

# $K^+$ 掺杂对钙钛矿氧化物 $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ ) 的结构及磁性的影响

亓淑艳 冯 静\* 侯湘钰 张密林  
(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)

**摘 要** 采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ ) 系列样品, 经过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、振动样品磁强计 (VSM) 等测试技术的表征。结果表明, 由于  $K^+$  离子半径 (0.151 nm) 比  $Sr^{2+}$  离子半径 (0.112 nm) 大,  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  系列样品的晶体结构随着  $K^+$  离子掺杂量的增加由四方单斜转变, 对称性由高向低转变, 样品的形貌呈现不规则的球状, 直径在 100~500 nm 之间。在  $M^{2+}/M^{3+}$  比例增加, A 位的平均离子半径增大及 A 位离子失配效应增加的三重作用影响下, 随着  $K^+$  离子掺杂量的增加, 样品的居里温度和磁化强度随  $x$  增加呈下降的趋势, 当  $x=0.2$  时, 居里温度  $T_c=309$  K 接近于室温。因掺杂钙钛矿氧化物中存在着非常强的磁性和晶格的耦合效应, 使得样品  $La_{0.7}Sr_{0.1}K_{0.2}MnO_3$  在居里温度附近的磁熵变较大,  $\Delta S_M=3.28$  J/(Kg $\cdot$ K)。

**关键词** 钙钛矿, 双交换作用, 居里温度, 最大磁熵变

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)07-0825-04

稀土锰氧化物  $AMnO_3$  (A: La, Sm, Nd, P 等) 具有天然钙钛矿型晶体结构, 一般情况下为绝缘体, 具有反铁磁性。当 A 位的稀土元素被二价碱土元素部分代替后, 形成掺杂稀土锰氧化物  $A_{1-x}R_xMnO_3$  (R: Sr, Ca, Ba 等)。这类材料由于具有巨磁电阻效应<sup>[1,2]</sup> 和磁热效应<sup>[3,4]</sup>, 引起凝聚态物理界和材料界的广泛关注。一定外磁场下居里温度 ( $T_c$ ) 附近的磁热效应 ( $\Delta S_M$ ) 是磁致冷材料的主要性能体现。1997 年, 都有为等<sup>[5]</sup> 在钙钛矿型锰氧化物中发现了比 Gd 大的磁熵变, 为室温磁制冷提供了一类新的磁制冷工质。此后, 稀土钙钛矿锰氧化物的磁热效应的研究逐渐引起人们的兴趣<sup>[6,7]</sup>。Zhang 等<sup>[8]</sup> 合成的  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  样品  $\Delta H=2$  T 时, 居里温度  $T_c=260$  K 最大磁熵变为  $\Delta S_M=1.90$  J/(Kg $\cdot$ K)。Mira 等<sup>[9]</sup> 制备的  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$  样品居里温度为 370 K 高于室温, 且最大磁熵变较小,  $\Delta S_M$  为 1.50 J/(Kg $\cdot$ K),  $\Delta H=1$  T。Beja 等<sup>[10]</sup> 发现, 在  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  的基体中适当的掺入  $K^+$  离子, 可以提高磁熵变的值,  $\Delta H=3$  T  $\Delta S_M=4.92$  J/(Kg $\cdot$ K)。在对钙钛矿氧化物磁制冷性能的研究中, 研究  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  系列样品的较多, 研究  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  系列的较少<sup>[11,12]</sup>。为了提高  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  的磁熵变, 进一步澄清  $K^+$  掺杂对钙钛矿磁滞冷性能的影响, 本文在  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  中适当的掺入  $K^+$  离子, 并对其结构, 居里温度及磁熵变进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$La_2O_3$  (99.99%),  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $KNO_3$ , 浓硝酸, 氨水, 以上试剂均为分析纯, 并分别配制成 1 mol/L 的溶液待用。Y500 型 X 射线衍射仪 (丹东射线仪器公司),  $CuK\alpha$  波长为 0.154 18 nm, 扫描速率为  $6^\circ/\text{min}$ , 步进角度为  $0.1^\circ$ , 扫描范围为  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 管电压为 30 kV, 管电流为 20 mA, MX2600 FE 型热场发射扫描电子显微镜 (英国 Camscan 公司), JDM-14D 型振动样品磁强计 (吉林大学), 最大磁场为 2 T。在测等温磁化曲线时,  $T_c$  附近每隔 2 K 测一条 M-H 曲线。

