

钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 的磁性和磁熵变研究 *

曹凤泽¹, 陈红伟¹, 藏宝¹, 刘娇¹, 田野¹,
周敏^{1,2}, 鲁毅^{1,2}, 赵建军^{1,2}, 金香^{1,2,†}

1. 包头师范学院物理科学与技术学院, 内蒙古包头 014030;

2. 内蒙古自治区磁学与磁性材料重点实验室, 包头师范学院, 内蒙古包头 014030

收稿日期: 2017-12-11; 接收日期: 2018-02-09

【摘要】 本篇文章主要研究钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 中 A 位掺杂铕(Eu)后对样品的磁性和磁熵变的影响。采用传统的固相反应法制备多晶样品, 根据数据拟合得到 XRD 图像和晶格参数, 通过对两样品的 M-T 曲线和 M-H 曲线研究发现: $x=0$ 和 $x=0.05$ 两样品在高温区均表现出顺磁性, 居里温度 T_c 分别为 283 K ($x=0$) 和 284 K ($x=0.05$), 且在居里温度附近表现出铁磁性。随着掺杂量增加, 样品的居里外斯温度降低 ($\theta_{x=0}=322$ K, $\theta_{x=0.05}=304$ K), 表明 Eu^{3+} 掺杂改变了系统内的铁磁耦合。在 7 T 磁场下磁熵变的最大值分别为 2.73 J/kg · K 和 4.19 J/kg · K, 表明 Eu^{3+} 掺杂使得最大磁熵变值增大。对比制冷效率, 发现该系列样品具有作为磁制冷材料的潜质。

关键词: 钙钛矿, 磁性, 磁熵变

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.007

引用方式: 曹凤泽, 陈红伟, 藏宝, 刘娇, 田野, 周敏, 鲁毅, 赵建军, 金香, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0042 (2019)

Magnetic and Magnetic Entropy Changes of Perovskite Manganese Oxide $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$)

CAO Fengze¹, CHEN Hongwei¹, ZANG Bao¹, LIU Jiao¹, TIAN Ye¹,
ZHOU Min^{1,2}, LU Yi^{1,2}, ZHAO Jianjun^{1,2}, JIN Xiang^{1,2,*}

1. Baotou teachers college physics institute of science and technology, Baotou, Inner Mongolia, 014030;

2. Key laboratory for magnetism and magnetic material of Inner Mongolia autonomous region,

Baotou teachers college, Baotou, Inner Mongolia, 014030

Received date: 2017-12-11; accepted date: 2018-02-09

【Abstract】 In this thesis, we mainly study the effect of A site doping Eu on the magnetic and magnetic entropy change of $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$). The polycrystalline samples were prepared by the traditional solid-state reaction method. According to the analysis of XRD data, there was no obvious impurity peak after the Eu

* 国家自然科学基金(11164019, 51562032, 61565013); 内蒙古自然科学基金(2015MS0109); 内蒙古高校科研重点项目基金(NJZZ11166, NJZY16237, NJZY12202); 包头市科技局项目(2015Z2011)包头师范学院青年科学研究基金(BSYKJ2014-22, BSYKJ2014-23)资助的课题。

† jin122120@163.com

incorporation, and the imaging was good. The results of $M-T$ and $M-H$ curves of two samples show that the two samples show paramagnetism above 374 K, the Curie temperature T_c is 283 K ($x=0$) and 284 K ($x=0.05$), and shows ferromagnetism near the Curie temperature and weak antiferromagnetism at the low temperature. As the doping amount increases, the Curie temperature decreases ($\theta_{x=0}=322$ K, $\theta_{x=0.05}=304$ K), indicating that the doping of Eu³⁺ Ferromagnetic coupling. The maximum values of magnetic entropy change at 7 T magnetic field are 2.73 J / kg • K and 4.19 J / kg • K, respectively, indicating that the maximum magnetic entropy change increases with the doping of Eu³⁺. Comparing the refrigeration efficiency, we found that this series of samples has potential as a magnetic refrigeration material.

