

钙钛矿 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的 磁卡效应与复合材料*

沈亚涛 郭载兵 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1998 年 12 月 8 日收到)

采用固相反应烧结法制成了钙钛矿 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 多晶样品. 研究了样品的微观结构, 样品的磁熵变和居里温度与成分的变化关系. 并通过复合得到一种可适用于 Ericsson 循环的制冷材料.

PACC: 7530S

1 引 言

磁制冷是利用外部磁场控制自旋系统磁熵变化进行制冷的一种方式. 与通常的压缩气体制冷方式相比, 磁制冷使用固态工质可以使制冷机体积小、噪音低、无污染. 另一方面固态工质使所有热交换可在液态和固态之间进行, 因而效率高、功耗小. 早期对高温(某些磁制冷文献中将顺磁盐不能应用的温区 T 高于 20 K 称为高温区)磁制冷材料的研究集中在稀土及其合金上, 如 MnAs , $\text{CrTe}^{[1]}$, $\text{Gd}^{[2]}$, RAl_2 ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)^[3]. 在钙钛矿型锰氧化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 中发现了比 Gd 大的磁熵变^[4], 为室温磁制冷提供了一类新的磁制冷工质. 与稀土以及稀土-过渡金属相比, 钙钛矿型锰氧化合物具有较高的化学稳定性、较大的电阻率(有利于降低涡流损耗), 以及较低的价格. 因而这类材料有可能成为高温, 特别是室温磁制冷材料.

在寻找居里温度接近室温的钙钛矿型锰氧化合物中, 我们选择了 $\text{La}_x\text{Ca}_y\text{Sr}_z\text{Mn}_2\text{O}$ 型钙钛矿化合物. 因为在 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中发现了比 Gd 大的磁熵变^[5], 又因为 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 居里点低于室温, 而 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的居里点高于室温^[6]. 当 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中的 Ca^{2+} 离子被 Sr^{2+} 离子替代时, 样品居里温度将有所升高.

实际制冷时, 为了除去晶格熵, 可以采用 Ericsson 循环^[2]进行磁制冷. Ericsson 循环要求制冷工质的磁熵变保持恒定^[3], 为此可将不同居里温度的样品构成复合材料以满足 Ericsson 循环的要求^[6].

* 国家自然科学基金(批准号: 19974032) 和国家攀登预选计划(纳米材料科学) 资助的课题.

2 实验方法

采用固相反应烧结法制备了 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 一系列样品 ($x = 0, 0.075, 0.10, 0.125, 0.14, 0.15, 0.175, 0.2, 0.25$). 所用原料为化学纯的 $\text{La}_2\text{O}_3, \text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{MnCO}_3$ 化合物, 其中 La_2O_3 易在空气中潮解, 因此称料之前要在 800°C 下进行烧灼 2 h 以除去 CO_2 和水分. 把这 4 种原料按一定的化学比例均匀混合, 加等体积去离子水在行星式球磨机中球磨 10 h, 烘干后放在 1200°C 的炉中预烧 10 h. 此时, 经过初步的固相反应, 原料变成黑色的块状固体. 再次球磨 4 h, 这时不再加水. 球磨后在 1200°C 温度下经过第二次烧结 10–12 h, 自然降温, 样品制备完毕. 用 X 射线衍射仪确定样品的晶体结构, 证明样品均为单相. 所用的 X 射线衍射仪为 Rigaku D/max- γ C 型旋转阳极式, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$) 和石墨单色器, 加速电压为 50 kV, 电流为 150 mA, 扫描角度 2θ 为 $20^\circ - 90^\circ$.

3 实验结果及分析

采用振动样品磁强计 (VSM) 对样品磁性进行测量. 样品的居里温度为 $M-H$ 曲线上 dM/dT 极小值时所对应的温度. 样品在外部磁场下磁熵变的测量是先测量不同温度下的等温磁化曲线, 再利用公式 $\Delta S_M = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH^{[1]}$ 以及积分微分的可交换性, 由 $\Delta S_M = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^H M dH$ 计算而得. 样品在 1.5 T 磁场下的磁熵变和 0.5 T 磁场下测得的居里温度与 Sr 替代量的关系如图 1 所示. 由图 1 可看出居里温度随 x 的

