

# $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 0.05$ ) 氧化物的结构与磁性\*

## Structure and Magnetic Properties of

## $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ ( $x=0, 0.05$ ) Oxides

刘 泽, 陈晓蓉, 庞盛贵, 吕玉娟, 严嘉琳\*\*

LIU Ze, CHEN Xiaorong, PANG Shenggui, LV Yujuan, YAN Jialin

(广西大学材料科学与工程学院, 广西南宁 530004)

(College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:**【目的】为改善 $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的磁热性能, 研究掺杂 Al 对其晶体结构、居里温度、相变类型以及磁热性能的影响。【方法】采用固相反应法制备锰氧化物 $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05$ ) 样品, 利用 X 射线衍射法分析样品的结构, 用振动样品磁强计测量样品的磁性。【结果】所制备样品均为单相钙钛矿结构, 属于菱方晶系, 空间群为 R-3c(No. 167)。掺杂 Al 使样品居里温度由无掺杂的 274 K 降低到 248 K, 在外加磁场变化为 20 kOe 时最大磁熵变由 2.16 J/(kg·K) 降低到 1.85 J/(kg·K)。样品的铁磁-顺磁相变属于二级相变。采用双交换作用机制解释了居里温度和磁化强度的变化。【结论】非磁性元素 Al 替代 Mn 不改变其晶体结构, 稍微降低了锰氧化物的磁热性能。

**关键词:** 钙钛矿锰氧化物 居里温度 磁熵变 双交换作用机制

**中图分类号:** TG113. 22<sup>+5</sup> **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2017)06-0551-05

**Abstract:**【Objective】The effects of Al doping on crystal structure, Curie temperature, phase change type and magnetocaloric properties of  $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$  were studied in order to improve its magnetocaloric properties. 【Methods】The manganese oxides  $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05$ ) samples were prepared by the solid state reaction method. The structures of the samples were analyzed by X ray diffraction, and the magnetic properties of the samples were measured by the vibrating sample magnetometer. 【Results】The prepared samples were single-phase perovskite structure, belonging to rhombic system, and the space group was R-3c (No. 167). With the doping of Al the Curie temperature decreased from 274 K to 248 K, and the maximum magnetic entropy change decreased from 2.16 J/(kg·K) to 1.85 J/(kg·K) under an applied field change of 20 kOe. The ferromagnetic-paramagnetic transition in the samples belonged to the second order phase transition. Double exchange mechanism was used to explain the change of Curie temperature and magnetization. The changes of Curie temperature and the magnetization

were explained by the double exchange mechanism. 【Conclusion】The doping of non-magnetic element Al at the Mn site did not change its crystal structure and slightly reduced the magnetocaloric properties of the manganese oxides  $(\text{La}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

**Key words:** perovskite manganites, Curie temperature, magnetic entropy change, double exchange mechanism

收稿日期: 2017-07-19

作者简介: 刘 泽(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事钙钛矿型氧化物材料磁热性能研究。

\* 国家自然科学基金项目(51161001)和广西大学大创项目(201510593172)资助。

\*\* 通信作者: 严嘉琳(1968—), 女, 教授, 主要从事合金相图与相结构、材料磁电性能研究, E-mail: yjl@gxu.edu.cn.

## 0 引言

【研究意义】 $ABO_3$ 型钙钛矿锰氧化物由于其晶体内部存在着自旋、晶格、轨道和电荷等自由度之间的强烈耦合作用,显示出独特物理性质,其中磁热效应的研究就被大量的报道<sup>[1-4]</sup>。磁热效应是指磁性材料随着外加磁场的改变而发生的吸热和放热现象,可以用等温磁熵变 $\Delta S_M$ 来表征。掺杂钙钛矿锰氧化物由于其制备工艺简单、化学性质稳定、居里温度可调节、生成成本较低、在较低磁场下具有较大磁熵变等优点而受到了越来越多研究人员的关注。【前人研究进展】对 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 系列的磁热效应研究表明, $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 的居里温度为337 K,在外加磁场变化为10 kOe时,其最大磁熵变为2.7 J/(kg·K)<sup>[5]</sup>。在研究 $(La_{1-x}Dy_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系时发现,当Dy含量由0增加到0.1时体系磁熵变由3.85 J/(kg·K)增加到6.06 J/(kg·K)<sup>[6]</sup>。 $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Al_xO_3$ 系列锰氧化物随Al含量的增加体系磁熵变在外加磁场变化为10 kOe时,由2.31 J/(kg·K) ( $x=0$ )增加到3.58 J/(kg·K) ( $x=0.3$ ),相对制冷能力(RCP)由23 J/kg ( $x=0$ )增加到68 J/kg ( $x=0.3$ ),Al的替代使得 $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}MnO_3$ 体系的磁热性能加强<sup>[3]</sup>。【本研究切入点】 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 的居里温度略高于室温,在 $(La_{1-x}Dy_x)_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 体系中Dy的替代使得磁熵变值变大,且Al在 $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}MnO_3$ 体系中的替代使得磁熵变与RCP值增大。目前关于Al在 $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ 体系中的替代未曾被报道,考虑用Al替代部分Mn,一方面调节居里温度,另一方面看是否利于提高磁热性能。【拟解决的关键问题】研究Al替代B位的Mn对母体 $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 钙钛矿锰氧化物的结构、居里温度、相变类型与磁热性能的影响。