2007-07-14 收稿, 2008-01-10 修回

黑龙江省自然科学基金 (B2007-08); 哈尔滨工程大学基础研究基金项目 (HEUFT05019); 教育部博士点新教师基金 (20070217060)

通讯联系人: 冯静, 女, 副教授; E-mail: fengjing@hpu.edu.cn; 研究方向: 无机磁性材料

## 1.2 样品的制备

根据掺杂比例计算各溶液所需体积并移取至烧杯中,混合均匀。在 50 °C 的水浴锅中搅拌并滴加氨水,用数显酸度计测量,控制溶液的 pH 值在一定的范围之内。在 70 °C 水浴中将反应产物搅拌蒸干,得深红棕色粘稠胶状物质。将胶状物质在烘箱中烘干,得干凝胶。将干凝胶研磨成粉,然后在箱式电阻炉里煅烧,得黑色粉末样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相结构分析

图 1 为  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  ( $x$  为 0.05~0.3) 样品的 XRD 图。由图可以看出,当用  $\text{K}^+$  部分替代  $\text{S}^{2+}$  时,没有引起衍射峰的变化,但是所有的峰都向小角移动。这表明用  $\text{K}^+$  部分替代  $\text{S}^{2+}$ ,没有引起其它杂相的产生,其 XRD 图与  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  标准谱图 JCD510409 一致。通过 CELI 程序对 XRD 数据进行分析可知,当  $x$  为 0.05~0.2 时,样品属于四方相;当  $x$  为 0.25~0.3 时,样品属于单斜晶系。表明该体系结构随  $\text{K}^+$  掺杂浓度的增加由高对称性向低对称性转变。这是由于  $\text{K}^+$  半径 (0.151 nm) 大于  $\text{S}^{2+}$  半径 (0.112 nm),  $\text{K}^+$  代替了  $\text{S}^{2+}$  后,键角和键长均发生了变化,使得样品的晶格结构也随之发生变化。

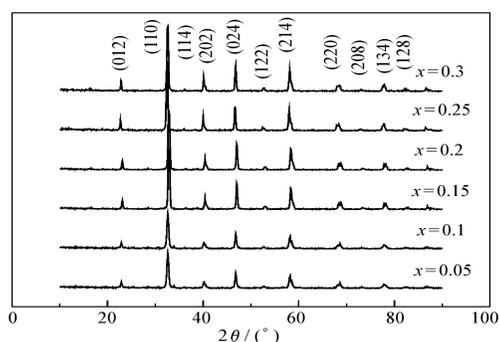


图 1  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  样品的 XRD 图

Fig 1 XRD Patterns of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  samples

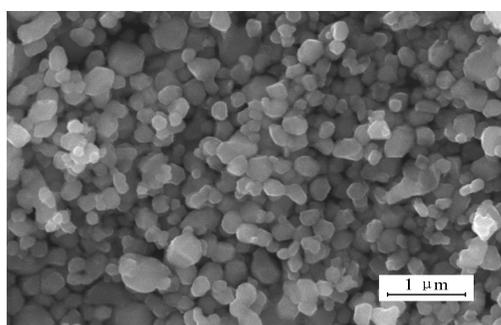


图 2  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$  样品的 SEM 图

Fig 2 SEM micrograph of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$  sample

图 2 为样品  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$  的 SEM 图。从图中可以看出,样品的形貌为不规则的圆球形,颗粒尺寸不太均匀,直径在 100~500 nm 之间。这是由于  $\text{K}^+$  的掺入使得 A 位离子半径不匹配,导致晶格发生畸变,结构发生变化,宏观表现粒子形状变得不规则<sup>[13]</sup>。

