

DOI: 10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20180614.001

林维根, 刘泽, 严嘉琳, 等. 钙钛矿 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ 的磁热性能研究[J]. 广西科学院学报, 2018, 34(2): 156-160.

LIN W G, LIU Z, YAN J L, et al. Magneto-thermal properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ perovskite[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2018, 34(2): 156-160.

钙钛矿 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ 的磁热性能研究*

Magnetocaloric Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ Perovskite

林维根¹, 刘泽¹, 严嘉琳², 周开文^{1,2**}

LIN Weigen¹, LIU Ze¹, YAN Jialin², ZHOU Kaiwen^{1,2}

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 2. 广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

(1. College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Processing for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】通过固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的钙钛矿锰氧化物, 研究 Ce 元素的不同掺杂量对原体系磁热性能的影响。通过 Ce 元素的掺杂, 来调节原体系过高的居里温度以及改善体系的磁热性能。【方法】通过 X 射线粉末衍射的方式确定其单相结构, 并使用振动样品磁强计对钙钛矿样品进行磁性能的测试。【结果】 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的居里温度分别为 342.1 K, 319.8 K, 270.0 K, 244.3 K 和 199.7 K。在 0~2 T 的外磁场下, 该体系的最大磁熵变分别为 2.54 J/(kg·K), 2.32 J/(kg·K), 2.51 J/(kg·K), 2.03 J/(kg·K) 和 1.87 J/(kg·K), 且最大磁熵变都在居里温度附近。【结论】随着 Ce 元素掺杂量的增加, 化合物居里温度逐渐降低; 而最大磁熵变则呈先减小后增大又减小的趋势。同时由 Arrott 曲线判断这 5 个样品的相变都是二级相变。当 Ce 元素的掺杂量为 0.05~0.10 时, 该体系的居里温度在室温附近, 且最大磁熵变仍保持较大的值。

关键词: 钙钛矿 固相反应 磁热性能

中图分类号: TB39 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2018)02-0156-05

Abstract:【Objective】The perovskite manganese oxides of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) were prepared by the solid-state reaction method and the effect of different doping amount of Ce on the magnetocaloric properties was studied. Through the doping of Ce element, the excessively high Curie temperature of the original system was adjusted and the magnetocaloric performance of the system was improved.【Methods】The single-phase structure was determined by X-ray powder diffraction (XRD) and the perovskite samples

were tested for magnetic properties by a vibrating sample magnetometer (VSM).

【Results】The Curie temperatures of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) were 342.1 K, 319.8 K, 270.0 K, 244.3 K and 199.7 K, respectively. Under the external magnetic field of 0—2 T, the maximum magnetic entropy changes of the system were 2.54 J/(kg·K), 2.32 J/(kg·K), 2.51 J/(kg·K), 2.03 J/(kg·K) and 1.87 J/(kg·K). And the

收稿日期: 2018-02-20

作者简介: 林维根(1990—), 男, 研究生, 主要从事磁性材料研究。

* 国家自然科学基金项目(No. 51161001)和广西大学有色金属及材料加工新技术重点实验室项目(AE31123)资助。

** 通信作者: 周开文(1969—), 男, 高级实验师, 主要从事合金相图与相变、磁学与磁性材料研究, E-mail: zkwn@gxu.edu.cn.

maximum magnetic entropy change was near the Curie temperature. **【Conclusion】**With the increase of doping content of Ce, the Curie temperature of the compound decreased gradually, while the maximum magnetic entropy change decreased first, then increased and decreased at last. At the same time, the Arrott curve judged that these five samples were all second order phase transition. When the doping amount of Ce element was between 0.05 and 0.10, the Curie temperature of the system was near room temperature, and the maximum magnetic entropy change still maintained a large value.

