

# 掺 La 对 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的结构、磁性和电输运性质的影响\*

张兴华 李志青 姜恩永

(天津大学理学院现代材料物理研究所, 天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备了  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) 系列多晶样品. X 射线衍射结果表明, 所有样品均为单相钙钛矿结构, 随着  $\text{La}^{3+}$  离子含量的增加, 样品由  $x \leq 0.50$  时的正交结构转变为  $x \geq 0.70$  时的菱面体结构. 磁性测量结果表明,  $\text{La}^{3+}$  离子的掺入还导致了  $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  电荷有序的破坏. 在  $x \leq 0.1$  时, 电荷有序转变温度随  $\text{La}^{3+}$  离子含量增加而降低; 当  $x > 0.10$  时, 电荷有序现象消失, 样品出现顺磁-铁磁相变, 同时伴随着绝缘体-金属转变. 磁熵变研究表明,  $x \geq 0.5$  的样品在室温附近和较低磁场下具有较大的磁熵变, 可望成为新的室温磁致冷材料.

**关键词** 锰氧化物, 庞磁电阻, 电荷有序, 相分离, 磁熵变

中图分类号 O482.5, TB321

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)09-0974-05

## INFLUENCE OF La DOPING ON THE STRUCTURE, MAGNETIC AND ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$

ZHANG Xinghua, LI Zhiqing, JIANG Enyong

Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology, Institute of Advanced Materials Physics, Faculty of Science, Tianjin University, Tianjin 300072

Correspondent: LI Zhiqing, associate professor, Tel: (022)27408599, Fax: (022)27890681,

E-mail: zhiqinglicn@yahoo.com.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10504024) and Natural Science

Foundation of Tianjin (No.043602111)

Manuscript received 2005-12-08, in revised form 2006-03-16

**ABSTRACT** Polycrystalline  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) manganites were prepared by sol-gel method. X-ray Diffraction patterns showed that the samples are crystallized in single phase with perovskite-like structure. The structure of the compounds transforms from orthorhombic structure for  $x \leq 0.50$  to rhombohedral structure for  $x \geq 0.70$ . The introduction of  $\text{La}^{3+}$  ions also suppresses the charge ordering in the samples. The charge ordering transition temperature decreases with increasing  $\text{La}^{3+}$  doping when  $x \leq 0.10$ . The charge ordering phenomenon disappeared for the samples with  $x > 0.10$ , paramagnetic-ferromagnetic transition appeared, while the insulator-metal transition can be observed. For  $x \geq 0.50$ , the compounds also show large magnetic entropy change under low field near or above room temperature, indicating the material can be used in magnetic refrigeration.

**KEY WORDS** manganite, colossal magnetoresistance, charge ordering, phase separation, magnetic entropy change

近年来,类钙钛矿结构的稀土锰氧化物  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  (其中,  $R$  为 La, Pr, Nd 和 Sm 等稀土元素;  $A$  为 Ca

和 Sr 等二价碱土金属元素) 引起了人们的广泛关注. 一方面是由于稀土锰氧化物中存在着诸如庞磁电阻<sup>[1,2]</sup>、电荷有序<sup>[3,4]</sup>、相分离<sup>[5,6]</sup>以及大的磁熵变<sup>[7-9]</sup>等丰富的物理现象和性质; 另一方面是由于稀土锰氧化物具有潜在的应用前景, 它不仅可能用于磁传感领域, 而且可能会在磁致冷方面得到应用.

