文章编号: 1004-0609(2007)12-2005-05

稀土空位锰氧化物($La_{(1-x-y)}Y_y$)_{2/3} $Ca_{1/3}MnO_3$ 的磁热效应

罗广圣^{1,2},李小怡¹,周正有¹,刘光华¹,熊惟皓²,吴小山³

(1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031;

2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074;

3. 南京大学 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘 要:采用固相反应法制备 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x=0.0, 0.04)和(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃系列样品,测量不同温度下的磁化强度一磁场曲线,计算样品的磁熵变,研究 La 空位掺杂和 Y³⁺离子掺杂对磁热效应的影响。结果表明,La 空位掺杂(x=0.04)的样品在居里温度附近磁熵变最大值为 6.22 J/(kg·K),这比 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 磁熵变最大值(6.26 J/(kg·K))稍有降低;而 Y³⁺离子掺杂的样品在温度 60 K 时和磁场强度 2 T 下,其磁熵变最大值为 0.568 J/(kg·K),并且磁熵变随温度变化有继续增大的趋势。这表明(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 可以作为一定温区的磁致冷材料。 关键词:(La_(1-x-y)Y_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃化合物;固相反应;磁热效应;磁熵变;空位掺杂 **中图分类号:**TH 117.1 **文献标识码:**A

Magnetocaloric effect on $(La_{(1-x-y)}Y_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ manganese oxides system with rare-earth vacancies

LUO Guang-sheng^{1, 2}, LI Xiao-yi¹, ZHOU Zheng-you¹, LIU Guang-hua¹, XIONG Wei-hao², WU Xiao-shan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A series of polycrystal samples of $La_{(1-x)^{2/3}}Ca_{1/3}MnO_3(x=0.0, 0.04)$ and $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ were prepared by standard solid-state reaction method. The curves of magnetic-field dependence on magnetization were measured at various temperatures and the entropy changes of the samples were calculated. The influences of La vacancy doping and Y^{3+} doping on magnetocaloric effect were investigated. The results show that the maximum value of magnetic entropy change for La vacancy doping sample (x=0.04) is 6.22 J/(kg·K) near Curie temperature T_c , which is a little smaller than that of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sample. The maximum value of magnetic entropy change for Y^{3+} doping sample is 0.568 J/(kg·K) at temperature of 60 K and in magnetic field of 2 T, and the magnetic entropy change increases with the increase of temperature, which indicates that the perovskite manganites are suitable candidates as working substances in magnetic refrigeration technology.

Key words: $(La_{(1-x-y)}Y_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ compounds; solid-state reaction; magnetocaloric effect; magnetic entropy change; vacancy doping

磁致冷技术具有效率高、功耗低、无污染等优点, 是材料和工程领域国际前沿热点研究问题。低温磁致 冷材料研究比较成熟,而 80 K~室温的磁致冷材料是 磁性材料领域目前研究的目标。1976年, Brown等^[1] 以金属 Gd 为磁致冷工质,在293 K 附近通过施加7 T 的超导磁场得到13.2 J/(kg·K)的磁熵变,并在绝热条件

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0150014)

收稿日期: 2007-07-10; 修订日期: 2007-10-31

通讯作者: 罗广圣, 教授; 电话: 0791-3969559; E-mail: gsluo566@yahoo.com.cn

下获得 ΔT=14 K 的实用效果,但金属 Gd 居里温度单 一、价格昂贵而未能实用化。1997 年 Ames 实验室的 Pecharsky 等^[2-3]发现 Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ 具有巨磁热效应, 居里温度可在很宽范围进行调整,而后人们还在继续 寻找更高磁熵变、价格更加低廉的磁致冷材料。近年 来,对钙钛矿型稀土锰氧化物的电磁性能的研究引起 了人们广泛的关注,其中对此类化合物的磁热效应的 研究也引起了人们的极大兴趣。我国学者都有为教授 在钙钛矿锰氧化物中发现了巨磁热效应现象,为磁致 冷技术提供了一类新的工质材料。该系列研究继 1997 年在(La, Ca)MnO3 系^[4-5]中发现巨磁热效应之后,又 在 La1-xAxMnO3, La0.8Ca0.2-2xAxMnO3(A=Na, K)钙钛 矿锰氧化物中发现了更大的巨磁热效应[6-7],而且可以 通过调节成分在一定的温度范围内改变相变温度。值 得一提的是,该系列材料在低磁场下具有较大的磁熵 变, 如 T_c=256 K、H=0.6 T 时, ΔS_M为 3.5 J/(kg·K)。此 外, 与稀土以及稀土--过渡金属相比, 钙钛矿型锰氧 化物材料具有化学稳定性好,成本低,易于制备等显 著优点,因而此类材料有可能成为高温,特别是室温 附近磁致冷工质。但是,此类材料居里温度较低是其 主要不足,另外对其磁热效应机理还有待进一步研究, 因此研究掺杂元素对钙钛矿型锰氧化物材料的居里温 度和磁熵变的影响具有重要意义[8-11]。

