

Na⁺掺杂对钙钛矿 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ 的结构及磁熵变的影响

亓淑艳, 马成国, 董丽敏, 韩志东, 张显友

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃(0.05≤x≤0.3)系列样品。结果表明: 由于 Na⁺离子半径(0.102 nm)小于 Sr²⁺离子半径(0.127 nm), 导致 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃(0.05≤x≤0.3)样品的结构随着 Na⁺离子掺杂量的增加由正交向单斜转变。样品的晶胞参数 *a* 随 *x* 的增大而增大, 而 *c* 随 *x* 的增大而减小, *c/a* 随 *x* 的增加而减小; 样品的形貌呈现不规则的颗粒状, 中间还夹杂着棒状物; 随着 Mn⁴⁺与 Mn³⁺摩尔比的增加, *A* 位的平均离子半径减小及 *A* 位离子失配效应减小的共同影响下, 当 x≤0.2 时, 居里温度随着 Na⁺离子掺杂量的增加而增加; 当 x>0.2 时, 居里温度随着 Na⁺离子掺杂量的增加而下降; 由于 Na⁺离子掺杂引起的容差因子的减小, 晶格收缩、铁磁耦合变小, 导致居里温度附近的最大磁熵变随 *x* 增加而减小。

关键词: 钙钛矿; 双交换; 居里温度; 最大磁熵变

中图分类号: O 482.5

文献标识码: A

Effect of Na doping on structure and magnetic entropy of perovskite La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ doped with Na⁺

QI Shu-yan, MA Cheng-guo, DONG Li-min, HAN Zhi-dong, ZHANG Xian-you

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Polytechnic University, Harbin 150080, China)

Abstract: La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃(0.05≤x≤0.3) powders were prepared by sol-gel technique. A structure transition from orthorhombic to monoclinic was observed with increasing *x* values in La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃. The crystal parameter *a* increases and *c* decreases with increasing *x* values. The *c/a* ratio becomes smaller with increasing addition of Na⁺. The morphologies of La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ sample are irregular particles and part of sticks. This can be induced to three aspects with increasing molar ratio of Mn⁴⁺ to Mn³⁺, decreasing average ionic radius and lessening ionic mismatch effect. The Curie temperature *T_C* and magnetization of La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ powders increase with increasing *x* in the rang of x≤0.2. However, the maximal magnetic entropy around *T_C* decreases with increasing *x* values, which can be induced to the tolerance factor decrease, crystal lattice shrink and ferromagnetic coupling decrease.

Key words: perovskite; double exchange; Curie temperature; maximal magnetic entropy

室温磁致冷材料是目前国际上材料科学与凝聚态物研究领域的热点。目前, 国内外对室温磁制冷材料的研究主要集中在稀土元素及稀土合金和钙钛矿型锰氧化物。但稀土及其合金作为磁制冷材料存在着价格昂贵、可加工性差、在空气中易被氧化等缺点, 从而限制了其应用。相比之下, 钙钛矿型锰氧化合物具有

居里温度可调、磁熵变分布均匀、化学稳定性高、电阻率大(有利于降低涡流损耗), 以及价格低的优势, 是一种优越的室温磁制冷工质^[1]。1997 年, GUO 等^[2]首先发现钙钛矿 La_{1-x}Ca_xMnO₃ 锰系氧化物在 230~340 K 温度附近具有比钆更高的磁熵变。随后该小组及其他研究人员系统地研究了离子代换、颗粒尺寸对锰钙钛矿

氧化物的居里温度、磁熵变以及相关的磁性能与电性能的影响, 并研究了电荷有序到无序的一级相变引起巨磁熵变的理论, 以及双钙钛矿、层状锰钙钛矿氧化物的磁熵变性能^[3-8]。对钙钛矿氧化物的磁致冷性能的研究主要集中在 A 位取代。SUN 等^[9]发现样品 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 的最大磁熵变为 $2.85 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (磁场强度 $\Delta H=2 \text{ T}$, 居里温度 $T_C=315 \text{ K}$)。CHERIFA 等^[10]发现 $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 系中随着 Nd 含量的增加, 居里温度逐渐降低, 但最大磁熵变却逐渐增加。BEJAR 等^[11]发现在 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 的基体中适当的掺入 K^+ 离子, 低磁场下 ($\Delta H=0.1 \text{ T}$) 可以提高磁熵变的值; ZHONG 等^[12]发现粉末样品 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的居里温度及最大磁熵变 ΔS_M 会随着 Na 的掺杂先增大后减小。