### 2.2 样品的居里温度变化的分析

图 3 为不同 K 含量样品在 7 957.7 A/m 下的磁热曲线图。表 1 为不同 K 掺杂量所对应的居里温度。从图 3 和表 1 中可以看出,随着  $\text{K}^+$  掺杂量的增加,样品的低温的磁化强度和居里温度均呈下降的趋势。与 Mira 等<sup>[9]</sup> 制备的未掺杂  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  样品的居里温度 ( $T_c = 370$  K) 相比,本文中的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  系列样品的居里温度均有所降低,并随样品中  $\text{K}^+$  含量的增加逐渐接近于室温。产生这种变化的原因如下:

本文在  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  的母体中引入  $\text{K}^+$ ,一方面,为保持电荷守恒,一部分  $\text{Mn}^{4+}$  会转变为  $\text{Mn}^{3+}$ ,随着  $\text{K}^+$  含量的增加  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  比例增加,偏离了最理想的  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+} = 1/2$  的比例,这样就不利于 e 电子在相邻的  $\text{Mn}^{4+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  之间连续转移,也不利于形成理想的立方钙钛矿结构,减弱了  $\text{Mn}^{4+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  之间的双交换作用,减少了饱和磁化强度;另一方面,  $\text{K}^+$  半径 (0.151 nm) 比  $\text{S}^{2+}$  半径 (0.127 nm) 大,  $\text{K}^+$  取代  $\text{S}^{2+}$  后,样品的 A 位平均离子半径增大,单电子 e 能带宽度变大,使双交换作用有所增强。根据失配效应因子<sup>[14]</sup> 公式:  $\delta = \sum y_i \left( \frac{r_i}{\langle r \rangle} \right)^2$ , 式中,  $\delta$  为失配效应因子,  $y_i$  分别对应于 A 位的不同离子所占原子百分比及其离子尺寸,  $\langle r \rangle$  为 A 位平均离子半径。本文还计算出了  $x$  为 0.05~0.3 时,不同样品的 A 位离子失配效应因子  $\delta$  的值分别为 0.014 6, 0.015, 0.015 3, 0.015 6, 0.016 0 和 0.016 0。可以看出,随着  $\text{K}^+$  掺入量的增加,失配效应因子  $\delta$  的值逐渐增大,晶格畸变增强,由畸变引起的电声子耦合作用

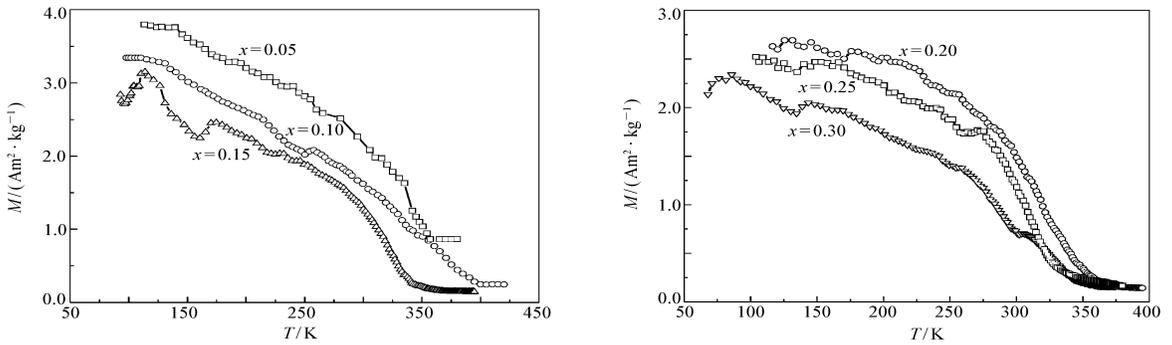


图 3 不同  $K^+$  含量样品  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  在 7.957 T 下的磁热曲线

Fig. 3 M-T curves of samples  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  at different  $K^+$  content in 7.957 T

增大, 减弱了双交换作用。

表 1 不同  $K^+$  含量样品  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  所对应的居里温度

Table 1 Curie temperatures of samples  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  at different  $K^+$  content

$x$ ( $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$ )	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$T_c$ of samples	335	321	314	309	299	294