## 1 材料与方法

采用固相反应法制备

表1  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0,0.05$ )样品精修后的结果

Table 1 The results of the sample refinement  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0,0.05$ )

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$u$	$d$ (Å)	$\theta$ (°)
0	5.5277(6)	13.539(3)	358.266	0.529(2)	1.9613(1)	170.30(5)
0.05	5.5261(4)	13.532(1)	357.876	0.472(2)	1.9597(4)	170.94(4)

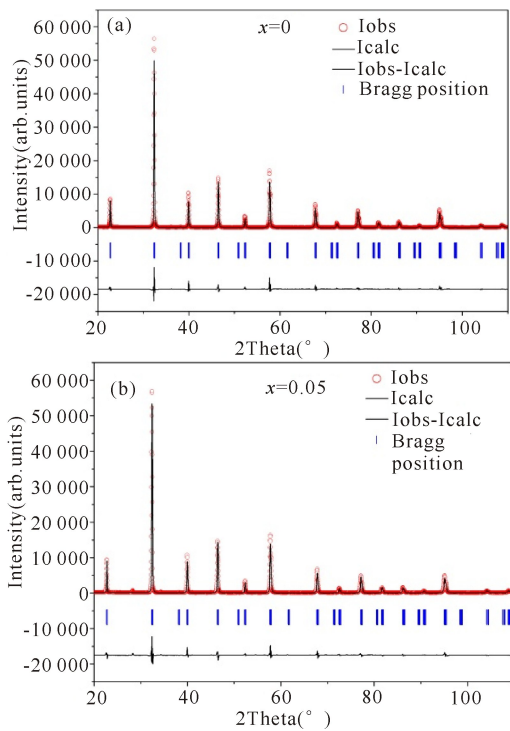
$(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0,0.05$ )样品,选用纯度优于99%的 $La_2O_3$ , $MnO_2$ , $Dy_2O_3$ , $BaCO_3$ , $Al_2O_3$ 粉末为原料。首先把氧化物粉末在473 K温度下充分干燥12 h,按化学计量比配好称量,在玛瑙研钵中研磨2 h,然后放入马弗炉里在1273 K温度下预烧6 h进行去碳处理,把去碳后的粉末继续研磨2 h,接着将充分混合好的粉末样品在20 MPa的压力下压制成圆片,在马弗炉里1473 K温度下烧结24 h。重复上述研磨、压制和烧结两次后得到所需样品。

利用日本理学Rigaku D/Max 2500V型X射线衍射仪(XRD)对样品进行粉末衍射实验,采用Cu靶材, $K\alpha_1$  ( $\lambda=1.54060$  Å)衍射,扫描范围为 $20\sim110^\circ$  ( $2\theta$ ),步长为 $0.02^\circ$ 。利用Lake Shore 7410型振动样品磁强计(VSM)对样品进行磁性测量。最大磁场为20 kOe,升温降温速率控制在 $1\sim2$  K/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 晶体结构

对 $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0,0.05$ )多晶样品XRD图谱进行分析,得知样品为单相钙钛矿结构(ICDD PDF卡片号为89-0570),属于菱方晶系, $R-3c$ 空间群。对样品XRD谱线进行Rietveld结构精修,La、Dy及Ba位于6a位(0,0,0.25),Mn和Al位于6b位(0,0,0),O位于18e位( $u,0,0.25$ )。精修得到的晶胞参数 $a$ 、 $c$ 、晶胞体积 $V$ 、氧离子的坐标 $u$ 及Mn-O键长 $d$ ,Mn-O-Mn键角 $\theta$ 见表1。可知当 $Al^{3+}$ 离子替代 $Mn^{3+}$ 离子的位置时,晶胞参数 $a$ 、 $c$ 以及晶胞体积 $V$ 同时减小,这是由于在本样品中 $Al^{3+}$ 替代了 $Mn^{3+}$ ,离子半径 $r(Al^{3+}) < r(Mn^{3+})$ 所致(离子半径数据来自文献[7]: $r(Al^{3+})=0.535$  Å, $r(Mn^{3+})=0.645$  Å, $r(Mn^{4+})=0.53$  Å)。从表1还可知Al替代Mn使得Mn-O键长 $d$ 变小,Mn-O-Mn键角 $\theta$ 变大。图1为 $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0,0.05$ )样品的Rietveld精修图谱。



圆圈为测量值,实线为计算值,底部的实线为观察值与计算值的差值,竖线为衍射峰位置

The observed (circles), calculated (solid line), and difference diffraction (bottom solid line). Rietveld profiles are presented and the vertical bars represent the Bragg diffraction positions