对钙钛矿型稀土锰氧化物的稀土空位掺杂及阳离 子掺杂的磁输运性质及其磁热效应机理国内外未见报 道,本文作者选取在 La-Ca-Mn-O 化合物基础上进行 La 空位掺杂和 Y³⁺掺杂,研究其磁热效应的变化机制 及其掺杂结构效应的影响,以求获得室温附近磁热效 应较大的磁致冷工质材料。

1 实验

1.1 样品的制备

多晶样品的制备采用固相反应法,将纯度高于 99.9%的 La₂O₃、Y₂O₃、CaCO₃和 MnO₂ 按 La_{(1-x)2/3}-Ca_{1/3}MnO₃(*x*=0.0,0.04)和 (La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 化学 配比称量均匀混合,经过充分研磨后的粉料放在 1 000 ℃的高温炉中预烧 12 h。经过初步固相反应后, 原料变成黑色的块状固体,将其压碎,再次充分研磨, 然后在 20 MPa 压力下压制成直径为 10 mm 的片状样 品

在1350 ℃高温下烧结24h,最后随炉冷却至室温。 结构分析利用 Rigaku Dmax-rB型X射线衍射仪,Cu K_α作为辐射源,在室温采用步进扫描收集数据,步长 20 为 0.02°,积分时间为 1 s,扫描范围 20°~90°。

1.2 样品的磁熵变计算

磁熵变可由热力学基本关系式导出计算,通常有 2 种计算方法。一种是利用在不同的磁场下的 *M*—*T* 曲线来进行计算, ΔS_H能近似地表达为^[2-3]

$$\Delta S_{H} = \sum_{i} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i}} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H_{i+1}} \right] \times \frac{1}{2} \times \Delta H_{i}$$
(1)

式中
$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H_i}$$
为在第 i 个磁场下从 M — T 曲线获得的

实验计算值。式(1)适用于磁熵变较大的磁系统,误差较大,仅限于从热磁 *M*—*T* 曲线测量计算。

另一种近似方法是利用在不同温度下的等温磁化 曲线来进行计算。这种情况下,在很小的磁场和温度 间隔里, ΔS_H 能近似地表达为^[4-5]

$$\Delta S_{H} = \sum_{i} \frac{M_{i} - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_{i}} \Delta H_{i}$$
⁽²⁾

式中 *M_i*和*M_{i+1}*分别为在磁场*H_i*和*H_{i+1}*下,温度为 *T_i*和*T_{i+1}*的实验测量值。式(2)适用于磁熵变较小的磁 系统,误差较小,可以从等温磁化*M*—*H*曲线直接测 量计算。

本研究采用后一种方法来进行计算,这种近似方法与所有的物理近似方法一样存在误差,但是这种近似方法误差较小,可从等温磁化 *M*—*H*曲线实时直接测量计算,也是一般文献中所共同采用的。本研究对空位掺杂 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(空位浓度 *x*=0.0, 0.4)和稀土离子 Y 掺杂(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 的磁熵变进行研究,力求开发出室温巨磁热效应合金材料稀土空位锰氧化物(La_(1-x-y)Y_{y)2/3}Ca_{1/3}MnO₃。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

样品的 XRD 谱如图 1 所示。La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (x=0.0, 0.04)和(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃多晶系列样品基 本上均为钙钛矿单相结构。

2.2 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃的磁熵变

图 2 所示为样品 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 在各种不同温度 下的初始磁化曲线。在测量等温磁化曲线时, *T*_c 附近 每隔 2 K 测量一条 *M*—*H* 曲线。根据式(2)计算了样品 的磁熵变。

图 3 所示为样品 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 的磁熵变随温度 的变化。可以看到, La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 的磁熵变的最大 值出现在居里温度 *T*_e(267 K)附近,此处磁化强度 *M* 随 温度变化最快。在磁场强度为2T时,磁熵变最大值



图1 样品的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of samples



图 2 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品的等温磁化曲线

Fig.2 Isothermal curves of magnetization of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sample