综合以上 3 种效应可以得知, 本体系中  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  比例增加和失配效应因子  $\delta$  的增大占主导地位, 所以最终导致随着  $K^+$  含量的增加, 居里温度及饱和磁化强度逐渐降低。

### 2.3 样品居里温度附近最大磁熵变化的分析

根据热力学理论, 改变外磁场从 0 到 H 磁熵变由下式<sup>[15]</sup>给出:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH$$

与麦克斯韦方程  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$  联立, 可得到下列表达式:

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

根据上述公式可以得到最大磁熵变发生在铁磁-顺磁相变时的居里温度处。图 4 为掺杂  $K^+$  系列样品居里温度附近的最大磁熵变值。从图中可以看出, 最大磁熵变值随着  $K^+$  的掺杂量的增加先增大后减少, 在  $x=0.20$  居里温度  $T_c=309$  K 时, 其最大值为 3.28 J/(K $\cdot$  Kg $\cdot$  K)。与 Mira 等<sup>[9]</sup>制备的未掺杂  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  样品 ( $\Delta H=1$  T,  $\Delta S_M=1.50$  J/(K $\cdot$  Kg $\cdot$  K)) 相比, 磁熵变提高了 118.67%, 说明在  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  的基体上, 用一定量的  $K^+$  取代  $Sr^{2+}$  是可以提高磁熵变的。

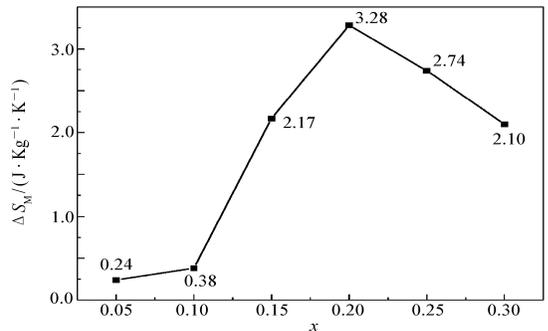


图 4 不同  $K^+$  含量样品  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  所对应的最大磁熵变

Fig. 4 Maximal magnetic entropy of samples  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  at different  $K^+$  content

已经证实掺杂钙钛矿氧化物具有较大磁熵变是由于其结构中存在着非常强的磁性和晶格的耦合效应<sup>[16~18]</sup>。Radacell 等<sup>[19]</sup>利用高分辨同步辐射 X 射线衍射直接观察到  $T_c$  附近晶格常数的异常变化。正是由于这种耦合作用, 使样品在居里温度附近发生了磁化强度的突变, 从而产生了大的磁熵变化。

在  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ ) 系列样品中, 当  $x \leq 0.2$  时, 在该体系中存在自旋与晶格的耦合, 晶格结构的变化影响着磁化强度的变化, 晶格中 Mn-O 键长和 Mn-O-Mr 键角的变化加剧了磁化强

度的变化,促进了铁磁顺磁转变<sup>[20]</sup>。这必然会对磁熵的变化产生强烈的影响,使得磁熵增大。当  $x > 0.2$  时,由于  $Mn^{2+}$  与  $Mn^{3+}$  离子数目的比例增加,使得  $Mn^{2+}$  与  $Mn^{3+}$  离子之间的双交换作用减弱,同时由于姜泰勒离子  $Mn^{3+}$  数目的减少,晶格畸变减小,铁磁耦合也随之减少<sup>[21]</sup>,最终导致居里温度附近磁熵变的减小。

