

La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃薄膜在染料敏化太阳能电池对电极中的应用研究

林文青, 张裕祥, 陈柳宏, 王 可, 霍冠忠, 叶晴莹, 李智炜, 陈水源*

福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

收稿日期: 2022年2月14日; 录用日期: 2022年2月25日; 发布日期: 2022年3月4日

摘 要

本文采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿结构La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO)靶材, 并利用脉冲激光沉积法在玻璃衬底上制备了不同厚度(67.5 nm和579 nm)的LSMO薄膜。X射线衍射结构分析表明薄膜具有纯相的钙钛矿结构, 结晶度良好。鉴于钙钛矿结构锰氧化物的催化活性, 将其应用在染料敏化太阳能电池(DSSC)对电极上, 分别研究了LSMO、Pt/LSMO作为对电极时DSSC的光电转换特性, 初步探索了钙钛矿结构锰氧化物作为DSSC电极的可行性。本文为探索DSSC新的对电极提供一种有益尝试, 为后续开展包含钙钛矿结构锰氧化物的DSSC体系中光电转换性能改进研究提供实验基础。

关键词

LSMO薄膜, 磁特性, DSSC, 对电极, 光电转换性能

Application Study of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thin Film in Dye-Sensitized Solar Cell Counter Electrode

Wenqing Lin, Yuxiang Zhang, Liuhong Chen, Ke Wang, Guanzhong Huo, Qingying Ye, Zhiwei Li, Shuiyuan Chen*

College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Received: Feb. 14th, 2022; accepted: Feb. 25th, 2022; published: Mar. 4th, 2022

Abstract

In this paper, perovskite La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) targets were prepared by sol-gel method, and LSMO

*通讯作者。

文章引用: 林文青, 张裕祥, 陈柳宏, 王可, 霍冠忠, 叶晴莹, 李智炜, 陈水源. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 薄膜在染料敏化太阳能电池对电极中的应用研究[J]. 材料科学, 2022, 12(3): 161-168. DOI: 10.12677/ms.2022.123016

films with different thickness (67.5 nm and 579 nm) were deposited on glass substrates by pulsed laser deposition method. Crystal structure characterized by X-ray diffraction shows that the films present pure perovskite structure phase and have good crystallinity. In view of the catalytic activity of perovskite manganese oxide, the films were applied as counter electrode in dye-sensitized solar cell (DSSC). Photoelectric conversion characteristics of DSSC with LSMO and Pt/LSMO as counter electrodes were studied, and the feasibility of perovskite manganese oxide as DSSC electrode was preliminarily explored. This paper provides a beneficial attempt to explore a new kind of counter electrode of DSSC, and provides an experimental basis for the study about the improvement of photoelectric conversion performance in DSSC system containing perovskite manganese oxide.

Keywords

LSMO Thin Film, Magnetic Properties, DSSC, Counter Electrode, Photoelectric Conversion Performance

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人类发展的根本物质和社会进步的基础是能源资源。但是随着世界经济的不断发展，石油、天然气等不可再生能源的广泛开采的使用带来了资源的日益枯竭和环境污染日益严重，二氧化碳大量排放产生的温室效应将导致自然环境恶化。所以，为了应对能源危机和环境危机的挑战，保持世界经济的可持续发展，人们要改变现有的能源结构，更多地开发和利用可再生清洁能源来替代传统的不可再生能源。而在这其中，太阳能具有独特的优势，是资源丰富、分布广泛的可再生清洁能源，因此具有非常大的开发利用价值和潜力。太阳电池可以将太阳能直接转化为电能，这对于解决日益增长的能源需求和环境保护问题有着明显的好处。

