

# Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$

Weiwei Hou, Ni Zhang, Qingying Ye, Shuiyuan Chen\*, Sen Han, Ke Wang, Zhigao Huang

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian  
Email: \*syuchen@fjnu.edu.cn

Received: Feb. 4<sup>th</sup>, 2017; accepted: Feb. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Feb. 23<sup>rd</sup>, 2017

## Abstract

$\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$  (named as LCBMO) target was prepared by sol-gel method. LCBMO thin film was deposited onto  $\text{SiO}_2$  substrate by pulsed laser deposition (PLD) technique. The crystal structure, magnetic properties and magnetocaloric effect were investigated. The experimental results indicate that, pure phase LCBMO thin film can be obtained by PLD technique. M-T measurement results show the Curie temperature ( $T_C$ ) of LCBMO thin film (260.2 K) is lower than that of bulk LCBMO (299.9 K). Moreover, magnetic entropy properties were obtained in LCBMO systems. The maximum values of magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ , 2.1 J/kg·K for bulk LCBMO and 8.4 mJ/cm<sup>3</sup>·K for LCBMO thin film) were obtained near  $T_C$  with  $H = 2T$ . Besides, the value of  $\Delta S_M$  is relative large in a wide temperature region near  $T_C$ , which indicates that the thin film possesses potential application in wide-temperature-range magnetic refrigeration.

## Keywords

Pervoskite Manganite, Magnetocaloric Effect, Magnetic Entropy Change

# $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$ 中的磁热效应研究

侯薇薇, 张 旒, 叶晴莹, 陈水源\*, 韩 森, 王 可, 黄志高

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州  
Email: \*syuchen@fjnu.edu.cn

收稿日期: 2017年2月4日; 录用日期: 2017年2月19日; 发布日期: 2017年2月23日

## 摘 要

采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$  (简称为LCBMO)靶材, 并通过脉冲激光沉积法(PLD)在石英衬底上制备LCBMO薄膜。研究了块体和薄膜结构LCBMO的结构、磁性和磁热效应。实验结果表

\*通讯作者。

明, 通过PLD方法可以得到纯相结构的LCBMO 薄膜; 温度特性测试表明薄膜结构的LCBMO, 其居里温度(260.2 K)比块体材料下降30 K; 此外, 我们得到了LCBMO体系的磁熵变特性。在外磁场2T、居里温度( $T_C$ )附近, 块体LCBMO的磁熵变( $\Delta S_M$ )达到最大值2.1 J/kg·K; 而LCBMO薄膜的 $\Delta S_M$ 也在 $T_C$ 附近达到最大值(8.4 mJ/cm<sup>3</sup>·K), 且在 $T_C$ 附近较宽的温区范围内,  $\Delta S_M$ 值均较大, 表明这一薄膜体系在宽温区磁制冷工质方面有潜在的应用。

## 关键词

钙钛矿锰氧化物, 磁热效应, 磁熵变

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

近年来, 磁制冷技术由于具有节能环保、性能稳定等优点而成为人们研究的热点。目前发展室温磁制冷的一个难点是寻找在室温附近具有巨大磁热效应的磁制冷材料[1] [2]。钙钛矿结构掺杂 La-Mn-O 系列材料以其优异的磁热效应[2] [3] [4] [5], 较低的制备成本, 稳定的化学性能以及可调的电磁性能, 成为最有发展前景的室温磁制冷材料之一。已有一些研究工作从工艺技术、离子取代等方面对钙钛矿锰氧化物材料的居里温度和磁热效应做了研究[6] [7] [8]。Morelli 等人研究了  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  薄膜的磁热特性[9]。当外磁场为 5T 时, 薄膜样品在居里温度 252K 处达到最大磁熵变 2.06 J/kg·K。Zhong 等人报道的  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$  系列样品, 当  $\delta = 0$  时, 样品磁热性能最好, 居里温度高达 337 K, 在 1 T 的外磁场中磁熵变为 2.77 J/kg·K [10]。综合研究结果来看, 虽然 La-A-Mn-O 系列材料具有很大的磁熵变, 但依然存在居里温度偏离室温附近、工作磁场较高、可调温宽较小等问题。这对于室温磁制冷材料来说是不够理想的。基于以上, 本文通过双掺杂的方式, 调节 La-A-Mn-O 材料的居里温度, 即在  $\text{La}^{3+}$  位上进行了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  掺杂, 研究  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$  块体材料和薄膜样品的相结构、居里温度以及磁热效应。并将块材和薄膜样品做了对比分析, 实验结果表明样品具有较大的磁熵变, 且块体样品的居里温度在室温附近, 而薄膜样品在一定温区内均存在较大的磁熵变。