Keywords: Perovskite, Magnetic, Magnetic Entropy Changes

PACS: 75.47.Lx, 75.30.Sg

DOI: 10.13380/j.ltpl.02019.01.007

Reference method: CAO Fengze, CHEN Hongwei, ZANG Bao, LIU Jiao, TIAN Ye, ZHOU Min, LU Yi, ZHAO Jianjun, JIN Xiang, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0042 (2019)

1 引言

磁制冷是以磁性材料为工质,利用材料的磁热效应从而达到磁制冷目的的新型制冷技术,在噪声、效率、寿命、污染等方面优于传统的制冷技术,因而受到人们的广泛关注^[1-2]。钙钛矿锰氧化物 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R 为稀土元素,如 La, Nd, Pr 等; A 为碱土元素如 Sr, Ba, Ca 等),由于其内部的自旋-电荷-晶格等自由度之间存在复杂的相互作用,令具有此结构的材料表现出各种值得研究的物理性质。如庞磁电阻效应(CMR)^[3,4]、磁热效应(MCE)^[5]、自旋玻璃态^[6,7,8]和电荷有序(CO)^[9]等。因而一直饱受广大学者的关注。在一些文章中,已经对钙钛矿锰氧化物的磁性和磁熵变有过很多研究,如 Wang 等人对 $La_{0.6}Pr_{0.1}Pb_{0.3}MnO_3$ 样品磁熵变的研究^[10];孙等人对 $La_{4/3}Sr_{5/3}Mn_2O_7$ 的磁熵变的研究^[11]以及 Hamad 等人对 $Ce_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ 样品的磁热效应的研究^[12]等。但是对于 ABO_3 型样品 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$ 的磁性和磁熵变还没有人研究过,所以本文主要针对样品的磁性和磁熵变进行研究。

2 实验方法

采用传统的固相反应法制备多晶样品 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$ (简称 LESMO)。制备多晶样品时,我们首先选用纯度为 99.99% 的 La_2O_3 , Eu_2O_3 , $SrCO_3$ 以及 $MnCO_3$ 严格按照化学计量比进行称量,将称量好的样品装入全方位行星式球磨机(QM-QM0.4)中充分研磨,研磨后放入箱式炉中以 1000 °C 预烧 12 h;待样品冷却后通过 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行初次结构测量,成相清晰后重复第一次研磨过程并以 1350 °C 对预烧后的粉末进行第二次烧结,最终得到我们想要的样品。通过 PPMS-VSM(QUANTUM DESIGN) 在 500 Oe(1 Oe=79.5775 A/m)的外场下测量了磁化强度与温度之间的关系($M-T$ 曲线)以及磁化强度与磁场之间的关系($M-H$ 曲线),其中 $M-T$ 曲线包含零场冷却曲线(ZFC 曲线)和带场冷却曲线(FC 曲线), $M-T$ 曲线的测量温度点选取在 T_c 温度附近。

3 结果与讨论

图 1 为钙钛矿锰氧化物 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3$

($x=0,0.05$)精修拟合后的 X 射线衍射谱(XRD)。由图可知,两样品成相良好,无明显杂峰,均为单相,表明掺 Eu 后对样品的结构没有明显改变。多晶样品属于立方钙钛矿结构,空间群为 Pbnm 正交结构。

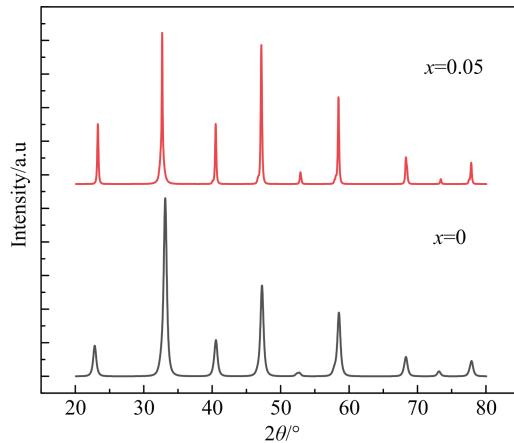


图 1 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$ 系列样品的 XRD 曲线
Fig.1 XRD patterns of the polycrystalline samples
 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$

表 1 给出了两样品的晶格参数和 c/a 的值,掺入 Eu^{3+} 离子后,没有使晶体结构发生明显改变。

表 1 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$ 晶格参数和 c/a

Table 1 The crystal parameters and c/a of

$La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	c/a
0	5.530 81	5.529	6.042 32	184.773 23	1.092 48
0.05	5.516 08	5.522	6.676 50	203.364 81	1.210 37