与传统的硅基太阳能电池和薄膜太阳能电池相比，染料敏化太阳能电池(DSSC)本身就是一种性价比高的光电转换装置，而且具有低成本、制造方法简单、环境兼容等优点，因此近年来引起了人们极大的研究兴趣。自1991年Grätzel制备出光电转换效率为7.1%的DSSC [1]以来，科学家们对它进行了深入的研究并取得较大的进展[2] [3] [4]。DSSC由染料敏化光阳极、对电极(CE)和电解质组成。对电极也称为反电极或光阴极，是DSSC的正极。为了实现对电极在DSSC中所起的作用，通常要求对电极具有电子传导率高，面电阻低，比表面积大，电催化活性高，稳定性高等特性。由于Pt具有高导电性，高稳定性，氧化还原电势较低并且对 I_3^- 具有较高的催化活性，使得它成为DSSC中传统上首选的CE材料。但是，由于Pt是一种成本高、资源稀缺且容易被电解液腐蚀的材料，因此不适合在DSSC中大规模应用[5]，这就使得开发高效率、低成本、性能稳定的Pt类替代品势在必行。为了克服这一问题，在以往的研究中已经提出了几种低成本材料的选择，如碳材料和导电聚合物[6] [7]。然而，这些无Pt的对电极材料仍然有其局限性和不足之处，同其他太阳能电池一样，如何提高其光电转换效率仍然是染料敏化太阳能电池的一大瓶颈。

掺杂钙钛矿锰氧化物($La_{1-x}A_xMnO_3$, $A = Sr, Ba, Ca$)具有丰富的磁性、电性和多场耦合特性[7] [8] [9] [10] [11]，如 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO)是一类能在室温附近表现出绝缘体-金属态转变、铁磁-顺磁转变、高的电子自旋极化率和明显磁电阻效应等物理性质的磁性半导体材料[12] [13]。同时，研究也表明这类材

料还具有优异的电化学催化活性[14] [15], 因此, 鉴于 LSMO 优异的磁、电、光学特性以及催化特性, 研究 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 应用于 DSSC 中替代 Pt 行使对电极和光催化功能的可行性具有很好的应用基础研究意义。本文开展了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的制备及磁特性研究, 在此基础上将薄膜应用于 DSSC 对电极, 研究了 LSMO 对电极和 Pt/LSMO 复合对电极对 DSSC 光电转换特性的影响。

2. 实验

2.1. 样品制备

- 1) 靶材制备: 利用常规的溶胶凝胶法制备 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 靶材[16], 所用化学原材料试剂均为分析纯。
- 2) 对电极薄膜制备: 利用脉冲激光沉积法分别在玻璃上沉积制备 LSMO 薄膜、Pt/LSMO 复合薄膜。具体条件如下: a) 制备 LSMO 薄膜: 激光能量: 350 mJ/脉冲, 脉冲频率: 4 Hz, 氧压: 40 Pa, 衬底温度: 700℃沉积时间: 30 mins, 退火温度: 750℃; b) 制备 Pt/LSMO 复合薄膜: 先用 Pt 靶材沉积 Pt 薄膜: 激光能量: 220 mJ, 脉冲频率: 4.5 HZ; 再在 Pt 薄膜上沉积 LSMO 薄膜, 条件如 a) 所述, 其中沉积时间改为 10 mins。
- 3) 染料敏化太阳能电池的制作: 染料敏化太阳电池工艺流程如图 1 所示。

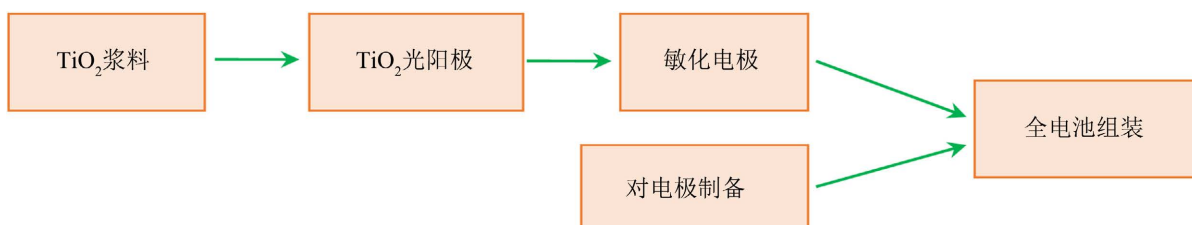


Figure 1. Schematic diagram of DSSC preparation process

图 1. DSSC 制备工艺流程图

其中 TiO_2 浆料利用研磨法和水浴法相结合制备, TiO_2 薄膜则利用刮涂法得到。电池制备过程如下。

a) 制备 TiO_2 纳米浆料: 采用水浴法与研磨法相结合来制备浆料。先用天平称量 1 g 的乙基纤维素, 加入 1 g 的松油醇放到 70℃恒温中搅拌 3 h, 至溶液透明澄清, 再称取 1 g 的二氧化钛纳米粉末与制备的溶液进行研磨, 得到二氧化钛纳米浆料备用。