## 2. 实验

### 2.1. 样品制备

采用溶胶凝胶法制备  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$  块体靶材: 按照化学计量比将  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶于稀硝酸溶液, 加入适量络合剂乙二醇和柠檬酸, 配制成均匀透明溶液, 经过水浴、干燥、研磨后, 在 25 MPa 压力下制成圆片状, 然后在 1423 K 空气环境中烧结 10 小时, 得到块状多晶样品。

用脉冲激光镀膜(pulsed laser deposition, PLD)法在石英衬底上制备薄膜样品。沉积过程中保持氧压为 50 Pa, 衬底温度为 993 K。为了减少氧缺陷, 在沉积结束后原位保温 20 分钟后逐渐冷却至室温。

### 2.2. 结构及性能测试

采用 MiniFlex-II X 射线衍射仪(Cu 靶,  $K_\alpha$  线,  $\lambda = 0.15406$  nm)进行结构分析; 使用台阶仪(Dektak-XT)

测试薄膜样品的厚度；利用振动样品磁强计(VSM-VersaLab)测试样品的磁特性。

### 3. 结果与讨论

图 1 为 LCBMO 靶材及 LCBMO/SiO<sub>2</sub> 层状薄膜的 XRD 衍射图谱。将特征衍射峰与标准 PDF 卡片对比后表明，块体材料呈单相钙钛矿结构，属于正交晶系(Orthorhombic)。对比两条衍射谱线可以看出，LCBMO 薄膜样品在仪器所能探测到的精度范围内，没有发现明显杂相，表明制备得到了纯相薄膜样品。

图 2 是 LCBMO 块体及薄膜样品的热磁曲线 M-T 和 dM/dT 关系曲线，热磁曲线 M-T 的实验测量条件为外磁场 1 kOe。dM/dT 关系曲线的峰值所对应的温度定义为居里温度(T<sub>C</sub>)。从图 2(a)可以看出，随着温度的升高，块体材料的磁有序发生明显变化，表现出从低温铁磁态到高温顺磁态的相变，居里温度为 299.9 K。在居里温度附近，样品的磁化强度急剧变化，dM/dT 曲线表现出一个较尖锐的峰，铁磁性向顺磁转变的区间非常窄，这表明样品的磁熵变值值得关注，是室温下较为理想的磁制冷材料。对于薄膜样品，从图 2(b)中可以看到，其铁磁/顺磁转变温区比较宽，居里温度(260.2 K)较块体材料降低了 39.7 K，表明薄膜样品在居里温度附近可以获得一个较宽的制冷温区。转变温区的大小和居里温度的高低与多晶样品的晶界、晶粒的尺寸及晶粒间的耦合强度有关，从而造成了块体材料的和薄膜样品在磁性能上的差异。

为了进一步研究样品在居里温度(T<sub>C</sub>)附近的磁化行为，图 3 给出了 LCBMO 块体和薄膜样品在不同温度下的等温磁化曲线，最大外磁场为 2 T。图 3(a)中块体材料的温度测量区间为 270 K~330 K，测量间隔为 5 K，图 3(b)中薄膜样品温度测量区间跨越 210 K 到 318 K 的较宽温区，测量间隔为 3 K。可以看到，样品饱和磁化强度均很高，在较低温度下均表现出铁磁性，随着温度的升高，样品磁性逐渐减弱，这和热磁曲线 M-T 结果相一致。

根据 Maxwell 关系和等温磁化数据，我们计算了样品的磁熵变。图 4 给出了样品在外磁场分别为 1 T 和 2 T 时磁熵变值随温度变化的关系图(ΔS<sub>M-T</sub> 曲线)。从图中可以看出，样品的磁熵变值都在居里温度附近达到最大值。从图中可以看到，块体材料在外磁场 2 T、居里温度 299.9 K 处，其磁熵变达到最大值 2.1 J/kg·K；而薄膜样品则在外磁场为 2 T、居里温度 260.2 K 处，其磁熵变达到最大值 8.4 mJ/cm<sup>3</sup>·K。居里温

