

## 摘 要

室温磁致冷技术因具有代替气体压缩制冷的可能倍受各国关注。内蒙古科技大学与包头稀土研究院合作 6 年, 进行室温磁致冷技术开发研究。本论文是这项研究的一个分支, 主要目的是制备并研究室温附近的稀土锰钙钛矿磁致冷材料, 为课题组研制的磁致冷样机提供制冷材料。

与其它磁致冷工质相比, 稀土锰钙钛矿材料具有以下优势: 低磁场下其磁热效应较高, 而且化学性质稳定、居里温度可调、电阻率大、成本低, 是室温制冷的理想工质。

本论文采用水热法制备了室温附近磁致冷材料—LaAMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿(A 为 Ca、CaBa 或 CaSr), 借助 XRD、SEM、TEM 等仪器研究了水热合成条件(碱度、水热温度、水热时间)对其矿物成分、形貌的影响以及钙钛矿的高温热稳定性, 利用  $\Delta T_{ad} - T$ 、 $M - T$  曲线测量仪研究了不同形貌钙钛矿的磁热效应及居里温度, 确定了 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 与 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的最佳水热合成条件, 其最佳合成条件为: 碱度分别为 4.16 mol/L 和 6.53~8.9mol/L、水热温度均为 240℃ 以上、水热时间均为 80h 左右。同时找到了影响合成结果的关键性因素—高压釜的密封性, 最终改进了工艺: 将最初的“水热—热处理”合成工艺变为一步水热即可合成。

水热条件(碱度、水热温度、水热时间)影响钙钛矿的矿物成分及形貌, 不同形貌的钙钛矿样品, 其磁热效应大小有差别: 最佳合成条件下制备的丝状样品比其它条件下制备的块状样品磁热效应大, 而且高温化学性能更稳定一些。采用最佳水热条件一步直接合成的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品, 为很纯的钙钛矿, 在 1.4T 的磁场下, 其居里温度 T<sub>c</sub> 为 323K, 最大  $\Delta T_{ad}$  为 0.29K。A 位离子掺杂对钙钛矿(LaAMnO<sub>3</sub>) 的居里温度及磁热效应均有影响; 对于不同系列的 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿样品, 其居里温度 T<sub>c</sub> 与 A 位离子掺杂量 x 之间的规律性不同, 采用最小二乘法回归出 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 与 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两个系列钙钛矿磁热性能规律的拟合曲线, 其拟合曲线分别为:  $T = 288 \pm [162.18(X - 0.14)^{0.441}]$  和  $T = 271.1 + 214.2X$ 。依据这样的曲线规律, 很容易制得室温附近的成分不同的钙钛矿样品, 并能预测已知成分的钙钛矿样品的居里温度。

关键词: 水热合成 钙钛矿 磁热效应 居里温度

## ABSTRACT

Now near-room temperature magnetic refrigerant technology is more focused on by many countries for its replacing gas compression in the future. Inner Mongolia University of Science and Technology had cooperated with Baotou Research Institute of Rare Earth for six years on the study of Development of Magnetic Refrigerant Technology. This thesis belongs to the study item and its main purposes are to prepare and study near-room temperature magnetic refrigerant materials and supply materials for mode machine finally.

In comparison with other magnetic refrigerant materials, rare-earth manganese perovskite has such advantages as high magnetocaloric effect at low magnetic field, good chemical stability, tunable Curie temperature, large electrical resistivity and low cost. It is an ideal near-room temperature magnetic refrigerant material.

In this work, the near-room temperature magnetic refrigerant samples of LaAMnO<sub>3</sub> (A is Ca, CaBa or CaSr) series perovskite were prepared by hydrothermal method. The influences of prepared conditions (alkalinity, hydrothermal temperature, hydrothermal time) on their mineral composition, shapes and the magnetocaloric effects of different shapes' perovskite samples and their high temperature hot stabilities were studied by XRD, SEM, TEM. The magnetocaloric effects and the Curie temperatures of samples were measured by  $\Delta T_{ad} - T, M - T$  curve measurement devices. The optimal hydrothermal conditions of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> were made certain. Their optimal hydrothermal conditions are: alkalinity is 4.16 mol/L and 6.53~8.9mol/L respectively, hydrothermal temperature are both over 240℃, hydrothermal time are both about 80h. At the same time, the key to influencing the experiment result —the hermeticity of autoclave was found. At last the process was improved: turning "hydrothermal and heat-treated sythesis" into "one-step hydrothermal sythesis".

The prepared conditions (alkalinity, hydrothermal temperature, hydrothermal time ) have influences on their mineral composition, shapes. The magnetocaloric effects of different shape samples are not same: the magnetocaloric effects of silk-samples synthesized under optimal hydrothermal conditions are larger and their high temperature chemistries are more stable than those of lump-samples synthesized under the other conditions. La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> powders which were prepared by one-step hydrothermal method are pure perovskite, whose Curie temperature (T<sub>c</sub>) is 323K and maximal  $\Delta T_{ad}$  is 0.29K at the magnetic field of 1.4 Tesla. A<sup>2+</sup> content have influences on the magnetocaloric effects and Curie temperatures(T<sub>c</sub>) of the perovskite powders. Different series LaAMnO<sub>3</sub> perovskite have different regularities between Curie temperature (T<sub>c</sub>) and A<sup>2+</sup> content. By least square method, La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> and La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite's fitting curves were regressed respectively:  $T = 288 \pm [162.18(X - 0.14)^{0.441}]$  and  $T = 271.1 + 214.2X$ . According to such curves, it is easy to prepare near-room temperature, different composition perovskite samples and forecast the Curie temperatures of given perovskite samples.

**Key Words:** hydrothermal synthesis perovskite magnetocaloric effect Curie temperature

## 独创性说明

本人郑重声明：所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得内蒙古科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

签名： 李解 日期： 2005.6.6

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解内蒙古科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

签名： 李解 导师签名： 王正林 日期： 2005.6.10

## 前 言

传统气体压缩制冷技术已被普遍应用于家用电器、工业生产等民用领域,同时也被广泛应用于航空航天以及国防军事等领域<sup>[1]</sup>。但气体压缩制冷技术本身存在两大缺陷:其一,气体制冷技术因使用压缩机,导致效率低、能耗大;其二,压缩制冷多采用氟利昂及氨等气体工质,对环境造成污染或破坏,特别是氟利昂工质,严重地损害大气臭氧层。所以,一方面人们积极开发新的不破坏大气臭氧层的氟利昂替代工质——无氟气体工质,另一方面人们积极探寻一些全新的制冷技术,如半导体制冷、磁致冷等。目前无氟气体替代工质已经开始生产应用,该类工质的最大优点在于不破坏大气臭氧层,但是大多具有潜在的温室效应,且仍不能克服压缩制冷技术能耗大的缺陷,不是根本解决办法。半导体制冷因电耗太大,多用于医药及医疗器械等小规模冷冻。而磁致冷是一项新型绿色致冷技术,因其具有高效节能、无环境污染、运行可靠、尺寸可大可小、重量轻等优点且完全具有替换气体压缩制冷的可能,引起了广泛的关注。磁致冷技术应用广泛,从低温到室温以上均可适用:在低温领域,磁致冷技术在制取液化氨、氮,特别是绿色能源液化氢方面有较好的应用前景;在高温特别是近室温领域,磁致冷在冰箱、空调以及超市食品冷冻系统方面也有良好的发展空间。而且,磁致冷在空间和核技术等国防领域也有广泛的应用前景。目前,世界各国都在研制开发新型、高效的磁致冷材料:在国外,美国、日本、荷兰等国研究较早;国内南京大学研究钙钛矿磁致冷材料较多。

本课题组与包头稀土研究院合作6年,开展室温稀土磁致冷技术的研究工作。先后开发了钆及其合金、锰锆铈系列合金、稀土锰钙钛矿等磁致冷材料。下表列出了近几年来本课题组的研究成果。

磁致冷材料	Tc/K	H/T	$\Delta T_{ad}$ /K	开发时间
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> x=0.54	298	1.4	2.55	2001~2002
Gd	293	1.4	3.3	2001~2002
Gd <sub>x</sub> Dy <sub>1-x</sub> x=0.9	284	1.4	2.3	2001~2002
(Gd <sub>x</sub> Dy <sub>1-x</sub> ) <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> x=0.85	300	1.4	2.1	2001~2002
Mn <sub>5</sub> Ge <sub>3-x</sub> Sb <sub>x</sub> x=0.2	297	1.4	1.3	2002~2003
Gd <sub>4</sub> (Bi <sub>x</sub> Sb <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> x=0.5	292	1.4	1.9	2002~2003
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> x=0.4	277	1.4	0.29	2003~2004

稀土锰钙钛矿磁致冷材料与稀土金属及其合金等磁致冷材料相比有以下优势：

- 1) 在中低温磁场下磁熵变大；
- 2) 其居里温度可调，可获得任何制冷温差；
- 3) 较大电阻率有利于减小涡流损失；
- 4) 易于制备、化学性质稳定，容易实现大规模生产。

本文采用温和的水热合成法制备  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  型钙钛矿（A 为 Ca、CaBa 或 CaSr），研究合成条件对其矿物成分及形貌的影响、钙钛矿的高温热稳定性以及不同形貌、不同 A 位掺杂量的钙钛矿的磁热效应。最终总结出水热合成钙钛矿的磁热性能规律，并获得室温下的钙钛矿。

# 1 文献综述

## 1.1 磁致冷及磁致冷材料

磁致冷，是指以磁性材料为工质的一种全新的制冷技术，其基本原理是借助磁致冷材料的磁热效应（或称磁卡效应，Magnetocaloric Effect, MCE）来达到制冷目的。磁热效应是磁性材料的一种固有特性，它是由外磁场的变化引起材料内部磁熵的改变，并伴随着材料吸热放热：等温磁化（施加外磁场）时，材料的磁熵降低并放出热量；绝热退磁（去除外磁场）时，材料的磁熵升高并吸收热量。若利用一个循环将这两个过程连接起来就可以实现连续制冷。

磁致冷的研究已有 120 多年的历史，最早是在 1881 年，Warbug 首先观察到金属铁在外加磁场中的热效应。1895 年 P Langeriz 发现了磁热效应，并于 20 世纪初第一次展示通过改变顺磁材料的磁化强度可导致可逆温度变化。

磁致冷总的发展趋势是由低温向高温发展。上世纪 30 年代，利用顺磁盐作为磁致冷工质，采用绝热去磁方式成功地获得 mK 量级的极低温磁致冷材料，主要用于液化氦，1935 年美国的 Kurti 与 F.E.Simon 利用磁致冷达到 10mK 量级超低温；80 年代，采用 Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (GGG) 型的顺磁性石榴石化合物，成功地应用于 1.5—15K 的磁致冷；90 年代用磁性铁离子取代部分非磁性镓离子，当温度高于 15K 时，其磁熵变超过 GGG，从而成为 12~30K 温区最佳的磁致冷材料<sup>[2]</sup>。

自从 1976 年美国 NASA Lewis 的 G.VBrown 提出用稀土金属钆 (Gd) 做为磁致冷工作物质并于同年首次研制出室温磁致冷试验装置以来<sup>[3]</sup>，室温磁致冷技术的研究与开发逐渐引起人们的重视。

1996 年美国宇航公司与美国国家能源部阿墨斯实验室合作，完成了第一台工作于室温附近的磁致冷冰箱样机的试制<sup>[4]</sup>。这台样机用稀土金属钆 (Gd) 作为工作物质，并使用超导磁体作为磁场源（磁场强度达到 5T）。该样机从 1996 年 12 月开始，连续工作了 1200 小时，运转过程的测试结果表明，它的效率能达到 50% 至 60%，而传统的氟氯碳制冷技术最多只能达到 40%，大多数情况只能达到 25%。这台样机不仅效率高，而且不排放任何污染物，噪音很低，与传统的氟氯碳制冷机相比，它有很强的潜在竞争力。

上述样机的试制成功是磁致冷技术开发的一项重大突破。但是，从商品开发的角度

来看,上述样机的最严重问题是在于它的磁场源。如上文所述,在超导磁体产生的 5T 磁场条件下,该样机能得到很高的致冷效率(50%—60%),致冷功率可达到 500W;但在钕铁硼永磁体所能产生的 1.5T 低磁场条件下,致冷功率则降低到 150W<sup>[5]</sup>。这表明,由于磁致冷材料(稀土金属 Gd)在较低磁场条件下的磁致冷效应不够大,磁致冷样机要求必须很高的磁场才能得到高效率,而只有超导磁体才能有这样的磁场。正是对高磁场的依赖,才限制了它在家用或汽车用方面的商品化发展。

1996 年,美国阿墨斯实验室的两位科学家(K.A.Gschneidner 和 V.K.Perchsky)又发现了新型的稀土磁致冷材料——钆硅锗合金,它的磁热效应是金属钆的两倍左右<sup>[6-8]</sup>。可见,新材料的发现,使磁致冷技术向商品化开发迈进了一大步,这是磁致冷技术开发的另一项重大突破。

由于 90 年代在磁致冷技术开发方面取得了以上两项突破,磁致冷技术的商品化开发已经吸引了世界许多国家科研工作者的极大兴趣。目前,室温附近磁致冷材料和磁致冷技术研究处于领先地位的是美国和日本,国内一些科研院校也在进行这方面的探索。

1997 年报道钙钛矿磁性化合物磁熵变超过金属 Gd<sup>[9]</sup>,同年报道美国阿墨斯实验室的科学家发现 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>(x≤0.5)化合物:其居里温度可以在 30~270K 的范围内调节且磁熵变至少为已发现的各温区典型磁致冷材料的 2~10 倍<sup>[8,10]</sup>;1998 年报道了陈伟等研制的具有磁热效应的钙钛矿型纳米 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 材料,在室温附近、低磁场下具有较大的磁热效应,可成为室温磁致冷材料<sup>[11]</sup>。

2001 年,日本京都大学和我国的中科院物理所研究并报道<sup>[12]</sup>的 MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 和 La(Fe,Co)<sub>13-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Si,Al)系列化合物在室温附近有巨大磁热效应,其磁熵变大于或至少等于 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> 系化合物的磁熵变(在峰值处比较),有望使磁致冷技术获得新突破。

2001 年 12 月美国宇航公司联合阿墨斯(Ames)实验室研制出世界上第一台能在室温永磁场下工作的磁冰箱<sup>[13]</sup>。这种磁致冷冰箱是由一个含有金属钆片的轮子和一块高磁能积的稀土磁体所构成。当通过磁场时,轮子上的金属钆显示出很大的磁热效应;当撤去磁场时,钆就会变冷。该磁冰箱只耗费驱动钆轮转动的马达和抽水机的电力,很省电。

2002 年,荷兰研究者 O.Tegus 等人发现了具有巨磁熵变的 MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub> 系列合金<sup>[14]</sup>。其中, MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> 与具有巨磁热效应的 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) 合金相比,前者的磁熵变在 H=2T、5T 时分别为 14.5J/(kg·K)、18.5 J/(kg·K),与后者相当;而其居里温度(T<sub>c</sub>=300~310K)

高于 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) 合金 (T<sub>c</sub>=275K), 其最佳使用温度处于室温及略高于室温的位置, 因此这种合金更适用于室温磁致冷技术。

### 1.1.1 磁致冷材料的分类

一定外场 H 下的磁热效应 ( $\Delta S_m$  或  $\Delta T_{ad}$ ) 表征了磁致冷材料在该磁场下的制冷能力。居里温度 (T<sub>c</sub>) 是磁性材料从铁磁状态 (或亚铁磁状态) 向顺磁状态转变的温度。在居里温度附近, 材料的磁热效应表现最为明显, 故居里温度限定了磁致冷材料的应用温度区间。根据居里温度的不同, 磁致冷材料可分为三类。

#### 1.1.1.1 极低温磁致冷材料 (T<sub>c</sub> < 20K)

这个温区的材料多为顺磁材料, 主要有: Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG)、Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (DAG) 以及 Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O、Gd(OH)<sub>2</sub>、Gd(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、DyPO<sub>4</sub> 和 ErNi<sub>2</sub>、Er<sub>3</sub>Ni、DyNi<sub>2</sub>、HoNi<sub>2</sub>、Er<sub>0.6</sub>Dy<sub>0.4</sub>、Ni<sub>2</sub>ErAl<sub>2</sub> 等<sup>[15]</sup>, 其中研究得最成熟的要数 GGG, 该材料制备成单晶体后, 较为成功地用于生产 HeII 流及氦液化前级制冷。综合来看, 该温区仍以 GGG、DAG 占主导地位。近几年来, 人们对 Er 基等磁致冷材料进行比较深入的研究, 表 1.1<sup>[16]</sup>归纳了其研究成果。

表 1.1 20K 以下温区的磁致冷材料

磁致冷材料	T <sub>c</sub> /K	H/T	$\Delta S_m$ 或 $\Delta T_{ad}$
Er <sub>3</sub> AlC	5.5	7.53	12.7K
ErNi	6	7.5	2.3J/(mol·R·K)
ErNiAl	6	5	21.6J/(kg·K)
Er <sub>3</sub> AlC <sub>0.5</sub>	6.5	7.53	10.4K
Er <sub>3</sub> AlC <sub>0.25</sub>	7	7.53	9.6K
Er <sub>3</sub> AlC <sub>0.1</sub>	8	7.53	8K
ErAgGa	8.5	7.53	6.4K
(Dy <sub>0.26</sub> Er <sub>0.74</sub> )Ni <sub>2</sub>	9.5	7.5	3.8 J/(mol·R·K)
(Dy <sub>0.25</sub> Er <sub>0.75</sub> )Al <sub>2</sub>	11~24	5	22J/(kg·K)
Er <sub>2</sub> Al <sub>2</sub>	13.6	7.5	14.26K
(Dy <sub>0.1</sub> Er <sub>0.9</sub> )Al <sub>2</sub>	17.7	7.5	13.1K
DyNi <sub>2</sub>	20	7.5	3.2 J/(mol·R·K)



### 1.1.1.2 中温磁致冷材料 ( $20\text{K} < T_c < 77\text{K}$ )

20K~77K 是液化氢、液化氮的重要温区。在该温区集中研究了  $\text{R}_2\text{Al}$ 、 $\text{RNi}_2$  (R 代表稀土元素) 型材料及一些重稀土元素单晶、多晶材料, 而且  $\text{R}_2\text{Al}$  型材料的复合化研究获得了较宽的居里温度。近年来,  $\text{RNiAl}$  系列、 $(\text{Gd}_x\text{Er}_{1-x})\text{NiAl}$  系列研究较多; Zimm 等人研制的  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{Al}_2$  复合材料<sup>[17]</sup>磁矩大, 居里温度也很宽(14K—164K)。表 1.2<sup>[15,16]</sup>、表 1.3<sup>[2,15]</sup>列出了该温区一定外场 H 下磁致冷材料的居里温度 ( $T_c$ ) 及磁热效应 ( $\Delta S_m$  或  $\Delta T_{ad}$ )。

表 1.2 20K~77K 温区的磁致冷材料

磁致冷材料	$T_c/\text{K}$	H/T	$\Delta S_m$ 或 $\Delta T_{ad}$
$\text{R}_2\text{Al}$ 复合材料	10~50	5	6~6.6J/(mol·K)
$(\text{Gd}_{0.40}\text{Er}_{0.60})\text{NiAl}$	21	5	3.76 J/(mol·K)
$(\text{Dy}_{0.25}\text{Er}_{0.75})\text{Al}_2$	24.4	7.5	11K
$(\text{Gd}_{0.54}\text{Er}_{0.46})\text{NiAl}$	28	5	3.4 J/(mol·K)
$(\text{Gd}_{0.1}\text{Dy}_{0.9})\text{Ni}_2$	28	7.5	4.8 J/(mol·R·K)
$\text{DyAlNi}$	29	7.5	2.15 J/(mol·R·K)
$\text{GdNiAl}$	29~50	5	2.6 J/(mol·K)
$(\text{Dy}_{0.4}\text{Er}_{0.6})\text{Al}_2$	30	5	20 J/(mol·K)
$(\text{Gd}_{0.30}\text{Er}_{0.70})\text{NiAl}$	32	5	2.9 J/(mol·K)
$\text{HoAl}_2$	33	5	6.3 J/(mol·K)
$\text{TbNi}_2$	37	7.5	3.55 J/(mol·R·K)
$\text{GdPd}$	38	7.5	9.75K
$\text{Dy}_{55}\text{Al}_{45}$	40	6	90kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
$\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$	43	5	4.7 J/(mol·K)
$(\text{Dy}_{0.7}\text{Er}_{0.3})\text{Al}_2$	47.5	7.5	9.83K
$\text{Dy}_{60}\text{Al}_{40}$	52	6	91 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
$(\text{Dy}_{0.85}\text{Er}_{0.15})\text{Al}_2$	55.7	7.5	9.58K
$\text{DyAl}_2$	60	5	4.0 J/(mol·K)

### 1.1.1.3 高温磁致冷材料 ( $T_c > 77K$ )

77K 以上温区 (特别是近室温) 磁致冷材料因其具有取代传统氟利昂制冷系统的趋势而倍受关注。人们重点研究了 Gd 和其它重稀土元素及其化合物, 也有人对 R—Al、R—Cu 及 Fe—Zr 系非晶合金及 3d 过渡族金属的合金或化合物 (如  $Mn_{2.9}AlC_{1.1}$  以及铁氧体系列: 石榴石等)进行了研究。

在近室温区间, 一是美国学者 Gschneidner 等研究  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  系合金取得突破性进展; 二是国内南京大学等对钙钛矿型化合物进行大量的研究。另外,  $Fe_{49}Rh_{51}$  虽具有 GMCE, 但因 Rh 非常昂贵且其磁热效应不可逆, 故没有多大实用价值。

表 1.3<sup>[2,15]</sup>、表 1.4<sup>[15,16,21,22]</sup>、表 1.5<sup>[12,15,16,22]</sup>和表 1.6<sup>[15,16,18,28,29,30,31,32,33]</sup>列出了该温区一些磁致冷材料在一定外场 H 下的居里温度 ( $T_c$ ) 及磁热效应 ( $\Delta Sm$  或  $\Delta Tad$ )。

### 1.1.2 磁致冷材料的磁热性能

磁致冷材料的磁热性能主要体现在一定外场下居里温度 ( $T_c$ ) 附近的磁热效应 ( $\Delta Sm$  或  $\Delta Tad$ )。研究表明, 材料的成分及含量对磁热效应及居里温度都有影响。

#### 1.1.2.1 稀土元素及其合金的磁热性能

##### 1. 稀土元素

稀土共有 17 种元素, 即镧、铈、镨、钕、钐、铈、钆、铽、镱、镱、铒、铥、镱、镱、铒、铥。其中金属钆的磁热性质被研究的最多。在不同的磁场下, 其居里温度  $T_c$  均为为 293K, 居里点处的绝热温度  $\Delta Tad$  不同, 最高达 12K (如表 1.3<sup>[2,15]</sup>所示)。金属钆是一种良好的室温磁致冷材料。另外, 稀土元素铽 (Tb)、镱 (Dy)、铥 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm) 的研究也较多。在不同的温度范围, 其磁性状态存在差别。故其表现出来的磁热效应也各不相同, 在  $H=6$  特斯拉的外磁场下, Tb、Dy、Ho、Er、Tm 的绝热温变  $\Delta Tad$  与居里温度  $T_c$  如表 1.3<sup>[2,15]</sup>所示。

##### 2. 稀土合金及其化合物

目前磁致冷材料的研究主要集中于近室温附近。稀土元素磁矩很高, 但居里温度 ( $T_c$ ) 较低; 过渡元素由于 3d 电子间的强相互作用而具有较高的居里温度 ( $T_c$ ), 故研究稀土元素—过渡金属间化合物磁热效应较多。

文献<sup>[19]</sup>报道, 在  $Gd_{1-x}Dy_x$  ( $x < 0.3$ ) 系合金的制取中, 镱 (Dy) 的添加并不会改变

Gd 的晶体结构, 却会使其居里温度发生有规律的改变, 随着 Dy 含量的增加其居里温度逐渐降低, 但这些合金的磁热效应  $\Delta T_{ad}$  峰值随 Dy 含量的增加没有明显的变化。

