

La_{0.8-x}Ca_{0.2}MnO₃ 纳米颗粒的居里温度与磁热效应*

陈 伟¹⁾²⁾³⁾ 钟 伟¹⁾ 潘成福³⁾ 常 虹³⁾ 都有为¹⁾

¹⁾ (南京大学固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

²⁾ (山东大学物理系, 济南 250100)

³⁾ (河北师范大学物理系, 石家庄 050016)

(2000 年 7 月 25 日收到, 2000 年 9 月 23 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备了系列 La_{0.8-x}Ca_{0.2}MnO₃ 多晶样品, 用 X 射线衍射分析确定了样品的钙钛矿结构, 用透射电子显微镜观察了样品的形貌及粒径分布情况, 用 PAR155 型振动样品磁强计测量了样品的磁性随外场和温度的变化, 确定样品的居里温度并计算了各样品的磁熵变. 磁测量及计算结果表明制备的各样品的居里温度在 180—260K 的范围内且随焙烧温度和 La³⁺ 离子空位浓度的不同而变化, 不同温度焙烧的样品均有较大的磁熵变值, 其中 1100℃ 焙烧的 La_{0.77}Ca_{0.2}MnO₃ 多晶样品在 240.5K, H=1.0T 的外场下的磁熵变达 3.76J/kg·K, 对实验结果做了定性的分析. 该材料具有较高的居里温度和较大的磁熵变, 所需外场强度适中, 电阻率高, 性能稳定, 适合做高温磁制冷材料.

关键词: 钙钛矿, 居里温度, 磁热效应

PACC: 7530S

1 引 言

近年来, 作为具有良好发展前景的磁制冷工作物质——ABO₃ 结构的稀土锰钙钛矿材料电磁性能的研究引起了人们广泛的关注, 其中对磁热效应的研究中令人感兴趣的材料之一是多晶 La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃, 其最大磁熵变在 H=1.5T 外场下达 5.5J/kg·K (T_C=230K), 在此前后用不同离子取代的稀土掺杂锰钙钛矿材料的磁热效应和居里温度的研究已多有报道^[1-7]. 目前普遍认为影响该类材料电磁性能的参数主要有两个, 一个是 Mn⁴⁺ 离子的浓度 *c* (与 e_g 轨道的载流子浓度直接有关), 另一个是 A 位离子平均离子半径 $\langle r_A \rangle$, 1997 年 Yolanda Ng-Lee 等人^[8] 又提出 B 位的空位浓度 *v_B* 是影响材料性能的第三个参数, A : B 比例是否为化学计量的 1 : 1 直接影响材料的电磁性能. 考虑到 A 位离子空位浓度的不同必然引起 Mn⁴⁺ / Mn³⁺ 离子比例的改变, 即载流子浓度发生变化, 从而引起材料的电导、磁化强度和居里温度等电磁性能的变化, 另外铁磁材料的颗粒尺寸、结构与材料的热处理过程及合成方法密切相关^[9-11], 因此其电磁性能还受热处理条

件(焙烧温度及时间)等因素的影响. 本文采用溶胶-凝胶法制备了 La_{0.8-x}Ca_{0.2}MnO₃ (*x* = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1) 多晶样品并对其居里温度和磁熵变性质随 La³⁺ 离子空位浓度 *x* 和样品的焙烧温度的变化规律进行了研究.

2 实 验

2.1 样品制备

钙钛矿锰氧化合物的多晶样品一般都采用固相反应法制备, 这种传统制备方法需要多次球磨和烧结才能得到单相样品, 而且反应温度较高^[12-14]. 而本文采用的溶胶-凝胶法通过柠檬酸的络合, 不仅降低了反应温度, 而且不需要任何球磨过程, 制备的样品组分精确, 颗粒均匀、细小, 通过对制备条件的控制可以得到不同颗粒尺寸的范围从纳米结构 (< 30nm) 直到粗晶颗粒 (> 3μm) 的样品. 具体制备过程为: 首先称取定量的 La₂O₃, CaCO₃ 溶于稀 HNO₃ 溶液中, 加入适量的柠檬酸和乙二醇得到均匀透明溶液, 60℃ 缓慢蒸发直到生成黏稠溶液, 170℃ 加热生成凝胶, 将凝胶在马弗炉中 600℃ 预烧 5h 使有机

* 国家自然科学基金(批准号: 19974032), 国家攀登预选计划(纳米材料科学)和国家重点基础研究项目(批准号: G1999064508)资助的课

物完全分解,然后分别在 900℃,1100℃和 1300℃ 的不同温度下焙烧 10h,随炉冷却得到系列 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$) 多晶样品.