Key words: perovskite, solid state reaction, magnetocaloric effect

0 引言

【研究意义】相对传统的气体压缩制冷技术而言,磁制冷技术有其独特的优点:低能耗、无污染、可靠性强及效率高等^[1],其循环效率可以达到卡诺循环的30%至60%。磁制冷技术所采用的是固态工质,不需要压缩机,因此它具有噪音低、易维护且对环境无污染等优点^[2]。由于磁制冷技术所拥有的各种优势,各国的科研工作者对它开展了大量的研究。**【前人研究进展】**早在1881年,Warburg就首先发现在外加磁场的情况下,金属铁具有热效应^[3]。到20世纪初,Langevin^[4]发现顺磁体在绝热的条件下去磁时,温度会发生变化。此后,陆续有人发现一些材料跟金属铁一样具有热效应。如1918年Weiss和Piccard^[5]在实验室中发现Ni元素具有磁热效应。1926年Debye^[6]以及1927年Glauque^[7]两位科学家分别在理论上推导出了通过绝热去磁的方式来制冷,这一理论的推导极大程度上推动磁制冷材料的发展。随后,1933年Giauque和MacDougall^[8]以顺磁盐 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为工质,成功地获得1 K以下的超低温,磁制冷技术在此之后得到一个较为快速的发展。目前人们对于磁制冷材料研究的重点在于室温附近,其中钙钛矿结构类型的材料被研究得比较多。钙钛矿锰氧化物具有较好的磁热性能,且制备过程简单快速。Wang和Jiang^[9]通过研究 $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)体系,发现 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里温度为335 K,而其在外加1 T的磁场下的最大磁熵变为1.38 J/(kg·K)。2010年Kallel等^[10-11]在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 中用Ce元素来掺杂,发现原体系的居里温度变小而最大磁熵变则增加, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里温度和在外加2 T的磁场下的最大磁熵变分别为369 K,1.27 J/(kg·K); $(\text{La}_{0.56}\text{Ce}_{0.14})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里温度和在外加2 T的磁场下的最大磁熵变分别为357 K,2.60 J/(kg·K)。**【本研究切入点】**以 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ 体系作为研究的对象,希望通过掺杂Ce元素来降低

原体系较高的居里温度,并且增大其较小的磁熵变,以期获得新的室温磁制冷材料。**【拟解决的关键问题】**找出元素加入量对原化合物的结构、磁性影响的规律,制备良好的单相样品。

1 材料与方 法

通过固相反应法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)钙钛矿锰氧化物,具体的制备工艺包括原材料干燥、配料、混合、预烧、研磨、压片和烧结以及造粒等。实验原材料为 La_2O_3 (纯度为99.95%)、 BaCO_3 (纯度为99.95%)、 MnO_2 (纯度 $\geq 86.94\%$)和 CeO_2 (纯度为99.9%)。将初次混合好的原料研磨后放进马弗炉中预烧,炉子升温至1000℃后保温10 h;预烧好的样品冷却后取出,再次研磨后进行压片,将压好的片放进马弗炉中升温至900℃后保温6 h,随后再升温至1200℃后保温24 h,冷却至室温后将样品取出;取出的样品重新研磨后再次进行压片,同样过程再烧结一次,最后再将样品进行造粒。

烧结好的样品用X射线衍射仪进行粉末衍射(XRD)测试和结构分析,确定所制样品是否为单相。XRD数据是用荷兰帕纳科公司X'Pert PRO型X射线衍射仪或Rigaku D/max 2500V型X射线衍射仪测试,扫描的实验条件为: CuK_α ,扫描范围 $20\sim 80^\circ(2\theta)$ 。如分析结果表明不是单相的样品则重新烧结,烧结温度提高到1350℃,时间18 h,然后再对样品进行X射线粉末衍射(XRD)测试和结构分析,确保所得化合物均为单相。随后将单相的样品通过振动样品磁强计(VSM)进行测试,用7410型磁强振动测试计在0.05 T磁场条件下测试其变温磁化曲线($M-T$),测试各样品的居里温度附近的多条等温磁化曲线($M-H$),测试的磁场为0~2 T。通过所测数据计算出样品的居里温度、最大磁熵变的数据。

