴道生,熊光成,吴思诚.  $\text{RE}_{1-x}\text{T}_x\text{MnO}_3$ 氧化物的结构、电磁特性和巨磁电阻[J]. 物理学进展, 1997, 17 (2): 201-222.
- [3] Schlottmann P. Phase diagram and spin-canting effects in electron-doped  $\text{LaMnO}_3$  [J]. Phys. Rev. B, 2008, 77: 104446-1-7.

- [4] Eom T W, Hyun Y H, Park J S, et al. Phase and charge ordering in electron-doped La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> films. Appl. Phys. Lett [J]. 2009, 94:152502-1-3.
- [5] Stingl C, Moshnyaga V, Luo Y, et al. Nanostructure of chemically phase separated La - Ce - Mn - O thin films [J]. Appl. Phys. Lett. ,2007, 91:132508-1-3.
- [6] Prokhorov V G, Kaminsky G G, Flis V S, et al. Magnetic ordering and charge transport in electron-doped La<sub>1-y</sub>Ce<sub>y</sub>MnO<sub>3</sub> (0.1 ≤ y ≤ 0.3) Films [J]. Low Temp. Phys. , 2009, 35(6):468-475.
- [7] Krishnamoorthy C, Sethupathi K, Sankaranarayanan V, et al. Magnetic and magnetotransport properties of Ce doped LaMnO<sub>3</sub> [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438:1-7.
- [8] Mina B I, Kwona S K, Leeb B W, et al. Electronic structures of electron-doped manganite; La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001, 114-116:801-805.
- [9] Bajaj K, Jesudasan J, Bagwe V, et al. Correlation between effects of electric current and magnetic field on transport properties of electron-doped manganite La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films [J]. J. Phys. Condens. Matter, 2007, 19:382202-1-8.
- [10] Gayone J E, Abbate M, Alejandro G, et al. Ce valence in La<sub>0.47</sub>Ce<sub>0.20</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 369:252-255.
- [11] Das S, Poddar A, Roy B, et al. Studies of transport and magnetic properties of Ce-doped LaMnO<sub>3</sub> [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 365:94-101.
- [12] Wang D J, Sun J R, Zhang S Y, et al. Hall effect in La<sub>0.7</sub>Ce<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> + δ films with variable oxygen content [J]. Phys. Rev. B, 2006, 73:144403-1-6.
- [13] 刘俊明, 王克锋. 稀土掺杂锰氧化物庞磁电阻效应 [J]. 物理学进展, 2005, 25(1):82-130.
- [14] Li G, Hu G G, Zhou H D, et al. Attractive microwave-absorbing properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75(1):101-104.
- [15] Yang R B, Tsay C Y, Liang W F, et al. Microwave absorbing properties of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> composites with negative magnetic susceptibility [J]. J. Appl. Phys. , 2010, 107:09A523-1-3
- [16] Laiho R, Lisunov K G, Lähderanta E, et al. Influence of the phase separation effect on low-field magnetic properties of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [J]. J. Magn. Magn. Mater. , 2005, 293:892-902.
- [17] Mitra C, Raychaudhuri P, John J, et al. Growth of epitaxial and polycrystalline thin films of the electron doped system La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> through pulsed laser deposition [J]. J. Appl. Phys. , 2001, 89(1):524-530.
- [18] Philip J, Kutty T R N. Effect of valence fluctuations in A sites on the transport properties of La<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R = Ce, Pr) [J]. J. Phys. Condens. Matter, 1999, 11:8537-8546.
- [19] Singh P, Babbar V K, Razdan A, et al. Complex permittivity, permeability, and x-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites [J]. J. Appl. Phys. , 2000, 87(9):4362-4365.