

$\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 的磁性和磁热效应

郝志红 王海英 张荃 莫兆军

Magnetic and magnetocaloric effects of $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) compounds

Hao Zhi-Hong Wang Hai-Ying Zhang Quan Mo Zhao-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 247502 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181750

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181750>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

间隙原子 H, B, C 对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ compound

物理学报.2018, 67(7): 077501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

磁热效应材料的研究进展

Research progress in magnetocaloric effect materials

物理学报.2016, 65(21): 217502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502>

$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磁热性质研究

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

物理学报.2015, 64(17): 177502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

PrNi_2 的磁和磁热性能研究

Investigation on the magnetic and magnetocaloric properties of PrNi_2

物理学报.2014, 63(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227501>

$\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物氢化特性及稳定性的研究

Study on the hydrogenation properties and stability of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compound

物理学报.2014, 63(19): 197501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197501>

Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) 的磁性和磁热效应*

郝志红¹⁾ 王海英¹⁾ 张荃¹⁾ 莫兆军^{2)†}

1) (天津职业大学眼视光工程学院, 天津 300410)

2) (天津理工大学材料科学与工程学院, 材料物理研究所, 天津 300384)

(2018年9月21日收到; 2018年10月19日收到修改稿)

EuTiO₃ 是直接带隙半导体材料, 在液氮温度附近呈现反铁磁性, 且具有较大的磁熵变, 但是当其转变为铁磁性时, 可以有效提高低磁场下的磁熵变. 本文通过元素替代, 研究晶格常数的变化和电子掺杂对磁性和磁热效应的影响. 实验采用溶胶凝胶法制备 EuTiO₃ 和 Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) 系列样品. 结果表明: 大离子半径的碱土金属离子替代提高了铁磁性耦合, 有利于提高低磁场下的磁热效应. 电子掺杂可以抑制其反铁磁性耦合从而使其表现为铁磁性. 当大离子半径的稀土 La 和 Ce 离子替代 Eu 离子时, 既增大了晶格常数也实现了电子掺杂, 表现出较强的铁磁性. 在 1 T 的磁场变化下, Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 和 Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃ 的最大磁熵变分别为 10.8 和 11 J/(kg·K), 均大于 EuTiO₃ 的 9.8 J/(kg·K); 制冷能力分别为 39.3 和 51.8 J/kg, 相对于 EuTiO₃ 也有所提高.

关键词: 磁热效应, 磁熵变, 磁相变

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd, 75.30.Kz

DOI: 10.7498/aps.67.20181750

1 引言

人工制冷技术是现代工业文明的重要标志之一, 在人类生活和生产中发挥了至关重要的作用. 与传统的气体压缩与膨胀制冷技术相比, 磁制冷技术以固体磁性材料为制冷工质, 不使用氟利昂和压缩机, 具有高效节能、绿色环保、稳定性高、可靠性强、体积小、噪音小等众多优点^[1-3], 被《环球科学》认为是破解人类能源危机的七大颠覆性技术之一.

近几十年以来, 低温技术已成为支撑现代科技最关键的技术之一. 如液氮温区对超导技术、航天军事、低温电子技术、低温物理学都有着十分重要的意义. 磁制冷技术将会成为一种有效提高液氮温区制冷性能又满足环保性的技术, 其

中磁制冷材料是磁制冷技术的核心. 因此, 液氮温区大磁熵变材料的研究得到了极大的关注. 近年来, 在低温区有很多具有低磁场诱导大磁热效应的稀土基金属化合物被发现, 比如铁磁 (FM) 的 ErFeSi^[4], ErRuSi^[5] 和 TmCuAl^[6]; 反铁磁态 (AFM) 的 HoCuSi^[7], TmMn₂Si₂^[8], HoNiAl^[9] 和 ErCr₂Si₂^[10]; 还有两个连续相变的 HoPdIn, TmGa 等^[11,12]. 稀土金属氧化物也是低温磁制冷研究的方向, Balli 等^[13]报道了单晶 HoMn₂O₅ 的磁热效应, 在磁场变化 7 T 时, 易轴方向的最大磁熵变值为 13.1 J/(kg·K), 而 *a* 和 *c* 轴方向分别为 5 J/(kg·K) 和 3.5 J/(kg·K). 另外, Balli 等^[14]还报道了 DyMnO₃ 单晶的磁热效应, 在磁场变化 5 T 时, *ab* 面上的最大磁熵变值为 15 J/(kg·K), 而在低磁场变化下, *c* 轴方向表现出大的磁熵变, 在磁场变化 0.5 T 时, *c* 轴方向的最大磁熵变值为 2 J/(kg·K).