2.2 样品表征、磁测量及磁熵变的计算

采用 Rigaku D/max-rc 型旋转阳极 X 射线衍射仪确定样品物相, Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.1542\text{nm}$), 加速电压 40kV, 电流 120mA. 采用 JEM-200CX 透射电子显微镜观察样品形貌并估算颗粒度大小及粒径分布情况, 采用 PAR155 型振动样品磁强计测量各样品的磁性随温度和外场的变化, 确定样品的居里温度.

样品的居里温度定义为低磁场下 $M-T$ 曲线上 dM/dT 最大值处所对应的温度, 磁熵变的计算根据热力学方程

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH,$$

利用测出的不同温度下的等温磁化曲线得到. 在测量等温磁化曲线时, T_C 附近每隔 2K 左右测出一条 $M-H$ 曲线, 远离 T_C 时温度间隔逐渐增大至 10K 左右, 实验过程中的温度误差 $\leq \pm 1\text{K}$.

3 结果与讨论

XRD 分析结果表明, 本文制备的系列 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品均为钙钛矿单相结构, TEM 照片显示样品的颗粒形状基本呈球状, 颗粒度较均匀, 平均粒径随焙烧温度的升高而略有增大, 样品粒径分布范围在 80—240nm 之间.

居里温度的测量发现, 对于不同温度(900—1300℃)焙烧样品的 T_C 随 La^{3+} 离子空位浓度 x 的变化表现出基本相同的规律性, 当 La^{3+} 离子空位浓

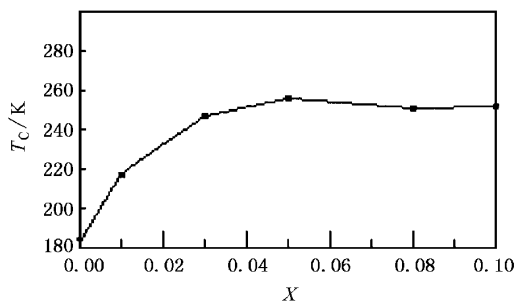


图 1 900℃ 焙烧的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品的居里温度 T_C 随 La^{3+} 离子空位浓度的变化规律

度较低时 ($x < 0.03$), T_C 均随 x 的增加而迅速提高, 而当 x 值较大时其对居里温度的影响不大. 图 1 为 900℃ 焙烧的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品的居里温度 T_C 随 La^{3+} 离子空位浓度 x 的变化规律曲线.

导致这一结果的原因一是 La^{3+} 离子空位浓度的增加使得锰离子的平均价态 $\langle V_{\text{Mn}} \rangle$ (或 $V_{\text{Mn}^{4+}}/V_{\text{Mn}^{3+}}$ 离子的比例, 即载流子浓度) 发生了变化, 二是 La^{3+} 离子空位浓度的增加导致钙钛矿结构晶格畸变程度的加重, 从而引起 Mn-O-Mn 键角和 Mn-O 键长的改变, 二者均对居里温度有直接的影响^[12-15].