而对于 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> 系列合金, 当  $x=0.08, 0.25, 0.43, 0.5$  时, 其磁熵变分别为 61, 69, 40, 20 J/(kg·K), 该系列合金的确显示出了巨磁热效应 (GMCE), 其磁热效应为各对应温区典型磁致冷材料的 2—10 倍。在室温附近, Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 的磁熵变是 Gd 的两倍, 但美中不足的是它的居里温度 ( $T_c$ ) 稍低了一点 (约为 280 K)。对于室温磁致冷而言, 希望  $T_c$  高一些。由于 Si 含量大于 0.5 后不会出现 GMCE, 故不可能通过 Si 含量来提高居里温度 ( $T_c$ ), 这就需要通过添加其它一些合金元素来提高  $T_c$  并保持其 GMCE。试验在 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 中添加了 Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Al 等元素, 并研究其对居里温度和磁熵变的影响。实验表明<sup>[20]</sup>: 这些合金元素基本上都能提高居里温度 ( $T_c$ ); 磁场强度在 0—5T 之间变化时, 磁熵变有不同程度的下降, 但都比 Gd 的磁熵变要大。在这些元素中 Ga 的效果是最好的, 如: 添加 0.33% 的 Ga (Gd<sub>5</sub>(Si<sub>1.985</sub>Ge<sub>1.985</sub>Ga<sub>0.033</sub>)), 可以把一级相变温度从 276K 提高到 286K, 而磁熵变在磁场强度变化为 0—2T 时, 相对于 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 还有所提高。当 Ga 含量增加到 0.67% 后, 磁熵变就急剧下降到 Ga 含量为 0.33% 时的 1/2。表 1.4<sup>[15,16,21,22]</sup> 列出了几种稀土合金及其化合物的磁热性能。

表 1.3 几种稀土元素的居里温度  $T_c$  与绝热温变  $\Delta T_{ad}$

元素	$T_c$ (K)	H (T)	$\Delta S_m$ 或 $\Delta T_{ad}$
Gd	293	1	3 K
Gd	293	1.5	4.2J/(kg·K)
Gd	293	2	4.5 J/(kg·K)
Gd	293	3	9.5 J/(kg·K)
Gd	293	5	12 K
Gd	293	6	12 K
Tb	231	6	10 K
Dy	177.5	6	7.7 K
Ho	132	6	4.6 K
Er	35	6	3.2 K
Tm	58	6	1.5 K

表 1.4 稀土合金及其化合物的磁热性能

磁致冷材料	T <sub>c</sub> /K	H/T	ΔSm 或 ΔT <sub>ad</sub>
Dy <sub>0.7</sub> Y <sub>0.3</sub>	129	6	3.7K
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>2-x</sub> ) <sub>4</sub> x=0.25	150	5	68J/(kg·K)
GdAl <sub>2</sub>	165	5	6.5J/(kg·K)
Tb <sub>0.63</sub> Y <sub>0.37</sub>	177	6	5.5K
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>2-x</sub> ) <sub>4</sub> x=0.43	247	5	39 J/(kg·K)
Gd <sub>0.7</sub> Tb <sub>0.3</sub>	252	6	9.2K
Gd <sub>0.73</sub> Dy <sub>0.27</sub>	265	5	11.5 J/(kg·K)
Gd <sub>0.4</sub> Tb <sub>0.6</sub>	270	6	8K
Gd <sub>60</sub> Tb <sub>40</sub>	272	1	21.5kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
Gd-Er	275	0.45	1.5K
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>2-x</sub> ) <sub>4</sub> x=0.5	276	5	18.4 J/(kg·K)
Gd <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	279	1	13 J/(kg·K)
Gd-Dy	280	0.45	1.38K
Gd-Tb	283	1	1.3K (纳米粉)
Gd <sub>80</sub> Tb <sub>20</sub>	284	1	20.6 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>1.985</sub> Ge <sub>1.985</sub> Ga <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub>	286	5	17.6 J/(kg·K)
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>16.4</sub> Co <sub>0.6</sub>	293	2	4.75K
Er <sub>2</sub> Fe <sub>15.26</sub> Ni <sub>1.74</sub>	293	2	4.51K
Gd-Zn	300	1	2.08K
Y <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	300	7	14.2K
Cr <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	318	2	1.1K
Gd <sub>5</sub> (Si <sub>x</sub> Ge <sub>2-x</sub> ) <sub>4</sub> x=1.0	339	5	9.1 J/(kg·K)
Gd <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	355	1	13 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)

### 1.1.2.2 石榴石的磁热性能

石榴石是一种岛状结构硅酸盐，硬度为 6.5~7.5，化学稳定性较好。20 世纪 80 年

代初采用 GGG 型的顺磁性石榴石铁氧体,成功地应用于 1.5~15K 温区的磁致冷<sup>[23]</sup>。90 年代用 Fe 离子取代部分 Gd 离子,由于 Fe 离子与 Gd 离子间存在超交换作用,使局域磁矩有序化,构成磁性纳米团簇,当温度高于 15K 时,磁熵变高于 GGG,成为 15~30K 温区较好的磁致冷材料<sup>[21]</sup>。而美国 90 年代制备出的钆镓铁石榴石(GGIG)纳米复合材料与常规的钆镓铁石榴石相比<sup>[21]</sup>,其磁致冷温度由原来的 15K 提高到 40K,同时,它热损耗小,也没有剩余磁化,因而在未来磁致冷材料上有着广阔的应用前景。

### 1.1.2.3 钙钛矿型化合物的磁热性能

近年来,作为具有良好发展前景的磁制冷工作物质—钙钛矿型化合物的电磁性能引起人们广泛的关注,国内南京大学等对钙钛矿型化合物进行了大量研究<sup>[15]</sup>。如:在 1.5T 的磁场下,La<sub>0.837</sub>Ca<sub>0.098</sub>Na<sub>0.038</sub>Mn<sub>0.987</sub>O<sub>3</sub>的 $\Delta S_m$ 为 8.4J/(kg·K)(为 Gd 的 2 倍),但其居里温度为 255K;La<sub>0.822</sub>Ca<sub>0.098</sub>K<sub>0.043</sub>Mn<sub>0.974</sub>O<sub>3</sub>的 $\Delta S_m$ 为 6.8J/(kg·K)(约为 Gd 的 1.6 倍),其居里温度为 265K,相比之下有所提高,但也不能用作室温磁致冷材料。而 La<sub>0.79</sub>Na<sub>0.199</sub>Mn<sub>1.0</sub>O<sub>2.97</sub>的居里温度虽然提高到了 334K,但其 $\Delta S_m$ 却下降为 Gd 的一半。该系化合物的最大优点在于:与 Gd 及 GdSiGe 系合金相比其成本大大降低,如能使之在室温附近保持巨磁热效应(GMCE),则具有良好的应用前景。本文将在后面详细介绍钙钛矿材料。其中,表 1.6<sup>[15,16,18,28,29,30,31,32,33]</sup>列出了部分钙钛矿型化合物在一定外场 H 下的磁热性能。

### 1.1.2.4 非稀土金属化合物的磁热性能

人们对非稀土金属化合物磁热性能的研究相对较少,非稀土金属主要指 3d 过渡族金属间化合物。部分非稀土金属化合物磁热性能见表 1.5<sup>[12,15,16,22]</sup>。

文献<sup>[12]</sup>报道,中科院物理所将记忆合金中高度可逆的马氏体相变与磁相变结合起来获得可逆的巨磁热效应。Heusler 合金 NiMnGa 在加热和冷却过程中经历了马氏体到奥氏体的结构相变,同时伴随着磁化强度的跳跃。正是这样一个同时发生的磁和结构的相变,产生了 NiMnGa 中大的磁热效应。与 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>)相比,NiMnGa 合金不含稀土元素,容易制备,且比较便宜。改变 Ni、Mn、Ga 的含量,能在很宽的温度范围调整马氏体到奥氏体的相变点。

荷兰研究人员 O.Tegus 等人<sup>[13]</sup>在 MnFeP<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>系列合金中发现:当 0.15≤x≤0.66 时,

通过调整 P、As 的比例 (P:As 在 3/2~1/2 之间变化), 居里温度可在 200~350K 之间变化 (P 越少, 居里温度 T<sub>c</sub> 越高), 但磁热效应 (MCE) 并不减少, 调整 Mn、Fe 的比例可进一步改善合金的磁热效应 (MCE)。当磁场发生变化时, MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub> 的磁熵变发生一定变化。

表 1.5 非稀土金属化合物的磁热性能

磁致冷材料	T <sub>c</sub> /K	H/T	ΔSm 或 ΔT <sub>ad</sub>
Ni <sub>51.5</sub> Mn <sub>22.7</sub> Ga <sub>25.8</sub>	351	0.9	4.1 J/(kg·K)
Fe <sub>3</sub> Si	342	2	12 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
MnAs	313	0.65	0.23K
MnFeP <sub>0.45</sub> As <sub>0.55</sub>	305~310	5	18.5 J/(kg·K)
Fe <sub>0.49</sub> Rh <sub>0.51</sub>	270~310	5	10 J/(kg·K)
Ni <sub>2</sub> (Mn <sub>0.8</sub> V <sub>0.2</sub> )Sn <sub>1.1</sub>	305	1.4	13kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
MnFeP <sub>0.45</sub> As <sub>0.55</sub>	300~305	2	14.5 J/(kg·K)
Mn <sub>5</sub> Ge <sub>2.8</sub> Sb <sub>0.2</sub>	298	1.4	1.34K
Mn <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub>	296	1.4	1.31K
(Fe <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub> )Zr <sub>10</sub>	293	1	12.8 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
Mn <sub>2.9</sub> AlC <sub>1.1</sub>	290	1.4	16kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
(Fe <sub>0.95</sub> Si <sub>0.05</sub> ) <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	260	1.4	12.8 kJ/(m <sup>3</sup> ·K)
(Hf <sub>0.83</sub> Ta <sub>0.17</sub> )Fe <sub>2</sub>	215	0.9	1.5 J/(kg·K)

### 1.1.3 磁致冷材料磁热效应 (MCE) 的测量

磁热效应是磁性材料的一种固有特性, 外加磁场的变化引起材料内部磁熵的改变, 并产生吸放热现象, 这种现象在居里温度附近最为显著。衡量材料磁热效应的参数为等温磁熵变 ΔSm 和绝热温变 ΔT<sub>ad</sub>。目前测量材料磁热效应的方法主要有直接测量法和间接测量法两种。

#### 1.1.3.1 直接测量法

直接测量法是一种利用温度传感器直接测量样品在外加磁场变化过程中自身温度变化值的方法。此方法简单、直观、方便, 但只能测量 ΔT<sub>ad</sub>。

按照温度传感器与样品接触方式的不同,直接测量法可分为接触式与非接触式两种形式。

直接测量法要求存在能够迅速变化的磁场。要满足这一条件,测量过程可采用两种方法。第一种方法是将样品固定,利用脉冲磁场来获得变化磁场。第二种方法是利用样品与磁场的相对移动来获得变化磁场。

直接测量法的精度主要取决于磁场的设定、测温技术的误差大小、样品绝热质量的好坏(在材料的 MCE 较大时,这一点是测量误差的主要来源之一)以及校正系统质量的高低。一般说来,其误差在 5—10%<sup>[24]</sup>。由于材料的温度变化不但受磁场变化频率的影响,同时也是时间的函数,因此温度传感器的敏感性也是非常重要的误差指标。校正系统的目的在于消除变化磁场对温度传感器的影响。

### 1.1.3.2 间接测量法

间接测量法是利用样品的磁化曲线或比热曲线,通过计算得到等温磁熵变  $\Delta S_m$  和绝热温变  $\Delta T_{ad}$  的方法。与直接测量法相比,此方法可同时得到  $\Delta S_m$  和  $\Delta T_{ad}$ ,但测量过程复杂许多。

按照计算方法的不同,间接测量法可分为磁化曲线法和比热法。

磁化曲线法是在不同温度下,测量不同磁场下的磁化曲线,得到  $M-H$  曲线图,利用方程 (1.1)<sup>[25]</sup> 计算可得到  $\Delta S_m$ , 然后利用零磁场下的比热  $C_H$  与  $\Delta S_m$ , 再根据方程 (1.2)<sup>[25]</sup> 可计算得到  $\Delta T_{ad}$ 。此方法的测量精度主要取决于磁力矩、温度和磁场测量的精度。此方法不适用于存在磁滞回线的样品。

$$\Delta S_m(T, H) = \int_0^H \left[ \frac{\partial M}{\partial H} \right]_T dH \quad (1.1)$$

$$\Delta T = - \int_0^H \left[ \frac{T}{C_H} \right] \left[ \frac{\partial M}{\partial T} \right] dH = - \frac{T}{C_H} \Delta S_m(T, H) \quad (1.2)$$

比热法是在需要的温度范围内,测量不同磁场下的比热。利用 (1.3) 式<sup>[4]</sup> 计算不同磁场下的熵值:

$$S(T)H = \int_0^T \frac{C(T)_H}{T} dT + S_0 \quad (1.3)$$

式中,  $S_0$  表示温度为零 K 时体系的熵值。

由此熵值可得到不同磁场下的面  $S_m-T$  曲线, 从而可得到  $\Delta S_m$  和  $\Delta T_{ad}$ 。此方法的测量精度主要取决于比热的测量精度和方程 (1.3) 计算过程的精确程度。此方法不适用于存在一级相变的样品。

## 1.2 钙钛矿磁致冷材料

钙钛矿型化合物是一类具有多种特殊性能的材料, 主要用于铁电压电材料、高温超导材料、光子非线性材料、电流变液材料、巨磁电阻材料以及催化材料<sup>[15,16]</sup>。近年来, 作为具有良好发展前景的磁制冷工质, 稀土锰钙钛矿材料磁热效应的研究引起科研工作者的广泛关注。

理想的钙钛矿 ( $ABO_3$ ) 化合物晶体结构是立方结构 (如图 1.1 示)。在钙钛矿 ( $ABO_3$ ) 结构中, B 正离子是+4 价, 它与邻近的氧负离子形成配位数为 6 的八面体, 而它位于八面体的中心, 这八面体是钙钛矿结构的基本拼块或单元<sup>[26]</sup>。八面体每个顶角彼此互相连接, 这种构型组成  $BO_3$ , 并且单位胞是简单立方, 在共顶点八面体网中, 在单位胞中心有一大空位,  $A^{2+}$  正离子恰好能占据这些空位, 使得单位胞能维持简单的结构, 同时成为  $ABO_3$ 。

通常, 稀土锰钙钛矿的 A 位主要由三价稀土 (La、Pr、Nd、Gd 等) 离子和碱金属 (Na、K)、碱土金属 (Ca、Sr、Ba、Pb 等) 离子互掺; B 位主要是在 Mn 位上掺入 Fe、Co、Cr、Cu 甚至 Al、Ga、In、Sn 等离子。

根据钙钛矿型化合物 ( $ABO_3$ ) 的结构与形成钙钛矿的条件, 理论上计算可形成钙钛矿, 计算过程如下:

在理想的钙钛矿结构中, 如果用  $r_A$ 、 $r_B$  和  $r_O$  分别表示 A、B 的平均离子半径和 O 负离子的半径, 并假设原子刚性球体直接接触, 则  $r_A+r_O$  与  $\sqrt{2}(r_A+r_B)$  的比例是一个整数。一般用容差因子  $t_f$  来表示即:

$$t_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.4)$$

通常钙钛矿结构仅在  $0.75 < t_f < 1.0$  范围内发生, 因此能形成钙钛矿的条件是:

(1) B 离子形成  $BO_6$  八面体, A 离子形成  $AO_{12}$  多面体;



- (2) 各 BO<sub>6</sub> 八面体以共隅方式相连接;
- (3) A-O 键长 D<sub>(A-O)</sub>和 B-O 键长 D<sub>(B-O)</sub>比值应等于  $\sqrt{2} : 1$ ;
- (4)  $r_A > 0.09\text{nm}$ ,  $r_B \geq 0.05\text{nm}$ 。

例如: 在钙钛矿 LaCaSrMnO<sub>3</sub>(1)和 LaCaBaMnO<sub>3</sub>(2)的合成过程中因为各离子半径<sup>[27]</sup>如下: La<sup>3+</sup>(0.115 nm)、Ca<sup>2+</sup>(0.099 nm)、Sr<sup>2+</sup>(0.112 nm)、Ba<sup>2+</sup>(0.134 nm)、Mn<sup>4+</sup>(0.050 nm)、O<sup>2-</sup>(0.140 nm)均符合上述条件, 且带入 (1.4) 式计算得:

$$t_{R(1)} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{(0.115 + 0.099 + 0.112)/3 + 0.14}{\sqrt{2}(0.05 + 0.14)} = \frac{0.249}{0.269} = 0.926$$

$$t_{R(2)} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{(0.115 + 0.099 + 0.134)/3 + 0.14}{\sqrt{2}(0.05 + 0.14)} = \frac{0.256}{0.269} = 0.952$$

均满足  $0.75 < t_f < 1.0$ , 所以理论上可形成晶体结构稳定的 LaCaSrMnO<sub>3</sub> 和 LaCaBaMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿。

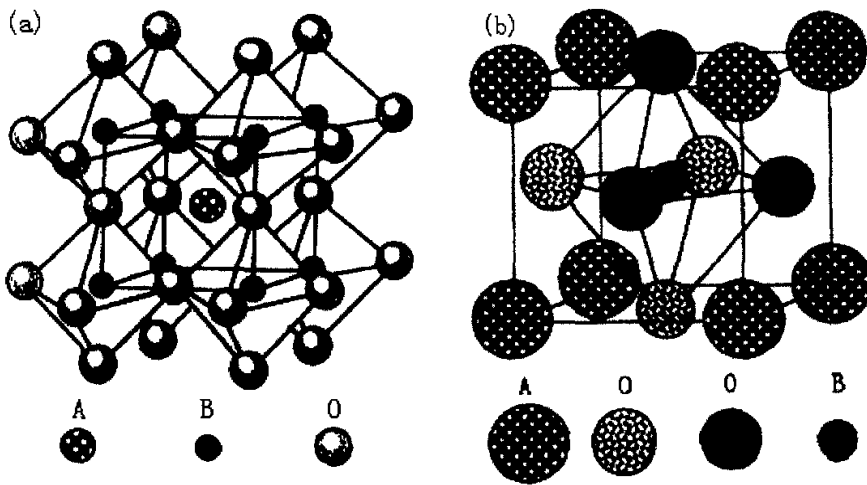


图 1.1 钙钛矿基本结构示意图

(a) B 离子为立方体结点的钙钛矿示意图      (b) A 离子为立方体结点的钙钛矿示意图

而实际的钙钛矿 (ABO<sub>3</sub>) 晶体结构往往畸变成正交结构(Orthorhombic, 空间群为 Pbnm) 或菱面体结构 (Rhonbohedral, 空间群为 R3C)。

例如: La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 化合物, 其结构如图1.2所示。

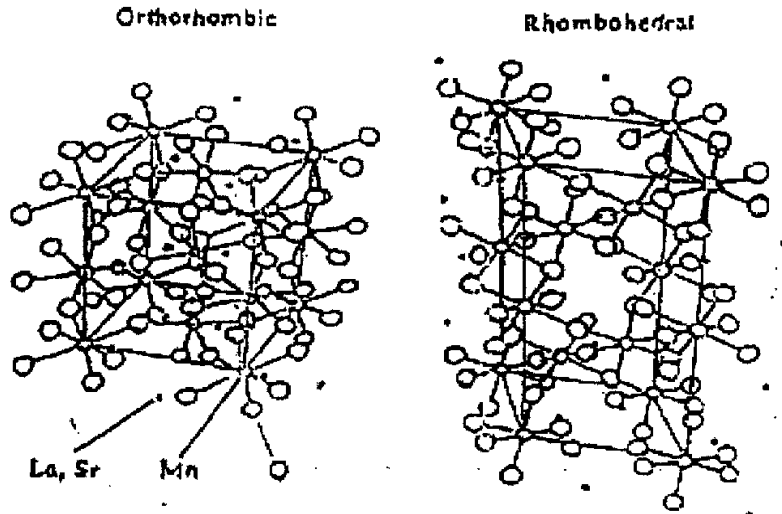


图1.2 正交和菱形的ABO<sub>3</sub>钙钛矿结构简图

发生畸变的原因主要有两种解释：一种认为Mn离子d<sup>4</sup>中e<sub>g</sub>电子使氧形成的八面体发生畸变，统称为Jahn-Teller畸变。它使e<sub>g</sub>态的简并解除，从而导致不稳定性，使MnO<sub>6</sub>八面体从立方结构变为四方结构。另一种解释认为，由于A、B原子半径不同，使A-O层和B-O层原子直径之和有较大差别，引起相邻层量上的失配，导致立方结构不稳定。

稀土元素在钙钛矿中主要是通过控制组分、原子价态和分散状态发挥作用的。A离子与氧离子同在一个密堆层，其结合具有离子键的特征，因此，A阳离子价态的变化必然直接影响氧阴离子的状态，是产生氧空位的直接原因，A离子与氧原子的相互作用在钙钛矿结构的演变中起决定性的作用。为了适应周围氧离子环境的变化，B离子必须调整其电子轨道的组合状态，即价态发生变化，多数过渡金属恰巧具有此能力，特别是Mn、Fe、Co、Ni、Cr等。而B阳离子价态的变化随之会改变其配位数，并引起多面体结构的演变。这意味着氧空位的形成有利于B离子价态的调整，这正是钙钛矿结构本质性特征。未掺杂的稀土锰氧化物多具有正交对称型晶体结构；掺杂稀土锰氧化物的，由于出现Mn<sup>4+</sup>离子，其晶体结构可能随掺杂量的提高从低对称性向高对称性转变。外部条件发生变化，晶体结构有可能发生变化。Asamitsu等人在La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>单晶样品中观察到：加上外磁场后，样品由正交结构（低温相）转变为菱面体结构（高温相）。

与Gd相比，除在中低磁场下磁熵变大之外，稀土锰钙钛矿还有制备成本低、化学性质稳定（不易氧化）、居里温度可调、电阻率大、磁熵变分布均匀等优点。图1.3<sup>[53]</sup>

是  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  型钙钛矿 (A 为 Ca、Ba、Sr) 与 Gd 在 2T 磁场下的磁热效应对比图。

另外, 稀土锰钙钛矿具有极小的磁滞, 在  $T_c$  附近矫顽力仅为 0.005T, 这对于提高磁致冷效率也很有利<sup>[11]</sup>。所以, 它是室温磁致冷的理想工质。

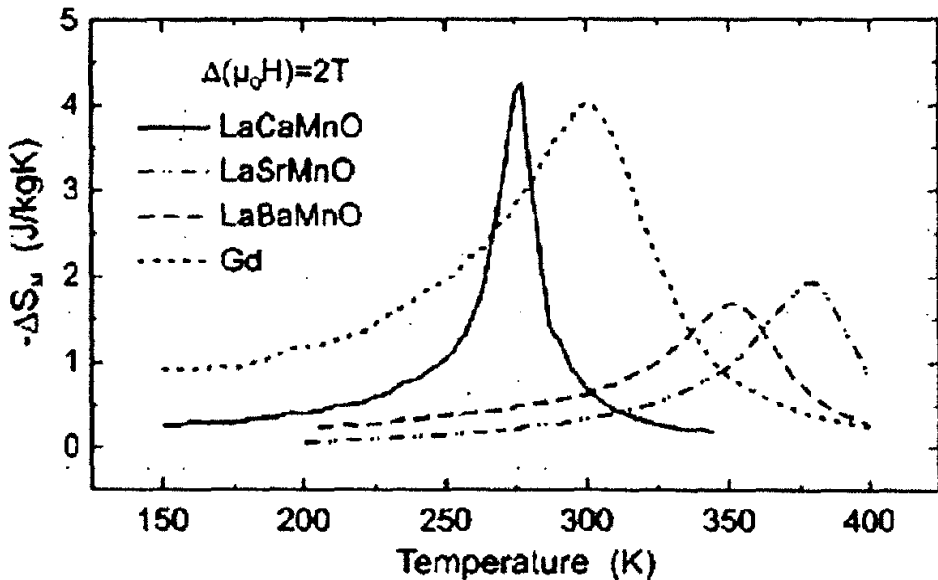


图 1.3  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  型钙钛矿 (A 为 Ca、Ba、Sr) 与 Gd 的磁热效应对比图( $H=2T$ )