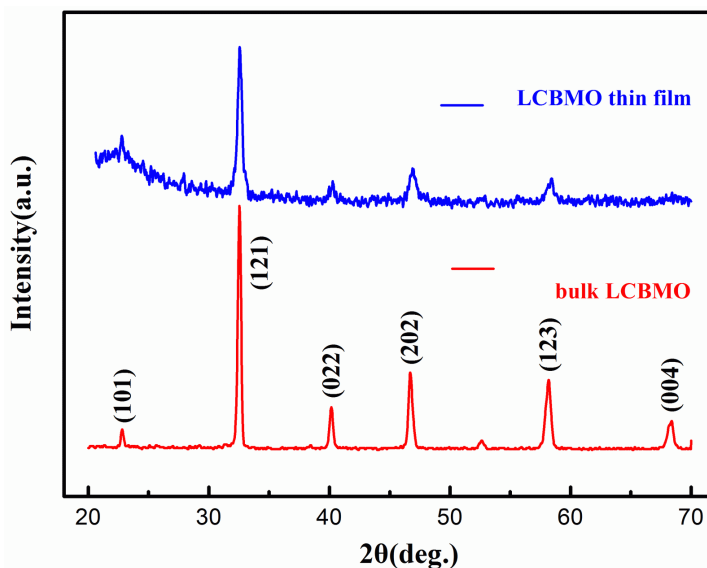
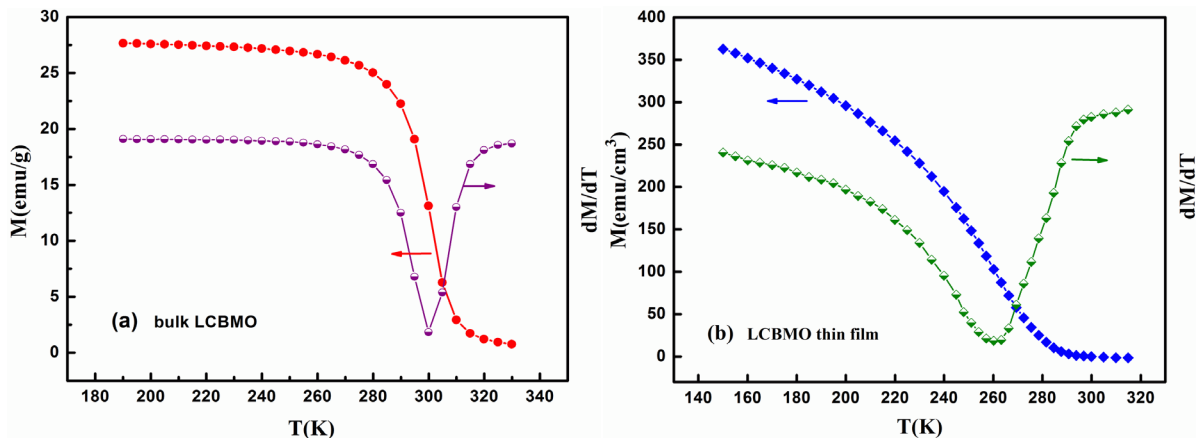
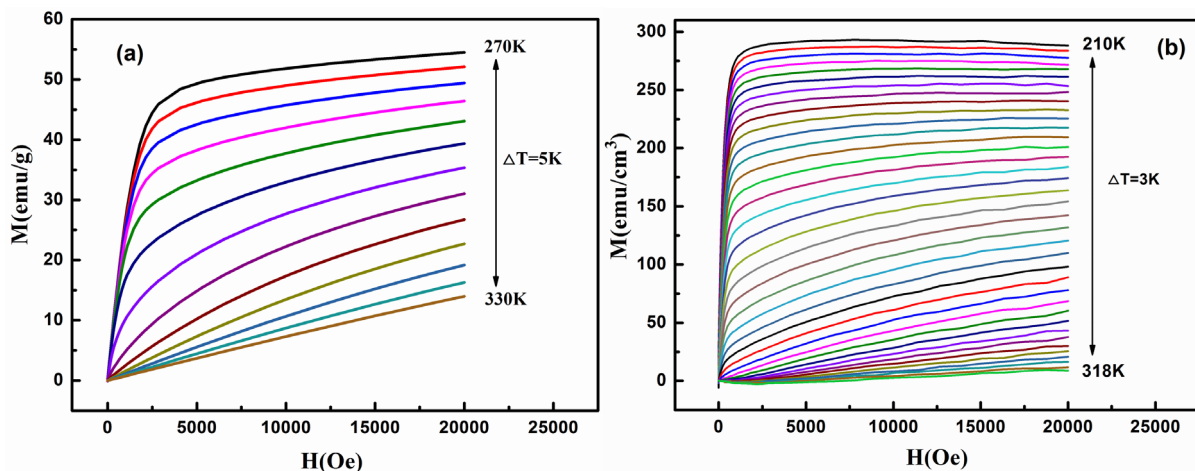