由于 Na^+ 是一价离子, 且 Na^+ 的半径 (0.102 nm) 比 Sr^{2+} 半径 (0.127 nm) 小, 当采用 Na^+ 取代 A 位的 Sr^{2+} 离子后, 必将会影响 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 的摩尔比、 A 位的平均离子半径 r_A 及 A 位离子的失配效应, 进而影响化合物的结构和磁学性能。MIRA 等^[13]制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品居里温度为 370 K , 且最大磁熵变较小, ΔS_M 为 $1.50 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ($\Delta H=1 \text{ T}$)。为了提高样品的磁熵变, 澄清 Na^+ 掺杂对钙钛矿磁制冷性能的影响, 本文作者采用操作过程简单的溶胶-凝胶法在居里温度高于室温的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的基体上适当地掺入 Na^+ 离子, 制备出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 系列样品, 并对其结构、居里温度及磁熵变进行了研究。

1 实验

1.1 样品的制备

实验所用原料 La_2O_3 (99.99%)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、50%

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaNO_3 、浓硝酸、氨水均为分析纯。准确计算和称量所需各药品, 并分别配制成 1.0 mol/L 的溶液待用。根据掺杂比例计算各溶液所需体积并移至烧杯中, 混合均匀。在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中搅拌边滴加氨水, 用数显酸度计测量, 控制溶液的 pH 值在一定的范围之内。水浴 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌蒸干, 得深红棕色粘稠胶状物质。将胶状物质在烘箱中烘干, 得到干凝胶。将干凝胶研磨成粉, 然后在箱式电阻炉里经 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h , 得到黑色粉末样品。

1.2 样品的表征

样品结构的测定是用 X 射线分析方法。Y-500 型 X 射线衍射仪 (丹东): $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 波长 0.15418 nm , 扫描速度 $6 \text{ }^\circ/\text{min}$, 步进角度 0.1° , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$, 管电压 30 kV , 管电流 20 mA 。采用扫描 MX2600FE 型电子显微镜 (Camscan 公司, 英国) 观测样品的形貌。采用 JDAW 2400 型振动样品磁强计 (吉林大学生产) 测量样品的磁性变化, 最大磁场 2 T 。在测等温磁化曲线时, T_C 附近间隔 1 K 测一条 $m-H$ (m 为磁化强度) 曲线, 远离 T_C 时温度间隔达到 $5\sim 50 \text{ K}$ 。

2 结果与分析

2.1 样品的物相结构分析

图 1 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 谱。由图 1 可看出, 以 Na^+ 部分替代 Sr^{2+} 时, 既没有衍射峰的消失也没引起其他衍射峰的出现, 整个系列样品均为单相, 掺杂量小于 0.15 的样品均符合 JCDs-510409 标准谱; 峰的位置随 Na^+ 离子掺杂浓度的增加而变化, 且最高的衍射峰向高角度移动, 这种移动达