### 1.2.1 钙钛矿型磁致冷材料的磁热性能

稀土锰钙钛矿 ( $\text{ABO}_3$ ) A 位与 B 位的元素通常本身不直接参加双交换作用, 而是通过与 Mn 的耦合来影响双交换作用<sup>[9]</sup>, 进而影响磁热性能。A 位与 B 位的元素替代掺杂, 间接地调整了 Mn—O—Mn 键角和 Mn—O 键长, 使晶格产生了一定的畸变, 引起其磁热性能的变化。人们采用不同的方法研究不同外磁场下稀土锰钙钛矿 ( $\text{ABO}_3$ ) 的磁热性能, 研究重点放在永磁场下、室温附近钙钛矿的磁热效应上。这样, 才能使具有磁致冷功能的钙钛矿真正走向实用化。而在此基础上的研究方向之一是把钙钛矿制成磁液体, 使其在低磁场下能放大钙钛矿磁热效应。与钕粉相比, 钙钛矿更适合作磁液体, 首先, 钙钛矿化学性质稳定 (钕粉做磁液体需要表面包覆), 能抵抗旋转热流变热; 其次, 低磁场下, 其磁热效应大于钕粉, 并且通过 A、B 位元素掺杂能调节居里温度, 从低温到高温, 有利于各温度范围磁致冷的运行。

部分钙钛矿型化合物的磁热性质如表 1.6<sup>[15,16,18,28,29,30,31,32,33]</sup>所示。

表 1.6 钙钛矿型化合物的磁热性能

磁致冷材料	T <sub>c</sub> /K	H/T	ΔSm (J/kg·K)
La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	230	1.5	5.7
La <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub>	224	1.5	4.75
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	257	1.5	4.5
La <sub>0.55</sub> Ca <sub>0.45</sub> MnO <sub>3</sub>	234	1.5	2.0
La <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>	263	3	5
La <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	259	3	2.6
La <sub>0.60</sub> Y <sub>0.07</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	230	3	1.5
La <sub>0.62</sub> Gd <sub>0.05</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	208	1.5	5.8
La <sub>0.57</sub> Gd <sub>0.10</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	175	1.5	5.4
La <sub>0.22</sub> Gd <sub>0.45</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	325	1.5	2.9
La <sub>0.5</sub> Gd <sub>0.2</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	270.5	2	3
La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.20</sub> Ca <sub>0.05</sub> MnO <sub>3</sub>	325	1.5	2.9
La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.15</sub> Ca <sub>0.10</sub> MnO <sub>3</sub>	275	1.5	1.5
La <sub>0.60</sub> Sr <sub>0.20</sub> Ca <sub>0.20</sub> MnO <sub>3</sub>	337	1	1.96
La <sub>0.60</sub> Sr <sub>0.20</sub> Ba <sub>0.20</sub> MnO <sub>3</sub>	354	1	2.26
La <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13</sub> MnO <sub>3</sub>	196.5	1.5	2.9
La <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13</sub> MnO <sub>3</sub>	196.5	3	4.2
La <sub>0.87</sub> Sr <sub>0.13</sub> MnO <sub>3</sub>	196.5	8	7.5
La <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> MnO <sub>3</sub>	243.5	1.5	2.7
La <sub>0.65</sub> Sr <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	305	1	2.12
La <sub>0.67</sub> Sr <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	328	5	5
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.12</sub> Ca <sub>0.18</sub> MnO <sub>3</sub>	298	1	1.85
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.24</sub> Ca <sub>0.06</sub> MnO <sub>3</sub>	320	1	1.72
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	336	1	1.60
La <sub>0.898</sub> Na <sub>0.072</sub> Mn <sub>0.971</sub> O <sub>3</sub>	193	1.5	1.63
La <sub>0.88</sub> Na <sub>0.099</sub> Mn <sub>0.977</sub> O <sub>3</sub>	220	1.5	2.17

磁致冷材料	Tc/K	H/T	$\Delta Sm$ (J/kg·K)
La <sub>0.834</sub> Na <sub>0.163</sub> Mn <sub>1.0</sub> O <sub>2.99</sub>	343	1.5	2.75
La <sub>0.799</sub> Na <sub>0.199</sub> Mn <sub>1.0</sub> O <sub>2.97</sub>	334	1.5	2.67
La <sub>0.802</sub> Na <sub>0.198</sub> Mn <sub>1.0</sub> O <sub>2.99</sub>	230	1.5	5.5
La <sub>0.837</sub> Ca <sub>0.098</sub> Na <sub>0.038</sub> Mn <sub>0.987</sub> O <sub>3</sub>	255	1.5	8.4
La <sub>0.822</sub> Ca <sub>0.096</sub> K <sub>0.043</sub> Mn <sub>0.974</sub> O <sub>3</sub>	265	1.5	6.8
La <sub>0.925</sub> K <sub>0.075</sub> MnO <sub>3</sub>	230	1.5	1.25
La <sub>0.9</sub> K <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub>	283	1.5	1.5
La <sub>0.835</sub> K <sub>0.165</sub> MnO <sub>3</sub>	338	1.5	2.1
La <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	344	1.5	2.25
La <sub>0.65</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	250	1	1.68
La <sub>0.65</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ca <sub>0.35</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	220	1	0.96
La <sub>0.65</sub> Nd <sub>0.05</sub> Ca <sub>0.35</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	130	1	0.42
La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> O <sub>3</sub>	70	3	0.6
La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	115	3	0.8
La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> Ti <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	120	3	1.3
La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> MnO <sub>3</sub>	225	3	4.9
La <sub>0.917</sub> Li <sub>0.05</sub> Ti <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> O <sub>3</sub>	77	3	1.7
La <sub>0.958</sub> Li <sub>0.025</sub> Ti <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	90	3	2.0
Nd <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	183	1	7.5

### 1.2.2 钙钛矿磁热性能的影响因素分析

目前, 普遍认为影响 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿磁热性能的参数主要有 3 个<sup>[34,35,36]</sup>:

- 1) Mn<sup>3+</sup> / Mn<sup>4+</sup>比;
  - 2) A 位上的平均离子半径 ( $r_A$ ) 的大小 (J.Fontcuberta 等研究发现  $r_A$  的减小将会引起居里温度的降低);
  - 3) B 位的空位浓度 ( $v_B$ )。A:B 是否为化学计量的 1:1, 直接影响其磁热性能。
- 通过选取不同的取代离子、不同的掺杂量就可以控制这三个参数, 从而达到改善其

磁热性能的目的。

### 1.2.2.1 A、B 位离子掺杂对居里温度的影响

对于 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物居里温度的变化, A 位离子的影响主要考虑晶格能 ( $\Delta U_A$ ) 的变化, 而 B 位离子的影响主要考虑极化力 ( $K_B$ ) 大小<sup>[37]</sup>。

#### 1. A 位离子被取代对居里温度的影响

A 位离子主要考虑离子性和几何尺寸对居里温度的影响, 而晶格能很好地反映了离子性和晶格尺寸的变化。通常, 晶格能越大, 化合物越稳定, 因而居里温度也越大。如 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物, 由于 A 位离子的取代, 引起 Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>含量的变化, Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>的场强极化力差  $\Delta E_{Mn}=0$  时, 形成的化合物最稳定, 因而居里温度也最大, 此时  $x=0.336$ , 即约为 1/3, 这就是所谓的最佳组成; 在  $x<0.336$  时, 随 A 含量的增大, 居里温度升高; 而当  $x>0.336$  时, 随 A 含量的增大, 居里温度降低。

表 1.7<sup>[37]</sup>为 La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnBO<sub>3</sub> 型钙钛矿 A 位离子的结构组成与居里温度的关系。由表 1.7 可知, 在 B 位组成相同的条件下, 晶格能大的居里温度也高。

表 1.7 La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnBO<sub>3</sub> 型钙钛矿 A 位离子的结构组成与居里温度的关系

组成含量	晶格能 (KJ/mol)	T <sub>c</sub> (K)
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	2114	369
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	2109	336
La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	2106	270
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2005.3	327
La <sub>0.68</sub> Y <sub>0.02</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2000.2	303
La <sub>0.68</sub> Nd <sub>0.02</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2000.0	300
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1999.9	298
La <sub>0.68</sub> Nd <sub>0.02</sub> Ca <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1996.8	225
La <sub>0.68</sub> Y <sub>0.02</sub> Ca <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1996.7	198
La <sub>0.68</sub> Y <sub>0.02</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2019.52	264
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2019.45	261
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	2014.1	215

## 2. B 位离子被取代对居里温度的影响

B 位离子的形成能力和离子极化能力可用极化力 ( $K_B$ ) 表示。极化力的大小实质上考虑了不同离子半径的大小和不同组成的含量,因而可以解释钙钛矿离子半径和含量变化时的居里温度变化<sup>[34,35,36]</sup>。

由表 1.8<sup>[37]</sup>可知,在 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnBO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物中, A 位组成相同的情况下, B 位离子对居里温度的影响是随极化力  $K_B$  的增大而增大。

表 1.8 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnBO<sub>3</sub> 型钙钛矿 B 位离子的结构组成与居里温度的关系

组成含量	$K_B$	Tc (K)
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	1.29	369
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	0.89	330
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.71	326
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.85</sub> Cr <sub>0.15</sub> O <sub>3</sub>	0.58	304

## 3. A、B 位离子同时被取代对居里温度的影响

当 A 和 B 位都变化时,就要同时考虑 A 位离子的晶格能 ( $\Delta U_A$ ) 和 B 位离子的极化力 ( $K_B$ ) 对居里温度的影响,可以用综合判断标准  $K$  ( $K=\Delta U_A \cdot K_B$ ) 来表示其影响的大小。

如 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿,其居里温度随着 x 变化而变化,但本质上是随 K 值增大而变大 ( $x \leq 0.35$  时, Tc 随 x 增大而增大;  $x > 0.35$  时, Tc 随 x 增大而减小)。其结果如表 1.9<sup>[37]</sup>所示。

表 1.9 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的结构与居里温度的关系

x	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
K	332	405	518	713	1137	2726	7174	1566	1065	618
Tc(K)	155	207	274	305	340	369	375	345	320	275

同样,对于钙钛矿 La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnBO<sub>3</sub>,其居里温度随 A、B 位的组成变化而呈先增后减的规律性变化,其实质上是随综合判断标准  $K$  ( $K=\Delta U_A \cdot K_B$ ) 的增大而变大,如表 1.10<sup>[37]</sup>所示。

表 1.10 La<sub>0.7</sub>A<sub>0.3</sub>MnBO<sub>3</sub> 型钙钛矿的结构与居里温度的关系

组成含量	K	T <sub>c</sub> (K)
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	2726	369
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	2719	336
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1424	327
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1420	298
La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1418	266
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1366	261
La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1362	215

钙钛矿氧化物的居里温度随掺杂离子比例的不同可任意改变,这使得我们可以将具有不同居里温度 (T<sub>c</sub>) 的钙钛矿锰氧化的混合物作为磁致冷工质,从而可应用于较宽的温度范围内而保持  $\Delta Sm$  或  $\Delta Tad$  基本稳定,这种材料非常适用于理想 Ericsson 循环。

### 1.2.2.2 钙钛矿磁热效应的影响因素

稀土锰钙钛矿材料中大的磁熵变化来源于居里温度 (T<sub>c</sub>) 附近磁化强度的陡变,微观上揭示了自旋—晶格耦合在磁有序过程中的作用。由于锰钙钛矿氧化物中存在强的自旋—晶格耦合,随着磁有序度的增加会引起晶格结构的显著变化。如果 A、B 位的掺杂造成晶格结构的显著变化,就会促进铁磁有序相变,引起铁磁耦合的增大,从而居里温度附近就会有大的磁熵变化。理论上<sup>[38]</sup>, A 位离子替代改变 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>比例或改变 A 位平均离子半径,调节 Mn-O-Mn 键角和 Mn-O 键长,控制双交换作用以改变其磁热性能;而 B 位离子替代,虽产生了 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>混合价,从而产生了铁磁性的双交换作用,但 B 位离子替代所带来的磁稀释作用和晶格响应同时破坏了铁磁耦合,使 B 位离子替代所引入的双交换作用不能占主导地位,使其磁热性能降低。

从表 1.6 可以看出,稀土锰钙钛矿材料的磁热效应与 A、B 位掺杂元素的组成和含量以及外场 H 的大小都有关系。

A 位影响:在 H=1.5T 时,对于 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,当 x=0.2, 0.25, 0.33, 0.45 时,  $\Delta Sm = 5.7, 4.75, 4.5, 2.0 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ; 同样对于 La<sub>0.67-x</sub>Gd<sub>x</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>,当 x=0.05, 0.10, 0.45 时,  $\Delta Sm = 5.8, 5.4, 2.9 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。即:随着 Ca、Gd 掺杂量的增加,其磁熵变  $\Delta Sm$  逐渐减小。而对于 La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,当 x=0.075, 0.1, 0.165, 0.2 时,其  $\Delta Sm = 1.2, 1.5, 2.1$ ,



2.25 J/(kg·K)。即：随着 K 掺杂量的增加，其磁熵变  $\Delta Sm$  逐渐增加。

B 位影响：在  $H=1T$  时，对于  $La_{0.65}Nd_{0.05}Ca_{0.3}MnO_3$ ，若在 Mn 位上掺杂  $Cr^{3+}$  或者  $Fe^{3+}$ ，其磁熵变  $\Delta Sm$  会减小；在  $H=3T$  时，对于  $La_{0.65}Ca_{0.35}Ti_xMn_{1-x}O_3$ ，当  $x=0, 0.1, 0.2, 0.4$  时，其  $\Delta Sm=4.9, 1.3, 0.8, 0.6 J/(kg \cdot K)$ ，即：随着 Ti 掺杂量的增加，其磁熵变  $\Delta Sm$  逐渐减小。

外场 H 的影响：外部磁场引起结构相变表明在钙钛矿化合物磁性与晶格之间存在着很强的关联作用，受 Mn—O 键长和 Mn—O—Mn 键角影响的晶格结构随温度的变化表现为体积的改变，由于关联作用将引起磁性的变化，因此磁化强度的突变必与 Tc 附近体积的突变有关，从而导致 Tc 附近  $\Delta Sm$  的变化<sup>[11]</sup>。对于  $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$ ，当  $H=1.5, 3, 8T$  时， $\Delta Sm=2.9, 4.2, 7.5 J/(kg \cdot K)$ ，即：随着外场 H 的增加，其磁熵变  $\Delta Sm$  逐渐增加；而对于  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ，当  $H=1.5, 3T$  时， $\Delta Sm=4.5, 2.6 J/(kg \cdot K)$ ，随着外场 H 的增加，其磁熵变  $\Delta Sm$  减小。

另外，合成稀土锰钙钛矿的条件不同，其形貌也不同；不同形貌的钙钛矿，其磁热效应也不同。

### 1.2.3 钙钛矿型磁致冷材料的合成方法

就目前研究来看，钙钛矿型磁致冷材料的合成方法基本有以下几种：固相烧结法<sup>[39]</sup>、溶胶—凝胶法<sup>[40]</sup>、共沉淀法<sup>[40]</sup>、柠檬酸法<sup>[41]</sup>和水热合成法<sup>[40]</sup>等。

#### 1.2.3.1 固相烧结法

该法是将样品称好并按一定比例均匀混合，待充分研磨后，放于马弗炉中在一定温度下预烧一段时间，对预烧所得的粉料再次进行研磨，然后用小型油压千斤顶进行手工压片，压好的样品在较高温度下烧结，保温一段时间，自然冷却。其优点是：原料易得，成本低，操作简便。缺点是：反应慢，产物的化学组分不均匀呈多相性，粒度分布不均匀，研磨过程易引入杂质。

#### 1.2.3.2 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶是 20 世纪 60 年代发展起来的一种制备玻璃、陶瓷等无机材料的工艺，包括三个过程：（1）溶胶的制备；（2）溶胶—凝胶的转化；（3）凝胶的干燥。即将金属氧化物或氢氧化物在饱和条件下经水解、缩聚等化学反应生成溶胶，以有机溶剂取代其

中之水，进而生成非晶态网状结构的凝胶，再将凝胶干燥后进行煅烧，得到氧化物。溶胶-凝胶法具有工艺简单、合成温度低、产品化学组分均匀、纯度高、粒度细等优点，并可进行工业生产，但同时又具有干燥时收缩大、凝胶颗粒烧结差、有机物原料对健康有害等缺点。

### 1.2.3.3 共沉淀法

共沉淀法是在混合的金属盐溶液中得到多种成分混合均匀的沉淀，然后进行热分解。它是制备含两种以上金属元素的复合氧化物超微粒的主要方法。目前，该法已广泛用于制备钙钛矿型材料、尖晶石型材料、铁氧体及敏感材料的超微粒。其优点是：原料配比和工艺条件可控，反应物颗粒细小，混合均一，从而加速反应进行，并使反应温度降低。缺点是：有一定局限性；制备高纯度精确化学整比的物相不适用。

### 1.2.3.4 柠檬酸法

研究人员采用柠檬酸法合成了钙钛矿系列复合氧化物。即在样品中加入过量的柠檬酸，磁力搅拌后，烘干成凝胶，再进行真空干燥，干燥后的产物于一定温度下预烧一段时间后，再将样品于较高温度下烧结一段时间，即可得到钙钛矿粉末。该方法具有成本低、产品成分易控制及粉体粒度细等优点，易于工业化生产。

### 1.2.3.5 水热法

水热法是在特制的密闭反应容器（高压釜）里，采用水或其它溶剂为反应介质，通过对反应容器加热，创造一个高温、高压的反应环境，使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。反应物在反应釜中，于一定温度下反应数小时，最后离心分离出样品，洗涤并干燥即可。

按照实验装置的不同，它可分为微波水热法、电极埋弧法和超临界水热法。其中，超临界水热法中，水处于超临界状态，物质在水中的物理性质和化学反应性能有很大变化，因此，水热反应异于常态。其研究的温度范围在 100~374℃ 之间，通常使用的温度区间是 130~250℃，水的蒸汽压为 0.3~4MPa。

根据研究对象和目的不同，水热法又分为水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热晶化六大类型。

水热合成法有以下特点：1) 可按计量比进行样品配制；2) 低温操作；3) 晶形

可控。水热合成纳米钙钛矿有块状、丝状、棒状。文献<sup>[42]</sup>中指出：用水热合成法制取的钙钛矿锰氧化物立方体系中有线状微粒存在，在 TEM 下，这些单轴晶体干净规则，没有带壳的非晶相，长度为几~几十微米，宽度为几十~几百纳米。

与其它方法比较，水热法的优点主要有：水热法制备的粉体晶粒发育完全、粒度小、分布均匀，颗粒团聚较轻；可使用较为便宜的原料，可以得到合适的化学计量物和晶型；无需高温焙烧等处理工艺，避免了在这些过程中可能产生的粉体颗粒之间的硬团聚，制得的粉体具有较高的烧结活性；粉体晶粒物相和形态与水热反应条件有关，制备工艺较为简单，不污染环境等。其缺点是：反应不很完全，反应过程不容易控制，对设备要求很高。

制备钙钛矿还有燃烧法、电化学沉积法等。其中燃烧法反应温度高，可使低沸点杂质挥发掉而得到更纯净的物相；黄云辉<sup>[43]</sup>用阴极还原电化学沉积的方法，在 Pt 电极上制备 La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3+y</sub>，该方法因电子参加反应，故产物纯度较高，并可通过电位或电流密度控制组成及颗粒大小。

由以上文献分析结果可知，LaAMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的最大磁热效应在 A 为 0.3~0.4 之间，而在这一区间的居里温度随 A 离子的不同而不同。参照图 1.3，在 2T 磁场下，La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的居里温度偏低（270K 左右），而 La<sub>0.67</sub>Ba<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度偏高（340K 以上），都不能满足室温（300K）的需要。如果制取一种中间型化合物（LaCaBaMnO<sub>3</sub> 或 LaCaSrMnO<sub>3</sub>）并调节 Ca、Ba 或 Ca、Sr 的相对含量，最终会获得室温下钙钛矿材料。此外，磁热效应与样品的形貌有关，而样品的形貌与晶型及合成方法有关。因此，本文采用温和的水热合成法制备钙钛矿样品，并研究其磁热效应。

## 2 实验部分

### 2.1 实验设备

#### 2.1.1 反应容器（高压釜）

反应容器使用自制的高压釜（图 2.1）：外边是不锈钢套筒，里边是聚四氟乙烯（Teflon）容器。聚四氟乙烯容器与聚四氟乙烯帽为紧密配合，不锈钢容器与不锈钢帽为螺纹拧紧。上下垫块、聚四氟乙烯容器、聚四氟乙烯帽的高度之和要大于不锈钢容器的高度，是为了保证反应容器密封。

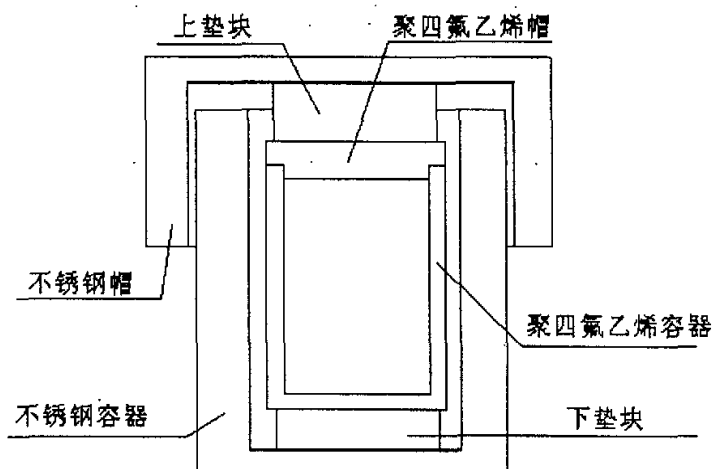


图 2.1 高压釜示意图

#### 2.1.2 磁力加热搅拌器

采用常州国华电器有限公司生产的 78-1 型磁力加热搅拌器。实验条件：大转子中速搅拌。

#### 2.1.3 电热恒温干燥箱

采用北京科伟永鑫实验设备厂生产的 101 型电热恒温干燥箱。实验条件：在  $200^{\circ}\text{C}$  左右保温一定时间，然后随炉冷却。

### 2.1.4 真空干燥箱

采用上海恒温设备厂生产的 DZF-6050 型真空干燥箱。实验条件：120℃下保温 4h。

### 2.1.5 箱式电阻炉

采用北京科伟永鑫实验设备厂生产的 SRJX-4-3 型箱式电阻炉。实验条件：升温至 900℃以上保温 2h~4 h，然后随炉冷却。

### 2.1.6 DY—20 台式电动压片机

采用天津市科器高新技术公司生产的 DY-20 台式电动压片机，实验条件：在 350Mpa 的压力下保持 60 秒成型。

### 2.1.7 X 射线衍射仪

采用 PHILLIPS PW1700 型 X 射线衍射仪。实验条件：衍射靶为 Cu 靶， $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ， $K_{\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ ，工作电压为 40KV，工作电流 40mA，扫描速度为 5s/deg，衍射角度范围为 15~80 deg。

### 2.1.8 扫描电子显微镜

采用 TEOL-JSM-6800F 型扫描电子显微镜。实验条件：200 KV，放大倍数 30X~100000X；

采用附带选区 X 射线能量损失谱测量仪的扫描电镜：FEI Company Sinion 200 FESEM.oxford instruments:INCA Energy x-ray/microanalysis system

### 2.1.9 透射电子显微镜

采用 JEOL-JEM-2010 型透射电子显微镜。

### 2.1.10 $\Delta T_{ad} - T$ 曲线测量仪

采用图 2.2 所示的  $\Delta T_{ad} - T$  直接测量装置<sup>[44]</sup>，测量磁热效应。

此设备是包头稀土研究院自行设计自行组装的。以 Nd-FeB 永磁体作为磁场源，磁

场强度为 1.4T。温度由半导体加热/制冷器加以控制，测量温度范围： $-50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。测温传感器选用具有高灵敏度、高响应速度的 EL-700 型薄膜白金传感器。

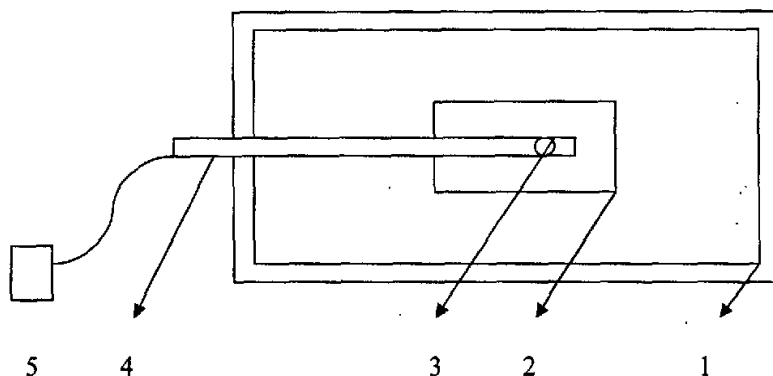


图 2.2  $\Delta T_{ad} - T$  测量装置示意图

1. 升温/降温设备；2.NdFeB 永磁体；3.样品及温度传感器；
- 4.样品移动装置；5.温度测量与显示装置

### 2.1.11 $M - T$ 曲线测量仪

采用 The Quantum Design Superconducting Quantum Interference Device System (SQUIDMPMS)