* 天津职业大学科学研究基金 (批准号: 20161102) 和天津市教委自然科学基金 (批准号: 2017KJ247) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mzmzj163@163.com

但这些材料的磁熵变远低于稀土金属间化合物(在磁场变化 1 T 时磁熵变约为 10 J/(kg·K)).

Alho 等^[15]利用 Hamiltonian 系统地研究了磁场对单晶 EuTiO₃ 各向异性磁熵变的影响. EuTiO₃ 相变温度在 6 K 左右, 呈现出量子顺电性和 G 型反铁磁性, Eu²⁺ 的磁矩为 $7 \mu_B \pm 1 \mu_B$ ^[16,17]. EuTiO₃ 在液氦温区具有巨磁热效应并且不存在明显的磁滞损耗和热滞损耗现象. Akamatsu 等^[18]研究最近邻相互作用 J_1 和次近邻相互作用 J_2 与体积的变化关系, 结果表明随着体积的增大, EuTiO₃ 的基态由反铁磁态转化成铁磁态. 通过改变外来的作用可以控制 EuTiO₃ 的磁性状态, 当某一方向的晶格常数变大时, EuTiO₃ 的最近邻 Eu 离子的磁相互作用会从反铁磁态转变成铁磁态^[19,20]. 氧空位掺杂也可使 EuTiO₃ 材料从反铁磁态转变为铁磁态, Li 等^[21]在 Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO_{3- σ} 薄膜中也证明了氧缺陷可以使反铁磁态转变为铁磁态. 当对 EuTiO₃ 电子掺杂时, 巡游电子被加入到 Ti 的三重简并的 3d t_{2g} 轨道中, 以这些巡游电子为媒介, Eu 自旋之间 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) 相互作用, 同样可以转变为铁磁态^[22]. 本文通过二价碱金属元素和稀土元素 (La, Ce, Sm) 对 Eu 元素的替代, 研究晶格常数的变化和电子掺杂对 EuTiO₃ 磁性和磁热效应的影响.

2 实验过程

采用溶胶凝胶法制备 Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm}$). 首先, 将硝酸铕 (Eu(NO₃)₃·6H₂O) 和 M 的硝酸盐 ($M = \text{Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm}$) 按一定的化学比例溶解到去离子水中, 搅拌至完全溶解, 接着加入一定量的硝酸, 然后加入钛酸四丁脂 [Ti(OC₄H₉)₄], 搅拌 0.5 h. 最后, 将乙二醇 (C₂H₆O₂) 按相比于金属硝酸盐 1 : 1 的摩尔比加入其中作为分散剂, 继续搅拌 0.5 h.

所配置的均匀溶液在 70 °C 进行干燥, 形成所需的干凝胶. 干凝胶在 400 °C 空气中烧结 4 h, 得到的样品进行充分研磨. 最后样品在 800 °C 空气中保持 2 h, 然后通入 8% 的 H₂ 和 92% 的 Ar 的混合气体, 以 5 °C/min 的升温速率升高温度到 1100 °C, 并保持 4 h, 得到替代的钛酸铕 Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ 样品.

得到的粉末样品通过 X 射线衍射 (XRD) 进行测量, 以确定晶体结构. 并使用超导量子干涉装

置 (SQUID) 磁强计测量等温磁化曲线和变温磁化曲线.

3 结果与讨论

图 1 是 Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm}$) 的 XRD 图, 结果表明样品为钙钛矿结构, 没有其他杂相. 通过 Rietveld 对 XRD 衍射峰精修, 其中 $R_{wp} < 9\%$ 和 $CHI^2 < 8$, 得到晶格参数 a 为 (3.9065—3.9090), 离子的替代使得晶格参数有所增大, 晶格参数增大随替代离子半径的大小而变化, 如图 1 中插图所示.