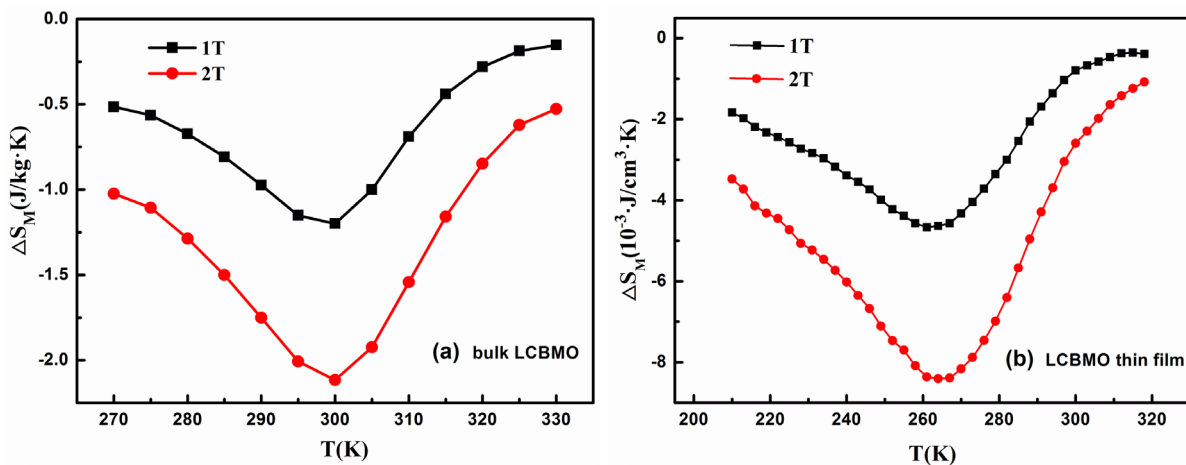
Figure 1. XRD patterns of La<sub>2/3</sub>(Ca<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>)MnO<sub>3</sub> bulk and thin film  
图 1. La<sub>2/3</sub>(Ca<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>)MnO<sub>3</sub> 靶材及薄膜的 XRD 衍射图谱



**Figure 2.** M-T and dM/dT curves of LCBMO bulk and thin film  
**图 2.** LCBMO 块体和薄膜样品的热磁曲线 M-T 和 dM/dT 关系曲线

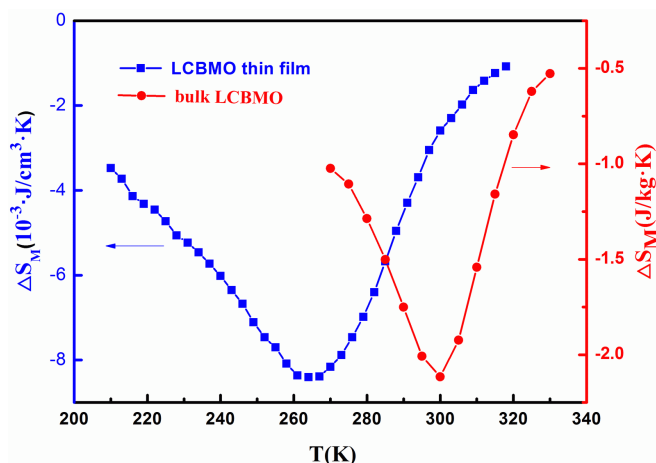


**Figure 3.** M-H curves of LCBMO bulk (a) and thin film (b) with different temperatures  
**图 3.** 样品的等温磁化曲线(a) LCBMO 块体; (b) LCBMO 薄膜



**Figure 4.** Temperature dependence of magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ -T) for LCBMO samples  
**图 4.** LCBMO 样品的磁熵变随温度变化关系

度附近磁化强度的突变是材料较大磁熵变的主要来源，这从微观上揭示了自旋-晶格耦合在磁有序过程



**Figure 5.** The comparison of  $\Delta S_M$ -T curves with  $H = 2T$  between LCBMO bulk and thin film

**图 5.** 2T 磁场下 LCBMO 块体及薄膜磁熵变值随温度变化关系对比

中的作用。由于钙钛矿结构锰氧化物中存在自旋-晶格之间的强耦合，宏观磁化强度的变化将使晶格产生显著变化[11]，而晶格结构中 Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 键角的改变，对样品饱和磁化强度的增加起到必要的支撑作用，同时促进样品由铁磁性向顺磁性相的转变。从而使得热磁曲线 M-T 在居里温度附近表现更为陡峭，自旋有序和无序的变化更加激烈，最终使  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})\text{MnO}_3$  产生了大的磁熵变化。