b) 制备 TiO_2 光阳极: 用涂覆法将上述方法制备好的 TiO_2 浆料均匀涂覆在 FTO 导电玻璃基底上。具体方法: 用刮涂仪将 TiO_2 浆料均匀刮涂在导电玻璃上, 将刮涂好的 TiO_2 薄膜晾晒 10 mins 后在 60℃下干燥 20 mins, 然后在 450℃下退火 60 mins, 并随炉冷却至室温。烧结完成即得 TiO_2 薄膜电极。

c) 敏化 TiO_2 薄膜电极: 采用 N719 染料进行 TiO_2 敏化。具体方法: 将光阳极放到培养皿中, 用保鲜膜密封, 将适量的 N719 染料注射到培养皿中, 在 50℃条件下让 TiO_2 敏化 360 mins。

d) 电池组装: 将 TiO_2 光阳极和上述制备好的对电极层叠并固定, 将电解质溶液注入到敏化后的 TiO_2 光阳极上, 即制成完整的染料敏化太阳电池。

2.2. 材料结构及性能测试

使用 MinFlex-II 的 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-rA)测试 LSMO 样品的晶体结构, 采用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行表征; 利用综合物性测量系统(Quote-PPMS DynaCool-9)测试 LSMO 样品的磁性及磁电阻特性; 利用半导体综合测试系统(Keithley 4200-SCS)和太阳模拟器(XES-40S1)测试 DSSC 的光电转换特性。

3. 实验结果与讨论

3.1. 物相与显微结构

图 2 给出了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜 X 射线衍射图谱。图 2(a) 给出的是沉积在石英玻璃(SiO_2)上的 LSMO 薄膜 XRD 图。图中 22 度附近的波包是石英玻璃的非晶峰, 图中其它衍射峰与 LSMO 标准 PDF 卡片(图 2(a)中红色线条)可以很好地对应, 表明制备得到的薄膜为纯相钙钛矿结构; 同样地, 从图 2(b)中可以看到, 在石英玻璃上先沉积 Pt 后, 再沉积得到纯相的钙钛矿结构 LSMO 薄膜。

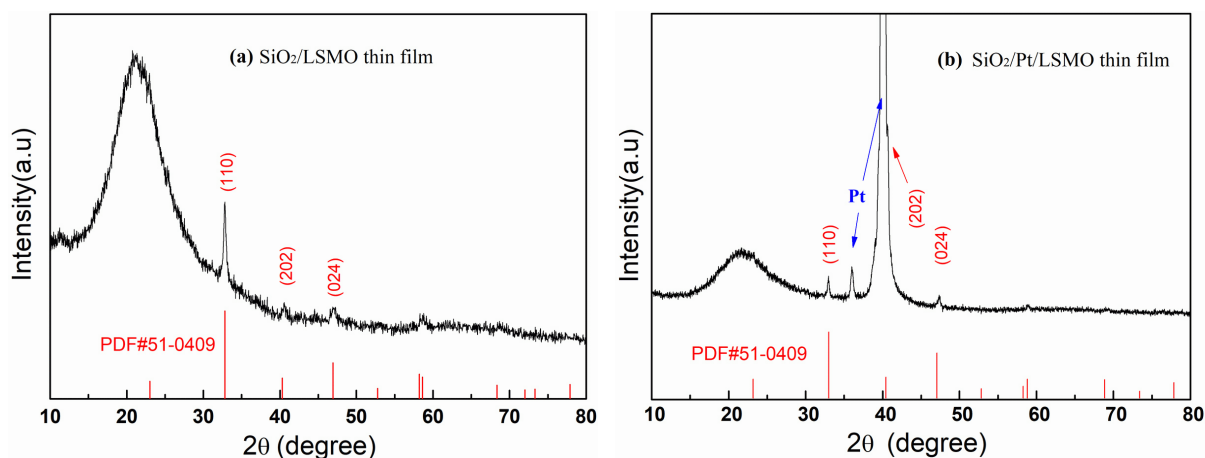


Figure 2. XRD patterns of the films deposited on glass substrates. (a) LSMO thin film, (b) Pt/LSMO thin film