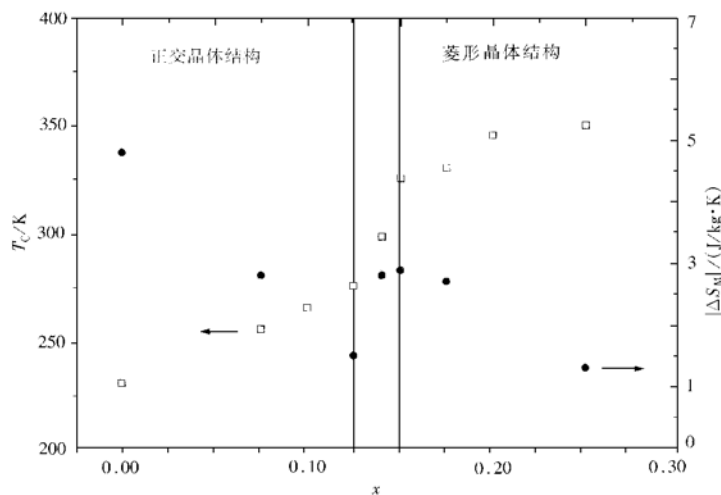


图 1 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品的居里温度 ($H = 0.5 \text{ T}$) 和磁熵变 ($H = 1.5 \text{ T}$) 与 Sr^{2+} 替代 Ca^{2+} 量的变化关系 ● 为 ΔS_M , □ 为 T_c

增大而升高, 但磁熵变不随 x 的变化而单调变化. $x = 0$ 的样品 $|\Delta S_M(1.5 \text{ T}, T_C)| = 4.7 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 大于 Gd 的磁熵变^[5]. 当 $0 \leq x \leq 0.125$ 和 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 时, 磁熵变随替代量增加而减小, 当 $0.125 \leq x \leq 0.15$ 时, 磁熵变却随替代量增加而增大. $|\Delta S_M(1.5 \text{ T}, T_C)|$ 随 x 的这一变化表明磁性与晶格效应的紧密关系. 通过 X 射线衍射分析, 如图 2, 发现 $x = 0$ 和 $x = 0.25$ 时, 样品分别为正交结构和菱形结构, 这与已有的报道相一致^[7]. 当 x 增大到 0.15 时, X 射线衍射谱线出现分裂, 表明 $x \leq 0.125$ 时, 样品为正交晶体结构. 当 $0.15 \leq x \leq 0.25$ 时, 样品为菱形晶体结构. 当 $0.125 \leq x \leq 0.15$ 时为从正交结构向菱形结构相变区域. 由 $\Delta S_M = S_M(T, H) -$

$S_M(T, 0) = \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH$ 可知, 若 $\frac{\partial M}{\partial T}$ 大, 则 ΔS_M 也大. 在 Ca 掺杂 LaMnO_3

样品中观察到在居里温度附近的反常热膨胀^[8], 而在 Sr 掺杂的 LaMnO_3 样品中未见反常热膨胀^[9], 反常热膨胀导致 $\frac{\partial M}{\partial T}$ 在居里温度附近额外地下降. 另外 Sr^{2+} 离子半径为 0.127 nm, 比 Ca^{2+} 离子半径(0.106 nm)大. 随 Sr^{2+} 替代比例增大, A 位平均离子半径增大, 导致内应力增加, 使 MnO_6 八面体受热扭曲受到限制, 从而使 $\frac{\partial M}{\partial T}$ 不能很大, $|\Delta S_M|$ 亦不大. 由于上述两个因素, 使磁熵变随 Sr 含量的增大而减小. 对于从 $x = 0.125$ 到 $x = 0.15$ 磁熵变的增大, 可能的解释为在正交晶体结构中 Mn 原子所占的体积大于菱形晶体结构中 Mn 原子所占的体积^[10], 样品发生相变后, 单位体积内的 Mn 原子数增加, 因而 $\frac{\partial M}{\partial T}$ 增大使磁熵变增大. 由实验测得 $x = 0.15$ 样品的磁化强度大于 $x = 0.125$ 样品的磁化强度也证明了这一点.

$\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿随稀土以及碱土金属掺入量的变化表现出可变的居里温度, 特别是居里温度随 A 位平均离子半径的减小而逐渐下降的现象, 为调节此类化合物的居里温度指明了方向. 利用居里温度附近异常的体积热膨胀来获得较大的磁熵变可以避免在调节居里温度过程中损失较大磁熵变的弱点^[11]. 居里温度在室温附近 $x = 0.075, 0.125, 0.14$ 三种样品不同温度下磁熵变化曲线如图 3 所示. 按 0.03: 0.47: 0.50 的比例混合后, 可得 250—300 K 范围内基本为常数的不同温度下磁熵变化曲线, 如图 4 所示. $|\Delta S_M(1.5$