多晶样品 $La_{0.8-x}Eu_xSr_{0.2}MnO_3(x=0,0.05)$ 在温度范围为 10 K~400 K 磁场为 500 Oe 情况下,分别测量零场冷却(ZFC)与带场冷却(FC)时磁化强度与温度的关系($M-T$ 曲线)如图 2 所示,插图为 dM/dT 曲线。由图可知,两个样品高温处磁化强度几乎接近零,表现出较强的纯顺磁态;随着温度降低曲线缓慢上升,随后出现磁化强度迅速上升的现象,表现出较强铁磁性,从插图中可以看出, T_c 分别为 283 K($x=0$)和 284 K($x=0.05$),对应图中两样品磁化强度迅速上升处相的温度处。此外,当温度继续降低其磁化强度变化速度逐渐变缓,最终出现分叉行为,是因为系统中出现较弱的反铁磁作用。两样品随着温度的降低先后经历顺磁-铁磁-反铁磁转变。

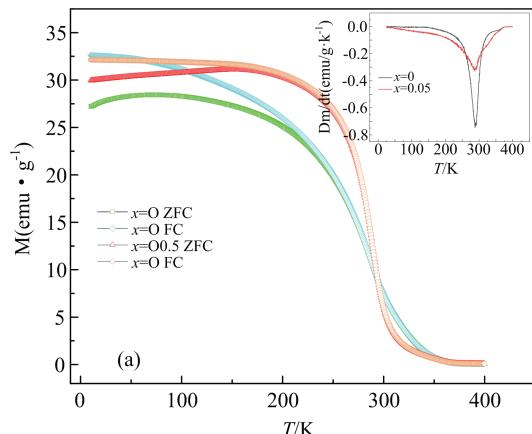


图 2 在 500 Oe 磁场下多晶样品 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05$) 的 M-T 曲线. 插图为 $dM/dT-T$ 曲线

Fig.2 FC and ZFC curves of $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05$) from 10 to 400 K in $\mu_0 H = 50$ mT, and the inset shows the temperature dependence of dM/dT for the samples

多晶样品 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05$) 在外场为 500 Oe 下磁化率倒数与温度的变化关系曲线 ($\chi^{-1}-T$, $\chi^{-1} = H/M$) 如图 3 所示, 图 3(a)(b) 中插图分别为 $x=0$ 和 $x=0.05$ 样品在 500 Oe 场下的居里外斯拟合图. 从图(a)中可以看出在 382 K 以上, $\chi^{-1}-T$ 曲线与居里-外斯定律 ($\chi(T) = C/(T - \theta)$) 拟合良好, 其中 C 为居里常数, θ 为顺磁居里温度. 表明在 382 K 以上样品表现为纯顺磁态. 在 382 K 以下, 出现 $\chi^{-1}-T$ 曲线向下塌陷背离居里-外斯定律的现象, 且与 $\chi^{-1} \propto (T - \theta)^\lambda$ ($0 < \lambda < 1$) 符合. 这表明样品中可能存在类 Griffiths 相^[13]. 为了验证类 Griffiths 相是否存在, 本文对 $\chi^{-1}-T$ 曲线进行了 Griffiths 相模型拟合, 令 $t_m = (T - \theta)/\theta$, 如图 3(a) 插图所示. 根据拟合直线的斜率, 计算出 $\lambda_1 = 0.99593$, 符合 Griffiths 相模型的期望值, 表明该温区的这种磁化行为可以用 Griffiths 相模型解释. 因此, 样品在 382 K 以下存在类 Griffiths 相, 同时 Griffiths 相温度点 $T_{G1} = 382$ K. 出现此现象的原因是淬火无序和铁磁有序相与纯顺磁相的竞争^[14]. 这与 Lu^[15] 等人研究的 $\text{La}_{0.67} \text{Sr}_{0.33} \text{MnO}_3$ 样品的结果相类似. $x=0.05$ 样品, 温度在 379 K 以下也观察到类 Griffiths 相, 如图 3(b) 和插图所示. 可以得到顺磁居里温度 $\theta_2 = 304$ K, $\lambda_2 = 0.98478$, 也符合 Griffiths 相模型的期望值. 且 Griffiths 相温度点 $T_{G2} = 379$ K. 通过对比发现 $x=0.05$ 样品的顺磁居里温度 θ 比 $x=0$ 样品低, 但 Griffiths 相温度基本不变. Griffiths 相模型的 λ 值随掺杂量增加而增加, 使得样品的 Griffiths 相更明显.