图 2. 沉积在玻璃衬底上的薄膜 XRD 图。(a) LSMO 薄膜, (b) Pt/LSMO 复合薄膜

我们采用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行表征。图 3 给出了 LSMO 和 Pt/LSMO 两个薄膜的表面和截面形貌图。可以看出两个 LSMO 样品表面致密, 都由细小颗粒组成, 其中 LSMO 厚度为 579 nm; 在 Pt/LSMO 复合薄膜中, LSMO 层厚度为 67.5 nm, Pt 层厚度为 20.9 nm。

3.2 薄膜的磁性能分析

我们知道, 钙钛矿型锰氧化物 LSMO 具有较高的自旋极化率, 同时表现出磁性与电性之间的相互耦合, 是一类性能优异的磁性半导体。我们利用综合性物性测量系统测量了 LSMO 薄膜的磁特性和磁电阻效应。图 4 给出了两个薄膜样品在 $H = 100\text{Oe}$ 场冷条件下的磁化曲线(M-T)。从图中可以看到, 两个样品均表现出明显的低温铁磁态向高温顺磁态转变的特征。其中 LSMO 薄膜的转变温度为 250 K, 而 Pt/LSMO 复合薄膜的转变温度为 280 K。同样地, 两样品的低温磁化强度 M 也有很大差别。有研究表明, 应力状态对薄膜的磁特性有影响, 在制备过程中退火处理、氧环境、晶格失配等因素都会引起薄膜样品中的应变状态变化。例如, 不同衬底生长的薄膜就会引起晶格失配, 从而引起的薄膜性能差异也非常大[11] [13]。本实验中, 两个 LSMO 薄膜样品分别沉积在玻璃和玻璃/Pt 衬底上, 同时经历了不同的退火处理过程, 因此可能是衬底晶格匹配及退火处理引起了应力改变, 从而导致薄膜磁特性发生变化。

3.3. LSMO 为对电极的 DSSC 光电转换特性分析

我们知道, 染料敏化太阳能电池是由染料敏化后的 TiO_2 光阳极、含有氧化还原对的电解质以及对电极三部分组成。对电极的主要作用是接收外电路电子, 催化电解质中的 I^3 使其还原为 I^- , 因此对电极应具有较好的导电性、催化活性以及结构稳定性。我们使用 TiO_2 作为光阳极, 分别使用上述 LSMO 薄膜以及

PT/LSMO 复合薄膜分别作为对电极，制备染料敏化太阳电池(分别简称为 DSSC-L 和 DSSC-PL，其结构示意图如图 5 所示)，测试两种不同对电极 DSSC 的光电转换特性。