## 2.2 实验试剂

高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$  分析纯 纯度 $\geq 99.5\%$ ) 天津市化学试剂三厂

二氯化锰 ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  分析纯 纯度 $\geq 99\%$ ) 天津市化学试剂三厂

氢氧化钙 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  分析纯 纯度 $\geq 95.0\%$ ) 天津市博迪化工有限公司

氢氧化钾 ( $\text{KOH}$  分析纯 纯度 $\geq 82\%$ ) 天津市塘沽滨海化工厂

氢氧化钡 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 纯度 $\geq 95.0\%$ ) 天津市化学试剂三厂

硝酸锶 ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯 纯度 $\geq 65\% \sim 68\%$ ) 天津市化学试剂三厂

硝酸镧溶液 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) 自制。配制过程：称取定量  $\text{La}_2\text{O}_3$  (其纯度均 $\geq 99.9\%$ ) 置于烧杯中，加入过量的  $\text{HNO}_3$ ，用玻璃棒搅拌使  $\text{La}_2\text{O}_3$  全部溶解后形成淡黄色溶液，用电炉加热使溶液微产生气泡，直至澄清，便得  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液，移入 250ml 容量瓶中稀释到刻度备用。实验所制硝酸镧溶液均为 0.2mol/L。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 居里温度 (T<sub>c</sub>) 的估算

参考文献<sup>[21]</sup>, 我们加入第五种元素 Ba 或 Sr (Ba、Sr 与 Ca 同属于第 II 主族, 故不会破坏 LaCaMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的晶体结构) 来调整 LaCaMnO<sub>3</sub> 的居里温度, 使之接近室温。理论计算如下:

(1) 推导 T<sub>c</sub> 与 x 的关系式

设化合物为 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>。

据表 1.6 知: La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度 T<sub>c</sub>=270K,

La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.18</sub>Ba<sub>0.12</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度 T<sub>c</sub>=298K,

La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度 T<sub>c</sub>=336K。

根据 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度 T<sub>c</sub> 与 Ba 含量 x 的值作图。假设居里温度 T<sub>c</sub> 随 Ba 含量 x 的增加呈二次曲线变化, 则曲线方程为:

$$T_c = ax^2 + bx + c \quad (2.1)$$

当 x=0 时, T<sub>c</sub>=270K, 则 c=270; 当 x=0.12 时, T<sub>c</sub>=298K, 则有:

$$0.0144a + 0.12b = 28 \quad (2.2)$$

当 x=0.3 时, T<sub>c</sub>=336K, 又有: 0.09a+0.3b=66 (2.3)

联立 (2.2)、(2.3) 两式, 解得 a=-2000/27, b=2180/9。

故曲线方程为:  $T_c = (-2000/27)x^2 + (2180/9)x + 270$  (2.4)

即: 随 Ba 含量的增加, La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度由 (2.4) 式确定。

(2) 计算 T<sub>c</sub>=293K(室温 20℃) 时 x 的值。

将 T<sub>c</sub>=293K 带入 (2.4) 式, 则有:

$$293 = (-2000/27)x^2 + (2180/9)x + 270$$

解得: x=0.098。

故室温下 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的分子式应为: La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.202</sub>Ba<sub>0.098</sub>MnO<sub>3</sub>。

按照 x 的值进行配比, 可水热合成该物质。

同理, 对于其它 LaAMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿, 只要有几个 x 值, 就能拟合 T<sub>c</sub> 的曲线方程, 解得室温下的 x 值, 即可水热合成室温下的该物质。

当然,用此方法确定的 Tc 与实测值有误差,这是因为有些化合物的 Tc 给出是在一个温度区间范围内的值,所以 Tc 值需要通过改变成分在实际中反复修正。

### 2.3.2 物质配比量的计算

对于 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物, Mn 位是由 Mn<sup>3+</sup> (a mol) 和 Mn<sup>4+</sup> (b mol) 共同组成的, 即:

$$a+b=1 \quad (2.5)$$

且 Mn 位上的电荷数 (Z) 满足下式:

$$3a+4b=Z \quad (2.6)$$

而根据电中性原理

La <sub>1-x</sub>	A <sub>x</sub>	Mn	O <sub>3</sub>	
+3(1-x)	+2x	Z	-6	=

$$\text{又有: } 3(1-x)+2x+Z+(-6)=0 \quad (2.7)$$

联立(2.5)、(2.6)、(2.7)三式,

解得:  $a=1-x$ ,  $b=x$  (2.8)

由反应方程式:  $\text{Mn}^{7+} + 4 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 5\text{Mn}^{3+}$  (2.9)

$$1 \quad 4 \quad 5$$

$$1-x$$

$$2\text{Mn}^{7+} + 3 \text{Mn}^{2+} \rightarrow 5\text{Mn}^{4+} \quad (2.10)$$

$$2 \quad 3 \quad 5$$

$$x$$

解得: Mn<sup>2+</sup>的含量为:  $4(1-x)/5+3x/5=(4-x)/5$ ;

Mn<sup>7+</sup>的含量为:  $(1-x)/5+2x/5=(1+x)/5$ ;

即: MnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的含量为:  $(4-x)/5$  mol;

KMnO<sub>4</sub> 的含量为:  $(1+x)/5$  mol;

故 KMnO<sub>4</sub>、MnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、A 的化合物的摩尔比为:

$$1/5(1+x) : 1/5(4-x) : (1-x) : x$$

即:  $(1+x) : (4-x) : 5(1-x) : 5x$  (2.11)

其中, A 位是 CaSr(或 CaBa)时, 可将 CaSr(或 CaBa)看成一个整体进行计算, Ca、Sr、Ba 对应的化合物分别是 Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O。

按照式(2.11)的比例计算反应所需各原料的物质的量, 然后换算为质量(或体积)。

表 2.1 列出了部分 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物的原料配比量的计算结果。



表 2.1  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  型钙钛矿化合物的配料表 (A 为 CaBa 或 CaSr)

质量 ( 体积 样品)	原料	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		(g)	(g)	(0.20mol/L) (ml)	(g)	或 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (g)
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_{0.18}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0296	0.189
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0370	0.158
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.12}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0440	0.126
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0494	0.105
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0520	0.095
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.24}\text{Ba}_{0.06}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0592	0.063
	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.13}\text{MnO}_3$	0.14	0.484	11.17	0.0494	0.137
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.24}\text{Ba}_{0.11}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0593	0.116
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.14}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0519	0.147
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.17}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0445	0.179
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.14}\text{Ba}_{0.21}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0346	0.221
	$\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.20}\text{Ba}_{0.20}\text{MnO}_3$	0.15	0.475	10.00	0.0494	0.210
	$\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.24}\text{Ba}_{0.16}\text{MnO}_3$	0.15	0.475	10.00	0.0593	0.168
	$\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.12}\text{MnO}_3$	0.15	0.475	10.00	0.0692	0.126
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0371	0.106
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0445	0.085
	$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.06}\text{MnO}_3$	0.14	0.49	11.67	0.0593	0.042
	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.20}\text{Sr}_{0.13}\text{MnO}_3$	0.14	0.484	11.17	0.0500	0.092
	$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.17}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	0.14	0.484	11.17	0.0420	0.113
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.24}\text{Sr}_{0.11}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0592	0.078
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.21}\text{Sr}_{0.14}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0519	0.099
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0445	0.120
	$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.15}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	0.14	0.48	10.83	0.0370	0.141

### 2.3.3 制备流程

将按名义成分配制的反应试剂（固体用电子天平称取，液体用量管量取）与去离子水混合，在 Teflon 容器中进行电磁搅拌（大转子中速搅拌），充分溶解后缓慢加入过量 KOH 固体（矿化剂，调整溶液的碱度），再搅拌 20 分钟左右，将 Teflon 容器（溶液约占容积的 80%）放入高压釜中，再将高压釜放入电热恒温干燥箱进行水热合成，控制反应的温度、时间。反应结束后，将高压釜冷却，用去离子水清洗样品 3 遍，再用无水乙醇洗 3 遍，在干燥箱中 120℃ 干燥 4h 后，得到 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿粉末。调节 x 的取值（x=0.3~0.4），按同样的方法进行实验，可得到不同的 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 化合物。其中，A 位可以是 Ca 取代，也可以是 Ca、Sr 或 Ca、Ba 两种元素掺杂取代。制备流程如图 2.3。

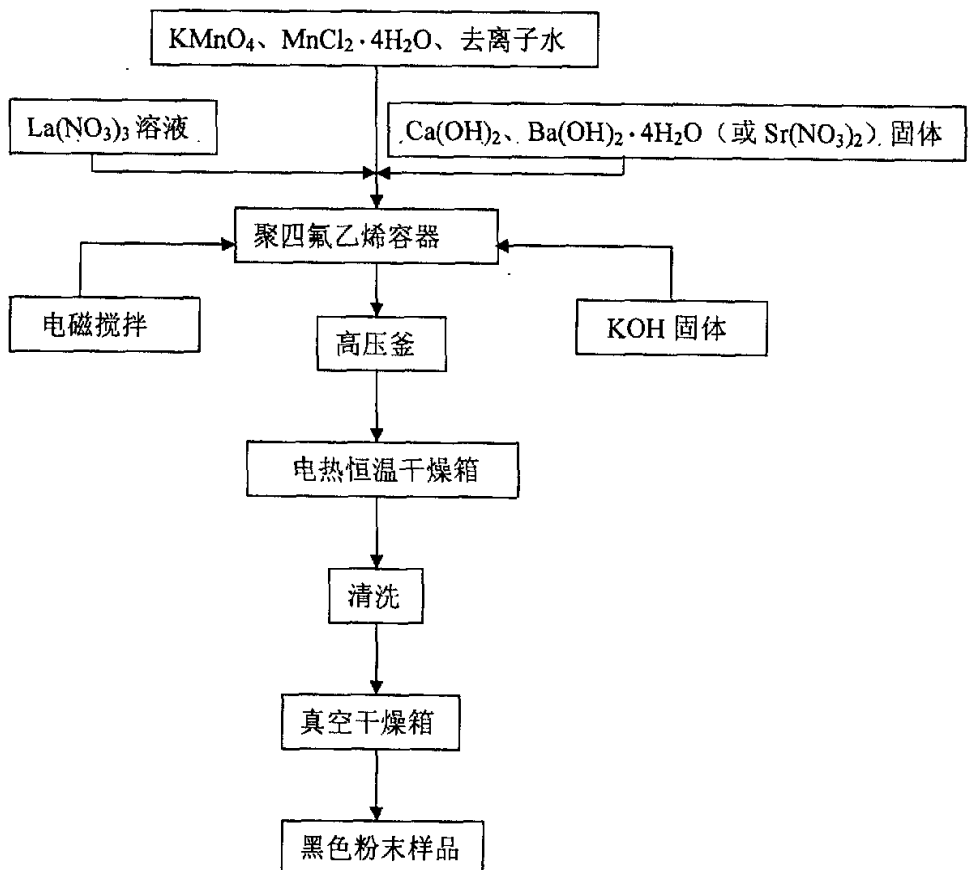


图 2.3 样品制备工艺流程图

### 2.3.4 样品表征

所制备的粉末样品可以用 X 射线衍射仪分析其物相、用扫描电子显微镜、透射电子显微镜观测其形貌。黑色粉末样品压片后, 可用  $\Delta T_{\text{ad}}-T$  直接测量仪测量其磁热效应, 用  $M-T$  曲线测量仪确定其居里温度。具体测量方法如下:

#### 1) X 射线衍射仪

采用 PHILLIPS PW1700 型 X 射线衍射仪分析物相结构时, 用三强线对比法, 根据标准图谱, 可以确定样品 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 是否是单相结构、有无杂峰和第二相。

#### 2) $\Delta T_{\text{ad}}-T$ 直接测量仪

测试方法: 将样品嵌入样品移动装置中, 并用绝热材料密封, 插入磁场中并随之升温、降温, 待在某一温度恒定后, 迅速将其抽出, 从温度测量与显示装置读取  $T$  与  $\Delta T_{\text{ad}}$  值。用这种方法可测量多种样品在不同温度下的绝热温变  $\Delta T_{\text{ad}}$ , 得到  $\Delta T_{\text{ad}}-T$  曲线。

测量过程: 用 DY-20 台式电动压片机将粉末样品压成圆片, 再将圆片与温度传感器粘牢, 最后将样品随同温度传感器一同嵌入样品测试杆中。然后将测试杆插入磁场空间中部, 再利用升、降温设备将磁体与样品一同升、降温。当样品的温度为某一温度  $T_1$  时, 将样品测试杆抽出磁体, 但仍处于升/降温设备内部。此时样品随磁场的绝热温变即可由温度传感器得到, 经放大后, 可从温度测量与显示装置中直接读取温度变化后的值  $T_2$ , 显然  $\Delta T_{\text{ad}} = T_2 - T_1$ ; 然后就可以得到  $\Delta T_{\text{ad}}-T$  曲线。采用此设备测量材料的磁热效应非常简便、直观。

误差分析: 在利用直接测量装置测量样品  $\Delta T_{\text{ad}}-T$  曲线的过程中, 实验数据不可避免地存在随机误差和系统误差。随机误差可以通过将同一样品测量多次, 然后取算术平均值的方法来减少或消除。系统误差则较为复杂, 必须结合试验装置及实验过程的具体情况来分析。

首先, 温度点的测量与所用温度传感器的精度有关。此测量设备采用的 EL-700 型传感器, 其测量的温度范围为  $-200^{\circ}\text{C}$  至  $+540^{\circ}\text{C}$ , 温度精度为  $\leq \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。另外, 要利用直接测量装置测量出材料在变化磁场中的磁热效应, 必须将实验样品由磁场内部的位置 1 处迅速移动至磁场外部的的位置 2 处, 从而产生变化磁场。示意图如图 2.4 所示。第一,

虽然升/降温设备是用较厚的保温材料进行隔热,但是不可能完全阻止其与外部的环境空间进行热传递。由于磁场外部的位置 2 处较内部的位置 1 处更接近于外部的环境空间,也就是说位置 1、2 之间存在空间间隔。所以,位置 1、2 处必然存在温度差。第二,虽然将样品从位置 1 处移动至位置 2 处的动作迅速,但毕竟还是存在一个时间间隔  $\Delta t$ 。当升/降温设备在保持定速度升/降温的条件下,在间隔  $\Delta t$  的两个时刻,位置 1、2 处的温度必然不同,而实验需要的初始温度应是位置 1 处在同一时刻的温度值。以上两个因素使位置 1、2 处产生一个温度差值,这个温度差值必然影响最后的测量结果。

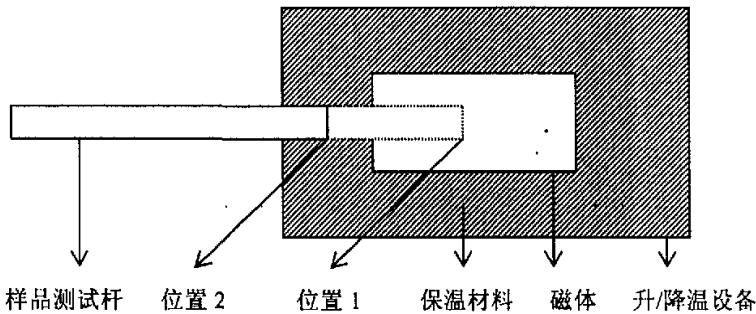


图 2.4 测量过程示意图

为了估算位置 1、2 处可能存在的温度差值,我们设计了如下实验。首先,我们将温度传感器单独装入样品移动装置中,并不加入样品。然后,分别在升温和降温两种条件下测量位置 1、2 处的温度差值,根据前文的分析,每次的测量结果可由以下两式表示:

$$\Delta T^I = T_2^I - (T_1^I + v^I \Delta t^I) \quad (2.12)$$

$$\Delta T^{II} = T_2^{II} - (T_1^{II} - v^{II} \Delta t^{II}) \quad (2.13)$$

式中上标 I、II 分别表示升温和降温测量;  $T_1$ 、 $T_2$  分别表示位置 1、2 处的温度值,单位为  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta t$  表示将样品测试杆从位置 1 处移至位置 2 处所经历的时间间隔,单位为 s;  $v$  表示升/降温速度,单位为  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ;  $\Delta T$  表示位置 1、2 处的温度差值。

若调节升温和降温速度大小相等,并假设每次测量时样品测试杆从位置 1 处移至位置 2 处所经历的时间间隔  $\Delta t$  都相等,则以上两式可变为:

$$\Delta T^I = T_2^I - (T_1^I + v\Delta t) \quad (2.14)$$

$$\Delta T^{II} = T_2^{II} - (T_1^{II} - v\Delta t) \quad (2.15)$$

将上两式相加得：

$$\Delta T^I + \Delta T^{II} = (T_2^I - T_1^I) + (T_2^{II} - T_1^{II}) \quad (2.16)$$

若升温和降温测量时，每次在温度 1 处都取相同的温度  $T_1$ ，即  $T_1^I = T_1^{II}$ ，则上式可变为：

$$\Delta T^I + \Delta T^{II} = T_2^I + T_2^{II} - 2T_1 \quad (2.17)$$

再取算术平均值可得：

$$\Delta T = \frac{1}{2}(\Delta T^I + \Delta T^{II}) = \frac{1}{2}(T_2^I + T_2^{II}) - T_1 \quad (2.18)$$

由式(2.18)可知，通过分别在速率相同的升温和降温条件下测量位置 1、2 处的温度值，然后取算术平均值的方法，可以消除位置 1、2 处由时间间隔所引起的温度差。并且，此式得到的结果  $\Delta T$  即为在温度  $T_1$  下，位置 1、2 处由空间间隔所引起的温度差。

图 2.5 为在  $-10^\circ\text{C}$  至  $+40^\circ\text{C}$  的温度范围内，分别在升温和降温条件下空测，再按式(2.18)计算后得到的  $\Delta T - T$  关系图。

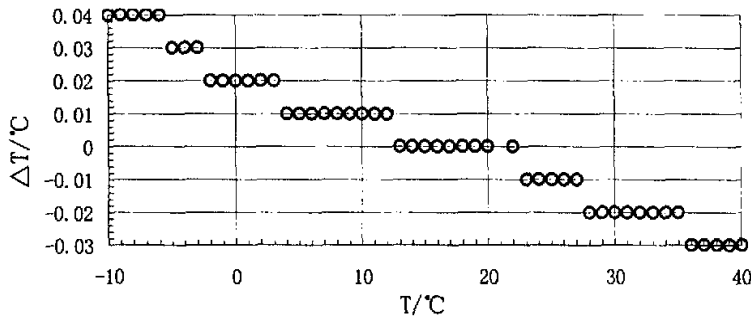


图 2.5 位置 1、2 处的  $\Delta T_{ad} - T$  关系图

由图 2.5 可看出，位置 1、2 处的温度差，即此测量装置的系统误差与测量温度点以及环境温度有关，当系统温度低于环境温度时，引起正误差；当系统温度高于环境温度时，引起负误差。测量温度点与环境温度（室温）相差越大，系统误差也越大。此测量

装置系统误差的绝对误差限为 $\leq 0.04^\circ\text{C}$ 。

在具体的测量实验中，我们按上述方法，将同一样品分别升、降温测量两次，定为一组数据；然后再按式(2.18)计算得到一组结果，以消除测量过程中由时间间隔引起的系统误差。而对于测量过程中由空间间隔引起的系统误差是无法消除的。另外，为了减小测量过程中存在的随机误差，我们将同一样品升、降温测量多次，得到多组数据，再取算术平均值，以得到最终的  $\Delta T_{\text{ad}}-T$  曲线图。

在测量过程中，影响测量准确性的最主要的因素是：样品在磁化与退磁过程中的绝热性以及样品本身的致密度。

### 3) 透射电子显微镜

采用 JEOL-JEM-2010 型透射电子显微镜分析样品的形貌，晶粒大小，晶型。

### 4) 扫描电子显微镜

采用 TEOL-JSM-6800F 型扫描电子显微镜分析样品的形貌、晶粒大小。实验条件：200 KV，放大倍数 30X~100000X；

或者采用附带选区 X 射线能量损失谱测量仪的扫描电镜；FEI Company Sionix 200 FESEM.oxford instruments:INCA Energy x-ray/microanalysis system 分析样品的形貌、晶粒大小，并根据能量损失谱图谱确定样品  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  是否是单相钙钛矿结构。

### 5) $M-T$ 曲线测量仪

采用 The Quantum Design Superconducting Quantum Interference Dvice System (SQUIDMPMS)，测量磁场强度随温度的变化规律，确定居里温度。

### 3 结果与讨论

在不同水热条件下共制备了成分不同的 31 个 LaCaBaMnO<sub>3</sub>、29 个 LaCaSrMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿粉末样品，水热温度控制在 180~290℃，水热时间为 20~80h，碱度为 0~13.06 mol/L。采用直接测量法测得  $\Delta T_{ad}-T$  曲线后，我们发现水热合成的 LaCaBaMnO<sub>3</sub> 和 LaCaSrMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿粉末样品并不是都有磁热效应，而部分有磁热效应的样品其  $\Delta T_{ad}-T$  曲线却没有峰值。我们选择磁热性能较好的钙钛矿 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> (图 3.1) 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> (图 3.2)，重新再做实验，并且研究合成条件（碱度、水热温度、水热时间）对其形貌、矿物成分的影响以及不同形貌钙钛矿样品的磁热效应。通过多次实验，找到了影响合成效果的关键性因素（高压釜的密封性），同时发现了不同系列钙钛矿的最佳水热合成条件。控制好实验条件，从而简化合成工艺：将最初的“水热—热处理”合成变为一步水热即可合成纯的钙钛矿。参照 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 的最佳合成条件，改变 Ba、Sr 的含量，制备了 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两组样品，并测得其  $\Delta T_{ad}-T$  曲线，最终总结出水热合成钙钛矿的磁热性能规律，并获得室温下的钙钛矿磁致冷材料。

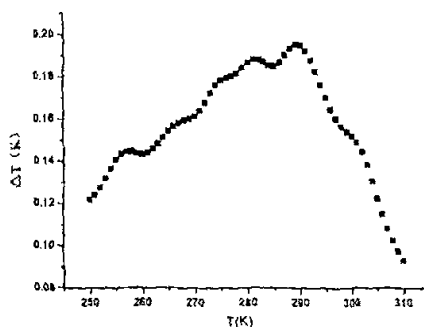
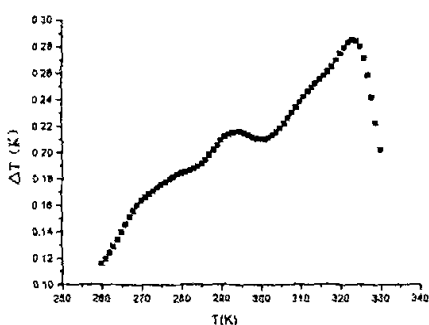


图 3.1 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线图 图 3.2 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线图

#### 3.1 水热条件对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 形貌及磁热效应的影响

水热合成钙钛矿时，控制不同的水热条件（碱度、水热温度、水热时间），会得到形貌各异、颗粒大小不一的钙钛矿材料。水热条件在影响钙钛矿合成的同时，也影响其

形貌，而且还影响其磁热性能。

### 3.1.1 碱度

水热合成钙钛矿时，KOH 是矿化剂，其含量（碱度）影响产物的矿物成分与形貌，最终影响钙钛矿的磁热效应。

#### 3.1.1.1 碱度对矿物成分的影响

实验选取  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  两组样品，在 240℃ 下制取不同碱度的粉末样品，水热时间为 80h。

##### 3.1.1.1.1 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ 样品

对不同碱度的  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品进行 X 射线衍射分析，结果如图 3.3 所示。