决定稀土锰氧化物物理性质的一个重要参数是单电子带宽  $W$ <sup>[10]</sup>, 而单电子带宽主要依赖于  $A$  位离子平均

\* 国家自然科学基金项目 10504024 和天津市自然科学基金项目 043602111 资助

收到初稿日期: 2005-12-08, 收到修改稿日期: 2006-03-16

作者简介: 张兴华, 男, 1980 年生, 硕士生

半径  $\langle r_A \rangle$ 。  $\langle r_A \rangle$  越小,  $W$  越小. 宽带锰氧化物中的电磁特性主要由双交换作用决定, 而随着带宽的减小, 须考虑与双交换作用竞争的其它相互作用, 如超交换作用、自旋-晶格耦合及 Jahn-Teller 效应等<sup>[11]</sup>. 在二价碱土金属掺杂的稀土锰氧化物中, 电荷有序也强烈依赖于  $\langle r_A \rangle$ . 当  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的含量比为 1 : 1 时, 若  $\langle r_A \rangle$  大于 0.124 nm, 样品中不出现电荷有序现象, 这时双交换相互作用占主导地位, 样品随温度降低而出现顺磁态到铁磁态的转变, 并且伴随绝缘体-金属转变; 若  $\langle r_A \rangle$  小于 0.124 nm, 样品显示电荷有序现象. 随着  $\langle r_A \rangle$  进一步减小, 电荷有序转变温度 ( $T_{\text{co}}$ ) 和电荷有序的稳定性逐渐增加<sup>[11]</sup>. 另外, 晶格畸变和磁转变都会对磁熵变产生强烈的影响<sup>[7]</sup>. 研究结果表明, 在二价碱土金属掺杂的稀土锰氧化物中, 样品在 Curie 温度附近一般会伴随有较大的磁熵变.

在一价碱金属掺杂的稀土锰氧化物中, 当  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的含量比为 1 : 1 时, 人们也观察到了电荷有序现象. 例如:  $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  样品在 220 K 以下为电荷有序反铁磁态<sup>[12]</sup>, 而  $\text{Nd}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  样品则在 170 K 出现了电荷有序转变<sup>[13]</sup>. 但是, 一价碱金属掺杂的稀土锰氧化物中电荷有序的规律和二价碱土金属掺杂的稀土锰氧化物中电荷有序的规律并不完全相同. 例如:  $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  的  $\langle r_A \rangle$  值 (=0.122 nm) 小于  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  的  $\langle r_A \rangle$  值 (=0.124 nm);  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  在 160 K 以下表现为电荷有序反铁磁态; 而在  $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  中只观察到了顺磁态到铁磁态的转变<sup>[14]</sup>. 因此, 有必要对一价碱金属中电荷有序的规律进行系统的研究. 如前所述,  $\text{La}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  在 2—400 K 间只经历了从铁磁金属态到顺磁绝缘态的转变; 而  $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  在 220 K 以上为顺磁绝缘态, 在 220 K 以下主要为电荷有序的绝缘态. 因此,  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  (0.00  $\leq x \leq 1.00$ ) 是研究双交换作用和电荷有序相互竞争的良好体系. 另外, 在一价碱金属掺杂的稀土锰氧化物中也存在较大的磁熵变, 如  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ <sup>[15]</sup> 和  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$  (0.05  $< x \leq 0.20$ )<sup>[16]</sup> 中均存在大的磁熵变, 因此在研究  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  (0.00  $\leq x \leq 1.00$ ) 中各种相互作用及相互竞争的同时, 亦可研究该系统中磁熵变的变化规律.

本工作采用溶胶-凝胶法制备了  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  (0.00  $\leq x \leq 1.00$ ) 系列样品, 对其结构、磁性、电输运性质和磁熵变进行了系统研究, 观察到一价碱金属掺杂的稀土锰氧化物中发生电荷有序转变的临界  $A$  位平均离子半径  $\langle r_A \rangle$  小于二价碱土金属掺杂的稀土锰氧化物发生电荷有序转变的临界  $\langle r_A \rangle$ , 并且该体系在很宽的温度范围内都有较大的磁熵变.