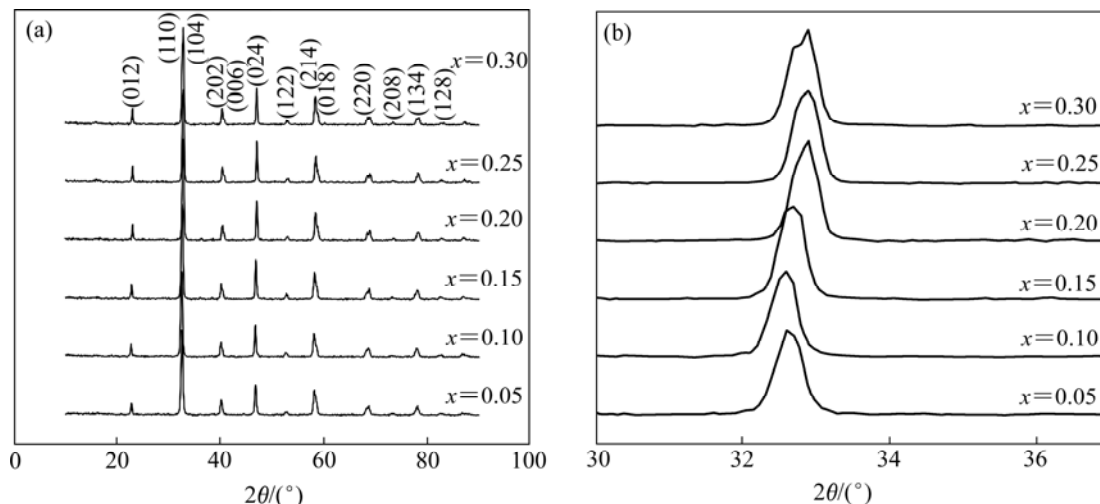


图 1 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 样品的 XRD 谱(a)及局部放大谱(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and partial amplificatory patterns(b) of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ samples

到一定程度时就会引起结构的变化。通过 CELL 程序^[14]对 XRD 数据进行分析可知,样品的晶体结构发生了畸变,当 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 时,样品结构属于正交晶系;当 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 时,样品结构属于单斜晶系,这表明该体系结构随 Na^+ 掺杂浓度的增加由高对称性向低对称性转变。

利用 CELL 程序确定化合物的晶胞参数。图 2 所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的晶胞参数 a 和 c 随掺杂浓度变化的曲线。由图 2 可见,晶胞参数 a 随 x 的增大而增大,而 c 随 x 的增大而减少, c/a 随 x 的增加而减少。晶胞参数比 c/a 在一定程度上可以反映八面体的各向异性,即 MnO_6 八面体畸变的大小, c/a 随 x 的变化说明 Na 离子的掺杂减弱了晶格畸变和结构上的各向异性。由此可看出,样品的结构和磁性的变化均与晶格畸变密切相关。

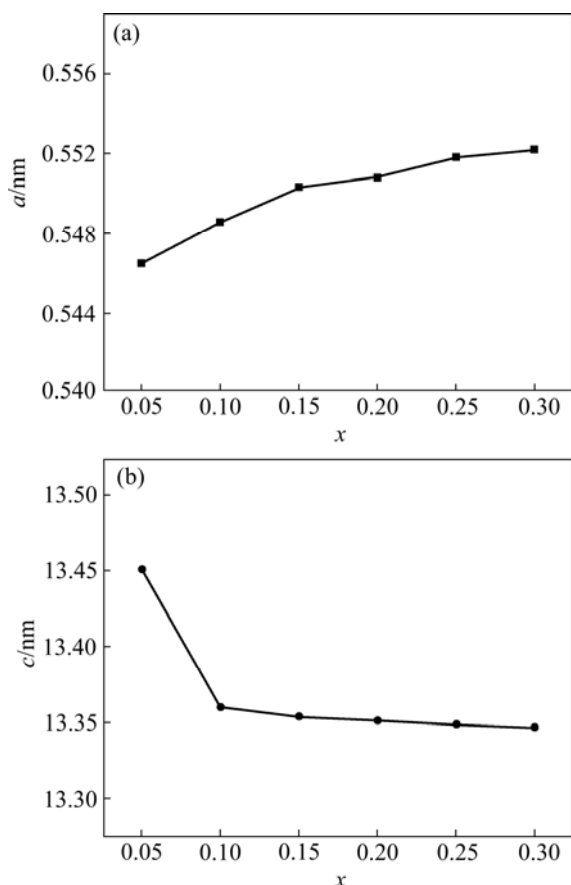


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 的晶胞参数随 x 的变化曲线

Fig.2 Change of crystal parameters a (a) and c (b) of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ with x