各个样品的 $M-H$ 曲线在不同温区选取相应的温度间隔进行测试,其中居里温度附近相隔2 K测

试一条等温磁化曲线,而其它相隔 5 K 测试一条磁化曲线。根据 Landau 相变理论^[12],磁场(B)与磁矩(M)在居里温度附近可以用下列公式表示:

$$A + BM^2 = \frac{\mu_0 H}{M},$$

式子中的 A 和 B 为 Landau 系数。在居里温度附近测得的一系列等温磁化曲线,将其转化为 $M^2 - H/M$ 曲线即为 Arrott 曲线。可以根据在居里温度附近的 Arrott 曲线,是否有负斜率或者是否有明显的拐点存在,来判断该样品为一级相变还是二级相变。

2 结果及分析

2.1 样品的相结构

图 1、图 2 都是同一批烧结出来的样品,烧结的温度为 1 200℃。图 1 中样品均为单相,烧结反应完全;而图 2 中的 3 个样品都有 CeO_2 杂相的残留,而且掺杂量越大其所残留 CeO_2 的衍射峰越高,说明烧结温度或时间不够。

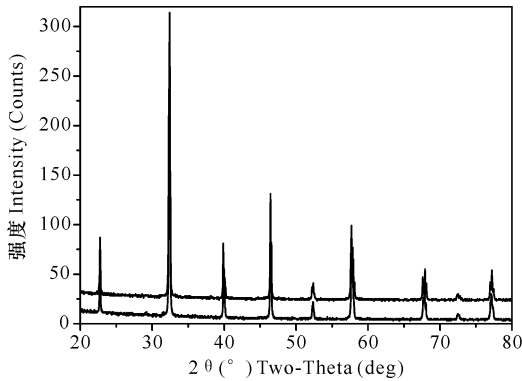


图 1 由下到上分别为 $x = 0, 0.05$ 样品的 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of samples (bottom-up: $x = 0, 0.05$)

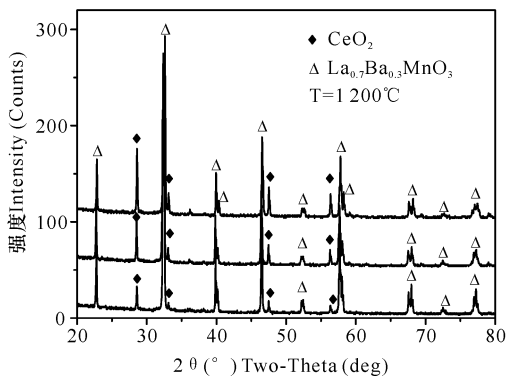


图 2 由下到上分别为 $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$ 样品的 XRD 衍射图谱
Fig. 2 XRD patterns of samples (bottom-up: $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$)

将存在杂相的 3 个样品的烧结温度提高到 1 350℃后重新烧结,烧结后所测得的 XRD 数据如

图 3 所示。从图中可以看出,原来样品中所残留的 CeO_2 杂相都已经消失,所有的样品均为单相。图 3 中谱线强度比图 1、图 2 大得多,主要是所用衍射仪及使用功率不同所致(采用两种不同型号的 X 射线衍射仪的原因是实验期间其中一个仪器出现问题),但在本实验中对相分析没有影响。

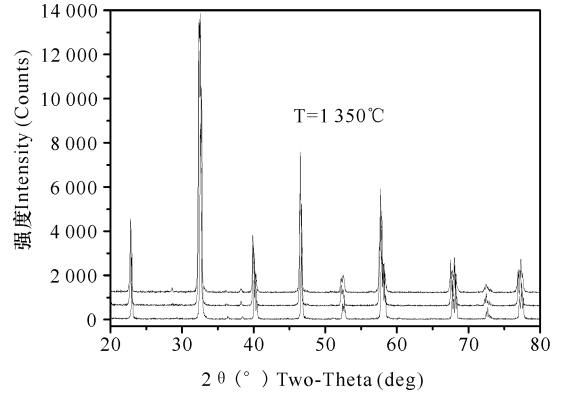


图 3 由下到上分别为 $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$ 样品的 XRD 衍射图谱
Fig. 3 XRD patterns of samples (bottom-up: $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20$)