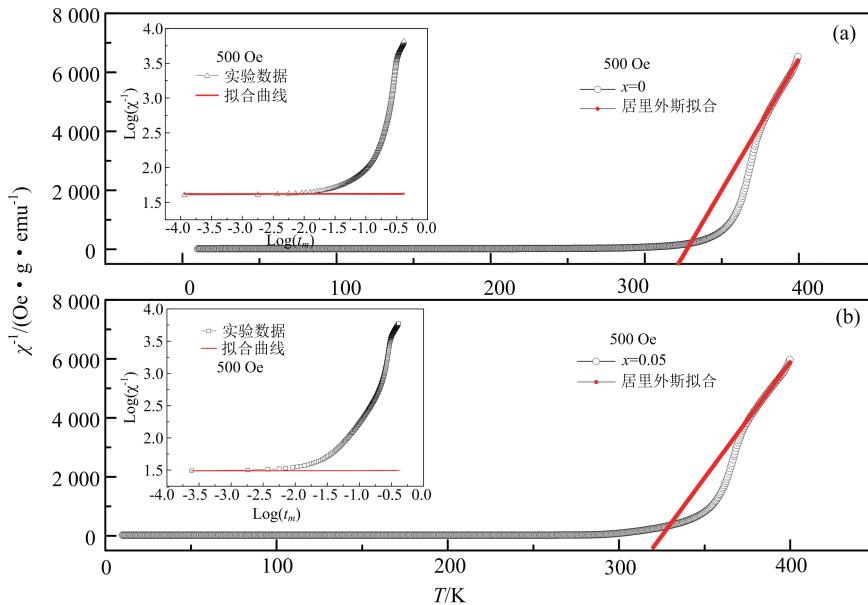


图 3 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05$) 样品的 $\chi^{-1}-T$ 曲线
Fig.3 The $\chi^{-1}-T$ curves of the $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.05$) samples

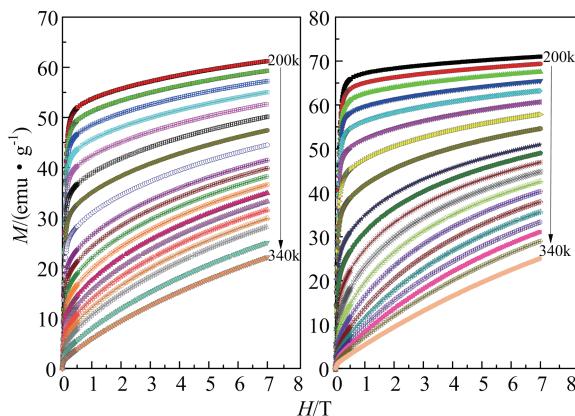


图 4 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 样品的 M - H 曲线
Fig.4 M - H curves of the samples $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$)

多晶样品 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 在 200 K~340 K 下的磁化强度随外加电场的变化曲线(M - H 曲线)如图 4(a)(b)所示. 从图中可以看出两个样品在 200 K 的时候磁化强度随着外加电场的

增大趋于饱和, 表现出铁磁性; 随着温度升高磁化强度不断降低, 铁磁性减弱的行为减弱, 在高温区(340 K)趋近线性, 表现出顺磁性^[17]. 两样品随温度升高先后经历铁磁态、铁磁-顺磁共存态以及顺磁态. 与图 2、图 3 中低温到高温表达的现象一致, 另外, 通过对比两样品 200 K 时磁化强度, 发现有掺杂量的时候磁化强度变大, 表明 Eu^{3+} 离子掺杂增强了样品系统内部的铁磁耦合, 进一步说明了样品的磁性^[18].

如图 5 所示, 为多晶样品 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 的 M^2 - H/M 曲线(Arrott 曲线). 根据 Banerjee 准则^[19,20], M^2 - H/M 曲线斜率的符号由顺磁-铁磁转变的性质决定, 当温度大于居里温度的等温曲线在相对较小 M^2 的值范围内存在负斜率, 就说相变为一级相变, 相反, 斜率为正时为二级相变. 从图 5(a)和图 5(b)可以看出, 两样品在较小的 M^2 值内均不存在负斜率, 说明两样品在 T_c 温度附近均为二级相变.