图 3 所示为未掺杂样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 及样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的 SEM 像。图 3(a) 中未掺杂样品颗粒呈现比较规则的立方体状,颗粒的尺寸在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间。图 3(b) 中样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_3$ 的形貌呈现

不规则的颗粒状,颗粒中间夹杂着棒状物。颗粒的尺寸在 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间,棒状物的长度在 $10\ \mu\text{m}$ 以上。这可能是由于 Na^+ 的半径较 La^{3+} 和 Sr^{2+} 的半径小,但却比 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的半径大很多, Na^+ 掺入后, A 位离子半径与 B 位离子半径相差较大,引起相邻层间的不匹配,使晶格发生畸变,导致结构发生变化,宏观表现粒子形状变得不规则^[15]。

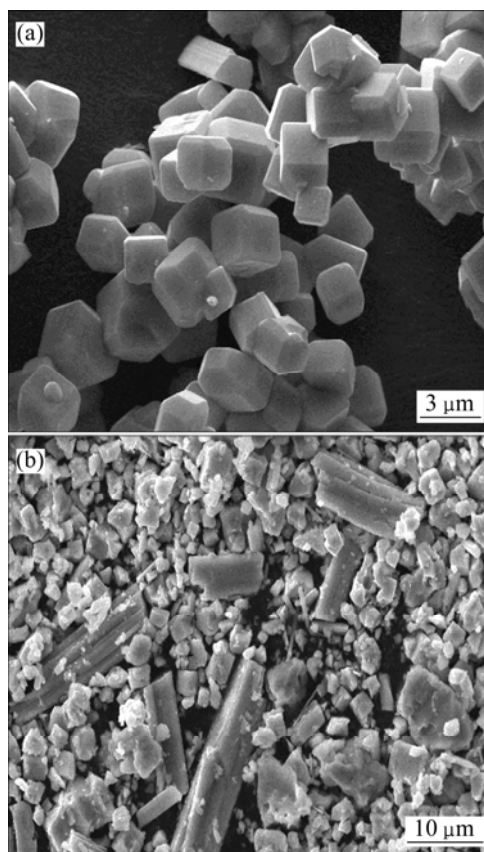


图 3 样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) 及 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_3$ (b) 的 SEM 像

Fig.3 SEM images of samples $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (a) and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.15}\text{Na}_{0.15}\text{MnO}_3$ (b)

2.2 样品居里温度变化的分析

样品的居里温度 T_C 指铁磁性材料(或亚铁磁性材料)转变为顺磁状态的临界温度,即定义在磁化强度随温度变化曲线的 dm/dT 最大处。图 4 所示为不同 Na 含量样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 在 $0.1\ \text{T}$ 下的磁热曲线图。表 1 所列为不同 Na 含量样品所对应的居里温度。从图 4 和表 1 中可以看出,当 Na^+ 离子掺杂量 $x \leq 0.2$ 时,样品的居里温度有小幅度的增加,仅从 $x=0.05$ 时的 $332.9\ \text{K}$ 增至 $x=0.2$ 的 $333.9\ \text{K}$; 当 $x > 0.2$ 时,样品的居里温度随 x 的增加呈下降趋势,由 $x=0.25$ 时的 $321.9\ \text{K}$ 降至 $x=0.3$ 时的 $311.2\ \text{K}$ 。与 MIRA 等^[13] 制备

的未掺杂 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 样品的居里温度($T_C=370$ K)相比, 本研究中的 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ 系列样品的居里温度均有降低。样品在低温下的磁化强度在整个掺杂范围内随着 x 的增加而减少。

引起这种改变的原因如下: 1) 当在 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 的母体中引入 Na⁺时, 为保持电荷守恒, 一部分 Mn³⁺