## 1 实验方法

本工作采用溶胶-凝胶法, 制备出了成分均匀的  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  (0.00  $\leq x \leq 1.00$ ) 系列多晶样品 (同文献 [17]). 所采用的原材料为高纯  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  以及  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 将它们溶于柠檬酸和乙二醇中, 在 363 K 加热得到的澄清溶液先经 413 K 酯化反应并在 453 K 下干燥 2 h 后, 又在 513 K 自然得到有机聚合物粉末, 将该粉末充分研磨并在 1073 K 烧结 12 h 后得到多晶粉末, 再将该多晶粉末充分研磨后压片并在 1313 K 烧结 60 h 得到多晶样品. 通过 X 射线衍射 ( $\text{CuK}\alpha$  辐射, Rigaku D/max-2500X) 确定样品在室温下的相结构, 用物理性质测量系统 (PPMS-6000 Quantum Design) 中的 ACMS 选件测量样品的直流磁性, 用其 Resistivity 选件测量样品的电输运性质 (电输运性质测量中采用传统的四端法接线).

## 2 实验结果和讨论

X 射线衍射表明所有样品均为单相类钙钛矿结构, Rietveld 精修<sup>[18]</sup> 后表明: 当  $x \leq 0.50$  时, 样品为正交结构, 所属空间群为  $Pnma$ ; 而当  $x \geq 0.70$  时, 样品转变为菱面体结构, 空间群为  $R\bar{3}c$ . 样品室温下的晶格参数如图 1 所示. 从图可见, 无论是正交结构还是菱面体结构, 样品的晶格常数均随  $\text{La}^{3+}$  离子的增加而增加, 由于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径 (0.1216 nm) 大于  $\text{Pr}^{3+}$  的离子半径 (0.1179 nm),  $\text{La}^{3+}$  离子的掺入引起  $\langle r_A \rangle$  的增大以及 Mn-O-Mn 键角的改变. 因此, 无论正交结构还是菱面体结构, 样品的晶格常数均随  $\text{La}^{3+}$  离子增加而增加; 并且, 当  $\text{La}^{3+}$  的掺杂量超过 0.70 时, 导致样品发生了从正交结构到菱面体结构的变化.

在半掺杂稀土锰氧化物中,  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  的含量比为 1 : 1. 在电荷有序转变温度以上,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  随机排列; 而在电荷有序转变温度以下,  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$

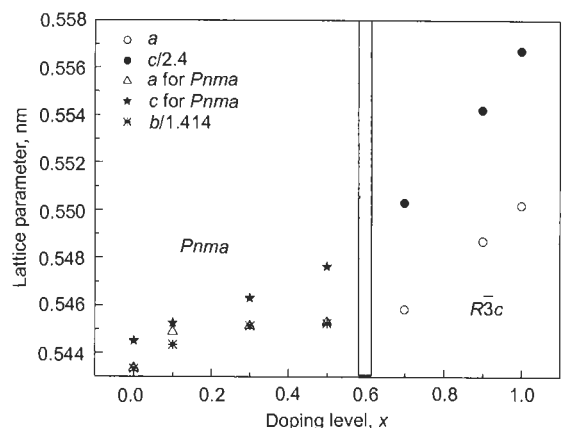


图 1 晶格常数与  $\text{La}^{3+}$  含量的关系图

Fig.1 Lattice parameters as a function of La doping for  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  samples

有序排列. 中子衍射<sup>[4]</sup>和电子衍射<sup>[19]</sup>均可以直接观察到电荷有序转变的发生. Zhang等<sup>[19]</sup>曾报道,  $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 的电子衍射图在220 K以上只有基本的Bragg衍射斑点,而在220 K以下于[101]方向出现了调制结构的衍射,从而为 $\text{Pr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$ 中电荷有序的存在提供了直接证据.另外,在电荷有序转变温度附近,磁化率与温度关系曲线上出现一明显的峰;在其它电荷有序样品的电荷有序转变温度附近,磁化率曲线上也发现了类似的峰.因此,磁化率与温度关系的测量可较简便地判断样品中是否存在电荷有序转变.图2给出各样品场冷却(F.C.)模式下测量的磁化强度与温度关系曲线(测试过程所加外磁场为0.1 T;图2a右上角插图是 $x$ 分别为0.00, 0.05和0.10的样品在150—250 K范围内的F.C.磁化曲线).从图2a可以看出,对于 $x=0.00$ 的样品,其磁化强度在220 K出现一峰值,该温度对应电荷有序温度,即在220 K以下样品为电荷有序态;另外在180 K附近,磁化强度曲线上也出现了一微弱峰,该温度对应样品的Néel温度;在180 K以下,样品表现为反铁磁有序态.以上结果与Zhang等的工作<sup>[19]</sup>一致.当有少量 $\text{La}^{3+}$ 掺入时,样品在低温下的磁化强度急剧增加.例如,当 $x=0.05$ 时,样品在140 K以下即表现为完全的铁磁性.而且, Curie温度随着La掺杂量的增加而