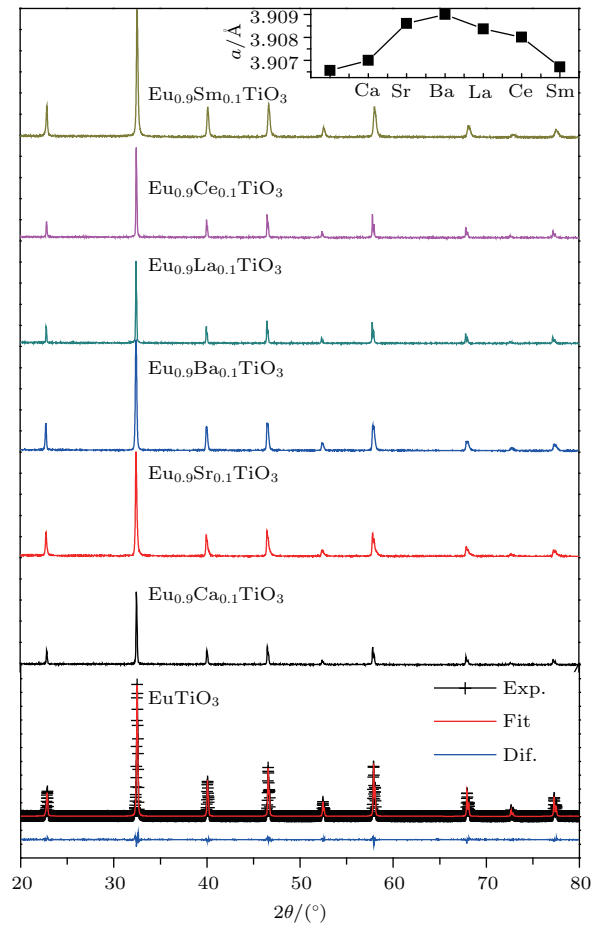


图 1 Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm}$) 室温的 XRD 图, 其中有 EuTiO₃ 化合物的 Rietveld 精修图, 十字架表示的是实验数据, 红色曲线是计算得到的衍射曲线, 蓝色曲线是实验数据与计算数据的差值, 插图为晶胞体积的变化关系

Fig. 1. The XRD patterns of Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm}$). EuTiO₃ is the Rietveld technique program, the observed data are indicated by crosses, and the calculated profile is the continuous line overlying them, the lower curve is the difference between the observed and calculated. Inset: the change of lattice parameters.

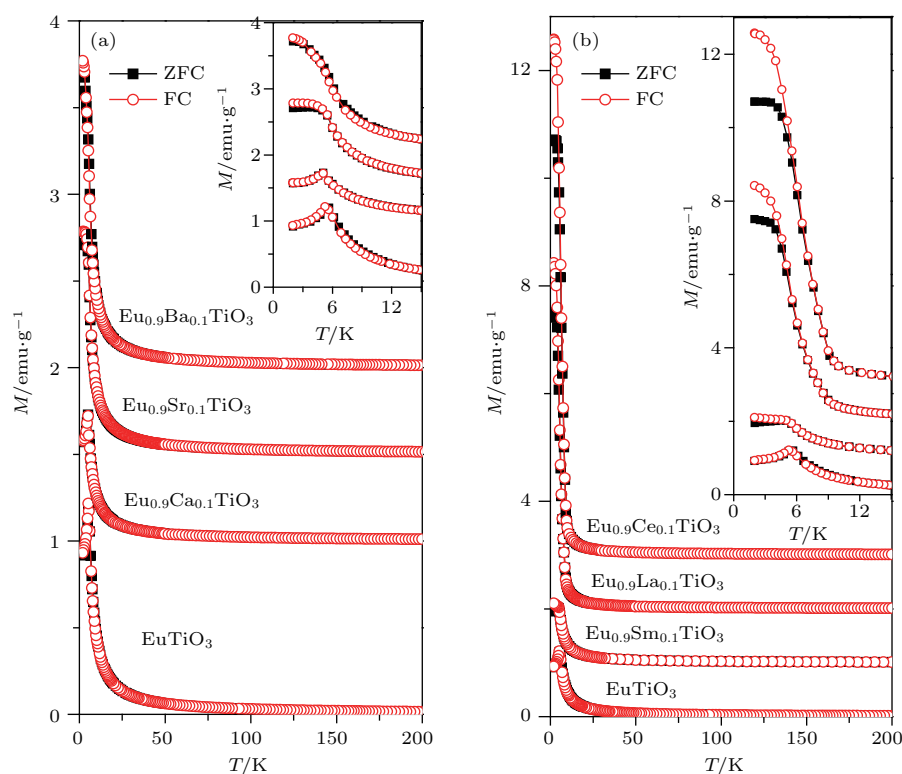


图2 $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 在磁场 0.01 T 下的零场降温热磁曲线 (ZFC) 和带场降温热磁曲线 (FC)

Fig. 2. Temperature dependences of ZFC and FC magnetizations of $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) under the magnetic field of 0.01 T ($1 \text{ emu/g} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{g}$).