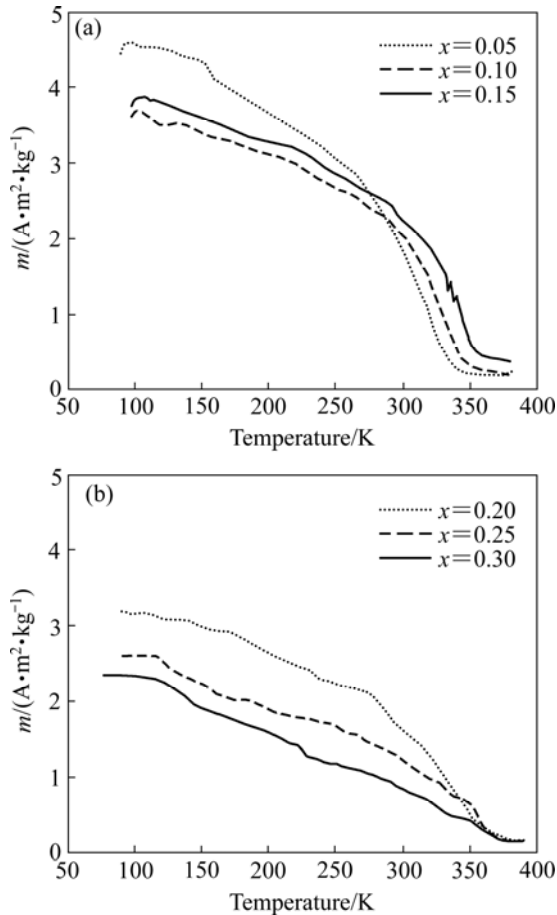


图 4 不同 Na 含量样品 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ 在 0.1 T 下的磁化强度随温度的变化

Fig.4 Change of magnetization with temperature of La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ with different Na contents measured at 0.1 T

表 1 不同 Na 含量样品 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ 所对应的居里温度

Table 1 Curie temperature(T_C) of La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ with different Na contents

x	T_C/K
0.05	332.9
0.10	333.2
0.15	333.6
0.20	333.9
0.25	321.9
0.30	311.2

会转变为 Mn⁴⁺, 随着 Na⁺含量的增加, Mn⁴⁺与 Mn³⁺摩尔比增加, 偏离了最理想的 1/2 的比例, 这样就不利于 e_g 电子在相邻的 Mn⁴⁺与 Mn³⁺离子之间连续转移, 也不利于形成理想的立方钙钛矿结构, 从而减弱了 Mn⁴⁺与 Mn³⁺之间的双交换作用; 2) 除了 Mn⁴⁺与 Mn³⁺摩尔比之外, A 位的平均离子半径及 A 位离子的失配效应也强烈影响着双交换作用^[16]。Na⁺离子半径(0.102 nm)较 Sr²⁺离子半径(0.127 nm)小, Na⁺取代 Sr²⁺后, 样品的 A 位平均离子半径减少, 单电子 e_g能带宽度变小, 使得双交换作用有所减弱; 3) 根据失配效应因子公式: $\delta^2 = \sum y_i r_i^2 - r_A^2$, 其中 δ^2 为失配效应因子; y_i 和 r_i 分别对应于 A 位不同离子所占摩尔分数及其离子尺寸; r_A 为 A 位平均离子半径。本研究还计算出 Na⁺的实际掺杂量 x 在 0.05~0.3 范围内, 不同样品的 A 位离子失配效应因子 δ^2 的值, 它们分别为: $x=0.05$, $\delta^2=0.0141$; $x=0.1$, $\delta^2=0.0138$; $x=0.15$, $\delta^2=0.0134$; $x=0.20$, $\delta^2=0.0132$; $x=0.25$, $\delta^2=0.0128$; $x=0.30$, $\delta^2=0.0127$ 。由此可看出, 随着 Na⁺掺杂量的增加, δ^2 的值逐渐减少, 晶格畸变减弱, 由畸变引起的电-声子耦合作用减弱, 从而增强了双交换作用^[17]。