LCBMO 靶材和薄膜样品作为不同维度的材料，晶粒及磁性原子间耦合强度不同，耦合均匀度也不一致，导致居里温度附近铁磁性向顺磁性相转变的不同，即块体材料较薄膜样品自旋有序和无序的变化更加激烈，热磁曲线中转变温区较窄，从而块体和薄膜磁热效应也存在差异。为了更清楚了解两者的磁热效应，我们给出在外磁场为 2 T 时两个样品的磁熵变随温度的变化关系( $\Delta S_M$ -T)，如图 5 所示。从图中可以看到，薄膜的磁熵变峰值有一个较宽的温区范围。这对于室温附近宽温区制冷是非常有利的，同时在磁热效应的研究和较小体积磁制冷机的制备方面也有非常重要的意义。

#### 4. 结论

采用溶胶-凝胶法及脉冲激光法分别制备得到 LCBMO 靶材和 LCBMO/SiO<sub>2</sub> 薄膜，XRD 衍射图样表明样品均呈现良好的单相正交钙钛矿结构。实验结果表明，LCBMO 块体材料具有优异的磁热效应，在居里温度 299.9 K 处获得最大磁熵变值达到 2.1 J/kg·K，所加外磁场为 2 T，表明其可作为良好的室温磁制冷材料。在石英衬底上制备的 LCBMO 薄膜样品，外磁场为 2 T 条件下，在居里温度 260.2 K 附近磁熵变达到最大值 8.4 mJ/cm<sup>3</sup>·K，且在居里温度附近一个较宽的温区范围，磁熵变均比较明显。这表明薄膜样品在宽温区室温磁制冷以及磁制冷设备小型化方向有着良好的应用前景。

#### 基金项目

本论文得到国家自然科学基金(11004031)、福建省自然科学基金(2016J01007)、福建省新世纪优秀人才计划(JA12054)和福建省教育厅重点项目(JA15100)的资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] Brück, E. (2005) Developments in Magnetocaloric Refrigeration. *Journal of Physics D*, **38**, R381. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/23/r01>

- [2] 郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根. 磁热效应材料的研究进展[J]. 物理学报, 2016(65): 1-34.
- [3] Dai, P., Zhang, J., Mook, H.A., Liou, S.-H., Dowben, P.A. and Plummer, E.W. (1996) Experimental Evidence for the Dynamic Jahn-Teller Effect in  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ . *Physical Review B*, **54**, 3694-3697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R3694>
- [4] Xu, Q.Y., Gu, K.M., Ling, X.L., et al. (2001) Magnetic Entropy Change in  $\text{La}_{0.54}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ . *Journal of Applied Physics*, **90**, 524-526. <https://doi.org/10.1063/1.1379047>
- [5] 李爱君, 孙红辉, 沈晓芳.  $\text{La}_{0.64}\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$  样品的磁热性能[J]. 材料开发与应用, 2013(28): 79-82.
- [6] Bahl, C.R.H., Velázquez, D., Nielsen, K.K., et al. (2012) High Performance Magnetocaloric Perovskites for Magnetic Refrigeration. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 121905. <https://doi.org/10.1063/1.3695338>
- [7] Phan, M.H., Yu, S.C., Ulyanov, A.N., et al. (2003) Large Magnetocaloric Effect in Perovskite Manganites Changes of the Magnetic Entropy above 300K. *Journal of Materials Science*, **21**, 133-139.
- [8] Kumaresavanji, M., Sousa, C.T., Pires, A., Pereira, A.M., Lopes, A.M.L. and Araujo, J.P. (2015) Magnetocaloric Effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Nanotube Arrays with Broad Working Temperature Span. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 104304. <https://doi.org/10.1063/1.4914410>
- [9] Morelli, D.T., Mance, A.M., Mantese, J.V. and Micheli, A.L. (1996) Magnetocaloric Properties of Doped Lanthanum Manganite Films. *Journal of Applied Physics*, **79**, 373-375. <https://doi.org/10.1063/1.360840>
- [10] Zhong, W., Chen, W., Au, C.T. and Du, Y.W. (2003) Dependence of the Magnetocaloric Effect on Oxygen Stoichiometry in Polycrystalline  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **261**, 238-243. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)01479-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01479-8)
- [11] Radaelli, P.G., Cox, D.E., Marezio, M., Cheong, S.-W., Schiffer, P.E. and Ramirez, A.P. (1995) Simultaneous Structural, Magnetic, and Electronic Transitions in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  with  $x = 0.25$  and  $0.50$ . *Physical Review Letters*, **75**, 4488. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.4488>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)