文章编号: 1004-0609(2007)12-2005-05

稀土空位锰氧化物($La_{(1-x-v)}Y_{\nu}$)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 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3(x=0.0, 0.04)$ 和 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 系列样品,测量不同温度下的磁化强度—磁场曲线,计算样品的磁熵变,研究 La 空位掺杂和 Y^{3+} 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/ $(kg\cdot K)$,这比 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 磁熵变最大值(6.26) J/ $(kg\cdot K)$)稍有降低;而 Y^{3+} 离子掺杂的样品在温度 E(E,K)0.568 J/E(E,K)0.568 J/E(E,K)0.668 J/E(E,K)0.568 J/E(E,K)0.568

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

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 La_{1-x}A_xMnO₃, La_{0.8}Ca_{0.2-2x}A_xMnO₃(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 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 $CaCO_3$ 和 MnO_2 按 $La_{(1-x)2/3}$ - $Ca_{1/3}MnO_3(x=0.0,0.04)$ 和 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 化学配比称量均匀混合,经过充分研磨后的粉料放在 1000 ℃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 1 350 ℃高温下烧结 24 h,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 Ka作为辐射源,在室温采用步进扫描收集数据,步长 2θ 为 0.02° ,积分时间为 1 s,扫描范围 $20^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。

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, $\Delta S_{\rm H}$ 能近似地表达为 $^{[2-3]}$

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

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 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (空位浓度 x=0.0,0.4)和稀土离子 Y 掺杂($La_{0.7}Y_{0.3}$) $_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 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($La_{(1-x-y)}Y_y$) $_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

样品的 XRD 谱如图 1 所示。 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (x=0.0,0.04)和($La_{0.7}Y_{0.3}$) $_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 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 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 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 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的磁熵变随温度的变化。可以看到, $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的磁熵变的最大值出现在居里温度 $T_c(267 \text{ K})$ 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

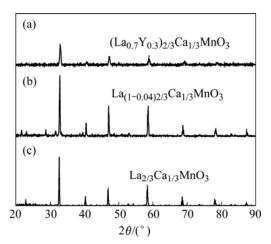


图1 样品的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of samples

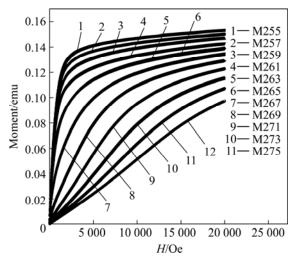


图 2 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品的等温磁化曲线

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

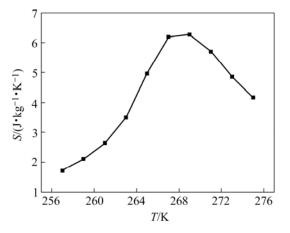


图 3 La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 样品的磁熵变随温度的变化

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一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一晶格耦合,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 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 自旋一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 $(1\sim2\ T)$ 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 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3(x=0.04)$ 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 $La_{(1-x)2/3}$ - $Ca_{1/3}MnO_3(x=0.04)$ 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 $J/(kg\cdot K)$,比 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 磁熵变最大值(6.26 $J/(kg\cdot K))$ 有所降低。这是因为对于 ABO_3 型钙钛矿结构的 $La_{(1-x)2/3}$ - $Ca_{1/3}MnO_3$ 系列样品,B 位的 Mn^{3+} 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 La^{3+} 离子空位浓度的增加引

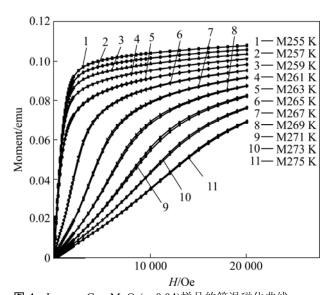


图 4 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3(x=0.04)$ 样品的等温磁化曲线

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

 $MnO_3(x=0.04)$

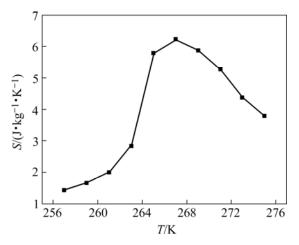


图 5 $La_{(1-x)2/3}Ca_{1/3}MnO_3(x=0.04)$ 样品的磁熵变随温度的变化

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 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 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 2 T 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(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}-

Ca_{1/3}MnO₃可作为一定温区的磁致冷材料。

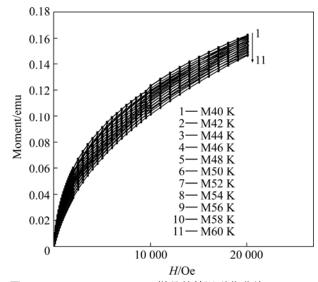


图 6 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 样品的等温磁化曲线

Fig.6 Isothermal curves of magnetization of $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}$ - $Ca_{1/3}MnO_3$

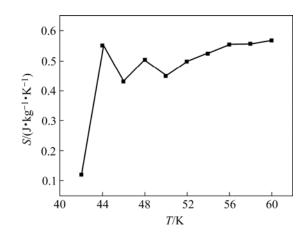


图 7 $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 样品的磁熵变随温度的变化 Fig. 7 Dependence of magnetic entropy of $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}$ - $Ca_{1/3}MnO_3$ on temperature

3 结论

- 1) $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 的磁熵变的最大值出现在居里温度 $T_c(267 \text{ K})$ 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 $J/(kg\cdot K)$;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 $J/(kg\cdot K)$,这 比 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 磁熵变最大值(6.26 $J/(kg\cdot K)$)稍有降低。
- 2) $(La_{0.7}Y_{0.3})_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 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

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

- [1] 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 $La_{0.62}Bi_{0.05}Ca_{0.33}MnO_3$ 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 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ [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 $La_{0.54}Ca_{0.32}MnO_{3-\delta}[J]$. 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 $La_{1-x-y}Ca_x\Phi_yMnO_3[J]. \ J \ Magn \ Magn \ Mater, \ 2004, \ 272/276: \\ 1753-1755.$

(编辑 陈爱华)