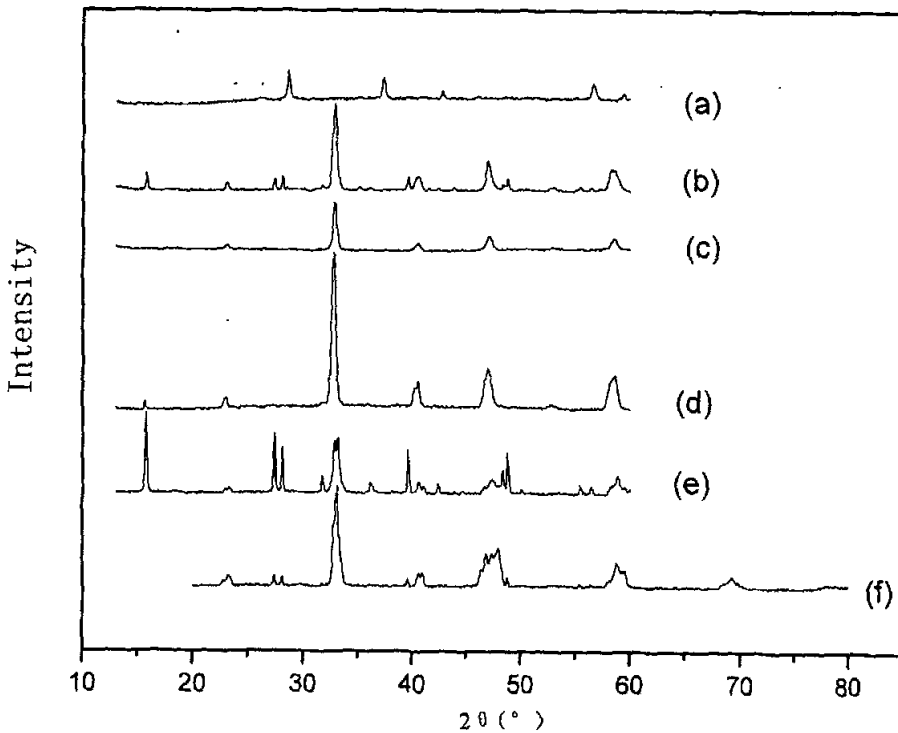


图 3.3 不同碱度下  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的 X 射线衍射图

(a) 0 mol/L; (b) 2.08 mol/L; (c) 4.16 mol/L; (d) 6.53 mol/L; (e) 8.90 mol/L; (f) 13.06 mol/L



从图 3.3 可知, 样品在碱度为  $0\text{mol/L}$  时, 未形成钙钛矿, 主要成分为  $\text{MnO}_2$ ; 碱度为  $2.08\text{mol/L}$  时, 能形成钙钛矿, 但存在  $\text{La}(\text{OH})_3$  杂相; 碱度为  $4.16\text{mol/L}$ 、 $6.53\text{mol/L}$  时, 形成单相钙钛矿结构, 且各衍射峰对应的衍射角没有变化; 碱度为  $8.90\text{mol/L}$ 、 $13.06\text{mol/L}$  时, 生成的钙钛矿不纯, 有锰酸镧杂相产生。说明碱度在  $4.16\text{mol/L}$  与  $6.53\text{mol/L}$  时, 能生成单相  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品, 在其它碱度条件下则不能形成纯的  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  钙钛矿。

### 3.1.1.1.2 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$ 样品

对水热温度为  $240^\circ\text{C}$  下, 碱度分别为:  $4.16\text{mol/L}$ 、 $6.53\text{mol/L}$ 、 $8.90\text{mol/L}$  的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3.4 所示。

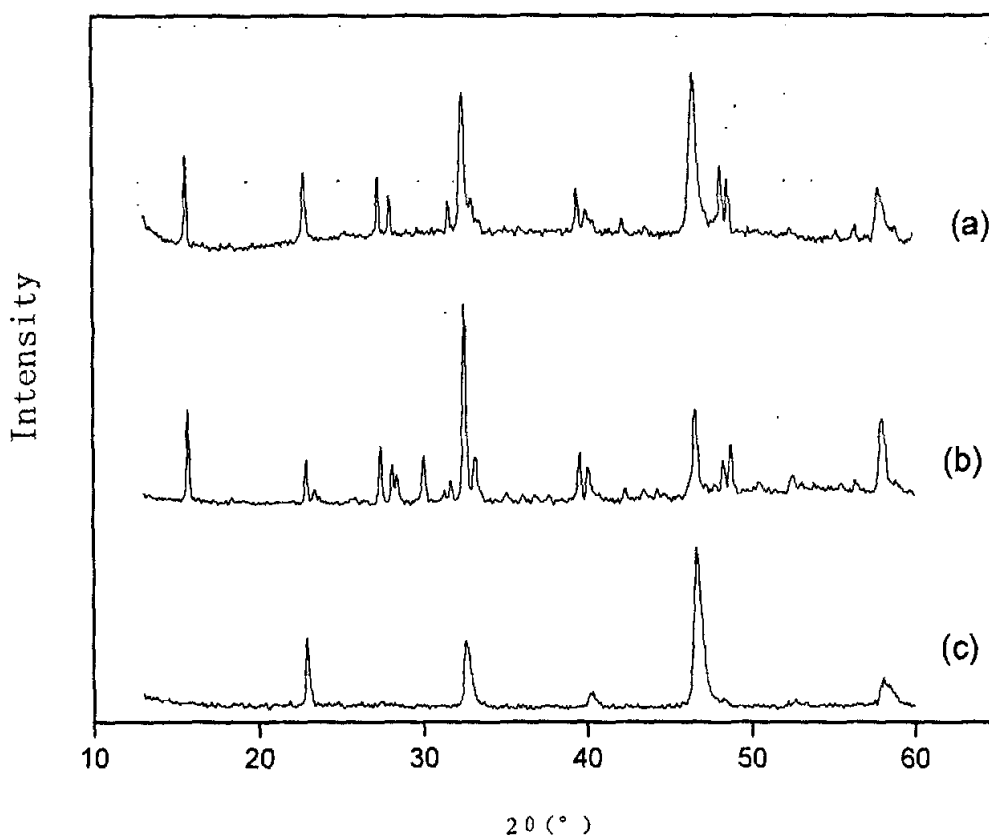


图 3.4 不同碱度的  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品 X 射线衍射图

(a)  $4.16\text{mol/L}$ ; (b)  $6.53\text{mol/L}$ ; (c)  $8.90\text{mol/L}$

从 X 射线衍射图可知, La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在碱度为 4.16mol/L、6.53mol/L 时, 能形成钙钛矿, 但存在 La(OH)<sub>3</sub> 杂相, 碱度为 8.90mol/L 时, 形成单相钙钛矿结构, 不存在杂相, 而且合成 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品时, 碱度为 8.90mol/L 是 KOH 所能加入的最大碱量, 说明碱度为 8.90mol/L 时能合成纯的 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 钙钛矿, 在其它碱度条件下则不能形成 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 钙钛矿。

### 3.1.1.2 碱度对形貌的影响

实验在水热温度为 240℃、水热时间为 80h 的条件下制备了碱度分别为 0 mol/L、2.08 mol/L、4.16mol/L、6.53 mol/L、8.90mol/L、13.06 mol/L 的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品。在扫描电镜(SEM)下对样品进行观测, 如图 3.5 所示。

从图 3.5 中发现: 当碱度为 0mol/L 时, 样品的形貌为无规则颗粒, 由对应的 XRD 图知, 此时未形成钙钛矿, 基本上是一些锰氧化物颗粒(粒度为 80~400nm); 碱度为 2.08 mol/L 时, 已形成钙钛矿, 样品的形貌为棒状(直径为 40~200nm)与块状(粒度为 400nm 左右)颗粒状共存, 其中棒状颗粒占主体; 碱度为 4.16 mol/L 时, 样品的形貌为细丝缠绕而成的团絮状(直径为 30~300nm); 当碱度为 6.53 mol/L 时, 样品的形貌为块状, 棒状颗粒只零星地散落几根, 块状颗粒粒度为 0.1~3μm; 当碱度为 8.90 mol/L 时, 样品的形貌为棒状和块状(二者各占一半), 粒度相对均匀, 块状颗粒为钙钛矿(图 3.6 示), 其粒度为 2.5~4μm, 棒状颗粒为锰酸镧(图 3.6: 不同形貌样品的选区 X 射线能量损失谱图), 粒度为 80~3000nm, 长度为 50~160μm; 而当碱度增大到 11.88mol/L 时, 块状钙钛矿颗粒(图 3.6 示)占绝大多数(粒度为 1.9~6μm), 棒状锰酸镧颗粒(图 3.6 示)只零星散落几根。

由此得出: 水热法可以合成不同结构和形貌的粉末样品。对于 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品, 碱度为 4.16 mol/L 时样品的颗粒度最小。图 3.5 所示的钙钛矿样品的形貌主要是丝状和块状颗粒, 这与晶体结构是否存在各向异性有关。其中, 水热合成纳米丝形成的机理符合球形扩散模型<sup>[47]</sup>。在水热合成钙钛矿的过程中, 最终形貌取决于各向异性的构建阶段。从热力学上讲, 如果沿晶体结构某一方向生长的活化能比沿与之垂直方向生长的活化能低, 就具有较快的生长速度, 即沿此方向晶体不断长大, 而与之垂直方向晶体点阵溶解, 最终形成丝状的正交结构的钙钛矿。丝状颗粒的生长与溶质浓度有关, 通过调节 pH 值(碱度)调节阴阳离子浓度, 可调节纳米丝的长度和比表面。而晶体结构没有各向

异性的钙钛矿，最终只能形成块状的立方结构的钙钛矿，调节pH值可调节其颗粒的大小。

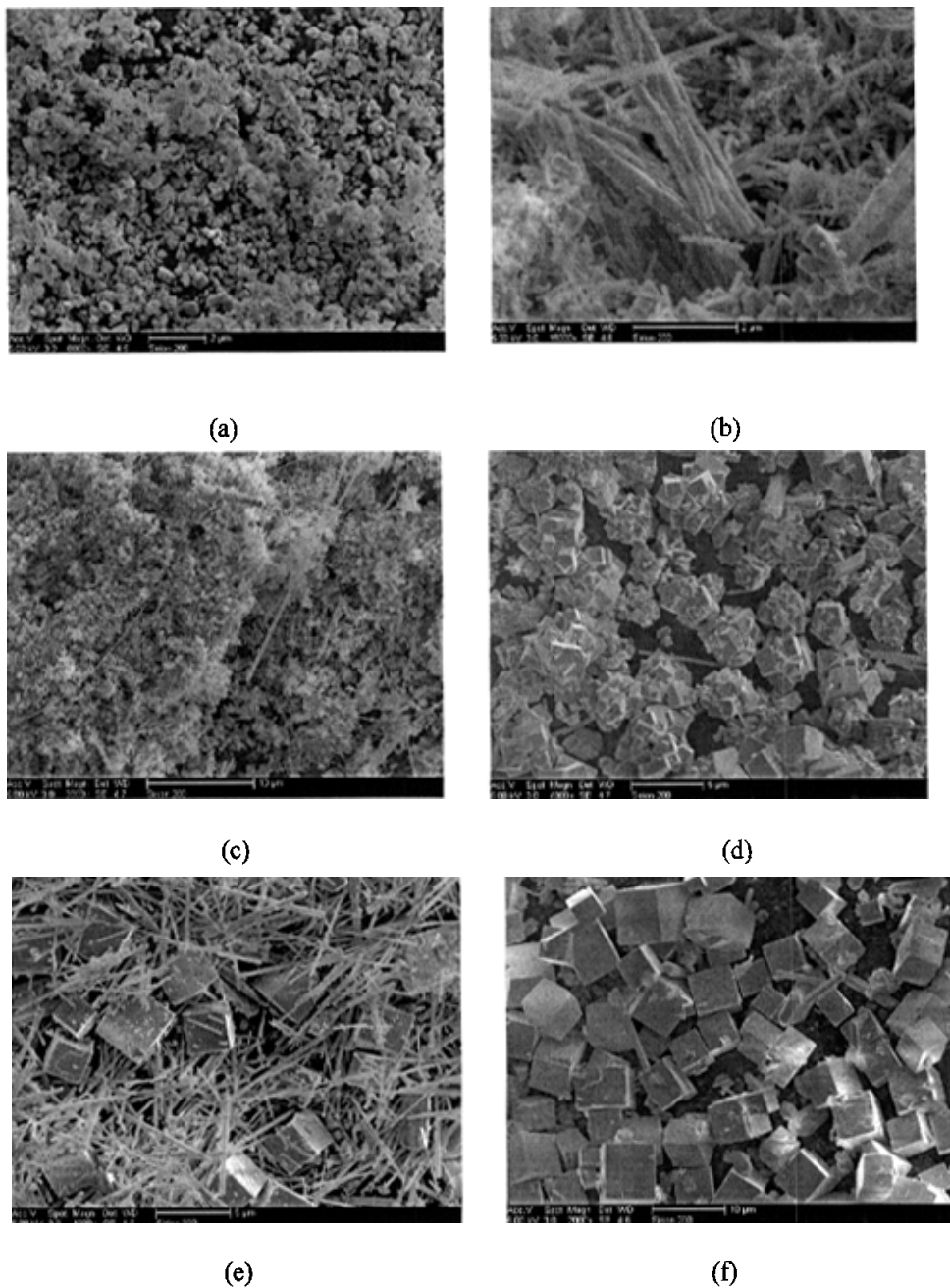


图 3.5 不同碱度的  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的 SEM 照片

(a) 0 mol/L; (b) 2.08 mol/L; (c) 4.16mol/L; (d) 6.53 mol/L; (e) 8.90mol/L; (f)13.06 mol/L

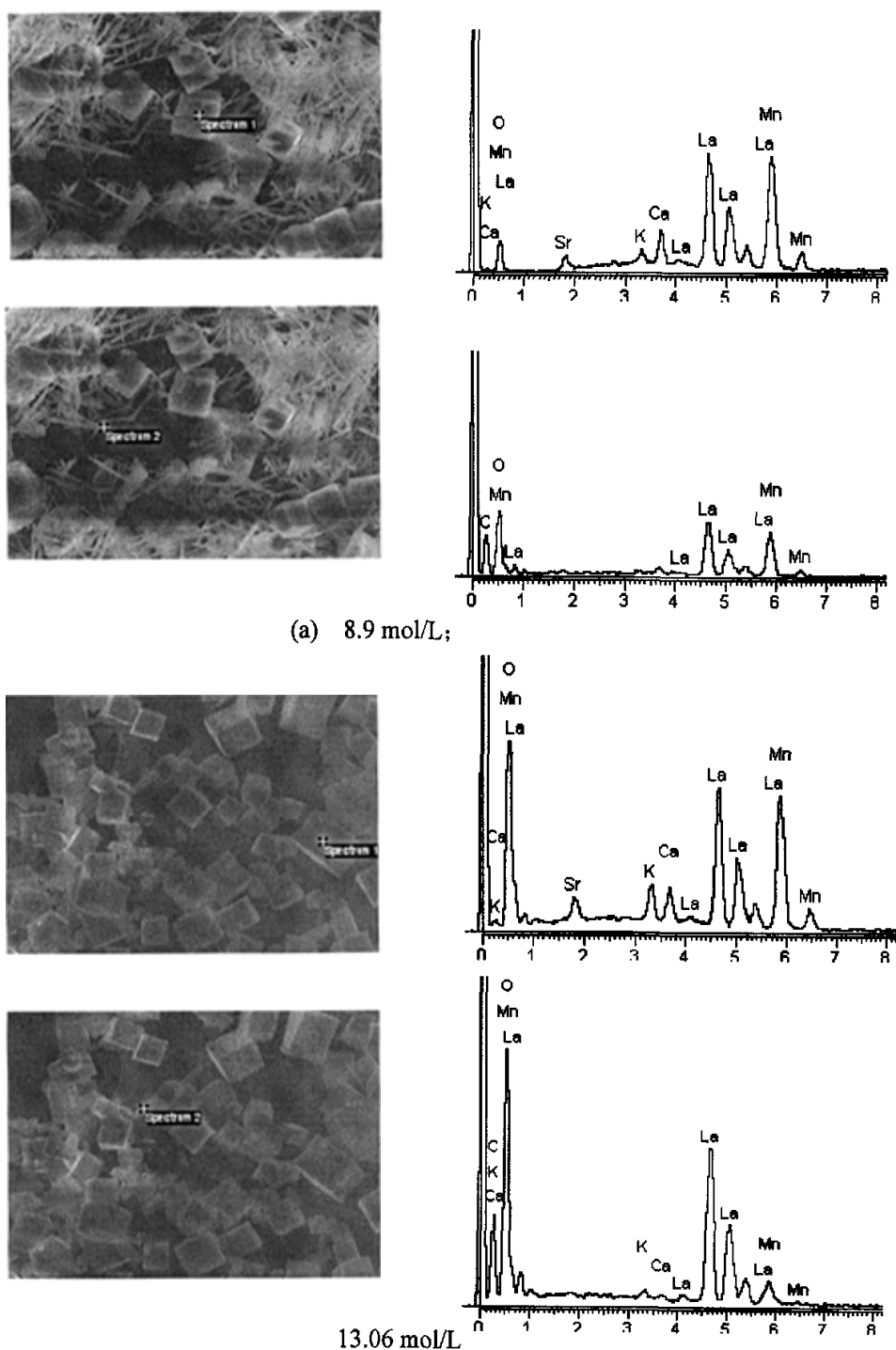


图 3.6 L  $\text{LaMnO}_3$  样品的选区 X 射线能量损失谱图

### 3.1.1.3 不同形貌样品的磁热效应

对  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品来说, 水热温度为  $240^\circ\text{C}$ , 只有在碱度为  $4.16\text{mol/L}$  与  $6.53\text{mol/L}$  时才能生成钙钛矿。碱度为  $4.16\text{mol/L}$  时, 样品的形貌为细丝状; 碱度为  $6.53\text{mol/L}$  时, 样品的形貌为主要为块状, 经测定, 此实验条件下丝状样品的磁热效应 ( $0.29\text{K}$ ) 比块状样品的磁热效应 ( $0.21\text{K}$ ) 要大。而对于  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品来说, 只有在碱度为  $8.9\text{mol/L}$  时才能生成钙钛矿, 此时其磁热效应为  $0.24\text{K}$ 。

由上述结果得出: 对于  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品来说, 碱度为  $4.16\text{mol/L}$  生成是最佳合成条件; 而对  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品来说, 碱度为  $8.90\text{mol/L}$  是最佳合成条件。

## 3.1.2 水热温度

### 3.1.2.1 水热温度对矿物成分的影响

#### 3.1.2.1.1 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ 样品

实验选取  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品, 在碱度为  $4.16\text{mol/L}$  下合成不同水热温度的粉末样品, 水热时间为  $80\text{h}$ , 对样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3.7 所示。

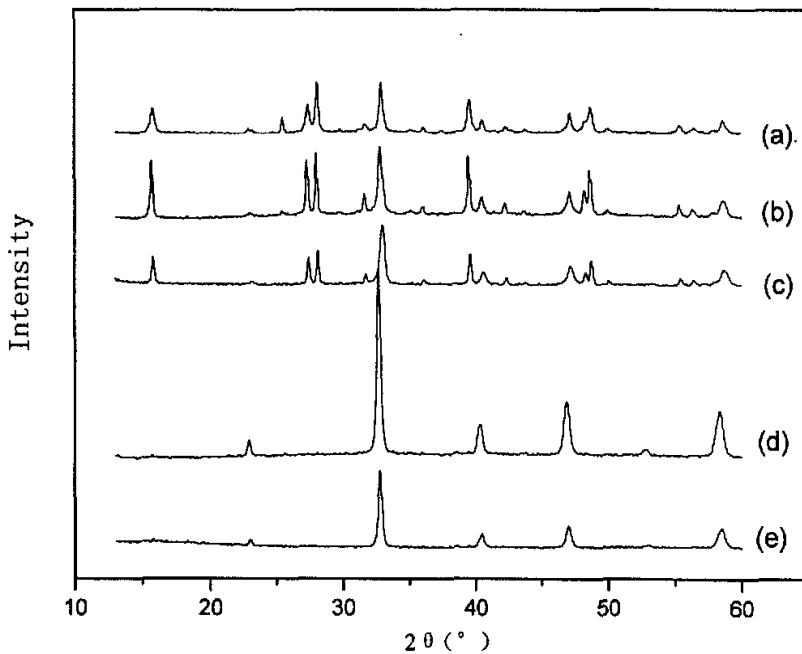


图 3.7 不同水热温度下  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的 X 射线衍射图

(a)  $180^\circ\text{C}$ ; (b)  $200^\circ\text{C}$ ; (c)  $220^\circ\text{C}$ ; (d)  $240^\circ\text{C}$ ; (e)  $260^\circ\text{C}$

由图 3.7 看出: La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在 180℃、200℃时, 未形成钙钛矿, 故没有磁热效应; 在 220℃时形成的钙钛矿有 La(OH)<sub>3</sub> 杂质, 在 240℃以上时, La(OH)<sub>3</sub> 消失, 形成单相钙钛矿结构。

#### 3.1.2.1.2 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品

实验选取 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品, 在碱度为 6.53mol/L 下合成不同水热温度的粉末样品, 水热时间为 76h, 对样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3.8 所示。

由图 3.8 看出: La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在低于 240℃时, 形成的钙钛矿有 La(OH)<sub>3</sub> 杂质, 在 260℃以上时, La(OH)<sub>3</sub> 消失, 形成单相钙钛矿结构。另外, 6.53mol/L 并不是形成 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 钙钛矿的最佳碱度, 说明较低碱度下, 适当提高水热温度有助于合成纯相钙钛矿。

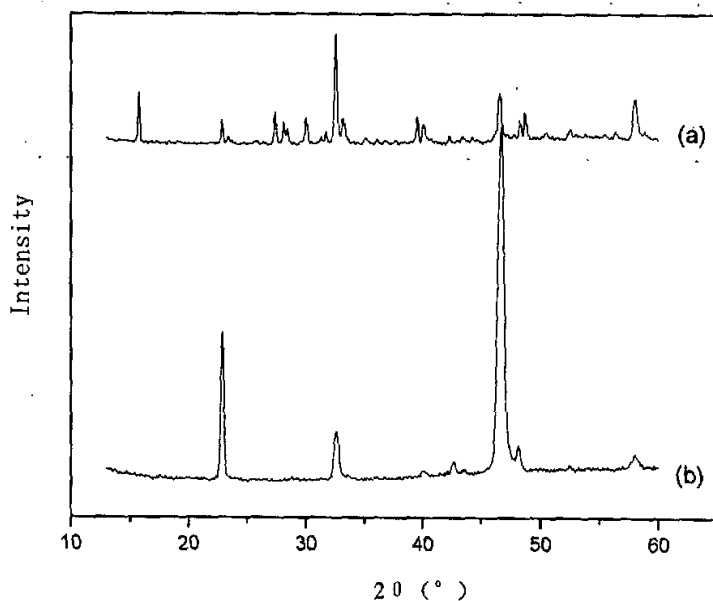


图 3.8 不同水热温度下 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的 X 射线衍射图

(a)240℃

(b)260℃

#### 3.1.2.2 水热温度对形貌的影响

在水热合成 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的过程中, 水热温度是控制产物形成的决定性因素。实验在相同碱度 (6.53 mol/L) 下制备不同水热温度 (180℃、200℃、220℃、240℃、260℃) 的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品, 水热时间为 80h。在扫描电镜(SEM)下观测样品, 如图 3.9 所示。