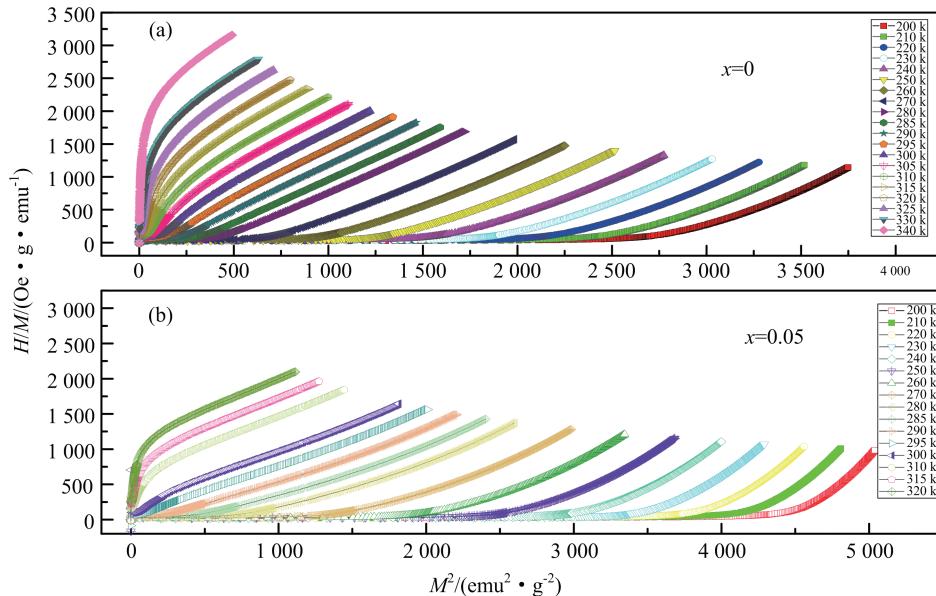


图 5 $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 样品的 Arrott 曲线
Fig.5 Arrott curves of the samples $\text{La}_{0.8-x} \text{Eu}_x \text{Sr}_{0.2} \text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$)

根据热力学经典理论, 磁热效应一般通过常压下的磁熵变值 $|\Delta S_M|$ 来估计, 根据麦克斯韦方程:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \quad (1)$$

$$|\Delta S_M| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH \quad (2)$$

可将(2)式变为如下表达式:

$$|\Delta S_M| = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (3)$$

因为实验数据的离散, 所以需要将(3)式做数值近似. 其具体表达式如下所示:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (4)$$

上式中 M_i 和 M_{i+1} 分别表示在外场为 H_i 时 T_i 和 T_{i+1} 温度处所对应的磁化强度值. 将实验数据代入(4)式即可得到多晶样品 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 在不同外加磁场下的磁熵变值.

多晶样品 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 在外加 1-7 T 磁场下磁熵变与温度的变化曲线($\Delta S-T$)如图 5 所示. 由图 6(a)(b)可以看出, 随着外加磁场的增加, 磁熵最大值也变大, 这是因为外加磁场使样品的磁有序增加, 从而导致磁熵变增大. 另外, 随着外加磁场的增大, 磁熵变最大值所对应的温度值有所偏移, 且相比于 1-3 T, 3-5 T 磁场下磁熵变最大值对应的温度值偏移明显, 说明在发生磁相变的

同时, 晶体结构可能发生了改变^[11]. 对比 $x=0$ 和 $x=0.05$ 两样品最大磁熵变值发现, 当有 Eu^{3+} 离子掺入时, 样品 $\text{La}_{0.75}\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 磁有序温度和最大磁熵变都增大, 而半高宽温区变窄. 两样品最大值分别出现在 285 K 左右, 正好与图 2 居里温度相对应. 在 7 T 磁场下磁熵变的值达到最大值分别为 $2.73 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 和 $4.19 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$. 根据制冷效率 $RCP = |\Delta S_M| / \Delta T_{FWHM}$, 其中 ΔT_{FWHM} 为磁熵最大值一半时所对应的温区宽度. 因此两样品的 RCP 分别为: 447.7 J/kg , 398 J/kg , 从样品的磁熵变值以及制冷效率的数据上看, 两样品均有作为制冷材料的潜质.