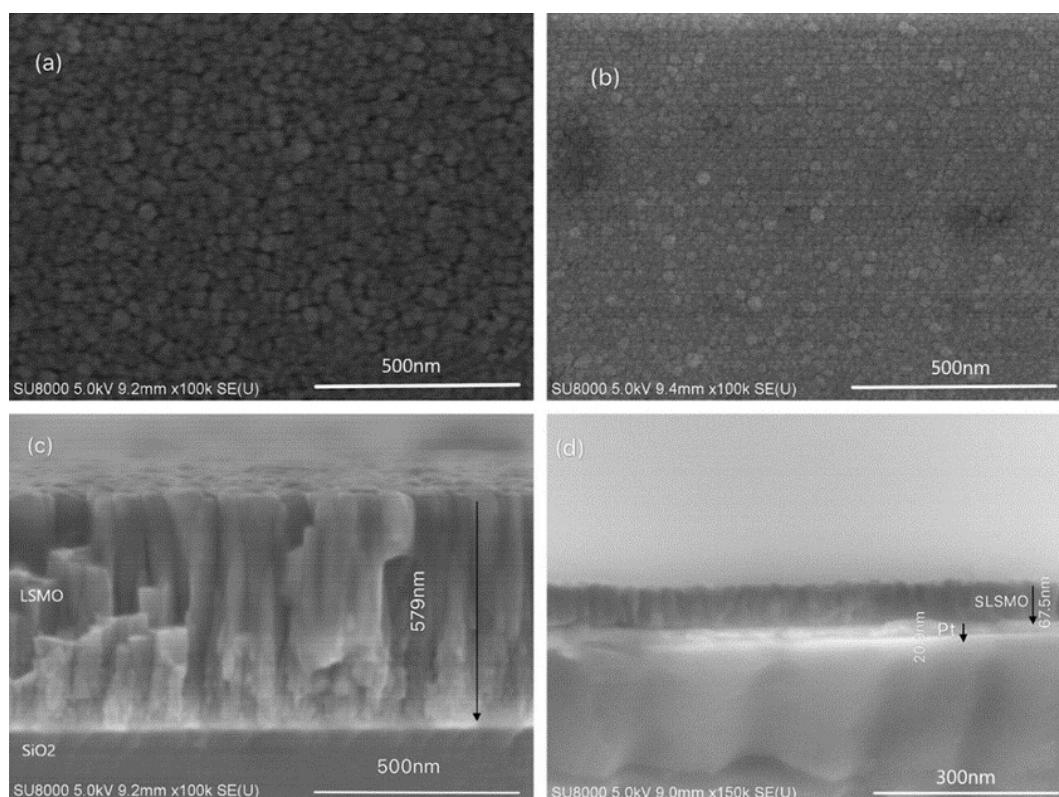


Figure 3. SEM images of the thin films. Surface morphologies of LSMO (a) and Pt/LSMO (b); Cross section morphologies of LSMO thin film (c) and Pt/LSMO thin film (d)