增加,即从 $x=0.05$ 时的140 K升至 $x=1.00$ 时的326 K,这表明铁磁性耦合随 $\langle r_A \rangle$ 的增加而增强.从图2a中的插图可以看到,虽然 $\text{La}^{3+}$ 的掺入引起样品磁化强度的急剧增加,但是当 $0.00 \leq x \leq 0.10$ 时,电荷有序相依然存在,即所有样品的磁化强度曲线在220 K附近均出现一个峰;且随着 $\text{La}^{3+}$ 含量的增加,电荷有序转变温度逐渐降低.从图2b可以看出, $x > 0.30$ 的所有样品的磁化强度曲线上均没有出现电荷有序转变所对应的峰,样品在所测试温区只有从顺磁相到铁磁相的转变.在铁磁区域,相同温度下的磁化强度随 $\text{La}^{3+}$ 含量的增加而不断增强,并且Curie温度也逐渐升高.上述现象主要由于随着 $\text{La}^{3+}$ 含量的增加,长程电荷有序被破坏,双交换作用逐渐占主导地位引起.

图3给出了各样品的电荷有序温度 $T_{co}$ 及Curie温度 $T_C$ 随 $\langle r_A \rangle$ 的变化关系.此处电荷有序温度取自磁化强度曲线上峰值所对应的温度(即 $dM/dT|_{T=T_{co}} = 0$ ), Curie温度为铁磁性转变附近磁化强度曲线上斜率的绝对值最大处所对应的温度.显然,随着 $\langle r_A \rangle$ 增加,电荷有序温度逐渐降低, Curie温度逐渐升高,当 $\langle r_A \rangle \geq 0.1203$  nm(即 $x \geq 0.50$ )时,双交换作用占主导地位,电荷有序相不再出现.根据文献<sup>[20]</sup>的报道,在碱金属掺杂(半掺杂)的稀土锰氧化物中,当 $\langle r_A \rangle \leq 0.1198$  nm时,样品显示电荷有序现象;而当 $\langle r_A \rangle \geq 0.1207$  nm时,电荷有序现象消失.而在本研究中观察到,当 $\langle r_A \rangle \geq 0.1203$  nm时电荷有序现象已经消失.因此可以推断,在半掺杂的碱金属锰氧化物中出现的电荷有序相的最大 $\langle r_A \rangle$ 值约为0.1200 nm,小于二价碱土金属掺杂(半掺杂)出现电荷有序的最大稀土锰氧化物的 $\langle r_A \rangle$ 值(0.124 nm).半掺杂的稀土锰氧化物中, $\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}$ 的含量比为1:1;若掺杂二价碱土金属,需使二价碱土金属离子和稀