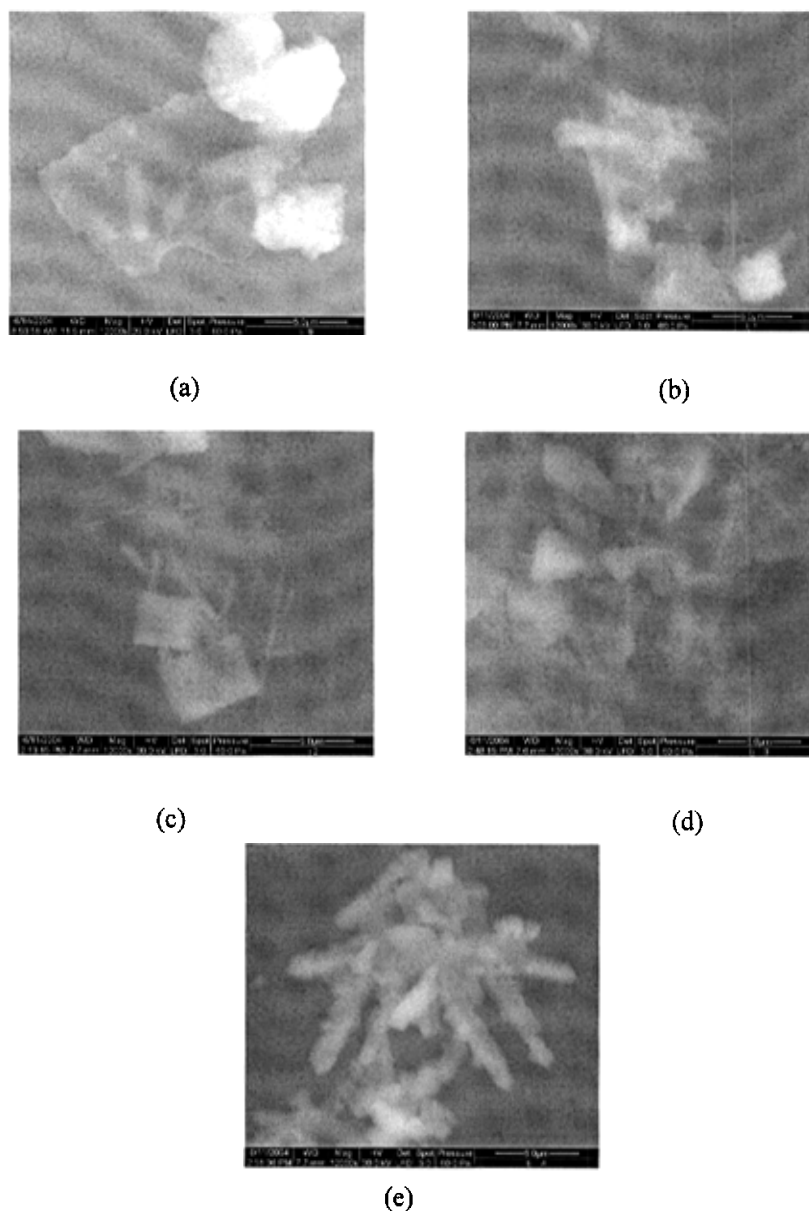


图 3.9 不同水热温度下  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的 SEM 照片

(a)180°C;(b)200°C;(c)220°C;(d)240°C;(e)260°C

从图 3.9 中我们可以看出：当温度为 180°C 时，制备的样品均为胶体状（片状和絮状），如（a）图所示；当温度升为 200°C 时，胶体状样品开始分裂并出现丝状、棒状，电镜照片（b）显示为薄膜与丝、棒共存；当温度为 220°C 时，丝状、块状占主体，还残

留一些胶体, 如 (c) 图所示; 当温度为  $240^\circ\text{C}$  时, 样品的形貌主要呈细丝缠绕而成的团絮状, 如 (d) 图所示; 当温度为  $260^\circ\text{C}$  时, 出现树枝状长大的晶体, 如 (e) 图所示。

经过分析, 我们认为: 水热温度由低到高, 样品经历了从胶体—晶体—晶体扩散长大的过程。低温下,  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  在溶液中的扩散速度不一样, 故不是单一形貌, 生成的产物有  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{SrMnO}_3$ , 它们呈不定形的胶体状; 温度升高, 胶体减少, 溶液增加, 溶解度也增大, 温度达到一定高度,  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  在溶液中的扩散速度一样,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  嵌入到  $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}_2$  两种晶体中, 这才合成  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  型钙钛矿; 温度继续升高, 扩散加快, 长得快的方向定向结晶, 并逐渐长大, 呈现如 (e) 图所示的形貌。

### 3.1.2.3 不同形貌样品的磁热效应

对  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品来说, 只有在水热温度为  $240^\circ\text{C}$  以上时才能生成钙钛矿。水热温度为  $240^\circ\text{C}$  时, 样品的形貌为细丝状; 水热温度为  $260^\circ\text{C}$  时, 样品的形貌主要为块状, 经测定, 此实验条件下丝状样品的磁热效应 ( $0.29\text{K}$ ) 比块状样品的磁热效应 ( $0.21\text{K}$ ) 要大。而对于  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品来说, 较低碱度 ( $6.53\text{mol/L}$ ) 下, 水热温度为  $260^\circ\text{C}$  时才能生成钙钛矿, 此时其磁热效应为  $0.20\text{K}$ ; 高碱度 ( $8.9\text{mol/L}$ ) 下, 水热温度为  $240^\circ\text{C}$  时就能生成钙钛矿, 此时其磁热效应为  $0.24\text{K}$ 。

由上述结果得出: 对于  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  和  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$  样品来说, 最佳水热温度是在  $240^\circ\text{C}$  以上。

### 3.1.3. 水热时间

在水热合成过程中, 水热时间并不起主导作用, 但也影响产物的形成。

#### 3.1.3.1 水热时间对矿物成分的影响

实验选取  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品, 在碱度为  $4.16\text{mol/L}$  下合成不同水热时间的粉末样品, 水热温度为  $240^\circ\text{C}$ , 对样品进行 X 射线衍射, 结果如图 3.10 所示。

由图 3.10 知: 水热时间为  $20\text{h}$ , 形成钙钛矿有  $\text{La}(\text{OH})_3$  杂相; 在  $40\text{h}$  以上能形成单相钙钛矿结构。分析认为: 水热合成是反应物从溶解到反应再到晶化的过程, 无论是哪个阶段, 都需要一定的时间和一定的条件来完成。水热合成的开始阶段, 水热温度较低,



高压釜内的压力也不是很大,此时反应物仅仅处于一个混合状态;一段时间后,温度达到设定要求,高压釜内形成一个高温、高压的反应环境,一些难溶或不溶的物质开始溶解,在常温下难以发生的反应也开始发生了,生成的产物经过一段时间开始结晶,这段时间如果太短,就会出现反应不完全或结晶不完全,均会造成产物的不纯。实验表明:延长水热时间,会增加单相钙钛矿的结晶度,控制在 40 小时以上就可生成单相钙钛矿,但时间也不能太长,一方面会损坏设备,另一方面也影响产物的晶型和粒度。

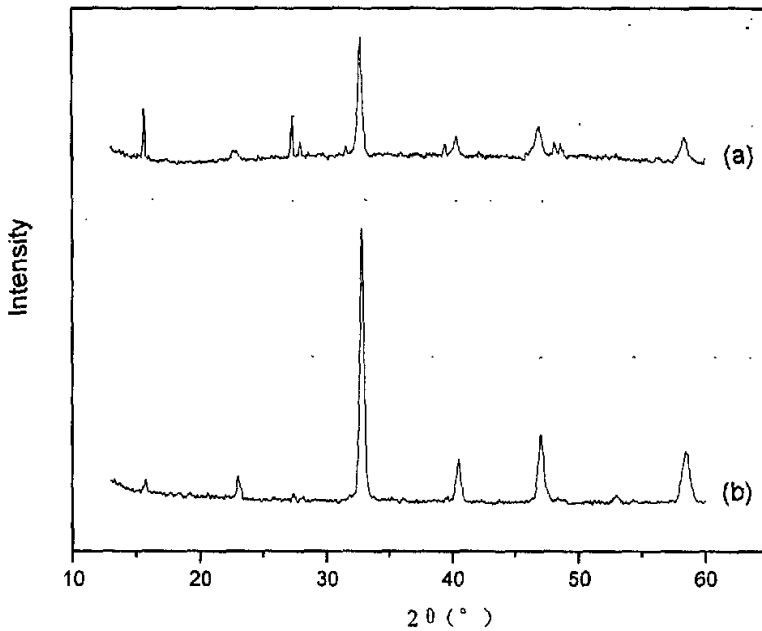


图 3.10 不同水热时间下 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的 X 射线衍射图  
(a) 20h; (b) 40h

### 3.1.3.2 水热时间对形貌的影响

实验选取 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿,在碱度为 4.16 mol/L、水热温度为 240℃ 下,制备不同水热时间(20h、40h、60h、80h)样品,在扫描电镜(SEM)下对样品进行观测,如图 3.11 所示。

从中可以看出:水热时间为 20h 时,主要合成棒状物质,中间夹杂一些块状物质,颗粒与颗粒之间相对分散;水热时间为 40h 时,棒状物质减少,块状物质增加;水热时间为 60h 时,基本上是块状物质;水热时间为 80h 时,都是丝状物质。水热时间大于 40h 时,颗粒间出现明显的团聚现象。

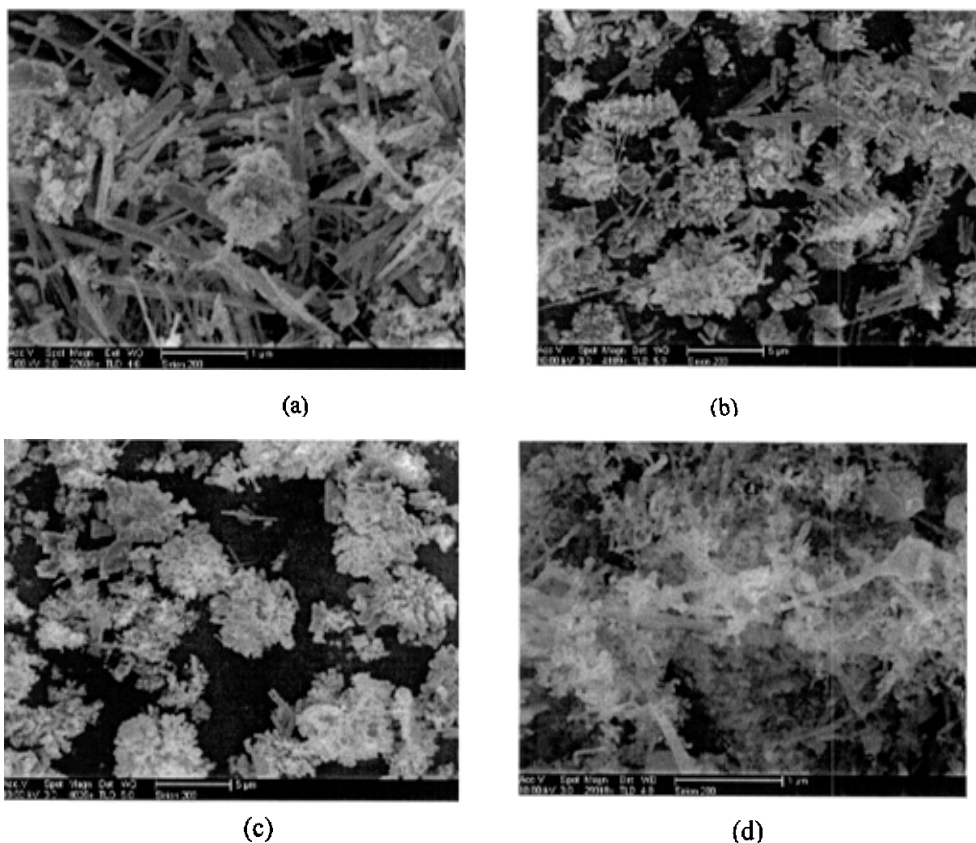


图 3.11 不同水热时间下  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的 SEM 照片

(a) 20h; (b) 40h; (c) 60h; (d) 80h

根据文献<sup>[48]</sup>，我们分析认为：水热时间对形貌的影响主要表现在控制晶粒的生长过程。水热沉淀后，各相粒子的半径并不均一，由汤姆逊公式<sup>[49]</sup>  $\ln(c_r/c_\infty) = a/r$ （简化式为： $c_r = c_\infty + a/r$ ）可知，曲率半径小（ $r$ 大）的纳米相其表面上的固溶平衡浓度小，曲率半径大（ $r$ 小）的其平衡浓度也大，因而在沉淀相中晶粒的生长会出现团聚效应：纳米相会逐渐长大。古堂生<sup>[50]</sup>从实验角度得出：纳米团聚尺寸  $r$  随时间  $t$  演化的生长过程满足关系  $r = t^{1/n}$ （ $n$  的值在不同的生长机制下分别从 1~12 不等）。

另外，样品形貌不同与反应产物有关。水热时间控制下的产物不同，形貌也不同。

### 3.1.3.3 不同形貌样品的磁热效应

水热时间控制在 40h 以上时才能形成单相钙钛矿结构。对不同水热时间的钙钛矿样

品测量其磁热效应 ( $\Delta T_{ad}$ ), 结果如表 3.1。

表 3.1 不同水热时间样品的磁热效应 ( $\Delta T_{ad}$ )

水热时间 (h)	40	60	80
最大 $\Delta T$ (K)	0.21	0.21	0.29

水热时间为 40h、60h 时, 样品基本上呈块状; 水热时间为 80h 时, 基本上呈丝状。经测定, 此实验条件下丝状样品的磁热效应 (0.29K) 比块状样品的 (0.21K) 要大。

上述结果表明: 合成 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的最佳水热时间是 80h 左右。

### 3.1.4 水热条件的综合影响

根据以上研究结果得出: 水热合成钙钛矿样品时, 碱度 (a)、水热温度 (T)、水热时间 (t) 对矿物成分 (x) 有很大影响, 进而影响到产物的形貌及磁热性能。而这三大因素对矿物成分的影响不是彼此孤立的, 而是综合性的, 即满足关系式:

$$x = f(a, T, t)$$

实验发现: 低碱度、高水热温度或高碱度、低水热温度的条件均有利于合成纯相的钙钛矿; 而水热温度 (T) 越高、水热时间 (t) 越长, 越容易损害实验设备, 造成 Teflon 容器的变形, 高压釜密封性不好, 压力上不去而影响产物的最终矿物成分 (x); 碱度 (a) 太高, KOH 使用过量, 势必造成药品的浪费, 也影响矿物成分 (x) 的纯度。故在实验中要不断调整水热条件, 只有综合考虑这三大因素、控制最佳的水热合成条件, 才能制备出高纯度的钙钛矿样品。而对于不同系列的钙钛矿, 其最佳合成条件不尽相同, 尤其体现在碱度上。如: La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的最佳合成条件为: 碱度 4.16 mol/L, 水热温度 240℃ 以上, 水热时间 80h 左右; 而 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的最佳碱度为 6.53~8.9mol/L, 而最佳水热温度和水热时间与 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 一致。另外, 不同水热条件下合成的丝状钙钛矿样品比块状样品的磁热效应大, 说明具有各向异性的正交钛矿磁热效应最大。

### 3.1.5 最佳水热条件下的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品

在最佳水热条件 (碱度为 4.16 mol/L、水热温度为 240℃、水热时间 80h) 下, 制备 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 粉末样品。在扫描电镜 (SEM) 下对样品进行观测, 发现样品主要由丝状颗粒组成, 为正交钙钛矿。其间夹杂少量块状和棒状颗粒。我们对图中不同形貌

的颗粒做选区 X 射线能量损失谱图（简称能谱图），如图 3.12 所示。

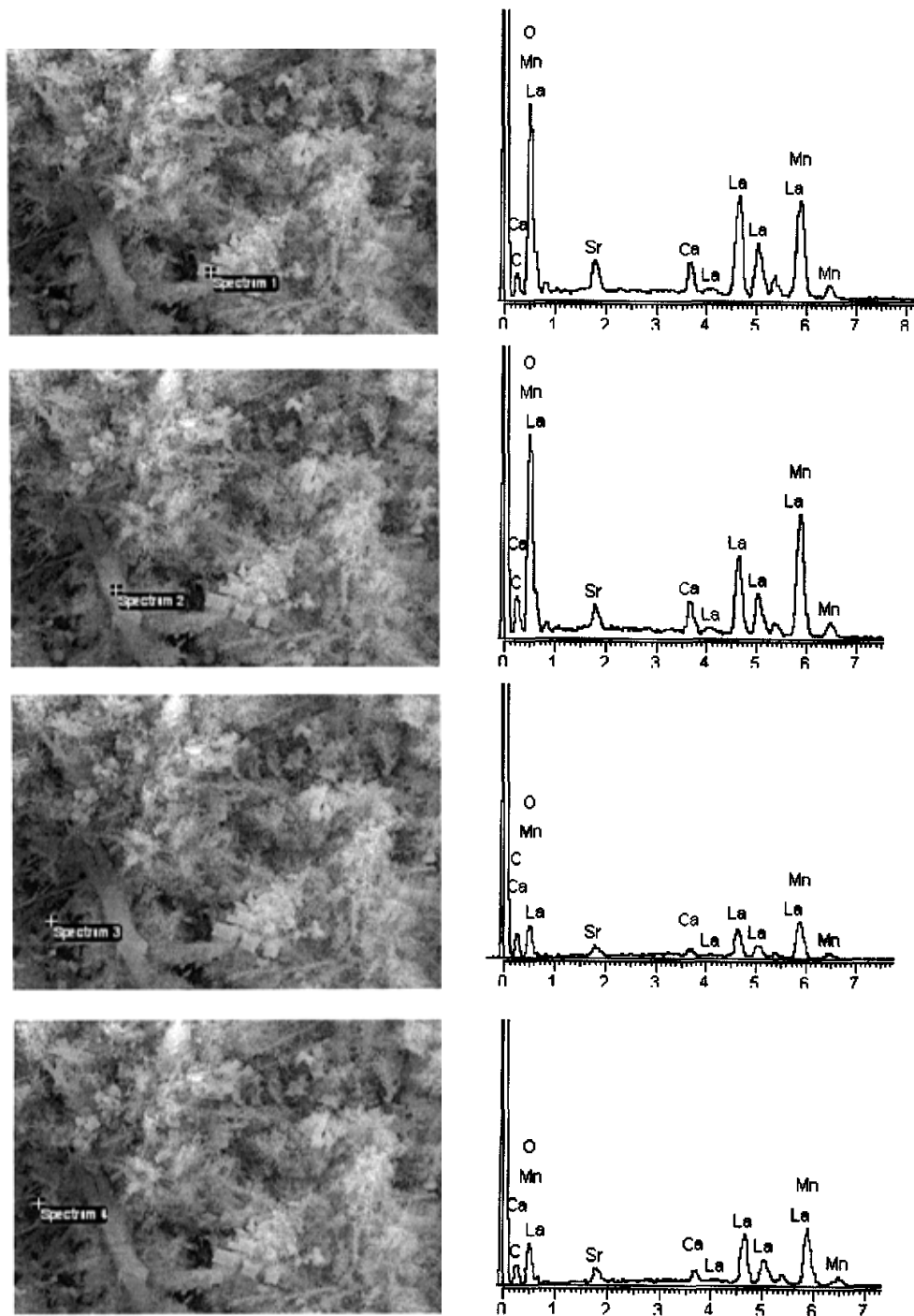


图 3.12  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品的能谱图 (240℃, 4.16 mol/L)

从能谱图中可以看出, 无论是块状颗粒, 还是丝状、棒状颗粒, 都是钙钛矿, 说明此条件下合成的钙钛矿粉末样品很纯。

采用直接测量法测得 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的  $\Delta T_{ad} - T$  曲线如图 3.1 所示。其居里温度  $T_c$  为 323K, 最大  $\Delta T_{ad}$  为 0.29K。在测定其  $\Delta T_{ad} - T$  曲线的基础上, 为了进一步确定其居里温度 ( $T_c$ ), 我们又测量了 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在磁场强度为 0.01T 下的  $M - T$  曲线, 如图 3.13 所示。从图 3.13 看出 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在 320~330K 之间有很大的变化, 证明 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在 320~330K 之间有相变发生, 经确定其居里点为 323K。

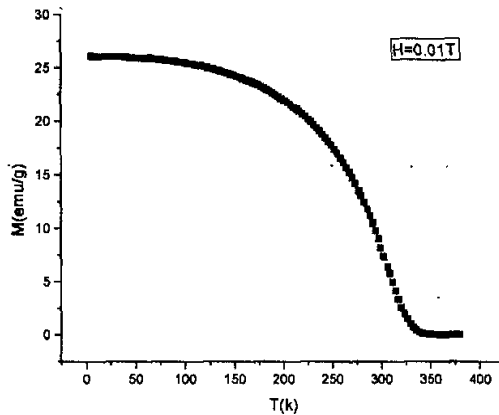


图 3.13 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的  $M - T$  曲线图

## 3.2 钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 的高温热稳定性

### 3.2.1 高温对形貌的影响

实验对 La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub><sup>[54]</sup> 样品与 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品 (水热温度 240℃, 碱度 13.06 mol/L) 加热到 900℃ 保温 4 小时后, 分别在透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 下观测其高温前后的形貌, 结果如图 3.14<sup>[54]</sup> 和图 3.15 所示。

从图 3.14 的 TEM 照片可以看出: La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在高温前呈丝状, 属正交相, 粗细均匀, 无结点; 而高温后呈树枝状, 粗细变化不大, 只产生一些结点。这是因为在升高温度时样品中某些相又发生了反应, 在有利于长大的地方生长速度较大, 生长速度

不一致而导致产生结点。

从图 3.15 的 SEM 照片可以看出： $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品在高温前呈块状，属立方相，颗粒较均匀，形状规则，而高温后呈蜂窝状，样品颗粒基本烧结在一起。这一方面是由于高温时发生了硬团聚，另一方面可能是产物中残留 KOH（KOH 是助溶剂），故呈现如此形貌。但总的说来：丝状的钙钛矿在高温下要比块状的钙钛矿稳定一些。

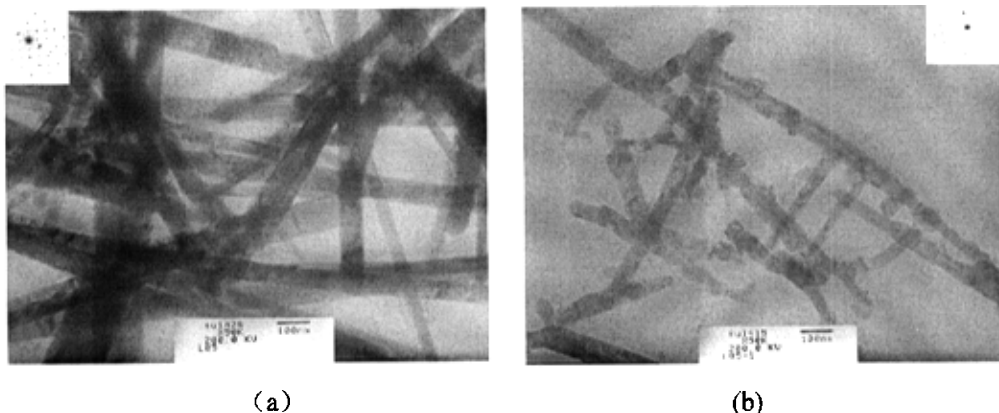


图 3.14  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  高温前后的 TEM 照片  
(a) 高温前 (b) 高温后

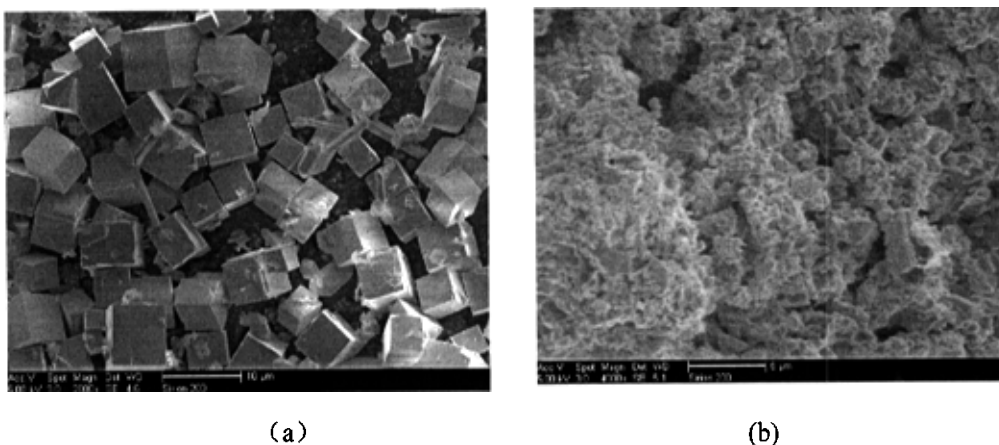


图 3.15  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品高温前后的 SEM 照片  
(a) 高温前 (b) 高温后

### 3.2.2 高温对矿物成分及磁热效应的影响

将  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  钙钛矿样品（合成条件：水热温度  $240^\circ\text{C}$ ，碱度  $4.16\text{ mol/L}$ ）加热到  $1000^\circ\text{C}$  保温 2h。对高温前、后的样品进行 X 射线衍射，结果如图 3.16 所示。测