2.2 样品的磁性分析

各样品的 $M - T$ 曲线都是在零场冷却的条件下,从低温升至高温测试。其测试的结果如图 4 所示,样品的测试温度区间均是 100~400 K。从 $M - T$ 曲线可以明显地看出,原体系随着 Ce 元素含量的增大,其居里温度逐渐减小。通过对各样品的 $M - T$ 曲线进行一阶求导,得出 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的居里温度分别为 342.1 K, 319.8 K, 270.0 K, 244.3 K, 199.7 K。参考 Tang 等^[13]的分析,将原 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ 体系改写成 $\text{La}_{0.7}^{3+}\text{Ba}_{0.3-x}^{2+}\text{Ce}_x^{3+}\text{Mn}_{0.7+x}^{3+}\text{Mn}_{0.3-x}^{4+}\text{O}_3^{2-}$,可以看出原体系随着 Ce 元素掺杂量的增加, Mn^{4+} 与 Mn^{3+} ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) 的比列逐渐减小。这就意味着 $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ 离子对数的减少导致双交换作用减弱,居里温度逐渐减小。通过控制 Ce 对 Ba 的替代量来调节原体系 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的居里温度,当 x 在 0.05 到 0.1 时,化合物的居里温度接近室温。

通过 Arrott 曲线来判断出样品在居里温度附近的磁相变类型。实验中,所有样品的结果类似(图 5、图 6)。在 Arrott 图中未发现负斜率或者明显的拐点存在,所以样品属于二级相变,这与同类实验结果一致^[10-11,13]。二级相变材料有利于减少磁致冷过程中的热滞和热损耗。

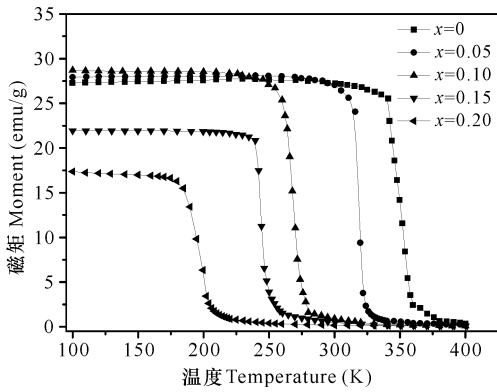
图4 样品的变温磁化曲线 ($M-T$)