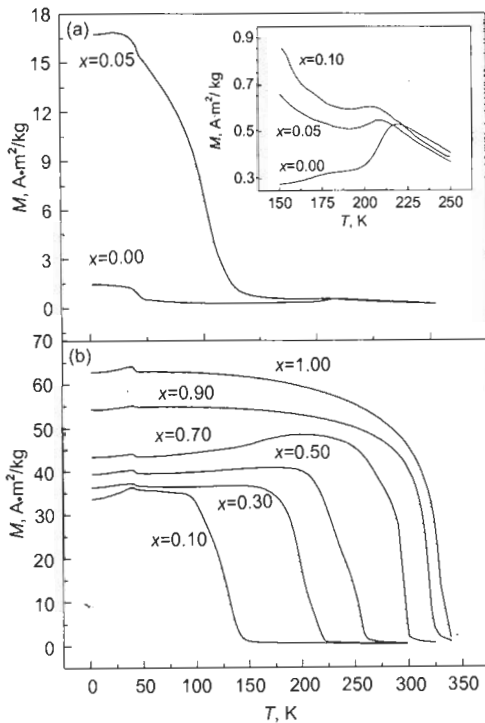


图2  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) 样品在0.1 T外磁场下的场冷却磁化曲线

Fig.2 Temperature dependence of magnetization under field cooling mode at 0.1 T for  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  samples  
(a)  $0.00 \leq x \leq 0.10$  (b)  $0.10 \leq x \leq 1.00$

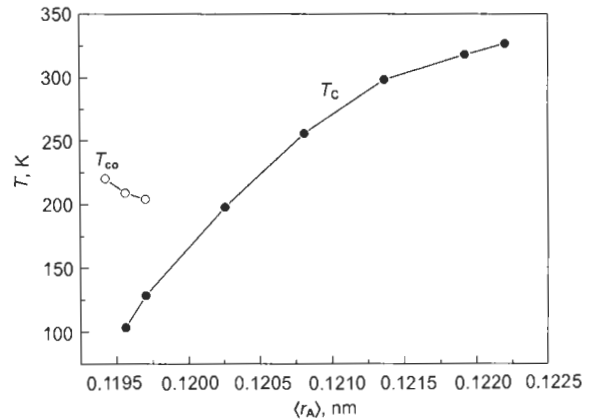


图3 Curie温度 $T_C$ 和电荷有序温度 $T_{co}$ 与 $\langle r_A \rangle$ 的关系曲线

Fig.3 Curie temperature  $T_C$  and charge ordering temperature  $T_{co}$  vs average ionic radius  $\langle r_A \rangle$  of A sites of  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  compounds

土离子的含量比为 1 : 1; 而当掺杂离子为一价碱金属时, 只需使碱金属离子与稀土离子的含量比为 1 : 3. 因此, 在  $\langle r_A \rangle$  相同的情况下, 碱金属掺杂的稀土锰氧化物中的静态 Jahn-Teller 效应较弱 [21], 从而铁磁双交换作用较强. 故一价碱金属掺杂 (半掺杂) 的稀土锰氧化物中出现电荷有序相的  $\langle r_A \rangle$  小于二价碱土金属掺杂的稀土锰氧化物出现电荷有序相的  $\langle r_A \rangle$ . 当  $\langle r_A \rangle \geq 0.1214$  nm 时, 材料由正交晶系转变为三角晶系 (菱面体结构), 这时静态 Jahn-Teller 效应完全消失 [21], 铁磁双交换作用居于主导地位; 随着  $\langle r_A \rangle$  值的进一步增大, Curie 温度也不断增大, 当  $\langle r_A \rangle = 0.1222$  nm 时,  $T_C = 326$  K.

图 4 给出有代表性的样品电阻率随温度的变化曲线. 当  $x \leq 0.05$  时, 样品在所测试的温区显示绝缘体特征, 即电阻率随温度降低而升高; 当  $x \geq 0.10$  时, 电阻率与温度的关系曲线上出现金属 - 绝缘体转变, 即在高温区表现为绝缘体特性, 而在低温区显示金属性. 并且金属 - 绝缘体转变温度随着掺入的  $\text{La}^{3+}$  的增加而增加, 如从  $x=0.10$  时的 75 K 增至  $x=1.00$  时的 325 K. 因此, 大的  $\langle r_A \rangle$  有利于铁磁性耦合和双交换作用, 铁磁性耦合的增加导致样品的金属性不断增强 [22].