零场降温热磁曲线 (ZFC) 和带场降温热磁曲线 (FC) 表明 EuTiO_3 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ 呈现反铁磁性, Ca 离子的替代并没有改变原有的磁相变性质, 奈尔温度约为 5.5 K; 但 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{TiO}_3$ 样品呈现铁磁性, 居里温度为 5.5 K, 如图 2 (a) 所示. 这主要是因为 Ca 的离子半径为 0.99 Å, 和 Eu 的离子半径 0.947 Å 相近, 钙的替代晶格参数增大较小, 磁耦合形式没有变化, 因此磁相变形式不变. 但 Sr 和 Ba 的离子半径 (1.12 和 1.35 Å) 明显大于 Eu 的离子半径, 当部分 Eu 离子被 Sr 或 Ba 替代时, 样品的晶格参数明显增大, 如图 1 中的 XRD 图所示. EuTiO_3 中通过原子内 Eu 5d 态的铁磁交换作用与通过 Ti 3d 态的反铁磁超交换作用之间竞争, 并处于平衡状态. 如果有外界方式打破这种平衡, 体系可能从反铁磁态转变为铁磁态. 实验发现和理论预测的外界方式有掺杂载流子或存在应力, 都可打破这种平衡, 晶胞体积的增大使得铁磁相互作用增强^[18], 因而整体表现为铁磁态. 另外, 零场降温热磁曲线和带场降温热磁曲线完全重合, 表明样品没有热滞现象, 这对制冷循环过程是十分有利的. 图 2 (b) 是 3 价稀土元素

(La, Ce, Sm) 替代 Eu 的零场降温热磁曲线和带场降温热磁曲线. $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ 呈现铁磁性, 这表明 10% 的 3 价稀土元素 (La, Ce) 替代 Eu 原子都增强了铁磁的偶和作用, 整体表现为铁磁性, 这与之前的文献报道相似^[23]. 样品表现出铁磁性主要有两个原因, 一是额外载流子可能占据原来 Ti 的空 3d 轨道, 导致 Eu 4f-Ti 3d-Eu 4f 杂化减少, 反铁磁交换作用减弱, 当电子掺杂浓度大于 10% 时, 费米面上 Ti 3d 态的自旋极化率为负, 引起 AFM 到 FM 态的转变. 二是 La 和 Ce 的离子半径 1.061 和 1.034 Å 大于 Eu 离子, 晶格膨胀通过 Eu 5d 的间接铁磁交换作用得到增强, 引起 AFM 到 FM 态的转变. 但 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TiO}_3$ 磁性转变并不明显, 可能是因为 Sm 的离子半径与 Eu 的离子半径非常接近, 晶格变化很小, 同时在还原气氛下有部分 Sm 以二价形式存在, 电子掺杂浓度低于 10%, 从而铁磁性耦合增强不明显. 另外, 值得注意的是 $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ 低温下的磁化率明显大于 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TiO}_3$, 这也说明了 La 和 Ce 替代体系晶格参数的增大和电子掺杂共同作用下使得铁磁性耦合作用增强.

为了进一步证实 $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 系列样品磁性的变化, 图3(a)给出了在低磁场下2, 3, 4, 5 K的等温磁化曲线. 结果表明 EuTiO_3 的等温磁化曲线存在少量交叉, 说明呈现反铁磁性; 当10%的Sm元素替代Eu时, 2000 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 以下2, 3, 4, 5 K的等温磁化曲线完全重叠, 与 EuTiO_3 的少量交叉还是

有所区别的, 说明铁磁耦合有所增强; 而当La, Ce 替代Eu时, 等温磁化曲线明显表现出铁磁性特征. 同时, 从图3(b)的Arrott图中也可以看到, EuTiO_3 表现出负斜率, 为反铁磁的一级相变; 而 $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 样品表现出正斜率, 为铁磁的二级相变, 这说明了Sm元素替代Eu时, 宏观磁性表现为弱铁磁性.