综合以上 3 种效应可知, 当 $x \leq 0.2$ 时, 体系中仅失配效应因子 δ^2 的减少占主导地位时, 随着 Na⁺含量的增加, 居里温度有所增加, 但增加幅度很小; 当 $x > 0.2$ 时, 体系中 Mn⁴⁺与 Mn³⁺摩尔比增加和 A 位平均离子半径减少占主导地位时, 随着 Na⁺含量的增加, 居里温度逐渐减小。ZHONG 等^[12]研究了 La_{1-x}Na_xMnO₃ 系列样品的居里温度, 发现 Na 的掺杂会使居里温度先增大后减少, 这与本研究中居里温度的变化规律相一致。

2.3 居里温度附近最大磁熵变变化的分析

根据热力学理论, 改变外磁场从 0 到 H , 磁熵变由下式^[18]给出:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (1)$$

将式(1)与麦克斯韦方程 $\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T$ 联立,

可得到如下表达式:

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_H dH \quad (2)$$

由于实验数据不连续, 不宜用积分公式, 而应该采用近似公式^[19]:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H) - M_i(T_i, H)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (3)$$

根据积分公式可得到最大磁熵变发生在铁磁-顺磁相变时的居里温度处。图5所示为 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.29}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) 样品在不同温度下的磁化曲线。根据对各样品测得的不同温度下的等温磁化曲线, 在变化磁场强度 ΔH 为 0.5 T 的条件下, 采用近似公式计算出 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 系列样品居里温度附近的最大磁熵变如图6所示。从图6中可以看出, 随着 Na 掺杂量的增加, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 系列样品的最大磁熵变值呈下降趋势, 当 $x=0.05$, $T_C=332.9$ K 时, 其最大值为 2.41 J/(kg·K)。与 MIRA 等^[13]报道的未掺杂的样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($\Delta S_M=1.50$ J/(kg·K), $\Delta H=1$ T) 相比, ΔS_M 有所升高。 ΔS_M 值随 Na^+ 含量下降的原因是由于 Na 的掺杂使 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 离子数目的比例增加, 使得 Mn^{4+} 与 Mn^{3+} 离子之间的双交换作用减弱, 同时由于 Na^+ 离子的半径比 Sr^{2+} 离子半径小, 随着 Na^+ 掺杂量的增加, 容差因子减小, John-Teller 离子 Mn^{3+} 离子数目减少, 晶格畸变减小, 铁磁耦合变小^[20], 最终导致低温下的磁化强度及居里温度附近的最大磁熵变的减小。

DAS 和 DEY^[21] 在研究 $\text{La}_{1-y}\text{Na}_y\text{MnO}_3$ 系列样品时, 发现由于 Na 的掺杂使样品的结构发生转变, 导致磁熵变发生先增加后降低的改变, 当 $y=0.1$ 时, $\Delta S_M=2.178$ J/(kg·K) ($\Delta H=0.8$ T)。BEJAR 等^[11] 合成的 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ 系列样品, 在低外加磁场 ($\Delta H=0.1$ T) 下随着 K^+ 离子的含量的增加最大磁熵变先减少后增加, 当 $x=0.1$ 时, $\Delta S_M=0.23$ J/(kg·K)。本研究中, 样品的 ΔS_M 值呈下降趋势, 这可能是由于掺杂选择的基体性质不同, 导致磁熵变的变化趋势不同。本研究中的 $x=0.05$ 时, $\Delta S_M=2.41$ J/(kg·K) ($\Delta H=0.5$ T), 高于文献^[11] 的数值, 说明在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 的基体上, 采用一定量的 Na^+ 取代 Sr^{2+} 可以提高磁熵变。

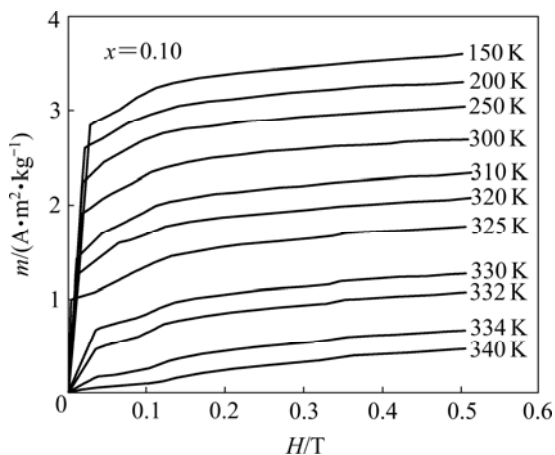


图5 样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) 的等温磁化曲线
Fig.5 Isothermal magnetization curves of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10$) at different temperature