量其  $\Delta T_{\text{ad}} - T$  曲线, 测量结果如图 3.17 示。

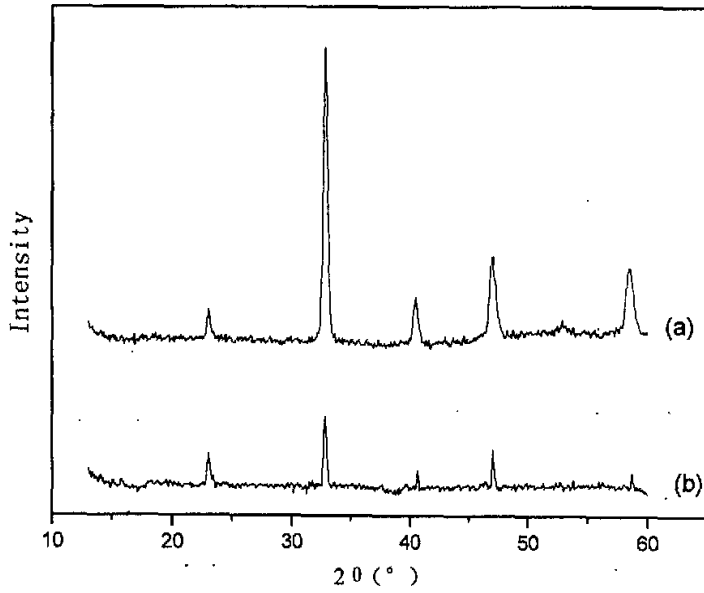


图 3.16  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品高温前后的 XRD 图

(a) 高温前 (b) 高温后

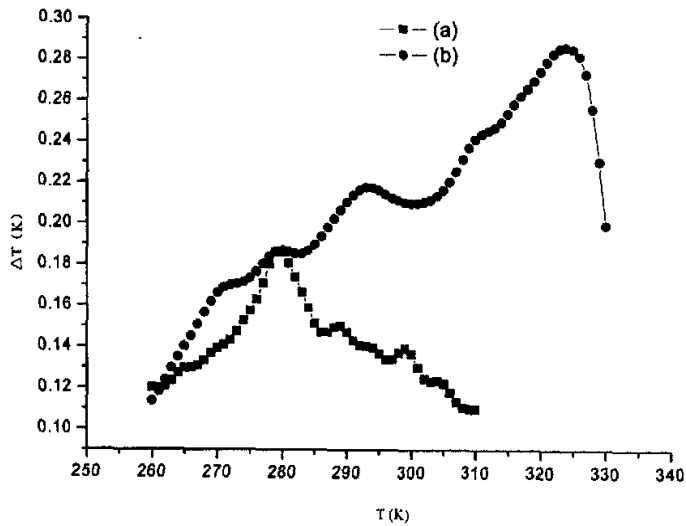


图 3.17  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  样品高温前后的  $\Delta T_{\text{ad}} - T$  曲线图

(a) 高温前 (b) 高温后

由图 3.16 看出: La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在 1000℃ 高温后, 各衍射峰对应的衍射角 ( $2\theta$ ) 并没有发生变化, 说明其在 1000℃ 高温前后, 晶体结构没有发生变化。结合图 3.5(c), 可知: 丝状的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 型纯相钙钛矿在 1000℃ 高温下很稳定, 未发生化学反应, 进一步说明正交相的钙钛矿高温热稳定性很好。

由图 3.17 看出: La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品 1000℃ 高温后, 居里温度向右偏移: 由 280K 移到 323K; 磁热效应明显增大: 由 0.19K 增加到 0.29K。最初分析认为有两种可能: 一、高温加热过程中, 由于温度高, 粉末样品又发生了化学反应, 导致居里温度和磁热效应发生变化; 二、高温使粉末样品的致密度增大。采用直接测量法测  $\Delta T_{ad} - T$  曲线时, 样品的致密度是影响  $\Delta T_{ad} - T$  曲线测量准确与否的一个重要因素。高温前样品致密度小, 影响传热, 进而影响  $\Delta T_{ad} - T$  曲线测量的准确性; 高温后样品致密度增加, 传热好, 测量结果较准。就我们所制备的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品来说, 它是很纯的单相钙钛矿, 1000℃ 高温下, 根据其稳定性是不会发生化学变化的, 而且用磁化强度与温度 ( $M - T$ ) 曲线所确定的其高温前的居里温度 (图 3.13) 与用  $\Delta T_{ad} - T$  曲线所确定的高温后的居里温度 (图 3.17) 一致。故导致高温后其磁热效应与居里温度发生变化的主要因素应该是致密度发生了变化。

但是, 还存在另一种情况: 水热条件控制不佳或由于设备原因, 有时制备出的钙钛矿样品不是很纯, 经高温后会发生化学变化, 而且杂相减少, 有可能成为单相钙钛矿。如: 对在碱度 6.53mol/L、水热温度 240℃、水热时间 50h 下合成的 La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 样品在 900℃ 保温 4h 前后进行 XRD 分析 (如图 3.18<sup>[54]</sup>所示) 发现: 高温前样品的主要成分为 CaMnO<sub>3</sub> 和 La(OH)<sub>3</sub>, 而高温后为单相钙钛矿结构。分析认为: 高温时样品发生了化学变化, 说明高温可使单相钙钛矿的结晶度增大, 使不纯的钙钛矿杂相减少。而在实验过程中, 由于水热合成的样品在反应结束后一般要用水和酒精进行清洗, 所以若在清洗前没有合成名义成分的钙钛矿样品在清洗后就会损失某些成分, 而再经高温反应生成的单相钙钛矿可能不是名义成分的钙钛矿。



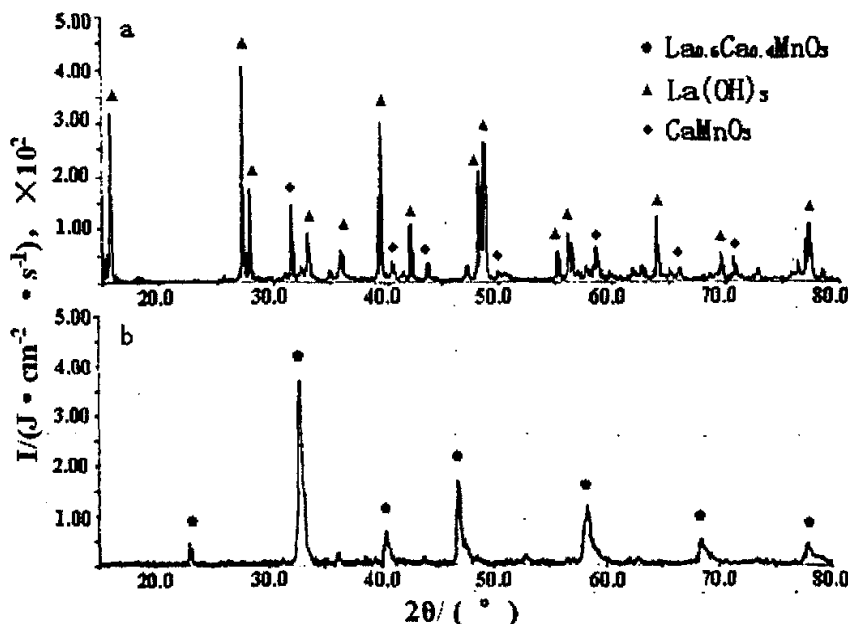


图 3.18 La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 高温前 (a) 和高温后 (b) 的 XRD 图

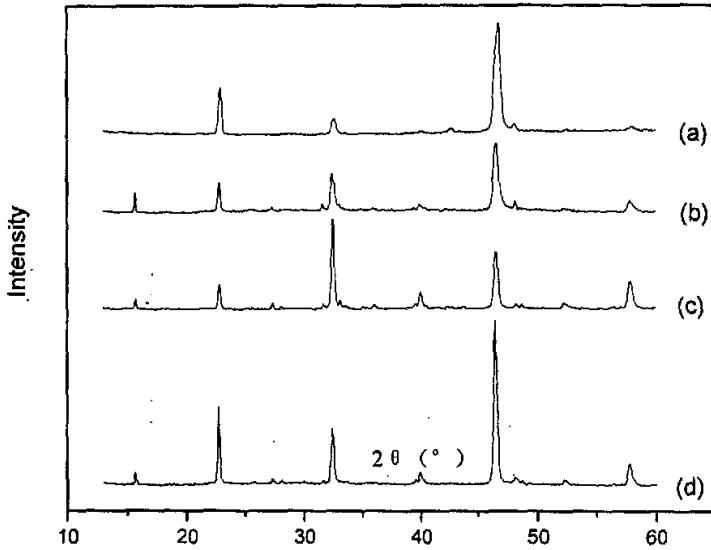
### 3.3 A 位离子掺杂对 LaAMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构、形貌及磁热性能的影响

根据上述研究结果, 我们参照合成 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 的最佳水热条件, 又做了 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两个系列的样品, 详细研究了 A 位离子 (CaSr、CaBa) 掺杂对样品晶体结构、形貌、磁热效应及居里温度的影响, 利用最小二乘法总结出不同系列钙钛矿的磁热性能规律, 最终达到将钙钛矿居里温度控制在室温的目的。

#### 3.3.1 A 位离子掺杂对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 晶体结构的影响

实验制取 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.09, 0.12, 0.15, 0.18) 型钙钛矿样品, 除掺杂量不同外, 水热温度均为 260℃ 碱度均为 6.53 mol/L, 水热时间为 76h。

将样品进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3.19 所示。根据各样品的 X 射线衍射图我们可以将各样品的衍射峰及其相应的衍射角总结于表 3.2 中。

图 3.19  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  各样品成分的 X 射线衍射图(a)  $x=0.09$  (b)  $x=0.12$  (c)  $x=0.15$  (d)  $x=0.18$ 表 3.2  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  各样品衍射强峰对应的衍射角的数据表

衍射峰 样品	衍射角					
	1	2	3	4	5	6
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.21}\text{Ba}_{0.09}\text{MnO}_3$	15.399	22.913	32.586	40.406	46.798	57.967
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.18}\text{Ba}_{0.12}\text{MnO}_3$	15.654	22.777	32.416	39.964	46.577	57.797
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.15}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$	15.728	22.834	32.490	40.038	46.532	57.769
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.12}\text{Ba}_{0.18}\text{MnO}_3$	15.654	22.726	32.399	39.947	46.458	57.780

从图 3.19 可知样品基本上为单相钙钛矿结构。从表 3.2 可以看出, 各样品衍射强峰对应的衍射角( $2\theta$ )略有移动, 这主要是因为  $\text{Ca}^{2+}$ (0.099nm)、 $\text{Ba}^{2+}$ (0.134nm)与  $\text{La}^{2+}$ (0.115nm)的离子半径不一样,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 替代  $\text{La}^{3+}$ 使晶体晶格发生变化, 点阵常数和面间距都发生变化。从 X 射线衍射图上我们也发现不同的成分衍射峰的强度(I)也不同, 当钡含量(x)以 0.09, 0.12, 0.15, 0.18 变化(即: 钙含量以 0.21, 0.18, 0.15, 0.12 变化)时, 相同衍射角( $2\theta$ )的衍射峰的强度(I)变化很大, 如衍射强峰 5 的衍射强度(I)相应的变为 1300,

$850, 700, 1800\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这是由于面间距发生变化和该化合物成分中大部分的镧离子被钙、钡离子取代,相应衍射角( $2\theta$ )的等同晶面数目发生变化,从而导致衍射峰强度( $I$ )的变化。总的来说,A位离子掺杂对钙钛矿( $\text{LaAMnO}_3$ )的晶体结构类型没有影响,只改变其中的晶格参数。

### 3.3.2 A位离子掺杂对钙钛矿( $\text{LaAMnO}_3$ )形貌的影响

实验制取  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  型钙钛矿样品,水热温度均为  $260^\circ\text{C}$ ,碱度均为  $6.53\text{mol/L}$ ,水热时间为  $76\text{h}$ 。将样品在扫描电镜 SEM 下观测,结果如图 3.20 示。

由 SEM 照片可以看出,样品的形貌基本相似,都是由块状与丝状颗粒组成,但在比例和粒度上有差别。这说明 A 位离子掺杂对于钙钛矿形貌有一定影响。

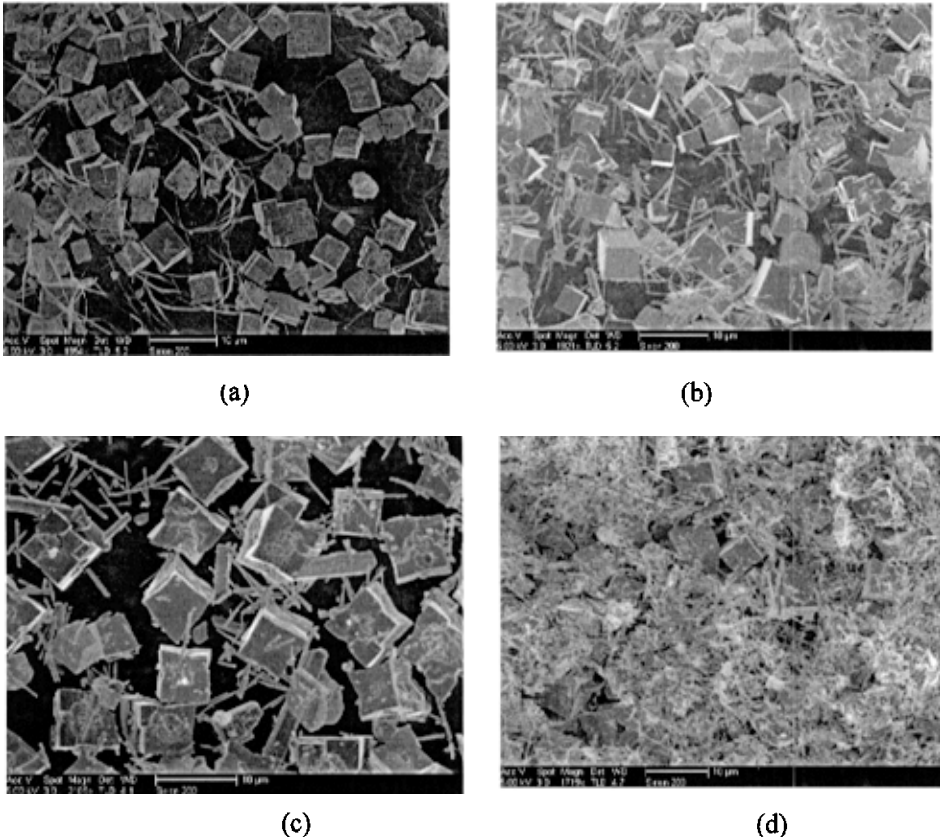


图 3.20  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  样品的 SEM 照片

(a) $x=0.09$ ;(b) $x=0.12$ ;(c) $x=0.15$ ;(d) $x=0.18$

### 3.3.3 A 位离子掺杂对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 磁热性能的影响

A 位离子掺杂对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 的磁热效应 ( $\Delta T_{ad}$ ) 有影响, 但没有明显的变化规律, 而随着 A 位离子掺杂量  $X$  的变化, 其居里温度 ( $T_c$ ) 也呈规律性变化。实验中我们选取了 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两组样品, 利用最小二乘法<sup>[51]</sup>回归出其拟合曲线, 对今后的实验能起到理论指导作用。

#### 3.3.3.1 A 位离子掺杂对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 磁热效应的影响

实验在碱度 6.53mol/L、水热温度 260℃、水热时间 76h 下制备了 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列粉末样品, 又在碱度为 4.16mol/L、水热温度为 240℃、水热时间为 80h 的条件下制备了 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列样品, 分别采用直接测量法测量其  $\Delta T_{ad}-T$  曲线, 测量结果如图 3.21 和图 3.22 所示。

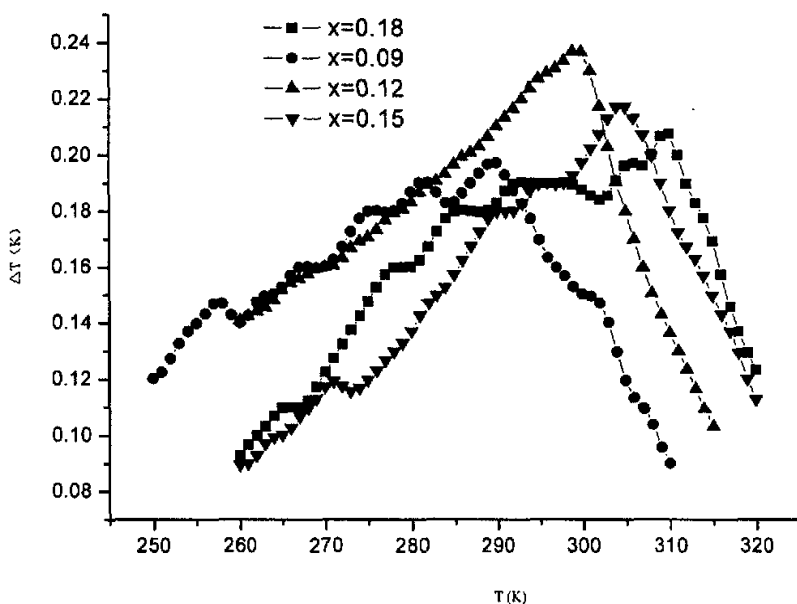


图 3.21 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线图

由图 3.21 看出: 第一、随着 Ba 含量 ( $X$ ) 的变化, La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的居里温度在 17~36℃ (290~309K) 的室温范围内发生变化。其中居里温度最低的是

La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub>, 随 Ba 含量的增加, 此系列样品的居里温度逐渐提高; 第二、La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列样品的最大绝热温变( $\Delta T_{ad}$ )并不高。其中,  $X=0.12$  时的绝热温变峰值最大 (0.24K),  $X=0.09$  时的绝热温变峰值最小 (0.20K), La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的居里温度( $T_C$ )与磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )如表 3.3 所示; 第三、La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线在居里点前变化比较平缓, 且出现负磁热效应变化, 在居里点后变化比较急剧, 有的呈直线下降, 而  $\Delta T_{ad}$  在 0.20K 以上的温度跨度最大为 20K 左右。

表 3.3 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的居里温度( $T_C$ )与磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )

Ba 含量 $X$	0.09	0.12	0.15	0.18
居里温度 $T_C$ (K)	290	298	305	309
最大绝热温变 $\Delta T_{ad}$ (K)	0.20	0.24	0.22	0.21

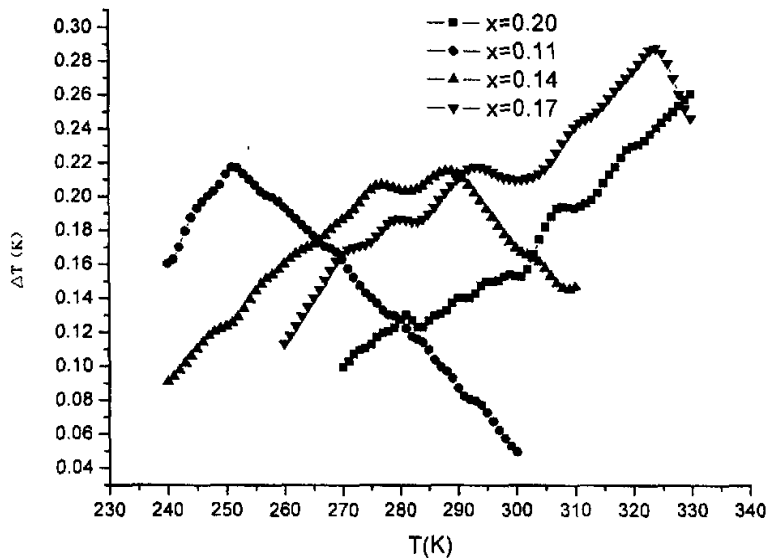


图 3.22 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线图

由图 3.22 看出, 第一、随着 Sr 含量 ( $X$ ) 的变化, La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的居里温度在  $-21 \sim 62^\circ\text{C}$  ( $252 \sim 335\text{K}$ ) 的温度范围内发生变化。其中居里温度最低的是

La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.24</sub>Sr<sub>0.11</sub>MnO<sub>3</sub>, 随 Sr 含量的增加, 此系列样品的居里温度逐渐提高; 第二、La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列样品的最大绝热温变( $\Delta T_{ad}$ )相对 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列样品的较大。其中,  $X=0.17$  时的绝热温变峰值最大 (0.29K),  $X=0.14$  时的绝热温变峰值最小 (0.21K), La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的居里温度( $T_C$ )与磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )如表 3.4 所示; 第三、La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的  $\Delta T_{ad}-T$  曲线在居里点前变化比较平缓, 且出现负磁热效应变化, 在居里点后变化比较急剧, 而  $\Delta T_{ad}$  在 0.20K 以上的温度跨度最大为 40K 左右, 比 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 样品的温度跨度宽。

表 3.4 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 各样品的居里温度( $T_C$ )与磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )

Sr 含量 $X$	0.11	0.14	0.17	0.20
居里温度 $T_C$ (K)	252	288	323	335(预测)
最大绝热温变 $\Delta T_{ad}$ (K)	0.22	0.21	0.29	0.26 以上

实验表明: A 位离子(CaBa、CaSr)掺杂能引起钙钛矿(LaAMnO<sub>3</sub>)磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )与居里温度( $T_C$ )的变化。它对钙钛矿(LaAMnO<sub>3</sub>)磁热效应( $\Delta T_{ad}$ )的影响符合双交换模型<sup>[9]</sup>。在掺杂过程中, Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>的双交换机制与 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>的比值密切相关。实验中 CaBa 或 CaSr 部分取代 La, 由于改变了 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>比例而产生了双交换作用, 导致大的绝热温变。而绝热温变来源于磁有序转变过程中强的自旋与晶格耦合。由于自旋与晶格的强耦合, 随着磁有序度的增加会引起晶格结构的显著变化, 促进铁磁有序相变。Mn-O-Mn 键角和 Mn-O 键长的变化随自旋状态的变化均发生变化, 这样, 在居里点附近磁化强度发生陡变, 导致绝热温变发生很大变化, 产生巨磁效应。根据(2.8)式, La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>的 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>=7/3, La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>的 Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>=13/7, 这样的比值有利于 Mn<sup>3+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>之间产生强烈的双交换作用<sup>[52]</sup>, 进而产生大的磁热效应。

理论上<sup>[38]</sup>, A 位离子的平均半径( $r_A$ )与 La<sup>3+</sup>(0.115 nm)不同, 替代 La<sup>3+</sup>时, 使晶格常数发生变化, 产生畸变能, 也能引起钙钛矿(LaAMnO<sub>3</sub>)磁热性能的变化。但是, 由 CaBa 和 CaSr 离子掺杂引起的这种变化并不相同, 这主要是因为 A 位上的掺杂元素、

平均离子半径 ( $r_A$ ) 与掺杂量 ( $X$ ) 的不同造成的。通常, 在 LaMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿结构中, La 离子与氧原子的相互作用具有离子键特征, 它在钙钛矿结构的演变中起决定性的作用。CaBa 或 CaSr 部分取代 La 与氧结合, 其间的相互作用发生了变化, Ba<sup>2+</sup>与氧的结合力要大于 Sr<sup>2+</sup>与氧的结合力; Ba<sup>2+</sup>(0.134nm)与 Sr<sup>2+</sup>(0.112 nm)的离子半径不一样, 引起的由点阵常数和面间距的变化而产生畸变能也不一样; 掺杂量 ( $X$ ) 不同, 与氧原子的作用和产生的畸变能都不同, 从而对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 磁热效应 ( $\Delta T_{ad}$ ) 与居里温度 ( $T_C$ ) 的影响也不同, 这就为什么随着 A 位掺杂元素和掺杂量的不同, LaAMnO<sub>3</sub> 的  $\Delta T_{ad} - T$  曲线不同的原因。

### 3.3.3.2 A 位离子掺杂对钙钛矿 (LaAMnO<sub>3</sub>) 居里温度的影响

根据文献<sup>[37]</sup>, 我们知道 A 位离子掺杂对居里温度的影响主要是 A 位离子的几何尺寸和离子性, 而晶格能很好地反映了离子性和晶格尺寸的变化。通常, 晶格能越大, 化合物越稳定, 因而居里温度也越大。实验中, 我们发现: 对 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿化合物来说, 由于 A 位离子(CaBa、CaSr)的取代, 引起 Mn 离子 (Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>) 含量变化, 造成 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> (图 3.1) 和 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> (图 3.2) 居里温度不同。而对于 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两组样品来说, 随着 Ba、Sr 含量的增大 (Ca 含量减少) 居里温度逐渐升高, 并按一定的曲线规律变化。这是因为 Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>与氧的结合力要比 Ca<sup>2+</sup>与氧的结合力强, 形成的化合物稳定性大, 故居里温度高。反过来也说明随着 Ba、Sr 含量的增大, 样品的晶格能增大。利用最小二乘法<sup>[51]</sup>, 我们回归出 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 两组钙钛矿样品的磁热性能规律曲线。

#### 3.3.3.2.1 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的磁热性能规律

根据文献<sup>[33]</sup>及图 3.20 的测量结果得出 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的居里温度 ( $T_i$ ) 与 Ba 含量 ( $X_i$ ) 的关系, 结果如表 3.5。

表 3.5 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的居里温度 ( $T_i$ )