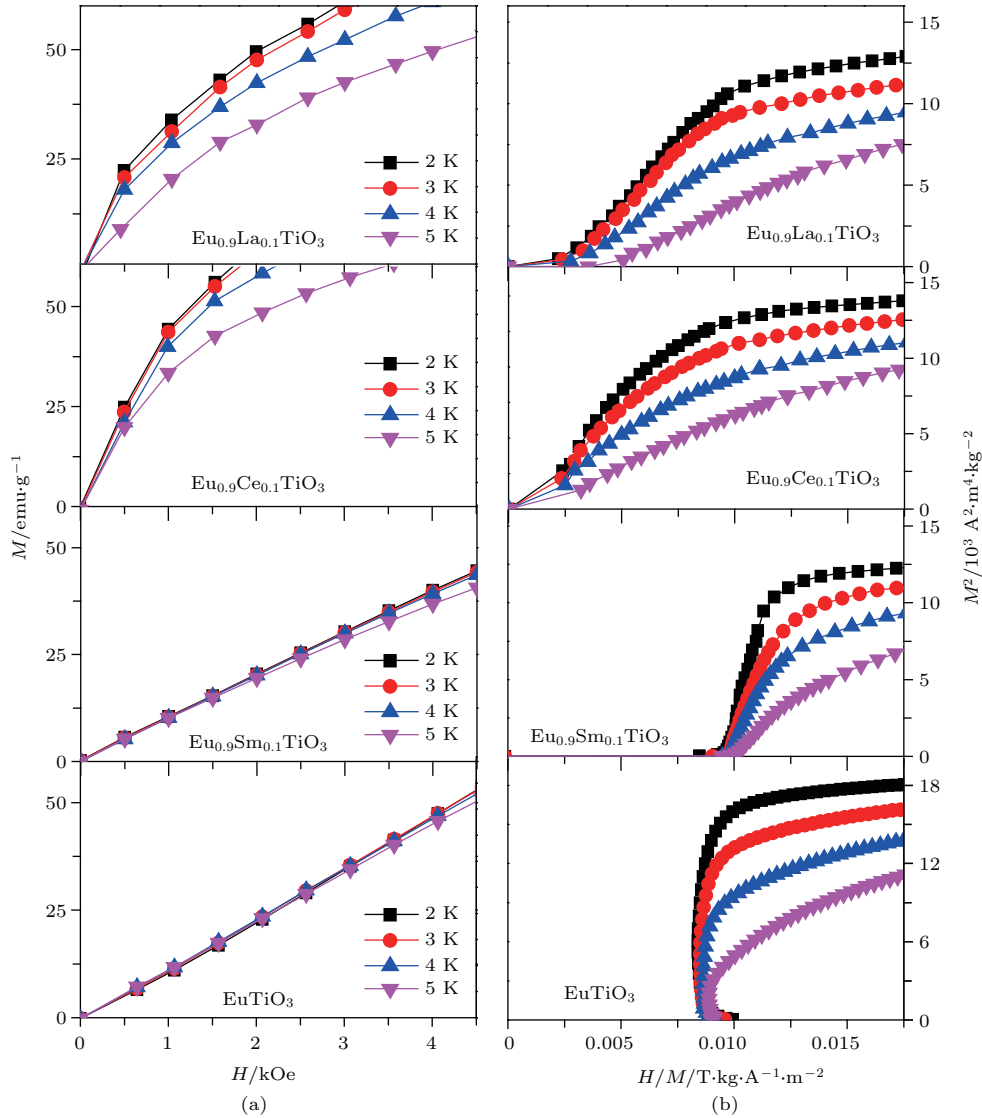


图3 EuTiO_3 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 系列样品 (a) 在低磁场下2, 3, 4, 5 K的等温磁化曲线和 (b) Arrott 图
 Fig. 3. (a) The isothermal magnetization curves of EuTiO_3 and $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) collected at 2, 3, 4 and 5 K under low field; (b) Arrott curves.

图4描述的是 EuTiO_3 和 $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) 样品2 K时0—5 T的等温磁化曲线. 随磁场的增强磁化强度快速增大, 约10 kOe时磁化强度趋于饱和. 当Ca替代Eu时磁化强度明显减小, 主要是因为稀土Eu离子减少. 而Sr和Ba替代Eu, 当磁场大于10 kOe

时, 尽管稀土Eu离子减少, 但磁化强度基本保持不变, 当磁场小于10 kOe时, 磁化强度明显提高, 这主要是因为晶格常数增大, 导致铁磁性增强. 当对 EuTiO_3 电子掺杂约10%时, 虽然宏观呈现铁磁性, 但由于稀土Eu离子减少, 饱和磁化强度明显降低. $\text{Eu}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{TiO}_3$ 在低场下(磁场小于10 kOe)

没有表现出大的磁化强度, 主要是因为Sm的离子半径与Eu离子半径相近, 因此可以近似为只考虑电子掺杂的作用, 而电子掺杂浓度相对较低. 而Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃样品, 在磁场小于10 kOe时磁化强度明显高于EuTiO₃, 这主要是因为La和Ce的离子半径明显大于Eu离子, 在晶格常数膨胀和电子掺杂共同作用下增强了铁磁性耦合, 使得样品低场下具有较大的磁化强度.