由图 2 可知, 当  $x \geq 0.50$  时, Curie 温度接近室温, 并且磁化曲线在 Curie 温度附近变得非常陡峭, 这通常会伴随着较大的磁熵变 [8]. 为了研究样品的磁熵变, 本工作测试了  $x=0.50, 0.70$  和  $0.90$  的样品在外场为 0—5 T 的等温磁化曲线. 温度间隔在远离 Curie 温度时为 10 K, 在 Curie 温度附近时分别为 5 和 2 K. 图 5 为  $x=0.50$  的样品从 190—280 K 的  $M-H$  曲线. 根据热力学理论, 磁熵变  $\Delta S_M$  由下式给出:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^{H_{\max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

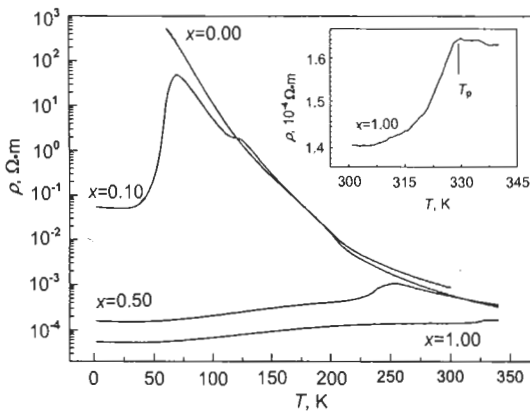


图 4  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  部分样品零场下电阻率随温度的变化曲线  
Fig.4 Electrical resistivity vs temperature of  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  under zero field

由于磁化强度的测量在小的不连续场和温度间隔内, 因此  $\Delta S_M$  可以近似写为

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_{i+1} - M_i)_H \Delta H \quad (2)$$

式中,  $M_i$  和  $M_{i+1}$  为在外场  $H$  下, 温度分别为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度 [23].

图 6 给出了  $x=0.50$  的样品在不同磁场下磁熵变  $-\Delta S_M$  与温度  $T$  的变化曲线. 从图可见, 样品在很大温度范围内都保持了较大的磁熵变, 因此非常有利于在很大温度范围内实现磁致冷. 当外磁场为 5 T 时, 样品的最大磁熵变在 254 K 达到 4.82 J/(kg·K).

因磁致冷在高场下难以应用, 故寻找室温低场磁致冷材料就非常重要. 图 7 给出了  $x$  分别为 0.50, 0.70 和 0.90 的 3 个样品在 1.5 T 的外磁场下磁熵变与温度的关系曲线. 这 3 个样品的最大磁熵变  $|\Delta S_M^{\max}|$  分别在 230, 297 和 323 K 达到 1.64, 2.13 和 2.01 J/(kg·K). 对于

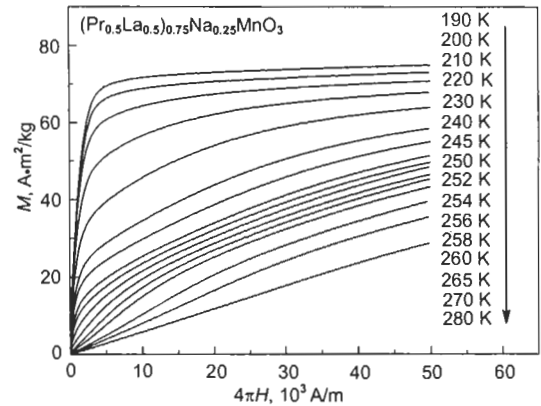


图 5 外磁场  $4\pi H = 50 \times 10^3$  A/m 时,  $x=0.50$  样品在不同温度下的磁化曲线

Fig.5  $M-H$  hysteresis curves at different temperatures for the sample with  $x=0.50$  when the magnetic field  $4\pi H = 50 \times 10^3$  A/m