图 3 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品的磁熵变随温度的变化

Fig.3 Dependence of magnetic entropy of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ on

temperature

是 6.26 J/(kg·K)。这比文献[12]报道的最大磁熵变(在 磁场强度 2 T 时为 5.18 J/(kg·K))更大。

 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的磁熵变化来源于居里温度 T_c 附 近磁化强度的突变,这一现象从微观上揭示了自旋– 晶格耦合在磁有序过程中的作用。由于在钙钛矿锰氧 化物中存在强自旋–晶格耦合,随着磁化强度的变化 出现了显著的晶格结构的变化^[13],而晶格结构中 Mn—O键长及Mn—O—Mn键角的变化反过来有利于 加剧饱和磁化强度的变化,从而促进了铁磁到顺磁的 相变。因此, $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 在 T_c 附近的磁化强度的 变化更加陡峭,自旋有序和无序的变化更加剧烈,造 成了 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 中大的磁熵变化。其次,由于 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 自旋–晶格耦合与磁有序间的相互作 用导致 T_c 附近额外的磁熵变化,使得该化合物在中等 磁场(1~2 T)下,磁熵变值即可达到磁致冷要求。

2.3 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x=0.04)的磁熵变

图 4 所示为 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x=0.04)样品的等 温磁化曲线。利用图 4 中的数据,根据式(2)计算了样 品的磁熵变。图 5 所示为 La_{(1-x)2/3}- Ca_{1/3}MnO₃(x=0.04) 样品的磁熵变随温度的变化。结果发现少量的 La 空 位掺杂(x=0.04)在居里温度附近产生磁熵变最大值,为 6.22 J/(kg·K),比 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 磁熵变最大值(6.26 J/(kg·K))有所降低。这是因为对于 ABO₃型钙钛矿结构 的 La_{(1-x)2/3}- Ca_{1/3}MnO₃ 系列样品,B 位的 Mn³⁺离子的 d 轨道和 Op 轨道的交叠程度直接关系到材料的导电 性和磁性,这一轨道交叠受到 A 位离子空位所产生的 内应力的强烈影响,同时 La³⁺离子空位浓度的增加引



图 4 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x=0.04)样品的等温磁化曲线

Fig.4 Isothermal curves of magnetization of $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}$ -

MnO₃(*x*=0.04)



图 5 La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO₃(x=0.04)样品的磁熵变随温度的变化

Fig.5 Dependence of magnetic entropy of $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}$ -MnO₃(x=0.04) on temperature

起晶格畸变程度的加重将导致 Mn—O 键长及 Mn—O—Mn 键角双交换作用的改变,这些对材料的 磁热性能也将产生直接的影响^[14-16]。由于样品的居里 温度和最大磁熵变的峰宽可由制备条件和 La³⁺离子空 位浓度的不同而进行调节,这样有望在合适的居里温 度下得到较大的磁熵变和较宽的峰宽。

2.4 (La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃的磁熵变

图 6 所示为(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 在 40~60 K 温 区内不同温度下的等温磁化曲线。对于该温区的磁化 测量,采用每隔2K测量一条M—H曲线,所加磁场 高达2 T。利用这些实验曲线,根据式(2)计算了样品 在 2 T 的磁场下的磁熵变。图 7 所示为 (La0.7Y0.3)2/3Ca1/3MnO3 样品的磁熵变随温度的变化关 系曲线。从图中可以看出,在温度为44K时有个峰值, 磁熵变为 0.55 J/(kg·K), 然后在温度为 50~60 K 范围 内磁熵变一直在增大,从磁熵变为 0.449 J/(kg·K)(温度 50 K) 增大到磁熵变为 0.568 J/(kg·K)(温度 60 K)。并且 从图中还可以看出,磁熵变随温度有继续增大的趋势, 这一现象可能来源于 Y 离子对磁熵变化的贡献。从等 温磁化曲线图中也可以看出,(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 在外磁场2T下磁化强度还没有达到饱和。以上是对 多晶样品测试的结果,如选用单晶样品应该会得到更 大的磁熵变。选择合适的稀土离子掺杂和调整掺杂量, 不会减小最大磁熵变。这一结果表明(La0.7Y0.3)2/3-



图 6 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 样品的等温磁化曲线 Fig.6 Isothermal curves of magnetization of $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}-Ca_{1/3}MnO_3$



图 7 (La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃样品的磁熵变随温度的变化 Fig.7 Dependence of magnetic entropy of (La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}-Ca_{1/3}MnO₃ on temperature