图5为Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm)系列样品在磁场变化为1 T时, 磁熵变

与温度的关系. 结果表明, Eu²⁺被替代减少了磁性离子, Eu_{0.9}Ca_{0.1}TiO₃的磁熵变降低. 虽然Eu²⁺被替代减少了磁性离子, 但在磁场变化1 T时, Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ba_{0.1}TiO₃的最大磁熵变分别为9.8和10 J/(kg·K), 和EuTiO₃的最大磁熵变相近, 而且在相变温度以下, Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ba_{0.1}TiO₃的磁熵变有明显的提高. 因为晶格膨胀使得铁磁性耦合增强, 有利于提高材料低磁场下的磁熵变. 在1 T的磁场变化下, Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃的最大磁熵变

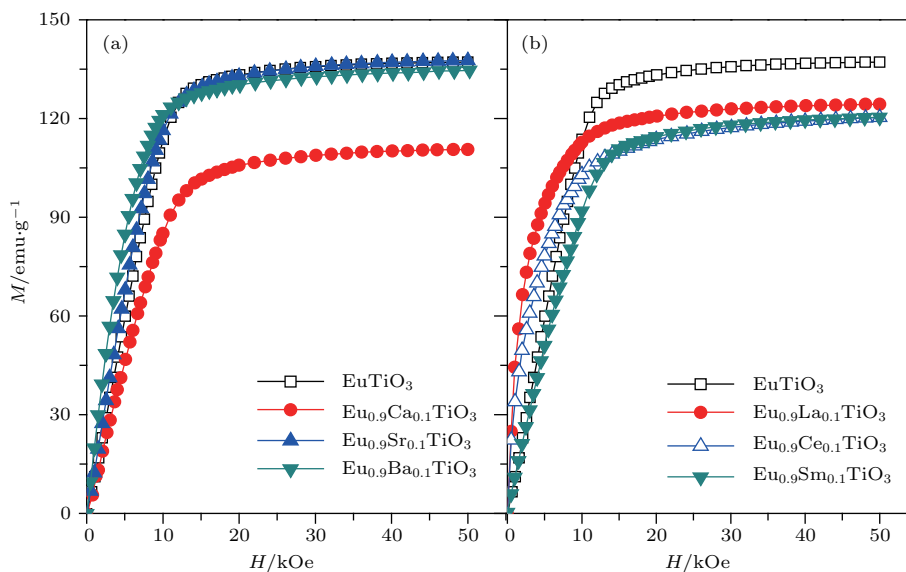


图4 EuTiO₃和Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) 样品2 K时0—5 T的等温磁化曲线

Fig. 4. The isothermal magnetization curves of EuTiO₃ and Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) for increasing and decreasing field model at 2 K under magnetic field 0–5 T.

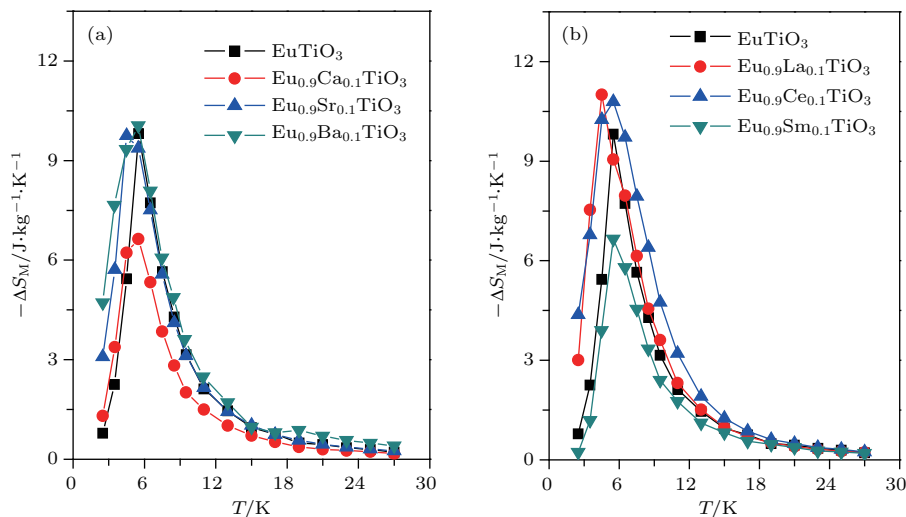


图5 EuTiO₃和Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm)系列样品在磁场变化为1 T时, 磁熵变与温度的关系
Fig. 5. Temperature dependences of magnetic entropy change of EuTiO₃ and Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) compounds under magnetic field 1 T.