图 3. 薄膜样品的 SEM 图。(a) LSMO 表面形貌；(b) Pt/LSMO 表面形貌；(c) LSMO 截面形貌；(d) Pt/LSMO 截面形貌

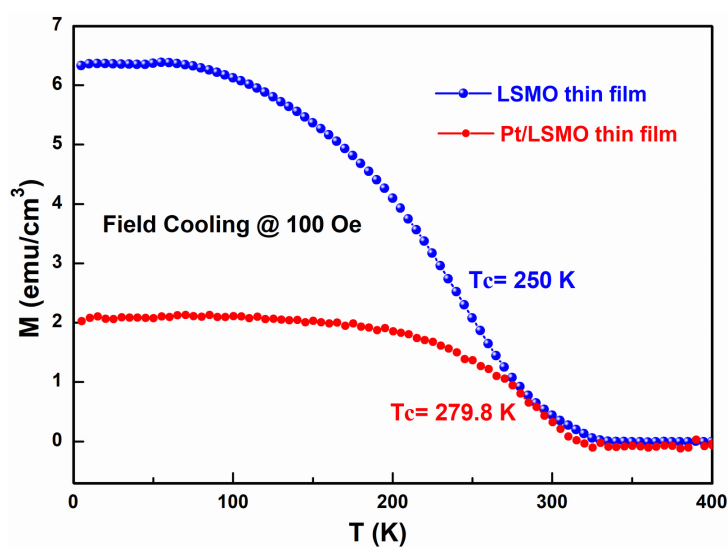


Figure 4. M-T curves of LSMO films under field cold condition

图 4. 场冷条件下 LSMO 薄膜样品的磁化强度与温度的变化关系曲线

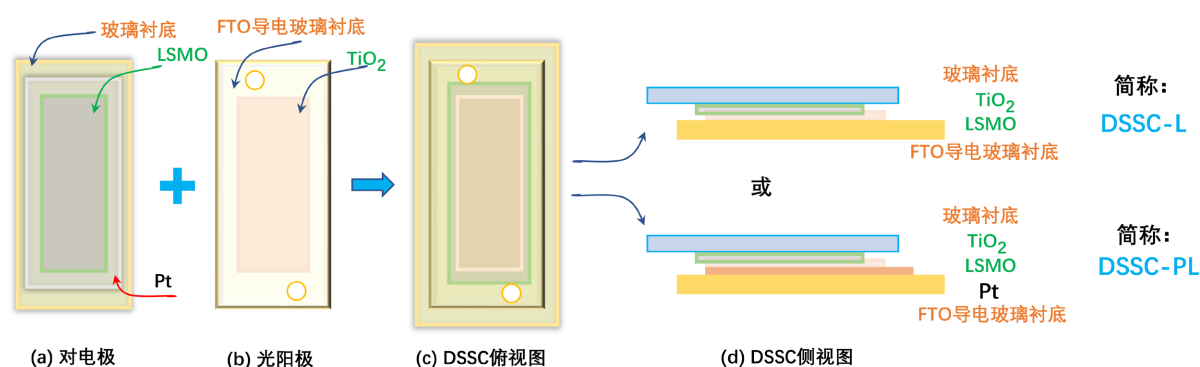


Figure 5. Schematic diagram of DSSC structures with LSMO film or PT/LSMO composite film as counter electrode
图 5. 以 LSMO 薄膜、PT/LSMO 复合薄膜为对电极的 DSSC 结构示意图

图 6 给出了模拟标准太阳光条件下 DSSC-L 和 DSSC-PL 两个样品的 IV 特性曲线, 图中同时给出了经过计算得到的输出功率随电压的变化情况(P-V 曲线)。从图 6(a)中可以看到, 以 LSMO 为对电极的染料敏化电池具有较大的开路电压(约为 0.51 V), 而光电流则较小(折算短路电流密度 J_{sc} 约为 0.18 mA/cm^2), 光电转换效率仅为 0.02%。从图 3 中样品的截面 SEM 图中我们注意到, 作为对电极的 LSMO 厚度达到了 579 nm, 且经电性测量得到其室温下的电阻率达到了 $9.34 \Omega \cdot \text{m}$, 具有较大的扩散阻抗, 不利于光生载流子在对电极中的迁移, 导致以其为对电极的染料敏化太阳电池的短路电流密度和填充因子都很小。为此, 我们从实验上考虑减小 LSMO 对电极的厚度, 并通过后退火工艺提高 LSMO 的结晶度, 减少晶界以提高 LSMO 的电导率。进一步地, 为了减小扩散阻抗, 我们将 LSMO 沉积在预先镀在玻璃衬底上厚度约为 21 nm 的 Pt 电极上, 制备出 Pt/LSMO 复合薄膜对电极, 以期提高 LSMO 薄膜对电极的光生载流子传输性能。图 6(b)即为以该复合薄膜为对电极的染料敏化太阳电池(DSSC-PL)的光电特性曲线, 从图中可以看到, DSSC-PL 开路电压达到了 0.79V, 而 J_{sc} 则达到了 3 mA/cm^2 , 光电转换效率提高到了 1%。此外, 最大输出功率密度达到了 1 mW/cm^2 。这些数据结果表明, 经过工艺改进以及以 Pt 为辅助电极后的 DSSC 光电转换特性比纯 LSMO 为对电极的 DSSC 有了明显的提升。更多关于两个 DSSC 样品的光伏参数可参见表 1 所示。从表中可以看到, 重复测试条件下两个电池的光伏参数均没太大变化, 表明 LSMO 对电极具有良好的光学稳定性, 这也为 LSMO 作为 DSSC 对电极并实际应用提供了一个良好的条件。