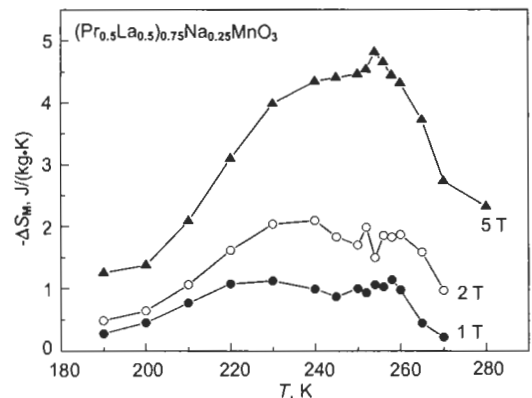


图 6  $x=0.50$  样品在不同外磁场下磁熵变随温度的变化曲线  
Fig.6 Magnetic entropy change as a function of temperature in various magnetic fields for the sample with  $x=0.50$

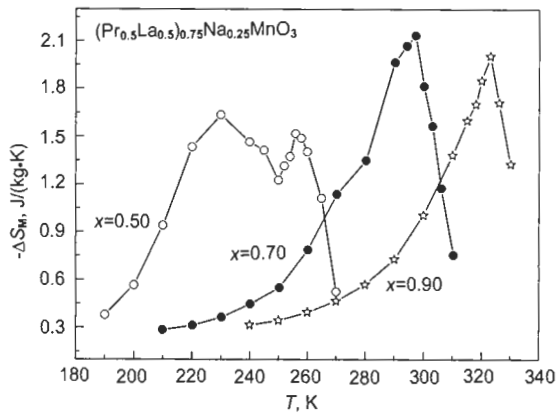


图7  $x$  分别为 0.50, 0.70 和 0.90 的样品在 1.5 T 外磁场下磁熵变与温度的关系曲线

Fig.7 Temperature variations of magnetic entropy change under 1.5 T for the samples with  $x=0.50$ , 0.70 and 0.90

$x=0.70$  的样品, 最大磁熵变刚好在室温时出现, 因此可望成为好的室温磁致冷材料. 并且这一系列样品可以在很大温度范围内实现低场磁致冷. 这些样品磁熵变的提高主要是由于  $\text{La}^{3+}$  替代  $\text{Pr}^{3+}$  引起  $\langle r_A \rangle$  增大, 从而增强了  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  之间的双交换作用, 最终导致大的磁熵变<sup>[24]</sup>. 此外, 自旋-晶格耦合在磁有序过程中也发挥了重要作用. 磁转变过程中由于自旋-晶格强烈耦合会引起晶格畸变, Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角的变化有利于自旋有序, 因此在 Curie 温度附近磁化强度急剧减小, 从而导致了大的磁熵变<sup>[25-28]</sup>.

### 3 结论

详细研究了  $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MnO}_3$  ( $0.00 \leq x \leq 1.00$ ) 系列样品的结构、磁性、电输运特性以及磁熵变等性质. 随着 La 离子含量增加, 样品的结构从  $x \leq 0.50$  的正交结构 ( $Pnma$  空间群) 转变为  $x \geq 0.70$  的菱面体结构 ( $R\bar{3}c$  空间群). 并且  $\text{La}^{3+}$  离子的掺入还导致电荷有序转变温度逐渐降低, 在  $\langle r_A \rangle = 0.1203$  nm 时, 电荷有序现象消失, 样品出现顺磁-铁磁转变并伴随绝缘体-金属转变, 这主要是由于  $\langle r_A \rangle$  的增加引起了双交换作用的增强从而导致了铁磁性耦合增加. 此外,  $x \geq 0.50$  的样品在很大温度范围内都具有较大的磁熵变, 特别是  $x=0.70$  的样品, 在外磁场为 1.5 T 下最大磁熵变在 297 K 时达到 2.13 J/(kg·K), 可望成为室温磁致冷材料.

