

## La-Na-Mn-O 纳米颗粒的磁卡效应 \*

陈 伟<sup>1,2</sup> 钟 伟<sup>1</sup> 侯登录<sup>2</sup> 朱明刚<sup>2</sup> 潘成福<sup>2</sup> 都有为<sup>1</sup>

(1. 南京大学固体微结构国家重点实验室 2. 河北师范大学)

**摘 要** 用溶胶—凝胶法制备了  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  多晶纳米颗粒, 用结构分析、程序升温还原 (TPR) 及磁性测量等方法研究了样品的结构和磁卡效应. 结果表明, 样品的居里温度  $T_c$  与 Mn—O 键长有密切的联系. 这些材料在低磁场下在室温附近较大的温度范围内具有相当大的磁熵变, 是较为理想的室温磁致冷工作物质.

**关键词** 锰钙钛矿 巨磁阻效应 磁卡效应 磁熵变

**分类号** TB64

## MAGNETOCALORIC EFFECT OF THE PEROVSKITE-TYPE La-Na-Mn-O

CHEN Wei<sup>1,2\*\*</sup> ZHONG Wei<sup>1</sup> HOU Denglu<sup>2</sup> ZHU Minggang<sup>2</sup>  
PAN Chengfu<sup>2</sup> DU Youwei<sup>1</sup>

(1. National Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University

2. Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

**ABSTRACT** The perovskite-type manganese oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  were prepared using sol-gel method. The structure and magnetocaloric effect of the samples were studied by structure analysis, temperature programmed reduction (TPR) and magnetic measurement. A close relationship between  $T_c$  and the bond distance of Mn—O is observed. Results of magnetic measurement showed that these materials have quite large magnetic entropy changes in a low magnetic field and can be utilized as suitable candidates for magnetic refrigerants in a wide temperature rang.

**KEY WORDS** perovskite-type manganese oxides, colossal magnetoresistance effect, magnetocaloric effect, magnetic entropy changes

寻找合适的磁致冷物质是室温磁致冷的关键问题之一. 已报道的很多材料的磁热效应综合性能均未超过稀土金属钆. 钆的居里温度  $T_c$  为 293K<sup>[1]</sup>, 在 8T 的外场下, 最大磁熵变  $|\Delta S_m|=13.7\text{J/kg}\cdot\text{K}$ . 1995 年 Asamitsu 等在 La-Sr-Mn-O 系列中观察到磁致结构相变<sup>[2]</sup>, Radaelli 等人利用同步辐射的 X 射线衍射测定了  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系列的晶格热膨胀<sup>[3]</sup>, 有人研究了这类材料的磁卡效应<sup>[4,5]</sup>, Guo 等发现<sup>[6]</sup>, 在外场  $H=1.5\text{T}$  下,  $x=0.2$  和 0.3 的  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  样品的磁熵变超过了金属钆. 本文研究  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  系列的磁卡效应和 Na 替代 La 的影响.

\* 国家自然科学基金资助项目 59676021. 1998 年 1 月 6 日收到初稿; 1999 年 4 月 9 日收到修改稿.

本文联系人: 陈 伟, 石家庄市 050016, 河北师范大学物理系

\*\* To whom correspondence should be addressed

**实 验** 采用溶胶—凝胶法制备高纯度的  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  ( $x=0.075, 0.10, 0.165, 0.20$ ) 纳米颗粒样品, 用 X 射线衍射方法确定样品的相组成, 晶格常数的确定采用高纯度的硅粉作为内标. 烧结样品中的含氧量  $z$  由程序升温还原 (TPR) 技术确定 [7]. 样品的磁性随温度及磁场的变化关系由振动样品磁强计测出.

**结果及讨论** X 射线衍射实验表明样品中不含除钙钛矿以外的其它杂相. 图 1 表明, 样品颗粒尺寸较均匀, 颗粒基本呈球形, 平均直径约 250nm. 由图 2 可见, 随着 Na 的替代量  $x$  的增加, 样品中的氧含量减少; 而 Mn 的平均价态与 Na 的替代量之间不存在密切的联系, 并不像理论预期的那样随  $x$  的增加而单调增大. 在四个样品中, Mn 的平均价态基本上是一常数  $3.32 \pm 0.02$ , Na 的添加只是导致了样品中氧含量的减少. 这一实验结果与 Ng-Lee 等人所报道的  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  系列相一致 [8].