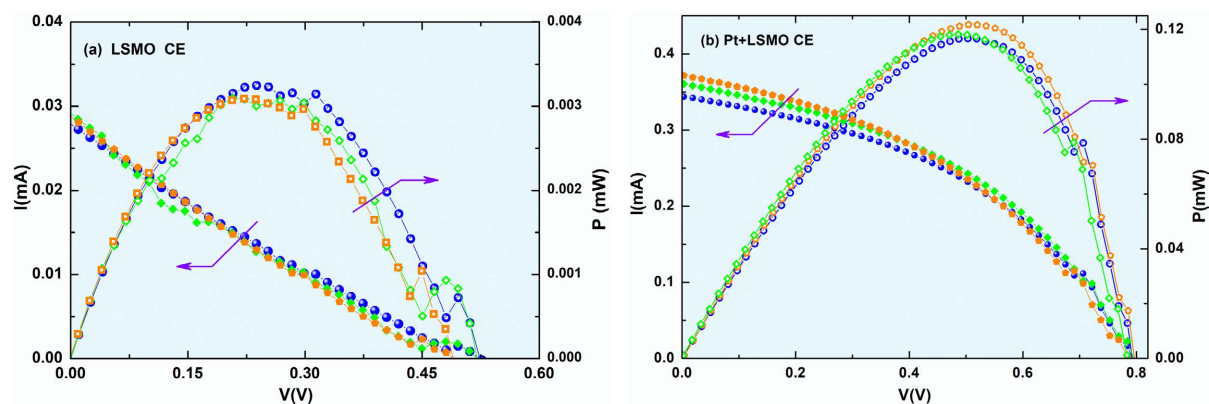


Figure 6. I-V curves and P-V curves of the two DSSC samples under light condition (Repeat the test 3 times every 10 s under the same measurement conditions). (a) DSSC-L sample, (b) DSSC-PL sample

图 6. 光照条件下两个 DSSC 样品的 I-V 曲线和 P-V 曲线(相同测量条件下间隔 10 s 重复测试 3 次)。(a) DSSC-L 样品, (b) DSSC-PL 样品

Table 1. Photovoltaic parameters of DSSC-L and DSSC-PL samples
表 1. DSSC-L 和 DSSC-PL 的光伏参数表

样品	测试次数 (间隔 10s)	V_{oc}/V	I_{sc}/mA	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	FF	$\eta/\%$
DSSC-L	1	0.51	0.027	0.17	23.29	0.020
	2	0.51	0.028	0.18	21.33	0.019
	3	0.48	0.028	0.18	22.84	0.019
DSSC-PL	1	0.78	0.36	3.00	43.20	1.01
	2	0.78	0.37	3.09	40.68	0.98
	3	0.78	0.34	2.86	43.30	0.97

在以 LSMO 薄膜为对电极的染料敏化太阳电池中,光电转换的一般过程如下:当光照射到电池上时, TiO_2 上的染料分子在吸收入射光后由基态跃迁到激发态,而激发态电子不稳定,会迅速注入到 TiO_2 导带,然后电子在导电玻璃上富集,通过扩散传输到外电路,然后到达 LSMO 对电极;期间失去电子的氧化态染料分子与电解质中的 I^- 发生氧化还原反应,染料分子被还原,而 I^- 则被氧化为 I^{3-} ;电解质中 I^{3-} 又通过扩散到达 LSMO 对电极,在 LSMO 对电极的催化作用下接收从外电路迁移过来的电子,还原成 I^- ,即完成了一个光电化学循环。在这样的循环中我们可以看到,LSMO 对电极起到了光生电子迁移以及对 I^{3-} 的催化作用。因此,LSMO 薄膜本身的电导率以及催化活性将很大程度上影响 DSSC 的光电转换性能。

4. 结论

本实验采用脉冲激光沉积法在玻璃衬底上制备得到了纯相的 LSMO 薄膜,磁性测试结果表明该薄膜表现出明显的铁磁-顺磁转变特性,且薄膜的制备条件、退火工艺很大程度上影响了样品磁化特性。将 LSMO 薄膜作为染料敏化太阳电池对电极的研究结果表明电池具备一定的光电转换特性,但高的电阻率导致光生载流子迁移率低,从而引起低的光电转换效率;从提高对电极电导率角度,进一步在玻璃衬底上制备了 Pt/LSMO 复合薄膜,并将 Pt/LSMO 复合薄膜作为 DSSC 对电极,获得了远优于以纯 LSMO 薄膜为对电极的 DSSC 的光电转换性能。本工作在以 LSMO 薄膜为对电极的 DSSC 的光电转换特性研究方面做了初步的研究工作,实验结果表明钙钛矿氧化物薄膜在 DSSC 对电极中应用具有可能性,但仍需改进其电导率及催化活性。本研究结果为寻找染料敏化太阳电池中贵金属 Pt 对电极的可替代材料提供参考。

基金项目

本工作得到了国家自然科学基金(编号:11004031)、福建省自然科学基金(编号:2020J01192)和国家级大学生创新创业训练计划项目(编号:FJNU 202110394016, cxxl-2022170)的资助。