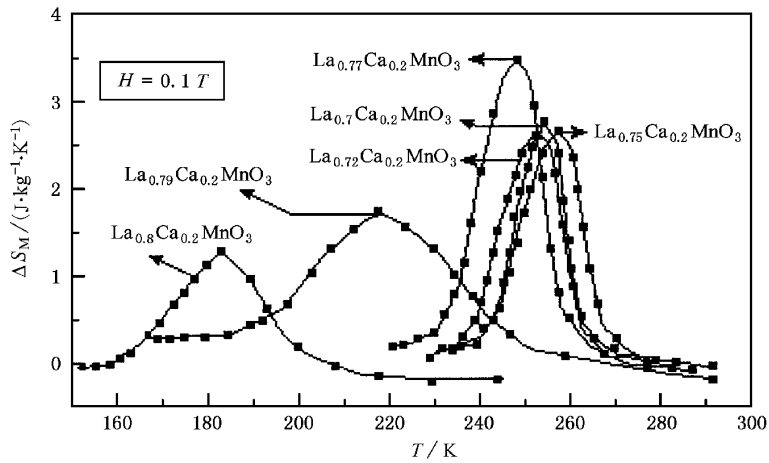
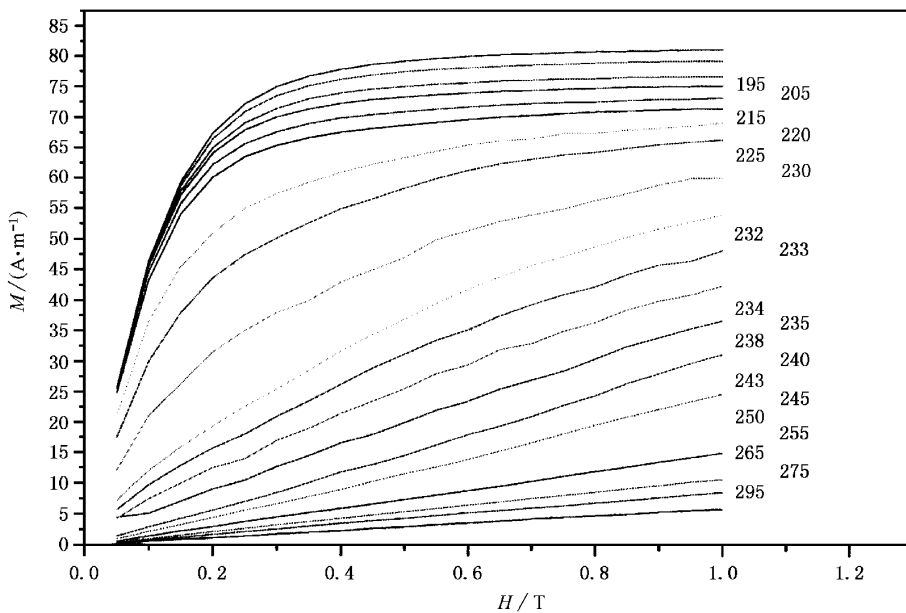
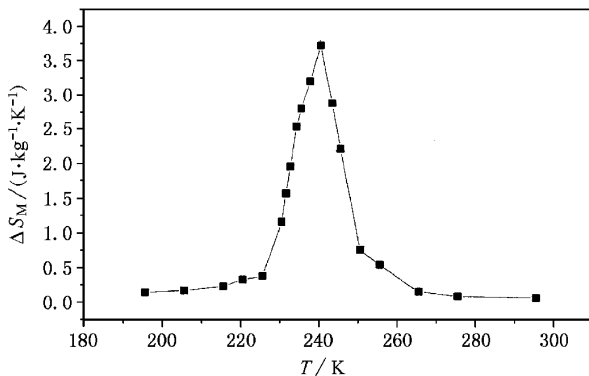
图 2 为 900℃ 焙烧的各样品的最大磁熵变 ΔS_M 随温度的变化规律. 由图可见, La^{3+} 离子空位浓度较大的四个样品磁熵变值较大, 测量结果表明, 在相同外场下 ($H = 1.0\text{T}$), 900℃ 焙烧的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 系列 $x = 0.03, 0.05, 0.08, 0.10$ 四个样品的最大磁熵变值分别为 3.45, 2.62, 2.58 和 2.7 J/kg·K, 对于 La^{3+} 离子空位浓度较小的两个样品, 磁熵变较小但峰宽较宽, 这对于宽温区制冷是十分有利的.

在研究焙烧温度对居里点和磁熵变的影响时我们发现, 焙烧温度对居里点的影响对不同成分的样品没有明显的规律性, 而对于 1100℃ 焙烧的样品, 其磁熵变普遍高于其他温度焙烧的样品的磁熵变. 表 1 列出了 1100℃ 焙烧 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品当 x 取不同值时的分子式, 锰离子平均价态 $\langle V_{\text{Mn}} \rangle$, $V_{\text{Mn}^{4+}}/V_{\text{Mn}^{3+}}$ 百分比, 居里温度 T_C 和 $H = 1.0\text{T}$ 外场下的最大磁熵变 ΔS_M 值, 其中锰离子的平均价态 $\langle V_{\text{Mn}} \rangle$ 是由电中性原理计算出的.

表 1 1100℃ 焙烧的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品的分子式, 锰离子平均价态 $\langle V_{\text{Mn}} \rangle$, $V_{\text{Mn}^{4+}}/V_{\text{Mn}^{3+}}$ 百分比, 最大磁熵变及居里温度 T_C

x	分子式	$\langle V_{\text{Mn}} \rangle$	$V_{\text{Mn}^{4+}}/V_{\text{Mn}^{3+}}$ (%)	ΔS_M (J/kg·K) ($H=1.0\text{T}$)	T_C /K
0.00	$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.2	25.0	2.3	186.5
0.01	$\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.23	29.9	2.4	224.5
0.03	$\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.29	40.8	3.76	240.5
0.05	$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.35	53.8	3.22	242.5
0.08	$\text{La}_{0.72}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.44	78.6	2.7	245.1
0.10	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	3.5	100.0	3.25	236.4

由表 1 可见, 1100℃ 焙烧 $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品的最大磁熵变达到 3.76 J/kg·K, 其居里温度 $T_C = 240.5\text{K}$. 图 3 和图 4 为该样品的等温磁化曲线和磁熵变随温度的变化关系.