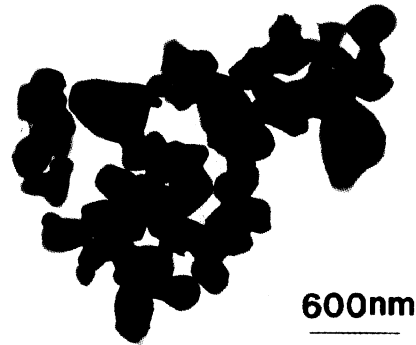


图 1  $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_z$  样品的 TEM 照片  
Fig.1 TEM micrograph of  $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_z$

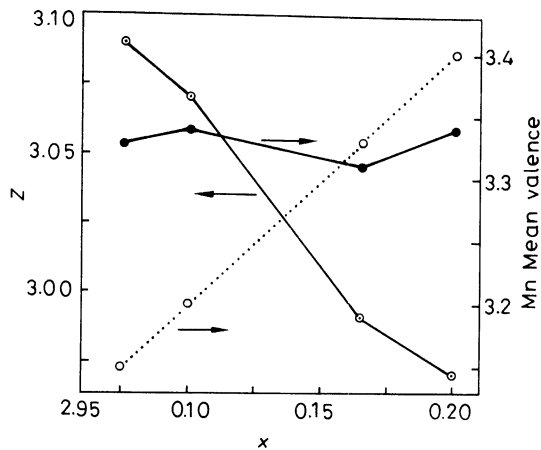


图 2  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  的氧含量  $z$  和 Mn 的平均价态与 Na 替代量  $x$  的关系曲线 (虚线为 Mn 的平均价态理论值)

Fig.2 Oxygen content  $z$  and Mn mean valence of  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  as a function of Na ion substituted amount  $x$ .

(○ represent the theoretical values of Mn mean valence for  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$ )

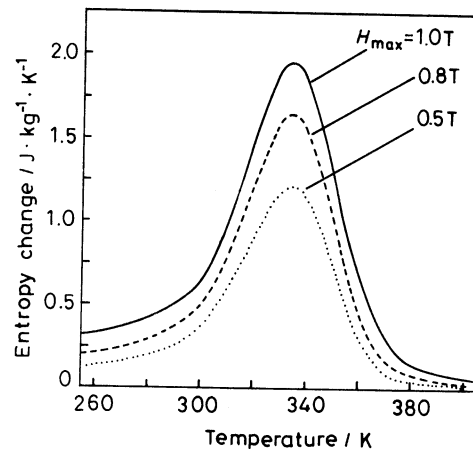


图 3  $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_z$  在不同外磁场下的磁熵变  $|\Delta S_m|$  随温度的变化关系

Fig.3 Temperature dependence of magnetic entropy change under different external field for  $\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{MnO}_z$

实验结果表明,当 Mn-O 键长缩短时  $T_c$  升高. 当一价碱金属为 K 时,随  $x$  的增加  $T_c$  升高,这与文献 [8] 的结果一致. 现有理论认为,  $T_c$  主要决定于载流子浓度  $\langle \text{Mn}^{4+} \rangle$  和 A 位平均离子半径  $\langle r_A \rangle$ . 对于 La-Na-Mn-O 系列,在本文参杂量范围内,  $\langle \text{Mn}^{4+} \rangle$  基本不变,  $\langle r_A \rangle$  随  $x$  的增加逐渐减小 ( $\text{La}^{4+}$  离子半径 0.1016nm,  $\text{Na}^+$  离子半径 0.097nm),畸变增加,  $T_c$  不应升高而应降低,锰离子空位浓度的改变可能是导致该系列  $T_c$  变化的主要原因 [8].