参考文献

- [1] O'Regan, B. and Grätzel, M. (1991) A Low Cost and High Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films. *Nature*, **353**, 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
- [2] 于敏, 王传岭. 染料敏化太阳能电池研究进展[J]. 山东化工, 2016, 45(9): 45-47.
- [3] Navdeep, K., Viplove, B., Davinder, P.S. and Aman, M.B. (2020) Implanted Plasmonic Photoanodes for TiO_2 Sensitized Third Generation Solar Cells. *Scientific Reports*, **10**, Article No. 7657.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64653-6>
- [4] Jiang, L.B., Zhou, S.Y., Yang, J.J., Wang, H., Yu, H.B., Chen, H.Y., Zhao, Y.L., Yuan, X.Z., Chu, W. and Li, H. (2021) Near-Infrared Light Responsive TiO₂ for Efficient Solar Energy Utilization. *Advanced Functional Materials*, **11**, Article ID: 2108977. <https://doi.org/10.1002/adfm.202108977>
- [5] Yun, S.N., Pu, H.H., Chen, J.H., Hagfeldt, A. and Ma, T.L. (2014) Enhanced Performance of Supported HfO₂ Counter Electrodes for Redox Couples Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, **7**, 442-450. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301140>
- [6] Bu, C.H., Liu, Y.M., Yu, Z.H., You, S.J., Huang, N., Liang, L.L. and Zhao, X.-Z. (2013) Highly Transparent Carbon Counter Electrode Prepared via an *in Situ* Carbonization Method for Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 7432-7438. <https://doi.org/10.1021/am4017472>
- [7] Sun, H.C., Luo, Y.H., Zhang, Y.D., Li, D.M., Yu, Z.X., Li, K.X. and Meng, Q.B. (2010) *In Situ* Preparation of a Flexible Polyaniline/Carbon Composite Counter Electrode and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 11673-11679. <https://doi.org/10.1021/jp1030015>
- [8] Von Helmolt, R., Wecker, J. and Holzappel, B. (1993) Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ Ferromagnetic Films. *Physical Review Letters*, **71**, 2331-2334. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>
- [9] Schiffer, P., Ramirez, A.P. and Bao, W. (1995) Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of La_{1-x}Ca_xMnO₃. *Physical Review Letters*, **75**, 3336-3339. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3336>
- [10] Kumaresavanji, M., Sousa, C.T., Pires, A., *et al.* (2015) Magnetocaloric Effect in La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Nanotube Arrays with Broad Working Temperature Span. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 104304. <https://doi.org/10.1063/1.4914410>
- [11] Thiele, C., Dörr, K. and Bilani, O. (2007) Influence of Strain on the Magnetization and Magnetoelectric Effect in La_{0.7}A_{0.3}MnO₃/PMN-PT(001)(A=Sr, Ca). *Physical Review B*, **75**, Article ID: 054408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.054408>
- [12] Worledge, D.C. and Geballe, T.H. (2000) Spin-Polarized Tunneling in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃. *Applied Physics Letters*, **76**, 900-902. <https://doi.org/10.1063/1.125623>
- [13] Feng, Y., Jin, K.-J., Gu, L., He, X., Ge, C., Zhang, Q.-H., He, M., Guo, Q.-L., Wan, Q., He, M., Lu, H.-B. and Yang, G. (2016) Insulating Phase at Low Temperature in Ultrathin La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ Films. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 22382. <https://doi.org/10.1038/srep22382>
- [14] Zhong, Y., Chen, P. and Yang, B. (2015) Low-Cost Platinum-Free Counter Electrode of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Perovskite for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 263903. <https://doi.org/10.1063/1.4926339>
- [15] 王桂强, 王德龙, 况帅. 染料敏化太阳能电池用过渡金属化合物对电极的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 907-915.
- [16] Hou, W.W., Zhang, N., Ye, Q.Y., Chen, S.Y., Han, S., Wang, K. and Huang, Z.G. (2017) Magnetocaloric Effect in La_{2/3}(Ca_{0.6}Ba_{0.4})MnO₃. *Applied Physics*, **7**, 37-42.