$i$	1	2	3	4	5
$X_i$	0	0.12	0.15	0.24	0.3
$T_i$	270	298	305	320	336

把表 3.5 中数据点  $(X_i, T_i)$  作图 (如图 3.23 示)。

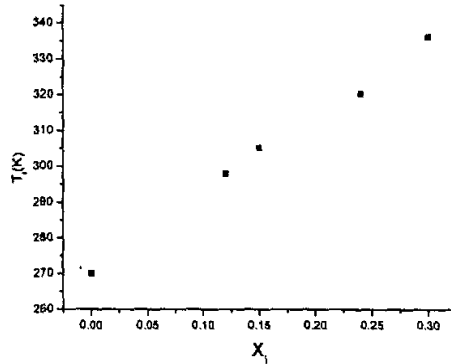


图 3.23  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  的  $T_i - X_i$  图

从图 3.23 中易看出, 这些点位于一条直线附近, 故可选用一次曲线来拟合这组数据。

假定: 回归方程是线性的,

$$\text{则: } T_i = \alpha + \beta X_i \quad (3.1)$$

用  $T_i^* = a + bX_i$  代替 (3.1) 式,  $a$ 、 $b$  是  $\alpha$ 、 $\beta$  的最小二乘估计值

$$\text{回归值 } T_i^* \text{ 与实测值 } T_i \text{ 之差 } E_i = T_i - T_i^*, \text{ 即: } E_i = T_i - (a + bX_i) \quad (3.2)$$

采用偏差  $E_i$  的平方来描述  $T_i$  与  $T_i^*$  的偏离程度:

$$Q(a, b) = \sum_{i=1}^5 E_i^2 = \sum_{i=1}^5 (T_i - T_i^*)^2 = \sum_{i=1}^5 (T_i - a - bX_i)^2 \quad (3.3)$$

最小二乘使 (3.3) 式达到最小值时, 回归方程和实测方程拟合最佳

对 (3.3) 式求偏微分

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^5 (T_i - a - bX_i) = 0 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^5 (T_i - a - bX_i) X_i = 0 \quad (3.5)$$

由 (3.1)、(3.2) 两式求得:

$$a = \bar{T} - b\bar{X} \quad (3.6)$$



$$b = \frac{L_{XT}}{L_{XX}} = \frac{\sum XiTi - \bar{X}\sum Ti}{\sum Xi^2 - \bar{X}\sum Xi} \quad (3.7)$$

由已知计算得:

$$L_{XT} = \sum XiTi - \bar{X}\sum Ti = 259.11 - 247.70 = 11.41$$

$$L_{XX} = \sum Xi^2 - \bar{X}\sum Xi = 0.184 - 0.131 = 0.053$$

$$L_{TT} = \sum Ti^2 - \bar{T}\sum Ti = 470025 - 467568 = 2457$$

$$\bar{X} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Xi = \frac{0.81}{5} = 0.162$$

$$\bar{T} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Ti = \frac{1529}{5} = 305.8$$

解得:  $b = 214.2, a = 271.1$

即得到拟合曲线:  $T = 271.1 + 214.2X$  (3.8)

用线性相关系数  $R$  进行回归显著性检验:

$$R = \frac{L_{XT}}{\sqrt{L_{XX} \cdot L_{TT}}} = \frac{11.41}{11.44} = 0.997$$

$R$  很接近 1, 说明线性相关性好, 拟合曲线 (3.8) 是可取的。

根据拟合曲线  $T = 271.1 + 214.2X$ , 我们做了室温附近、Ba 含量 ( $Xi$ ) 不同的两个样品, 并测了磁热效应, 确定了居里温度 ( $Ti$ ), 发现实验值与理论值非常吻合, 结果如表 3.6。

表 3.6 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列样品 ( $x=0.09, 0.18$ ) 的实验值与理论值

样品 Ba 含量 ( $Xi$ )	居里温度 ( $Ti$ ) 理论值	居里温度 ( $Ti$ ) 实验值
0.09	290.3	290
0.18	309.6	309

由此说明: 今后水热合成 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 系列钙钛矿时, 如想做室温附近的钙钛矿, 依据拟合曲线  $T = 271.1 + 214.2X$ , 解得室温下的  $X$  值, 即可按  $X$  值配比合成室温附近的该物质。

3.3.3.2.2 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的磁热性能规律

根据文献<sup>[31,35]</sup>及图 3.22 实验结果得出 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的居里温度 ( $T_i$ ) 与 Sr 含量 ( $X_i$ ) 的关系, 结果如表 3.7, 据表 3.7 数据点 ( $X_i, T_i$ ) 作图, 如图 3.24 示。

表 3.7 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿的居里温度 ( $T_i$ )

$i$	1	2	3	4	5
$X_i$	0	0.11	0.14	0.17	0.35
$T_i$	225	252	288	323	375

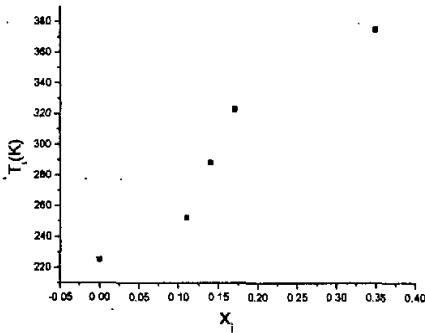


图 3.24 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $T_i - X_i$  图

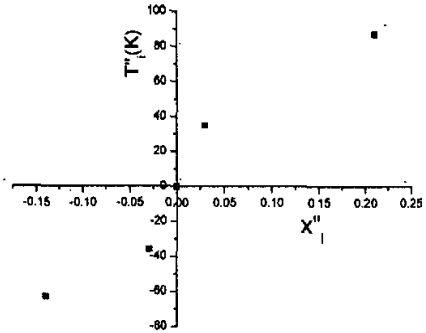


图 3.25 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $T_i'' - X_i''$  图

从图 3.24 易看出, 这些点位于一条幂函数曲线附近, 将坐标原点移至 3 点 (0.14, 288), 图像会更直观 (图 3.25 示), 此时,  $X_i'' = X_i - 0.14$ ,  $T_i'' = T_i - 288$ , 数据如表 3.8 所示。

表 3.8

$i$	1	2	3	4	5
$X_i'' = X_i - 0.14$	-0.14	-0.03	0	0.03	0.21
$T_i'' = T_i - 288$	-63	-36	0	35	87

所以可选用幂函数曲线来拟合这组数据。

根据幂函数曲线的对称性, 可将第三象限的数对称放到第一象限处理, 处理后的数据列于表 3.9, 据此作图, 如图 3.26 示。

表 3.9

<i>i</i>	1	2	3	4
$X_i''$	0	0.03	0.14	0.21
$T_i''$	0	35	63	87

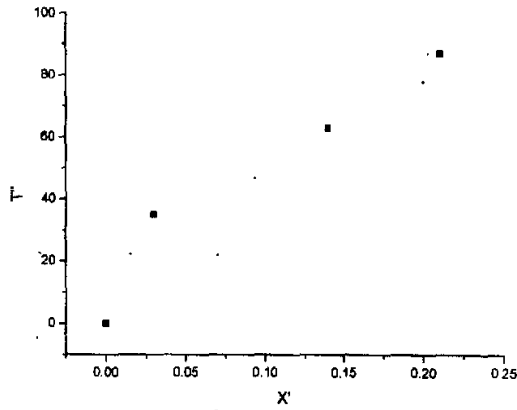


图 3.26 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的  $T_i'' - X_i''$  图

假定此曲线方程为： $T'' = dX''^b$  (3.9)

(3.9) 式两边同时取对数： $\lg T'' = \lg d + b \lg X''$  (3.10)

再令  $T' = \lg T''$ ,  $a = \lg d$ ,  $X' = \lg X''$

即 (3.10) 式变为： $T' = a + bX'$  (3.11)

列出 ( $X'_i$ ,  $T'_i$ ) 的数据表, 如表 3.10 所示。

表 3.10

<i>i</i>	1	2	3
$X'_i = \lg X_i''$	-1.523	-0.854	-0.678
$T'_i = \lg T_i''$	1.544	1.799	1.94

假定：回归方程是线性的，

则： $T'_i = \alpha + \beta X'_i$  (3.12)

用  $Ti'^* = a + bXi'$  代替 (3.12) 式,  $a$ 、 $b$  是  $\alpha$ 、 $\beta$  的最小二乘估计值

回归值  $Ti'^*$  与实测值  $Ti'$  之差  $Ei = Ti' - Ti'^*$ , 即:  $Ei = Ti' - (a + bXi')$  (3.13)

采用偏差  $Ei$  的平方来描述  $Ti'$  与  $Ti'^*$  的偏离程度:

$$Q(a, b) = \sum_{i=1}^3 Ei^2 = \sum_{i=1}^3 (Ti' - Ti'^*)^2 = \sum_{i=1}^3 (Ti' - a - bXi')^2 \quad (3.14)$$

最小二乘使 (3.14) 式达到最小值时, 回归方程和实测方程拟合最佳

对 (3.14) 式求偏微分

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^3 (Ti' - a - bXi') = 0 \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^3 (Ti' - a - bXi')Xi' = 0 \quad (3.16)$$

由 (3.15)、(3.16) 两式求得:

$$a = \bar{T}' - b\bar{X}' \quad (3.17)$$

$$b = \frac{L_{XT'}}{L_{XX'}} = \frac{\sum Xi'Ti' - \bar{X}'\sum Ti'}{\sum Xi'^2 - \bar{X}'\sum Xi'} \quad (3.18)$$

由已知计算得:

$$L_{XT'} = \sum Xi'Ti' - \bar{X}'\sum Ti' = -5.202 - (-5.3776) = 0.1756$$

$$L_{XX'} = \sum Xi'^2 - \bar{X}'\sum Xi' = 3.5076 - 3.1095 = 0.3981$$

$$L_{TT'} = \sum Ti'^2 - \bar{T}'\sum Ti' = 9.382 - 9.3025 = 0.0795$$

$$\bar{X}' = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 Xi' = \frac{-3.0545}{3} = -1.018$$

$$\bar{T}' = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 Ti' = \frac{5.283}{3} = 1.761$$

解得:  $b = 0.441, a = 2.21$

即得到拟合曲线:  $T' = 2.21 + 0.441X'$  (3.19)

用线性相关系数  $R$  进行回归显著性检验:

$$R = \frac{L_{XT'}}{\sqrt{L_{XX'} \cdot L_{TT'}}} = \frac{0.1756}{0.1779} = 0.987$$

$R$  很接近 1, 说明线性相关性好, 拟合曲线是可取的。

$$\text{由 } a = \lg d \text{ 得: } d = 10^a = 10^{2.21} = 162.18$$

将  $d = 162.18$ ,  $b = 0.441$  带入 (3.9) 式  $T'' = dX''^b$  中得:

$$T'' = 162.18X''^{0.441}$$

再把  $X_i'' = X_i - 0.14$ ,  $T_i'' = T_i - 288$  带入 (3.9) 式中, 得:

$$T - 288 = 162.18(X - 0.14)^{0.441} \quad (3.20)$$

根据幂函数曲线的对称性, (3.20) 式可变为:

$$T = \pm[162.18(X - 0.14)^{0.441}] + 288 \quad (3.21)$$

(3.21) 式中, 当  $X > 0.14$  取正号, 当  $X < 0.14$  取负号

(3.21)式就是我们所求的拟合曲线。

实验中, 由于  $\Delta T_{ad} - T$  直接测量装置的局限性 (其测量温度范围:  $-50 \sim 60$  °C),

象 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub> 这样的钙钛矿就测不出完整的  $\Delta T_{ad} - T$  曲线 (图 3.22), 因此不能得到其居里温度值, 而利用上述拟合曲线, 我们可以推算出 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度  $T_c = 288 + 162.18(0.20 - 0.14)^{0.441} \approx 335\text{K}(62^\circ\text{C})$ 。

## 结论

(1) 水热条件(碱度、水热温度、水热时间)在影响钙钛矿矿物成分的同时,也影响其形貌。利用水热合成法可以制备出粒度不同、形貌各异的钙钛矿材料。其中,丝状样品比块状样品磁热效应大,高温化学性更稳定。

(2) 不同系列的钙钛矿,其最佳合成条件不同。对 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品来说,最佳水热合成条件是:碱度为 4.16 mol/L、水热温度 240℃ 以上、水热时间是 80h 左右;对 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.21</sub>Ba<sub>0.09</sub>MnO<sub>3</sub> 样品来说,最佳水热合成条件是:碱度为 6.53~8.90 mol/L、水热温度 240℃ 以上、水热时间是 80h 左右。

(3) 控制好实验条件以及影响合成效果的关键性因素(高压釜的密封性),最终简化了合成工艺:一步水热即可合成纯的钙钛矿,从而使制备条件变得温和,成分和形貌更易于探索。

(4) 采用最佳水热条件直接合成的 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 样品,是很纯的正交钙钛矿。其居里温度 T<sub>c</sub> 为 323K,最大  $\Delta T_{ad}$  为 0.29K。

(5) A 位离子掺杂对钙钛矿(LaAMnO<sub>3</sub>)的晶体结构类型没有影响,只改变其晶格参数;而且对其形貌及磁热性能均有影响。对磁热效应的影响无明显规律,但对居里温度的影响有一定规律性。

(6) 不同系列的 La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 型钙钛矿样品,其居里温度 T<sub>c</sub> 与 A 位离子掺杂量 x 之间的规律性不同。采用最小二乘法可以回归出其拟合曲线:对于 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 来说,其拟合曲线为:  $T = 271.1 + 214.2X$ , 是条直线;而对于 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.35-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 来说,其拟合曲线为:  $T = \pm[162.18(X - 0.14)^{0.441}] + 288$ , 是条幂函数曲线。依据这样的曲线规律,我们很容易制得室温附近、成分不同的钙钛矿样品,并能预测已知成分的钙钛矿样品的居里温度。

(7) 对于很纯的钙钛矿样品,高温前后的  $\Delta T_{ad} - T$  曲线不同,磁热效应与居里温度在高温后均发生变化。而用磁化强度与温度 ( $M - T$ ) 曲线所确定的其高温前的居里温度与用  $\Delta T_{ad} - T$  曲线所确定的高温后的居里温度一致。初步分析得出:粉末样品的

致密度是决定  $\Delta T_{ad} - T$  曲线测量准确与否得重要因素。高温前样品致密度小，影响传热，进而影响  $\Delta T_{ad} - T$  曲线材料的准确性；高温后，样品致密度增加，传热好，测量结果较准。而对于一些由于实验条件控制不佳而制备出的不是很纯钙钛矿样品，高温时会发生化学变化，杂相减少，而且有可能成为单相钙钛矿，分析认为其发生了化学变化，当然，还有其它因素，这有待于进一步研究。

另外，值得研究的问题还有：把不同居里温度的钙钛矿样品按一定的配比均匀混合在一起，其  $\Delta T_{ad} - T$  曲线会发生什么样的变化，它们在各自的温区内是独立发挥作用还是相互叠加、共同发挥作用；对于 LaCaSrMnO<sub>3</sub> 样品，它与由 LaCaMnO<sub>3</sub> 和 LaSrMnO<sub>3</sub> 烧结而成的混合物相比，在磁热性能方面有何不同；钙钛矿粉末做磁液体，对其形貌和粒度的具体要求是什么，丝状的钙钛矿能否做磁液体等等，这些问题很有必要研究下去。

## 在学期间的研究成果

在国内刊物上发表论文四篇，其中三篇发表在核心期刊上。

1. 《水热合成 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 及其磁热效应的研究》，发表在《稀土》上；
2. 《水热合成 LaAMnO<sub>3</sub> 型钙钛矿及其磁热效应的研究》，发表在《包头钢院学报》上；
3. 《La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米单晶丝的制备及其磁热效应的研究》，发表在《稀土》上；
4. 《水热合成 La<sub>0.65</sub>Ca<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> 及其磁热效应的研究》，发表在《稀有金属》上。



## 参考文献:

- [1] 涂铭旌, 陈远富. 室温磁致冷材料的研究进展[J]. 机械工程材料, 2001, 25 (4): 1
- [2] 杨妹娟等. 近室温磁致冷工质的研究现状与发展前景[J]. 甘肃工业大学学报, 2002, 3 (1): 18
- [3] 陈远富等. 磁致冷发展现状及趋势: II 磁致冷技术[J]. 低温工程, 2001, (2): 60
- [4] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration [J]. J Magn Magn Mater, 1999, 200: 44
- [5] K.A.Gschneidner, C.B.Zimm. Proceedings of the 50th Annual International Technical Conference, West Lafayette, Indiana, May 10~12, 1999, (International Appliance Technical conference, Inc., Lar., Florida) 144
- [6] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. Effect of alloying on giant magnetocaloric effect  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [J]. J Magn Magn Mater, 1997, 167: 179
- [7] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from -20 to 290K[J]. Appl Rev Lett, 1997, 70 (23): 3299
- [8] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78: 4494
- [9] Guo Z B, D Y W et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(6): 1142
- [10] V.K.Pecharsky, K.A.Gschneidner Jr. Heat capacity near first order phase transitions and the magnetocaloric effect. An analysis of the errors, and a case study of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [J]. J Appl Phys, 1999, 86(11): 6315
- [11] 陈伟等. 室温磁致冷最新进展[J]. 功能材料, 1998, 29 (3): 236
- [12] 钟喜春. 室温磁致冷材料及技术研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (2): 303
- [13] O.Tegus, E.Bruck, K.H.J.Buschow et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. Nature, 2002, 415: 150
- [14] Ames Laboratory News Release, 2001, 12, 7. <http://www.ameslab.gov/news/release/>

- [15] 陈远富等.研究发展中的磁致冷材料[J].功能材料, 2000, 31 (2): 113
- [16] 陈远富等.磁致冷发展现状及趋势: I 磁致冷材料[J].低温工程, 2001, 1: 50
- [17] C.B.Zimm, J.A.Barclay, W.R.Johanson. Low hysteresis materials for magnetic refrigeration:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_2$  [J]. J Appl Phys, 1984, 55: 2609
- [18] 陈涛等.稀土锰钙钛矿陶瓷磁制冷材料[J].江苏陶瓷, 2002, 35 (3): 9
- [19] 金培育等.Dy 对 Gd 磁热效应的影响[J].稀土, 2001, 22 (6): 35
- [20] 陈云贵等.具有巨磁热效应的  $\text{GdSiGe}$  系磁致冷新材料的介绍[J].中国有色金属学报, 1999, 7 (9): 290
- [21] 王宝珠等.稀土过渡族磁致冷功能材料的研究[J].金属功能材料, 2000, 7 (4): 25
- [22] 陈鹏等.磁致冷工质材料的研究进展[J].物理学进展, 1999, 19 (4): 381
- [23] 林培豪等.纳米磁性材料的研究进展[J].电工材料, 2002, 2: 39
- [24] 吴卫等.磁热效应及磁致冷材料的研究现状[J].四川工业学院学报, 2001, (1): 58
- [25] 李卓棠等.稀土材料的磁热效应及其应用[J].化学进展, 1995, 7 (2): 140.
- [26] 王中林, 康振川.功能与智能材料结构演化与结构分析[M].北京:科学出版社, 2002
- [27] 潘金生, 仝健民等.材料科学基础 [M].北京:清华大学出版社, 1998
- [28] 高强, 余炳丰等.室温磁致冷研究进展.制冷学报, 2003, 1: 34
- [29] Young Sun etc. Large magnetic entropy change above 300K in  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 232: 205
- [30] X.Bohigas etc. Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ceramic perovskites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 196-197: 455
- [31] Manh-Huong Phan et al. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_x\text{Ca}_{0.3-x}\text{MnO}_3$  compounds [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 256: 306
- [32] M.H.Phan et al. Large magnetic entropy change above 300K in CMR [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 258-259: 309
- [33] Young Sun et al. Magnetocaloric effect in polycrystalline  $\text{La}_{0.5}\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 238: 25
- [34] Yunhui Xu, U. Memmert, U.Hartmann. Thermomagnetic properties of ferromagnetic perovskite manganites [J] Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2002,245:698

- [35] H.Wada, T.Morikawa, K.Taniguchi. Giant magnetocaloric effect of MnAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> the vicinity of first-order magnetic transition[J]. *Physica B* 2003,328:114
- [36] 耿滔, 张宁.晶格效应对锰钙钛矿相变温度的影响[J].*功能材料与器件学报*, 2003, 9 (1): 87
- [37] 张栋杰, 都有为.影响巨磁电阻钙钛矿锰氧化物居里温度的结构分析[J].*功能材料*, 2002, 33 (5): 495
- [38] 敖玲等.LaMn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的磁性研究[J].*中央民族大学学报*, 2001, 6 (2): 127
- [39] 陈涛等.稀土锰氧化物 (La<sub>0.7-x</sub>Gd<sub>x</sub>) Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 的居里温度与磁卡效应[J].*江苏陶瓷*, 2002, 12 (4): 11
- [40] 丘继军, 陈嘉庚.纳米超微粒的制备及其进展[J].*河北陶瓷*, 2001, 29 (1): 21
- [41] 姜向东, 赵晓华等.ABO<sub>3</sub> 钙钛矿复合氧化物研究进展[J].*传感技术*, 2002, 21 (7): 5
- [42] Deliang Zhu, et al. Microstructure and magnetization of single-crystal perovskite manganites nanowires prepared by hydrothermal method[J].*Journal of Crystal Growth*, 2003, 249:172
- [43] 黄云辉等.自掺杂锰基 La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3+y</sub> 的电化学制备[J].*高等学校化学学报*, 2001, 22 (1): 6
- [44] 黄焦宏, 王正德等.Gd<sub>5</sub>(Si<sub>5</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> 合金磁热效应的直接测量[J].*包头钢铁学院学报*, 2000, 19 (3): 212
- [45] 范雄. X 射线金属学 [M].北京: 机械工业出版社, 1980
- [46] 李树棠.x 射线衍射实验方法 [M].北京: 冶金工业出版社, 1993
- [47] 夏熙.恒压-恒流充电容量比值法测定石墨电极中的锂离子扩散系数[J].*物理化学学报*, 2002, 8: 18
- [48] 蓝图等.界面扩散控制晶粒生长动力学的计算机模拟[J].*中山大学学报*, 2000, 39(2): 122
- [49] 乌曼斯基, 斯卡科夫.金属物理[M].北京: 冶金工业出版社, 1985
- [50] 古堂生.纳米氧化物微结构特征与晶粒生长行为研究[D].广州: 中山大学物理系, 1999
- [51] 易大义.数值方法[M].浙江: 浙江科学技术出版社, 1984

- [52] Sheng-Bo Tian et al. Magnetocaloric effect in La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> single crystal [J]. Appl. Phys. B, 2003, 327:221
- [53] Y. Xu, M. Meier, P. Das etc. Perovskite manganites: potential materials for magnetic cooling at or near room temperature [J]. Crystal Engineering, 2002, 5:383
- [54] 赵辉荣. La<sub>1-x</sub>Ca<sub>0,x</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米结构的制备及磁热效应的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学材料工程学院, 2004.

## 致谢

论文完成之际，谨向悉心指导我的李保卫教授、王正德副教授表示衷心感谢！

三年前，我有幸加入磁致冷课题组。从最初的查资料到最后的做实验、写论文，每一步都离不开导师的关心与帮助。李保卫教授新颖的科研思路、独到的学术见解为我指明了研究方向；王正德副教授在我课题遇到困难的时候给我大量指点，使我思路清晰、视野开阔，同时在实验过程中培养了我独立思考、独立搞科研的能力。两位导师传授的知识，让我终生受益匪浅！

感谢三年来给我授课的各位老师！是王宝峰教授、任慧平教授让我了解了材料科学的新研究、新进展；刘宗昌教授传授我固态相变理论；张羊换教授传授我晶体结构理论；陈林教授、丁立刚教授教给我实验数据处理方法；张雪峰教授、李文学教授、李义科教授、麻永林教授、张胤教授、张俊卿教授、李梅教授、赵增武副教授给我诸多指点，提供了许多宝贵建议，在此一一谢过。

感谢生化学院的徐喜明老师和李松波老师在实验初期给予的支持；感谢稀土研究院的徐来自研究员、黄焦宏高工、杨宝荣高工、刘金荣高工、金培育高工在实验过程中的指导与帮助；感谢赵文广副教授、宋希文副教授、张风云老师在实验后期的帮助！

感谢学兄赵辉荣、学弟宋小明以及吴忠旺、赵卫东、彭军、周芬等同学在实验过程中的配合和、交流与帮助！

感谢研究生部的各位老师！

感谢母校对我的培养！