分别为10.8和11 J/(kg·K), 大于EuTiO₃的最大磁熵变9.8 J/(kg·K). La和Ce的离子半径介于Eu和Sr之间, 如果仅仅是由晶格膨胀引起的磁熵变, 变化应该与Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃相似, 但Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃的磁熵变明显高于Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃, 这是因为在La和Ce离子替代Eu离子时, 不但有晶格的膨胀, 而且还有电子掺杂, 抑制反铁磁耦合, 表现出更强的铁磁性, 因此具有更大的磁熵变. 在相变温度以下, Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃的磁熵变也明显高于EuTiO₃. Eu_{0.9}Sm_{0.1}TiO₃的磁熵变为6.7 J/(kg·K), 明显降低, 主要是因为Eu²⁺被替代减少了磁性离子. 另外, Sm替代Eu铁磁性耦合的增强不明显, 可能是因为在还原气氛下Sm存在二价, 因此在Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃材料中电子的掺杂含量低于10%.

磁制冷能力也是表征磁热效应的重要参数. Eu_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ba_{0.1}TiO₃的制冷能力分别为36.6和45.1 J/kg, 相对于EuTiO₃的27 J/kg有明显的提高. Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃和Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃的制冷能力分别为39.3和51.8 J/kg, 相对于EuTiO₃也有提高. 磁熵变和制冷能力提高的原因主要是材料从反铁磁性转变为铁磁性.

4 结 论

利用溶胶凝胶法制备EuTiO₃和Eu_{0.9}M_{0.1}-TiO₃ (M = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm)系列样品, 研究其磁性和磁热效应. 研究表明, 通过增大晶格常数和一定浓度的电子掺杂, 可使直接带隙半导体材料EuTiO₃在低温下的铁磁性耦合增强或抑制其反铁磁性耦合, 实现由反铁磁性转变为铁磁性. 当大离子半径的碱土金属Ba和Sr离子替代Eu离子时, 晶格常数增大. 相变温度以下, 低磁场下的磁熵变有所提高. 当大离子半径的稀土La和Ce离子替代Eu离子时, 既增大了晶格常数也实现了电子掺杂, 表现出较强的铁磁性. 在1 T的磁场变化下, Eu_{0.9}La_{0.1}TiO₃最大磁熵变为10.8 J/(kg·K), 制冷能力为39.3 J/kg, 相对于EuTiO₃有所提高. Eu_{0.9}Ce_{0.1}TiO₃的最大磁熵变为11 J/(kg·K); 制冷能力为51.8 J/kg, 相对于EuTiO₃有所提高.

参考文献

- [1] Benford S M, Brown G V 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 2110
- [2] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Chen Z H 2009 *Materials. Adv. Mater.* **21** 4545
- [3] Tegus O, Bruck E, Buschow K H, DeBoer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [4] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 092401
- [5] Gupta S B, Suresh K G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022408
- [6] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Wu J F, Wang L C, Tang C C, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 192407
- [7] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Sun J R 2010 *Solid State Commun.* **150** 1429
- [8] Li L W, Saensunon B, Hutchison W D, Huo D X, Nishimura K 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 670
- [9] Cui L, Wang L C, Dong Q Y, Liu F H, Mo Z J, Zhang Y, Niu E, Xu Z Y, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2015 *J. Alloys Compd.* **622** 24
- [10] Li L, Hutchison W D, Huo D X, Namiki T, Qian Z H, Nishimura K 2012 *Scr. Mater.* **67** 237
- [11] Li L W, Namiki T, Huo D X, Qian Z H, Nishimura K 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 222405
- [12] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Tang C C, Lin J, Wu J F, Sun J R, Wang L C, Zheng X Q, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 052409
- [13] Balli M, Jandl S, Fournier P, Gospodinov M M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 232402
- [14] Balli M, Jandl S, Fournier P, Mansouri S, Mukhin A, Ivanov Yu V, Balbashov A M 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **374** 252
- [15] Alho B P, Magnus A, Carvalho G, von Ranke P J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 113907
- [16] Scagnoli V, Allieta M, Walker H, Scavini M, Katsufuji T, Sagarna L, Zaharko O, Mazzoli C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094432
- [17] Guguchia Z, Keller H, Kremer R K, J Köhler, Luetkens H, Goko T, Amato A, Bussmann-Holder A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 064413
- [18] Akamatsu H, Kumagai Y, Oba F, Fujita K, Murakami H, Tanaka K, Tanaka L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214421
- [19] Mo Z J, Hao Z H, Deng J Z, Shen J, Li L, Wu J F, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2017 *J. Alloys Compd.* **694** 235
- [20] Mo Z J, Sun Q L, Wang C H, Wu H Z, Li L, Meng F B, Tang C C, Zhao Y, Shen J 2017 *Ceram. Int.* **43** 2083
- [21] Li W W, Zhao R, Wang L, Tang R J, Zhu Y Y, Lee J H, Cao H X, Cai T Y, Guo H Z, Wang C, Ling L S, Pi L, Jin K J, Zhang Y H, Wang H Y, Wang Y Q, Ju S, Yang H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2618
- [22] Rubi K, Midya A, Mahendiran R, Repaka D V M, Ramanujan R V 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 243901
- [23] Mo Z J, Sun Q L, Shen J, Mo Y, Li Y J, Li L, Liu G D, Tang C C, Meng F B 2018 *Chin. Phys. B* **27** 017501