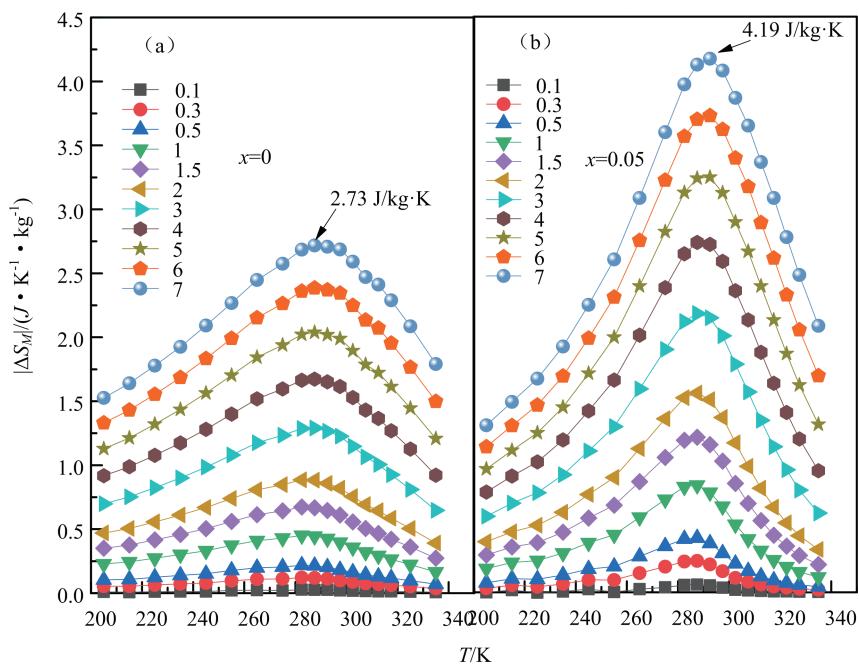


图 6 不同磁场下 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 的磁熵变与温度的变化曲线

Fig.6 Changes of $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) in the curves between the magnetic entropy changes with temperature under different magnetic fields

4 结论

本文研究了 $\text{La}_{0.8-x}\text{Eu}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.05$) 多晶样品的磁性和磁熵变等性质, 研究结果表明, 样品从高温到低温先后经历了顺磁-铁磁-反铁磁转变, 且 Eu^{3+} 离子掺入后, 居里温度基本保持不变, 在

居里温度附近相变为二级相变. 样品在 7 T 的外加磁场下的最大磁熵变值分别为 $2.73 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 和 $4.19 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$, 掺入 Eu^{3+} 离子后样品磁熵变值变大, 根据制冷效率, 两样品的 RCP 分别为 447.7 J/kg , 398 J/kg , 说明样品具有作为磁制冷材料的潜质.

参 考 文 献

- [1] Young Sun, Wei Tong, Yuheng Zhang, *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **232**(2001), 205.
- [2] Phan M H, Yu S C, *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, **38**(2007), 325.
- [3] KameliP, Salamati H, Hakimi M, *Journal of Alloys and Compounds*, **463**(2008), 18.
- [4] 唐贵德, 刘兴民, 刘力虎, 功能材料, **35**(2004), 434.
- [5] Chen P, Du Y W, *Chinese Journal of Physics*, **39**(2001), 357.
- [6] Nam D N H, Jonason K, Nordblad P, *Physical Review B*, **59**(1999), 4189.
- [7] Mukherjee S, Ranganathan R, Anikumar P S, *Phys. Rev B*, **54**(1996), 9267.
- [8] 刘宁, 严国清, 毛强, 等, 物理学报, **59**(2010), 5759.
- [9] Wang G Y, Liu P, Li L, Ye W M, Liu N, Peng Z S, *Chinese Journal of Rare Metals*, **39**(2015), 421.
- [10] Wang Z M, Xu Q Y, Ni G, Zhang H, *Phys B Condensed Matter*, **406**(2011), 4333.
- [11] 孙晓东, 徐宝, 吴鸿业, 物理学报, **15**(2017), 1000.
- [12] Hamad M A, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**(2013), 2981.
- [13] Rabuffo, M.T.Mercaldo, A.CaramicoD'auria, De Cesare, *Phys YActa Phys Sin*, **63**(2014), 157501.
- [14] 王雁冰, 武柯含, 向俊尤, **36**(2015), 68.
- [15] Lu W J, Luo X, Hao C Y, *Journal of Applied Physics*, **104**(2008), 113908.
- [16] 何利民, 冀钰, 鲁毅, 物理学报, **63**(2014), 147503.1-147503.5.
- [17] 向俊尤, 冀钰, 宋锦文, 中国科学: 物理学力学天文学, **44**(2014), 817.
- [18] Wang Z M, Xu Q Y, Ni G, et al, *Phys B*, **406**(2011), 4333.
- [19] Mira J, Rivas J, *Mod Phys Lett B*, **18**(2004), 725.