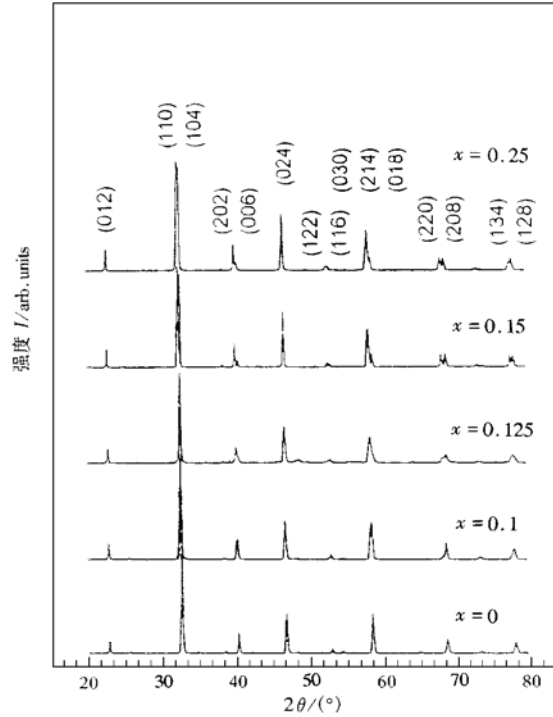


图 2 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 样品 X 射线衍射图 $x \leq 0.125$ 时, 样品为正交结构, $x \geq 0.15$ 时, 样品为菱形结构

$T, T_C) | \sim 1.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 这种材料可满足 Ericsson 循环的要求.

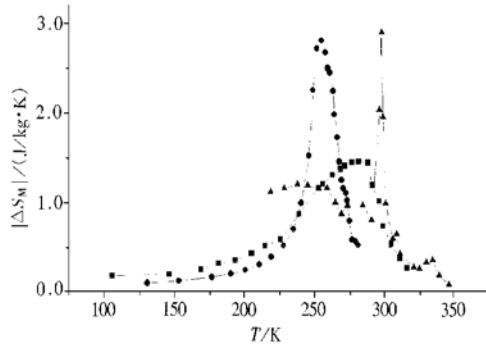


图 3 三种 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.075$ (■), 0.125 (●), 0.14 (▲)) 样品不同温度下磁熵变曲线图 ($H = 1.5 \text{ T}$)

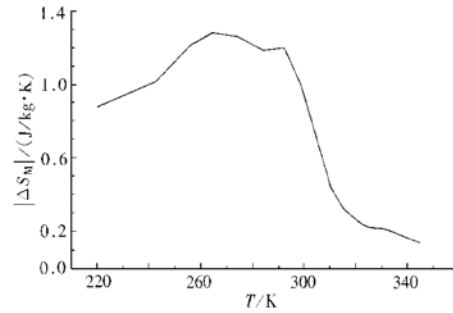


图 4 三种 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.075, 0.125, 0.14$) 样品以 0.03: 0.47: 0.5 比例混合, 复合样品不同温度下磁熵变曲线图 在 250—300 范围内有 $1.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 的磁熵变 ($H = 1.5 \text{ T}$)

4 结 论

1. 利用固相反应烧结法成功地制备了 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系列 ($0 < x < 0.25$) 的单相钙钛矿锰氧化物多晶样品. 室温下它们的 X 射线衍射分析表明晶体结构随残 Sr 含量的增加从正交结构向菱形结构转变.

2. 研究了 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的磁熵和居里温度随 Sr 含量的变化关系. 表明样品的居里温度、磁熵变等磁性与晶格效应之间的紧密关系.

3. 将具有不同居里温度的样品按一定比例混合后可得在一定温区范围内近似常数的磁熵变, 这种复合材料可满足 Ericsson 循环的要求.

- [1] T. Hoshimoto, T. Numasawa, M. Shino *et al.*, *Cryogenics*, **21**(1981), 647.
- [2] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 3673.
- [3] T. Hoshimoto, T. Kuzuhara, M. Sahashi *et al.*, *J Appl. Phys.*, **62**(1987), 3873.
- [4] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 1142.
- [5] Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 904.
- [6] H. L. Ju, C. Kown, Q. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2108.
- [7] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(1995), 4488.
- [8] P. Dai, J. D. Zhang, H. A. Mok *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1995), 3694.
- [9] M. C. Martin, G. Shirane, Y. Moritomo *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 14259.
- [10] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka *et al.*, *Nature*, **373**(1995), 407.
- [11] 都有为, 叶英, 鹿牧等, 物理学报, **43**(1994), 322 [Du Yourwei, Ye Ying, Lu Mu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **43**(1994), 322(in Chinese)].

MAGNETOCALORIC EFFECT OF $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ PEROVSKITE*

SHEN YA-TAO GUO ZHIFENG DU YOU-WEI

(*Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 8 December 1998)

ABSTRACT

A series of polycrystal samples of $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.075, 0.1, 0.125, 0.14, 0.15, 0.175, 0.2, 0.25$) was prepared. The entropy change and Curie temperature were measured under a magnetic field 1.5 T. The microstructure of samples was used to explain the change of properties as Sr^{2+} substituted for Ca^{2+} . Amalgamating a few of samples made the compound material suitable to employ Ericsson cycle.

PACC: 7530S

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19974032) and by the National "Climbing" Program of China.