Fig. 4 Moment-temperature curve of samples

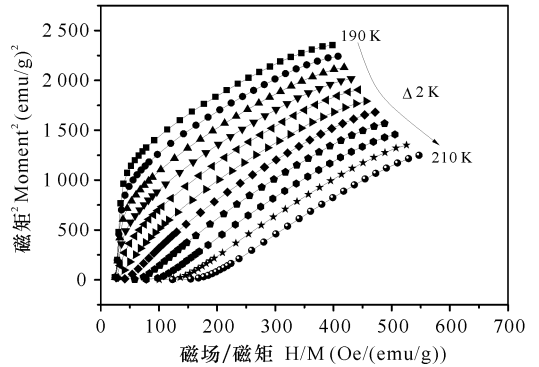
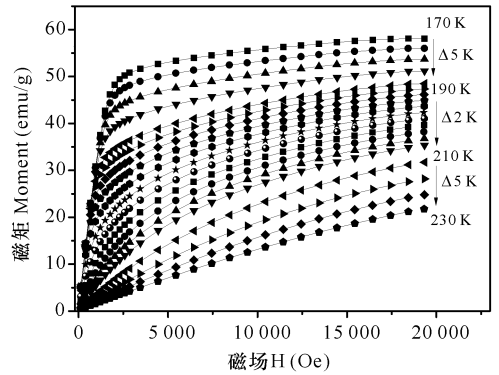
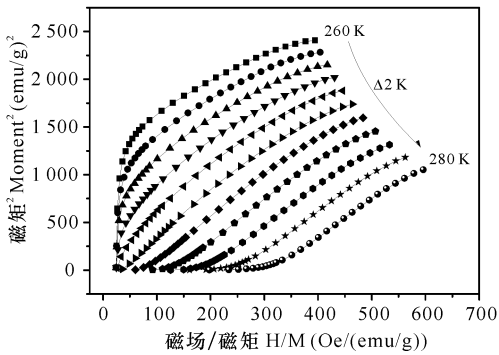
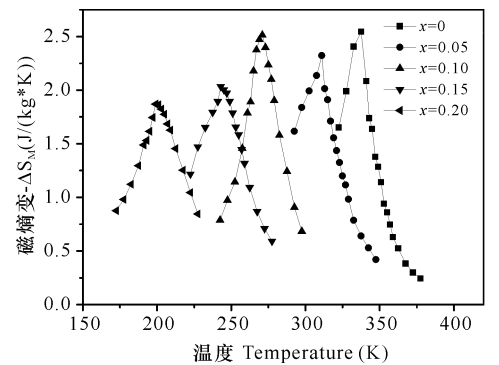
图6 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的 $M-H$ 曲线和 Arrott 曲线 (磁场为 $0\sim 2\text{ T}$)Fig. 6 $M-H$ and Arrott curves of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.20}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (H is $0\sim 2\text{ T}$)图5 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.10}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的 $M-H$ 曲线和 Arrott 曲线 (磁场为 $0\sim 2\text{ T}$)Fig. 5 $M-H$ and Arrott curves of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.10}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (H is $0\sim 2\text{ T}$)

图7 样品的磁熵变曲线

Fig. 7 The magnetic entropy change curves of samples

通过积分各温度的磁化曲线计算得出 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ 的磁熵变 (ΔS_M) 与温度关系如图 7 所示。所有曲线基本在峰值两边成左右对称,这也是二级相变的特征。样品对应的最大磁熵变分别为 $2.54\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $2.32\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $2.51\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $2.03\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $1.87\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,且最大磁熵变都在居里温度附近。可见在 $x=0.1$ 时,材料的磁熵变没有明显减小,而最大磁熵变对应的温度已低于 300 K 。

钙钛矿锰氧化物的最大磁熵变可以通过双交换模型来解释,它与掺杂过程中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比例变化引起的 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的双交换作用机制密切相关^[14-15]。Gao 等^[16-17]指出钙钛矿锰氧化物较大的磁熵变起源于磁排序过程中的自旋晶格耦合,由于自旋和晶格之间的强耦合,在磁性转变过程中其晶格也发生显著变化。如在 $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ 中,随着 Pb 离子掺杂量的增加,自旋-晶格耦合增强,但是由于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比例的减小降低了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的双交换作用,所以磁熵变先增大后减小^[18]。同样的,在 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{Ba}_{0.3-x}\text{MnO}_3$ 中随着 Ce 元素掺杂量的增

加,一方面增强了自旋-晶格耦合,但另一方面 Mn^{4+}/Mn^{3+} 的比例却是一直减小,降低了 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的双交换作用;加之晶体结构在晶界的短程有序等因素相互竞争,使得伴随 Ce 离子掺杂量的增加,磁熵变出现稍减小又增大再持续减小的现象。而在 $x \leq 0.10$ 时,最大磁熵变变化不大。