### 参考文献

[1] Helmlolt R V, Wecker J, Holzapfel B, Schultz L, Samwer K. *Phys Rev Lett*, 1993; 71: 2331

[2] Jin S, Tiefel T H, McCormack M, Fastnacht R A, Ramesh R, Chen L H. *Science*, 1994; 264: 413  
 [3] Wollan E O, Koehler W C. *Phys Rev*, 1955; 100: 545  
 [4] Jiráček Z, Krupička S, Šinša Z, Dlouhá M, Vratislav S. *J Magn Magn Mater*, 1985; 53: 153  
 [5] Uehara M, Mori S, Chen C H, Cheong S-W. *Nature*, 1999; 399: 560  
 [6] Fäth M, Freisem S, Menovsky A A, Tomioka Y, Aarts J, Mydosh J A. *Science*, 1999; 285: 1540  
 [7] Guo Z B, Zhang J R, Huang H, Ding W P, Du Y W. *Appl Phys Lett*, 1996; 70: 904  
 [8] Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, Huang H, Ding W P, Feng D. *Phys Rev Lett*, 1997; 78: 1142  
 [9] Bohigas X, Tejada J, del Barco E, Zhang X X, Sales M. *Appl Phys Lett*, 1998; 73: 390  
 [10] Tomioka Y, Okuda T, Okimoto Y, Asamitsu A, Kuwahara H, Tokura Y. *J Alloy Compd*, 2001; 326: 27  
 [11] Rao C N R, Arulraj A, Cheetham A K, Raveau B. *J Phys: Condens Matter*, 2000; 12: R83  
 [12] Hejtmanek J, Jiráček Z, Sebek J, Strejček A, Hervieu M. *J Appl Phys*, 2001; 89: 7413  
 [13] Li Z Q, Zhang X H, Liu H, Liu X J, Liu X D, Mi W B, Bai H L, Jing X N, Jiang E Y. *Solid State Commun*, 2004; 130: 563  
 [14] Roy S, Guo Y Q, Venkatesh S, Ali N. *J Phys: Condens Matter*, 2001; 13: 9547  
 [15] Zhong W, Chen W, Ding W P, Zhang N, Hu A, Du Y W, Yan Q J. *J Magn Magn Mater*, 1999; 195: 112  
 [16] Zhong W, Chen W, Ding W P, Zhang N, Du Y W, Yan Q J. *Solid State Commun*, 1998; 106: 55  
 [17] Li Z Q, Jiang E Y, Zhang D X, Hou D L, Li W C, Bai H L. *Phys Lett*, 2000; 277A: 56  
 [18] Young R A, Sakhivel A, Moss T S, Paiva-Aantos C O. *J Appl Cryst*, 1995; 28: 366  
 [19] Zhang X H, Li Z Q, Song W, Du X W, Wu P, Bai H L, Jiang E Y. *Solid State Commun*, 2005; 135: 356  
 [20] Li Z Q, Zhang X H, Yu J S, Liu X J, Liu X D, Liu H, Wu P, Bai H L, Sun C Q, Lin J J, Jiang E Y. *Phys Lett*, 2004; 325A: 430  
 [21] Rao G H, Sun J R, Bärner K, Hamad N. *J Phys: Condens Matter*, 1999; 11: 1523  
 [22] Damay F, Martin C, Maignan A, Raveau B. *J Appl Phys*, 1997; 82: 6181  
 [23] Yu M H, Devi P S, Lewis L H, Sampath S, Parise J B, Gambino R J. *Mater Sci Eng*, 2003; B97: 245  
 [24] Phan M H, Tian S B, Yu S C, Ulyanov A N. *J Magn Magn Mater*, 2003; 256: 306  
 [25] Ju H L, Gopalakrishnan J, Peng J L, Li Q, Xiong G C, Wenkatesan T, Greene R L. *Phys Rev*, 1995; 51B: 6143  
 [26] Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S-W, Schiffer P E, Ramirez A P. *Phys Rev Lett*, 1995; 75: 4488  
 [27] Phan M H, Peng H X, Yu S C, Tho N D, Chau N. *J Magn Magn Mater*, 2005; 285: 199  
 [28] Sun Y, Tong W, Zhang Y H. *J Magn Magn Mater*, 2001; 232: 205