图 2 900℃ 焙烧的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品的磁熵变曲线图 3 1100℃ 焙烧 $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品的等温磁化曲线图 4 1100℃ 焙烧 $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品的磁熵变随温度的变化关系

该材料所表现出的大的磁熵变效应来源于该类化合物中强的磁性与晶格的耦合,1995年 Radaelli 等人^[16]利用高分辨同步辐射 X 射线衍射直接观察到 T_C 附近晶格常数的异常变化. 对于 ABO_3 钙钛矿结构的 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 系列样品, B 位的 Mn^{3+} 离子的 d 轨道和 O_p 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 位离子空穴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起的晶格畸变程度的加重将导致 Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 双交换作用的改变,这对材料的电磁性能也将产生直接的影响^[2,81].

4 结 论

材料的制备条件和 La^{3+} 离子空位浓度均对 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 多晶样品的居里温度和磁熵变有较大的影响,不同温度焙烧的系列样品均有较大的磁熵变值,其中 1100°C 焙烧的 $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 样品在 $H = 1.0\text{T}$ 外场下的磁熵变达 $3.76\text{J/kg}\cdot\text{K}$,

样品的居里温度和最大磁熵变的峰宽可由制备条件和 La^{3+} 离子的空位浓度的不同而进行调节,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,此外该材料电阻率较高,在作为磁制冷工质时可避免或减小循环过程中的涡流损耗,且化学性能稳定,价格便宜,居里温度较高,适合作为高温区的磁制冷材料。

-
- [1] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, D. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 1142.
- [2] Donald T. Morelli, Andrew M. Mance, Joseph V. Mantese, Addph L. Micheli, *J. Appl. Phys.* **79**(1) (1996), 373.
- [3] X. X. Zhang, J. Tejada, X. Xin, G. F. Sun, K. W. Wong, X. Bohigas, *Appl. Phys. Lett.* **69**(23) (1996), 3596.
- [4] Wei Chen, Wei Zhong, Deng-lu Hou, Wei-ping Ding, You-wei Du, Qi-jie Yan, *Chin. Phys. Lett.* **15**(2) (1998), 134.
- [5] Wei Zhong, Wei Chen, Wei-ping Ding, Ning Zhang, You-wei Du, Qi-jie Yan, *Solid State Communications* **106**(1) (1998), 55.
- [6] W. Zhong, W. Chen, W. P. Ding *et al.*, *Eur. Phys. J.* **B3** (2) (1998), 169.
- [7] Y. T. Shen, Z. B. Guo, Y. W. Du, *Acta Physica Sinica* **48** (1999), 2137 (in Chinese) [沈亚涛、郭载兵、都有为, *物理学报* **48**(11) (1999), 2137].
- [8] Yolanda Ng-Lee, Fernando, Sapina, Eduardo Martinez-Tamayo, Jose-Vicente Folgado, Rafael Ibanez, Danid Beltran, Francisco Lioret, Alfredo Segura, *J. Mater. Chem.* **7** (1997), 1905.
- [9] Y. Sato, H. Kanai, Y. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), 1380.
- [10] N. Ichinose, T. Ogiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1995), 5198.
- [11] T. A. Ring, Academic Press, New York (1998), 824.
- [12] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Gadaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**(1995), 914.
- [13] P. Dai, Jianguo Zhang, H. A. Mook, S. H. Lion, P. A. Dowben, E. W. Plummer, *Phys. Rev.* **B54**(1996), 3694.
- [14] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Q. Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, R. L. Greene, *Phys. Rev.* **B51**(1995), 6143.
- [15] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J. L. Garcia-Munon, X. Obradors, *Phys. Rev. Lett.* **76**(1996), 1122.
- [16] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, P. E. Schiffer, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **75**(1995), 4488.

CURIE TEMPERATURE AND MAGNETOCALORIC EFFECT OF POLYCRYSTALLINE $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ *

CHEN WEI^{1,2,3)} ZHONG WEI¹⁾ PAN CHENG-FU³⁾ CHANG HONG³⁾ DU YOU-WEI¹⁾

¹⁾ (National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ (Department of Physics, Shandong University, Jinan 250100, China)

³⁾ (Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 25 July 2000; revised manuscript received 23 September 2000)

ABSTRACT

Polycrystalline samples of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1$) were synthesized using a sol-gel technique. Structure analysis, morphology observation and magnetic measurement have been used to study the effect of vacuum concentration of La^{3+} on the Curie temperature and magnetic entropy change of $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$. The experimental results show that by tuning the vacuum concentration of La^{3+} , the materials could exhibit very different Curie temperatures (from 180 to 260K). All the samples in this paper have large magnetic entropy change, especially for $\text{La}_{0.77}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ sintered at 1100°C, which has a very large magnetic entropy change $\Delta S_M = 3.76\text{J/kg}\cdot\text{K}$ under the magnetic field $H=1.0\text{T}$. The phenomenon of large magnetic entropy change, high Curie temperature, high electrical resistivity and high chemical stability make this material a suitable candidates for refrigerants at high temperature.

Keywords : perovskite-type, Curie temperature, magnetic entropy change

PACC : 7530S

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