3 结论

通过固相反应法多次烧结后制备 $La_{0.7}Ce_xBa_{0.3-x}MnO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 钙钛矿锰氧化物。XRD 谱线分析 5 个样品均为单相,其居里温度分别为 342.1 K, 319.8 K, 270.0 K, 244.3 K 和 199.7 K;在 0~2 T 的外磁场下,该体系的最大磁熵变分别为 2.54 J/(kg·K), 2.32 J/(kg·K), 2.51 J/(kg·K), 2.03 J/(kg·K) 和 1.87 J/(kg·K),且最大磁熵变都在居里温度附近;通过 Arrott 曲线判断 5 个样品的相变类型均为二级相变。 $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ 体系通过 Ce 元素的掺杂,明显地降低了原体系过高的居里温度,而且当 Ce 元素的掺杂量为 $x = 0.05$ 至 0.10, 时,其居里温度在室温附近,同时其居里温度附近的最大磁熵变仍保持较大的值。虽然小于纯 Gd 的最大磁熵变 (4.2 J/(kg·K), 1.5 T), 但相对价格低廉的原材料和简单的制备工艺, $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ 体系通过 Ce 元素的掺杂仍可以作为室温磁制冷的备选工质材料。

参考文献:

- [1] 李波. 室温磁致冷技术和材料的发展[J]. 江苏科技信息, 2015(4): 59-60.
- [2] ZHONG W, CHEN W, DING W P, et al. Synthesis, structure and magnetic entropy change of polycrystalline $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 195(1): 112-118.
- [3] SCHMIDT E. Magnetische untersuchungen[J]. Annalen Der Physik, 2010, 263(3): 376-403.
- [4] LANGEVIN P J. Magnétisme et théorie des électrons [J]. Annales de Chemie et de Physique, 1905, 5(8): 70-127.
- [5] WEISSP, PICCARD A. Sur un nouveau phénomène magnétocalorique et lachaleur spécifique [J]. Compt-Rend, 1918, (166): 325-354.
- [6] DEBYE P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur [J]. Annalen Der Physik, 1926, 386 (25): 1154 - 1160. <https://doi.org/10.1002/andp.19263862517>.
- [7] GIAUQUE W F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute [J]. Journal of the American Chemical Society, 1927, 49(8): 1864-1870.
- [8] GIAUQUE W F, MACDOUGALL D P. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [J]. Physical Review, 1933, 43(9): 768.
- [9] WANG Z, JIANG J. Magnetic entropy change in perovskite manganites $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$ ($A = Sr, Ba, Pb$) and banerjee criteria on phase transition [J]. Solid State Sciences, 2013, 18(4): 36-41.
- [10] KALLEL S, KALLEL N, HAGA ZA A, et al. Large magnetic entropy change above 300 K in $(La_{0.56}Ce_{0.14})Sr_{0.3}MnO_3$ perovskite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1/2): 241-244.
- [11] KALLEL N, KALLEL S, HAGA ZA A, et al. Magnetocaloric properties in the Cr-doped $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ manganites [J]. Physica B Condensed Matter, 2009, 404(2): 285-288.
- [12] 陶瑞宝. 第二类相变的对称理论 [J]. 物理学进展, 1983(2): 65-111.
- [13] TANG T, GU K M, CAO Q Q, et al. Magnetocaloric properties of Ag-substituted perovskite-type manganites [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2000, 222(1/2): 110-114.
- [14] ZENER C. Interaction between the shells in the transition metals [J]. Physical Review, 2008, 82(3): 403-405.
- [15] SUN Y, XU X, ZHANG Y. Large magnetic entropy change in the colossal magnetoresistance material $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 219(2): 183-185.
- [16] GUO Z B, DU Y W, ZHU J S, et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(6): 1142-1145.
- [17] RADAELLI P G, COX D E, MAREZIO M, et al. Simultaneous structural, magnetic, and electronic transitions in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, with $x = 0.25$ and 0.50 [J]. Phys Rev Lett, 1995, 75(24): 4488-4491.
- [18] MIN S G, KIM K S, YU S C, et al. Magnetocaloric properties of $La_{1-x}Pb_xMnO_3$, ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) compounds [J]. Magnetics IEEE Transactions on, 2005, 41(10): 2760-2762.