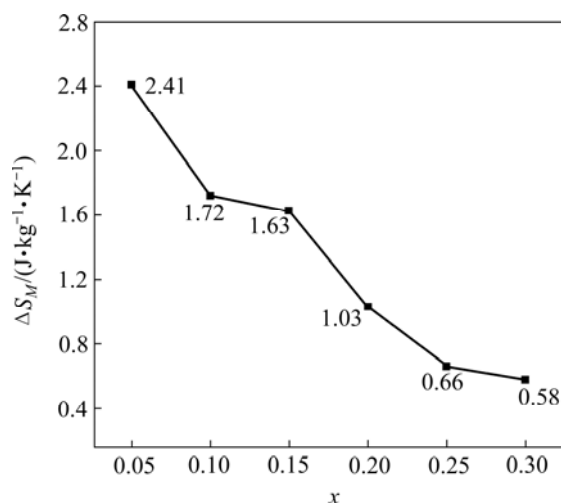


图6 样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$ 所对应的最大磁熵变

Fig.6 Maximal magnetic entropy of samples $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$

3 结论

- 1) 随着 Na^+ 掺杂量的增加, 样品晶格结构由正交晶系向单斜晶系转变, 对称性由高向低转变。
- 2) 样品的居里温度随着 Na^+ 掺杂量的增加先增大后减少, 居里温度附近的最大磁熵变随 Na^+ 掺杂量的增加逐渐减弱。
- 3) Na^+ 取代 Sr^{2+} 的磁熵变变化趋势与 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ 中 K^+ 取代 Ca^{2+} 的变化趋势不同, 说明钙钛矿结构氧化物的 A 位的一价离子掺杂对磁熵变性质的影响比较复杂。

REFERENCES

- [1] BELMEGUENAI M, DEVOLDER T, CHAPPERT C. Experimental analysis of the fast magnetization dynamics in high perpendicular anisotropy Co/Pt nanostructures[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 307(2): 325-329.
- [2] GUO Z B, DU Y W, ZHANG J S, HUANG H, DING W P, FENG D. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(6): 1142-1145.
- [3] ZHONG W, WU X L, TANG N J, LIU W, CHEN W, AU C T, DU Y W. Magnetocaloric effect in ordered double-perovskite $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ synthesized using wet chemistry[J]. *Eur Phys J B*, 2004, 41(2): 213-217.
- [4] XU QY, GU K M, LIANG X L, NI G, WANG Z M, SANG H, DU Y W. Magnetic entropy change in $\text{La}_{0.54}\text{Ca}_{0.32}\text{MnO}_{3-\delta}$ [J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(1): 524-526.
- [5] ZHOU T J, YU Z, ZHONG W, XU X Z, ZHANG H H, DU Y W.