### 参 考 文 献

- 1 Xun X Yuan S L, Miao J H, Ren G M, Yu G Q, Wang Y Q, Yin S Y. *Mater Lett J*, 2007 **61**(11-12): 2 315
- 2 Liao D Q, Sun Y, Yang R F, Li Q A, Cheng Z H. *Phys B: Condens Matter J*, 2007 **394**(1): 104
- 3 Hanh D T, Lslan M S, Khan F A, Minh D L, Chau N. *J Magn Magn Mater J*, 2007 **310**(2): 2 826
- 4 Hou D L, Yue C X, Bai Y, Lu Q H, Zhao X Y, Tang G D. *Solid State Commu J*, 2006 **140**(9-10): 459
- 5 Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, Ding W P, Feng D. *Physi Rev Lett J*, 1997 **78** 1 142
- 6 SHEN Ya-Tao(沈亚涛), GUO Zai-Bin(郭载兵), DU You-Wei(都有为). *Acta Phys Sinica(物理学报)[ J ]*, 1999 **48**(11): 2 137
- 7 CHEN Peng(陈鹏), WANG Dun-Hui(王敦辉), DU You-Wei(都有为). *Prog Phys(物理学进展)[ J ]*, 1999 **19**(4): 371
- 8 Zhang X X, Tejeda J X, Yin Y, Sun G F, Wong K W, Bohigas X. *Appl Phys Lett J*, 1996 **69** 3 596
- 9 Mira J, Rivas J, Hueso L E. *J Appl Phys J*, 2002 **91** 8 903
- 10 Bejar M, Dhahri E, Hlil E K, Heniti S. *J Alloys and Comp J*, 2007 **440**(1-2): 36
- 11 Kallei N, Dezancaub G, Dhahri J. *J Magn and Magn Mater J*, 2003 **261** 56
- 12 Cherif K, Zenni S, Dhahri J. *J Alloys and Comp J*, 2005 **396**(1-2): 29
- 13 LU Zhao-Tian(卢照田). *J Synth Cryst(人工晶体学报)[ J ]*, 1989 **18**(3): 225
- 14 Dama F, Martin C, Maignan A. *J Appl Phys J*, 1997 **82** 6 181
- 15 Chen W, Zhong W, Hou D L, Gao R W, Feng W C, Zhu M G, Du Y W. *J Phys: Condens Mat J*, 2002 **14** 11 889
- 16 Zhong W, Chen W, Ding W P, Zhang N, Du Y W, Yan Q J. *J Magn Magn Mater J*, 1999 **195**(01): 112
- 17 Xu Q Y, Gu K M, Liang X L, Ni G W, Wang Z M, Sang H, Du Y W. *J Appl Phys J*, 2001 **90**(1): 524
- 18 Hueso L E, Sando P, Miguens D R, Rivas J, Rivadulla F, Lopez-Quintela M A. *J Appl Phys J*, 2002 **91**(12): 99 437
- 19 Radaelli P G, Cox D E, Marezio M, Cheong S W, Schiffer P E, Ramirez A P. *Phys Rev Lett J*, 1995 **75** 4 488
- 20 Guo Z B, Zhong J R, Huang H, Ding W P, Du Y W. *Appl Phys Lett J*, 1997 **70**(7): 904
- 21 CHEN Tao(陈涛), XU Zhen(徐政), XU Ye-Wei(许业文). *Mater Rev(材料导报)[ J ]*, 2003 **17**(3): 72

## Effect of $K^{+}$ Doping on Structure and Magnetic Properties of Perovskite $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$ ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ )

QI Shu-Yan, FENG Jing, HOU Xiang-Yu, ZHANG Mi-Lin

(Material Science and Chemistry Engineering Department Harbin Engineering University Harbin 150001)

**Abstract**  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.3$ ) powders were prepared by sol-gel technique. The samples were characterized by X-ray diffraction, SEM and VSM. A structure transition of  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  with  $x$  increasing from tetrahedron to monoclinic was observed. The morphology of  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  is inhomogeneous ball with diameters of 100 ~ 500 nm. The Curie temperature and magnetization of  $La_{0.7}Sr_{0.3-x}K_xMnO_3$  decrease with  $x$  increasing. When  $x=0.2$ ,  $T_c$  (309 K) is near room temperature. This is the result of the  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  ratio increasing, average ionic radius increasing and ionic mismatch enhancement.  $La_{0.7}Sr_{0.1}K_{0.2}MnO_3$  shows a large magnetic entropy of  $\Delta S_M = 3.28$  J/(K $\cdot$ K) near  $T_c$  due to strong magnetism and crystal lattice coupling effect in doped perovskite oxides.

**Keywords** perovskite double exchange, Curie temperature, maximal magnetic entropy