Magnetic and magnetocaloric effects of $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) compounds*

Hao Zhi-Hong¹⁾ Wang Hai-Ying¹⁾ Zhang Quan¹⁾ Mo Zhao-Jun^{2)†}

1) (School of Optometry, Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

2) (School of Material Science and Engineering, Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(Received 21 September 2018; revised manuscript received 19 October 2018)

Abstract

EuTiO_3 is a direct band-gap semiconductor material and exhibits antiferromagnetism with large magnetic entropy change around the liquid helium temperature. The ferromagnetic state can be changed into antiferromagnetic state through lattice constant change and electron doping by element substitution due to strong spin-lattice coupling coexistence of ferromagnetic coupling, and antiferromagnetic coupling. The values of magnetic entropy change can be effectively improved under low magnetic field change after changing into ferromagnetism. Samples of EuTiO_3 and $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) are prepared by the sol gel method. The $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{TiO}_3$ exhibits the antiferromagnetism due to similar ion radius. The ferromagnetic coupling between $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ and $\text{Eu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{TiO}_3$ is enhanced, for alkaline earth metal (Sr and Ba) has larger ion radius, which is beneficial to improving the magnetocaloric effect under low magnetic field. Electron doping can inhibit the antiferromagnetic coupling because the extra carrier may occupy the Ti 3d and reduce the hybridization of Eu 4f-Ti 3d-Eu 4f. When the electron doping concentration is greater than 10%, the spin polarization rate of Ti 3d state on the Fermi surface is negative, resulting in the transition from antiferromagnetic to ferromagnetic state. When the Eu ions are replaced with the Sm ions (Sm ion radius is similar to Eu ion radius), the ferromagnetic coupling is enhanced. However, when the Eu ions are replaced with the La or Ce ions, the samples show strong ferromagnetism, for the lattice constant and electron doping are increased. A giant reversible magnetocaloric effect and large refrigerant capacity for each of $\text{Eu}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{TiO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{La}, \text{Ce}$) compounds are observed. Under the magnetic field change of 1 T, the values of maximum magnetic entropy change and refrigeration capacity are 9.8 J/(kg·K) and 36.6 J/kg for $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$, and 10 J/(kg·K) and 45.1 J/kg for $\text{Eu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{TiO}_3$. The values of maximum magnetic entropy change of $\text{Eu}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3$ and $\text{Eu}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{TiO}_3$ are 10.8 J/(kg·K) and 11 J/(kg·K), respectively, which are larger than that of EuTiO_3 (9.8 J/(kg·K)). The values of refrigeration capacity are 39.3 J/kg and 51.8 J/kg, which are also improved compared with those of EuTiO_3 . In a word, the results suggest that these compounds could be considered as good candidates for low-temperature and low-field magnetic refrigerant.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic phase transition

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd, 75.30.Kz

DOI: 10.7498/aps.67.20181750

* Project supported by the Scientific Research Fund of Tianjin Vocational University, China (Grant No. 20161102) and the Natural Science Foundation of Tianjin Education Commission, China (Grant No. 2017KJ247).

† Corresponding author. E-mail: mzjmzj163@163.com