- Larger magnetocaloric effect in two-layered La_{1.6}Ca_{1.4}Mn₂O₇ polycrystal[J]. *J Appl Phys*, 1999, 85(11): 7975-7977.
- [6] GU Gang, CAI Jin-hua, YANG Wei, DU You-wei. Magnetotransport and magnetocaloric properties of La_{0.55}Er_{0.05}Ca_{0.4}MnO₃[J]. *J Appl Phys*, 1998, 84(7): 3798-3801.
- [7] ZHONG W, CHEN W, DING W P, DU Y W. Structure, composition and magnetocaloric properties in polycrystalline La_{1-x}A_xMnO_{3+δ}(A=Na, K)[J]. *Eur Phys J B*, 1998, 35(3): 169-174.
- [8] ZHONG W, CHEN W, DING W P, ZHANG N, HU A, DU Y W, YAN Q J. Synthesis, structure and magnetic entropy change of polycrystalline La_{1-x}K_xMnO_{3+δ}[J]. *J Magne Magne Mater*, 1999, 195(1): 112-118.
- [9] SUN W A, LI J Q, AO W Q, TANG J N, GONG X Z. Hydrothermal synthesis and magnetocaloric effect of La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}MnO₃[J]. *Powder Technology*, 2006, 166(2): 77-80.
- [10] CHERIF K, ZEMNI S, DHAHRI J, OUMEZZINE M, GHEDIRA M, VINCENT H. Magnetocaloric effect in the doped perovskite manganese oxide La_{0.7-x}Nd_xSr_{0.3}MnO₃ (x=0.42, 0.56 and 0.7)[J]. *J Alloy Compoun*, 2005, 396(1/2): 29-33.
- [11] BEJAR M, DHAHRI E, HLIL E K, HENITI S. Influence of A-site cation size-disorder on structural, magnetic and magnetocaloric properties of La_{0.7}Ca_{0.3-x}K_xMnO₃ compounds[J]. *J Alloy Compoun*, 2007, 440(1/2): 36-42.
- [12] ZHONG W, CHENG W, DING W P, ZHANG N, DU Y W, YAN Q J. Magnetocaloric properties of Na-substituted perovskite-type manganese oxides[J]. *Solid State Commun*, 1998, 106(1): 55-58.
- [13] MIRA J, RIVAS J, HUESO L E, RIVADULLA F, LOPEN-QUINTELA M A. Drop of magnetocaloric effect related to the change from first- to second-order magnetic phase transition in La_{2/3}(Ca_{1-x}Sr_x)_{1/3}MnO₃[J]. *J Appl Phys*, 2002, 91: 8903-8906.
- [14] TAKAKI Y, TANIGUCHI T, HORI K. Program package for obtaining unit-cell constants and possible space group from X-ray powder diffraction data[J]. *J Ceramic Soc Japan*, 1993, 101(3): 373-376.
- [15] AHMED M A, ATEIA E, EL-DEK S I. Rare earth doping effect on the structural and electrical properties of Mg-Ti ferrite[J]. *Mater Lett*, 2003, 57(26/27): 4256-4266.
- [16] DAMAY F, MARTIN C, MAIGNAN A, RAVEAV B. Cation disorder and size effects upon magnetic transitions in Ln_{0.5}As_{0.5}MnO₃ manganites[J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(11): 6181-3185.
- [17] 商景林, 袁松柳, 曹恒, 王永强, 尹诗岩. 失配因子 δ^2 对掺杂锰基钙钛矿氧化物输运性质的影响[J]. *中国稀土学报*, 2006, 24(5): 576-579.
- SHANG Jing-lin, YUAN Song-liu, CAO Heng, WANG Yong-qiang, YIN Shi-yan. Effects of A-cation mismatch δ^2 on transport properties of manganese doped oxide perovskite[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2006, 24(5): 576-579.
- [18] CHEN W, ZHONG W, HOU D L, GAO R W, FENG W C, ZHU M G, DU Y W. Preparation and magnetocaloric effect of self-doped LaNaMnO₃ (vacancies) polycrystal[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14(3): 11889-11896.
- [19] MANH-HUONG P, SEONG-CHO Y. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials[J]. *J Magne Magne Mater*, 2007, 308(26): 325-340.
- [20] 陈涛, 徐政, 许业文. 钙钛矿锰氧化物磁制冷材料的研究[J]. *材料导报*, 2003, 17(3): 72-74.
- CHEN Tao, XU Zheng, XU Ye-wen. Research on perovskite-type manganese oxides as magnetic refrigerant material[J]. *Materials Review*, 2003, 17(3): 72-74.
- [21] DAS S, DEY T K. Structural and magnetocaloric properties of La_{1-y}Na_yMnO₃ compounds prepared by microwave processing[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40(7): 1855-1863.

(编辑 李艳红)