3 结论

 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃的磁熵变的最大值出现在居里 温度 T_c(267 K)附近,此处磁化强度 M 随温度变化最 快;在磁场强度为 2 T 时,磁熵变最大值为 6.26 J/(kg·K);而 La 空位掺杂(x=0.04)的样品在居里温度 附 近 磁 熵 变 最 大 值 为 6.22 J/(kg·K),这比 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃磁熵变最大值(6.26 J/(kg·K))稍有降低。

2) (La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃在外磁场 2 T 下磁化强 度还没有达到饱和,在温度 60 K 时和磁场强度 2 T 下

Ca_{1/3}MnO₃可作为一定温区的磁致冷材料。

第17卷第12期

其磁熵变最大值为 0.568 J/(kg·K),并且磁熵变随温度 变化有继续增大的趋势。这表明(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 可以作为一定温区的磁致冷材料,并对稀土离子掺杂 锰氧化物的磁致冷材料研究提供有意义的参考价值。

REFERENCES

- Brown G V. Magnetic heat pumping near room temperature[J]. J Appl Phys, 1976, 47: 3673–3680.
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of Gd₅(Si₂Ge₂)[J]. J Magn Magn Mater, 1997, 167: L179–L184.
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Giant Magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂)[J]. Phys Rev Lett, 1997, 78: 4494–4497.
- [4] Guo Z B, Du Y.W, Zhu J S, Huang H, Ding W P, Feng D. Large magnetic entropy change in Perovskite-type manganese oxides[J]. Phys Rev Lett, 1997, 78: 1142–1145.
- [5] Guo Z B, Zhang J R., Huang H, Ding W P, Du Y W. Large magnetic entropy change in La_{0.75}Ca_{0.25}MnO₃[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70: 904–905.
- [6] CHEN Hai-ying, LIN Chin, DAI Dao-sheng. Magnetocaloric effect in (La, R)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃(R=Gd, Dy, Tb, Ce)[]. J Magn Magn Mater, 2003, 257: 254–257.
- [7] Alvarez-Serrano I, Pico C, Veiga M L. Structure characterization, electric and magnetic behaviour of Zn-doped manganites[J]. Solid Stat Sci, 2004, 6: 1321–1326.
- [8] Hanh D T, Islam M S, Khan F A, Minh D L, Chau N. Large magnetocaloric effect around room temperature in La_{0.7}Ca_{0.3-x}Pb_xMnO₃ perovskite[J]. J Magn Magn Mater, 2007,

310: 2826-2828.

- [9] Amaral J S, Reis M S, Amaral V S, Mendonca T M, Araujo J P, Sa M A, Tavares P B, Vieira J M. Magnetocaloric effect in Er-and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites[J]. J Magn Magn Mater, 2005, 290/291: 686–689.
- [10] Gencer H, Atalay S, Adiguzel H I, Kolat V S. Magnetocaloric effect in La_{0.62}Bi_{0.05}Ca_{0.33}MnO₃ compound[J]. Physica B, 2005, 357: 326–333.
- [11] Wang Z M, Tang T, Wang Y P, Zhang S Y, Du Y W. Room temperature large magnetoresistance and magnetocaloric properties of La_{0.78}Ag_{0.22}MnO₃ film[J]. J Magn Magn Mater, 2002, 246: 254–258.
- [12] LIU Ning, SUN Yong. Large magnetic entropy change of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2000, 22: 418–422.
- [13] Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S W, Schiffer P E, Ramirez A P. Simultaneous structural, magnetic and electronic transitions in La_{1-x}Ca_xMnO₃ with x=0.25 and 0.50[J]. Phys Rev Lett, 1995, 75: 4488–4491.
- [14] Hou D L, Bai Y, Xu J, Tang G D, Nile X F. Magnetic entropy change in La_{0.67-x}Ca_{0.33}MnO₃[J]. J Alloy and Compounds, 2004, 384: 62–66.
- [15] Sinh N H, Thuy N P. Some properties of La-defecient La_{0.54}Ca_{0.32}MnO₃₋₆[J]. J Magn Magn Mater, 2003, 262: 502–507.
- [16] Figueiras E, Arauuo J P, Amaral V S, Tavares P B, Sousa J B, ieira J M. Structural and magnetic study of self-doped La_{1-x-y}Ca_xΦ_yMnO₃[J]. J Magn Magn Mater, 2004, 272/276: 1753–1755.

(编辑 陈爱华)