磁焓变为  $\Delta S_m(T, H) = S_m(T, H) - S_m(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right) dH$ , 根据等温 M-H 曲线 (最大磁场加至 1.0T) 由此式可计算出各样品不同温度下的磁焓变值. 图 3 为  $x=0.2$ , 磁场强度分别为 0.5, 0.8 和 1.0T 时的磁焓变  $|\Delta S_m|$  随温度的变化,  $|\Delta S_m|$  的最大值处对应的温度为  $T_c=334\text{K}$ . 为了比较,同时测量了钆的  $|\Delta S_m|$ - $T$  曲线,其最大磁焓变在  $H=1.0\text{T}$  时为  $3.27\text{J/kg}\cdot\text{K}$ . 测量与计算结果表明,  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  ( $x=0.075, 0.10, 0.165, 0.20$ ) 在  $H=1.0\text{T}$  时的最大磁焓变分别为 1.32, 1.53, 2.11 和  $1.96\text{J/kg}\cdot\text{K}$ , 分别达到了纯钆的 40%, 47%, 64% 和 60%. 其居里温度分别为 193K, 218K, 343K 和 334K, 覆盖了室温附近较大的温度范围,  $|\Delta S_m|$  值均较大且相差不多. 因此将这些材料复合, 将使  $|\Delta S_m|$  在较宽的温度范围内保持较大的稳定值.

表 1  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  的 Mn-O 键长、氧含量、锰的平均价态、最大磁焓变以及在  $T_c$  附近产生的热量  $Q_m$

Table 1 Bond distance of Mn-O, oxygen content, Mn mean valence, maximum magnetic entropy changes and the heat originated from magnetic entropy change between  $T_c \pm 25\text{K}$  for  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$

$x$	Mn-O(nm)	$z$	Mn mean valence	$ \Delta S_m(T_c, 1.0\text{T}) $	$ Q_m(T_c \pm 25\text{K}, 1.0\text{T}) $
0.075	0.1963	3.09	3.33	1.32	56.1
0.100	0.1962	3.07	3.34	1.53	59.4
0.165	0.1958	2.99	3.31	2.11	60.4
0.200	0.1957	2.97	3.34	1.96	73.7

在  $T_c \pm 25\text{K}$  范围内由磁焓变所产生的热量为  $|Q_m(T_c \pm 25\text{K}, 1.0\text{T})| = \int_{T_c-25}^{T_c+25} |\Delta S_m(T, 1.0\text{T})| dT$ . 由此式算出样品的  $Q_m$  列于表 1. 这些数值分别为钆的 61%, 65%, 66% 和 80%.

结论 随着 Na 替代量的增加,  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  系列的 Mn-O 键长缩短而  $T_c$  升高. Na 离子掺杂的锰钙钛矿氧化物  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_z$  复合后适合作室温磁制冷的工作物质.

### 参 考 文 献

- 1 G.V.Brown, J. Appl. Phys., **47**, 3673(1976)
- 2 A.Asamitsu, Y.Moritomo, Y.Tomioka, T.Arima, Y.Tokura, Nature., **373**, 407(1995)
- 3 P.G.Radaelli, D.E.Cox, M.Marezio, S-W.Cheong, P.E.Schiffer, A.P.Ramirez, Phys.Rev.Lett., **75**, 4488(1995)
- 4 X.X.Zhang, J.Tejade, Y.Xin, G.F.Sun, K.W.Wong, X.Bohigas, Appl. Phys. Lett., **69**, 3596(1996)
- 5 Donald T. Morelli, Andrew M.Mance, Joseph V.Mantese, Adoph L.Micheli, J.Appl.Phys., **79**, 373(1996)
- 6 Z.B.Guo, Y.W.Du, J.S.Zhu, H.Huang, W.P.Ding, D.Feng, Phys.Rev.Lett., **78**(6), 1142(1997)
- 7 N.W.Hurst, S.J.Gentry, A.Jones, B.D.McNicol, Catalysis Review, **24**, 233(1982)
- 8 Yolanda Ng-lee, Fernando sapina Eduardo Martinez-Tamayo, Jose-Vicente Folgado, Rafad Ibanez, Daniel Beltran, Francisco Lloret, Alfredo Segura, J.Mater.Chem., **7**(9), 1905(1997)