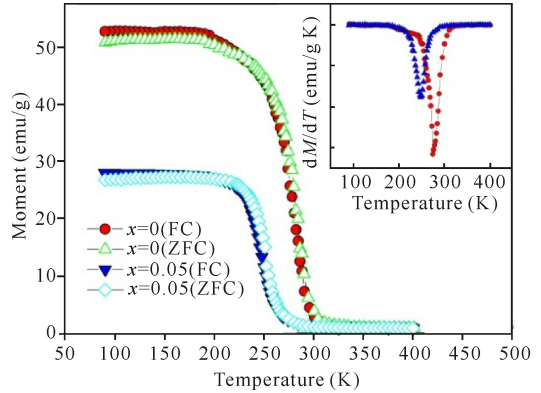
图1  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) 的 Rietveld 精修图

Fig. 1 Rietveld refinement results for  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) samples

## 2.2 磁性能

$(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) 多晶样品在 500 Oe 外加磁场下、温度范围为 80~400 K 时,零场冷 ZFC 与场冷 FC 曲线在低温阶段几乎保持与  $x$  轴平行,且 FC 曲线稍微高于 ZFC 曲线,随着温度的升高磁化强度急剧下降,在高温阶段 FC 与 ZFC 曲线重合(图 2)。随着温度的升高,所有样品都发生了由铁磁态到顺磁态的转变。居里温度为磁化强度对温度求导的极小值所对应的温度,见图 2 的内嵌图。Al 的加入使得居里温度由 274 K 降低到 248 K,同时样品的磁化强度也下降。与 Tka 等<sup>[3]</sup>研究的 Al 掺杂对  $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Al_xO_3$  磁热效应的影响结果类似。居里温度和磁化强度的变化可以根据钙钛矿锰氧化物的双交换作用模型从两方面得到解释。一方面,  $Mn-O$  键长  $d$  的减小和  $Mn-O-Mn$  键角  $\theta$  的增大会导致  $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$  双交换作用增强,从而使居里温度和磁化强度增大。另一方面,不具备 3d 电子层的非磁性离子  $Al^{3+}$  ( $2s^2 2p^6$ ) 替

代  $Mn^{3+}$  离子,打断了  $Mn^{3+}$  离子的  $e_g$  轨道电子在  $O-2p$  轨道与  $Mn-3d$  轨道之间的自由游动,使  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  比例下降,  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  之间的双交换通道由于 3d  $e_g$  轨道电子的缺乏而部分被破坏,因此严重降低了系统的双交换作用,加上非磁性离子的“磁稀释”,从而导致居里温度和磁化强度降低。这里非磁性离子 Al 对双交换作用的破坏占主导地位,因而表现为居里温度和磁化强度的下降。



内嵌图为  $dM/dT - T$  曲线

The inset is the  $dM/dT$  versus  $T$  curves

图 2  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) 在外加磁场 500 Oe 下的 ZFC 和 FC 的  $M-T$  曲线

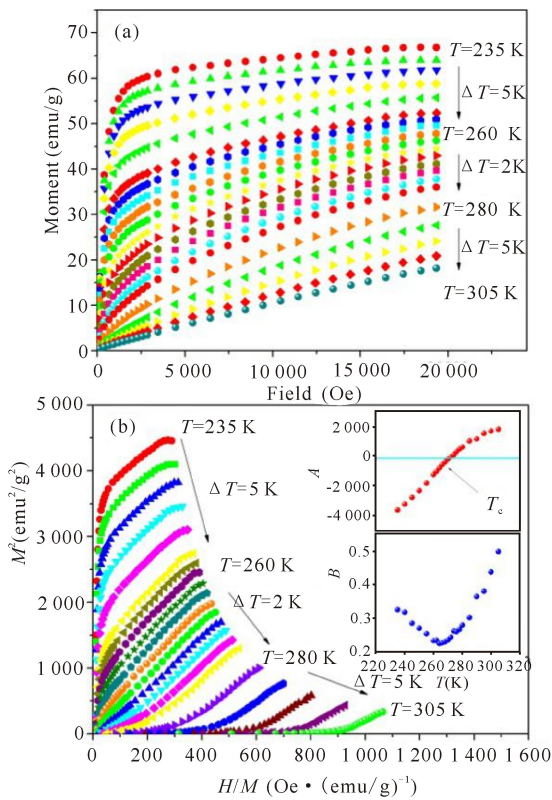
Fig. 2 Temperature dependence of ZFC and FC magnetization ( $M-T$  curves) under 500 Oe for  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ )

从居里温度附近样品的等温磁化曲线 ( $M-H$  曲线) 可以看出,在低温范围 ( $T < T_c$ ) 样品的磁化强度随外加磁场的增加迅速增大,随外加磁场进一步增加磁化强度趋近饱和,表现出明显的铁磁性;在高温范围内 ( $T > T_c$ ) 样品的磁化强度随外加磁场的增加线性增加,表现为明显的顺磁性(图 3a、图 4a)。样品铁磁-顺磁转变类型可由  $M^2 - H/M$  曲线 (Arrott 图) 进行判断。Arrott 图来源于 Landau 相变理论,即磁性材料的相变级数可由磁自由能  $F$  决定。将  $F(M, T)$  对磁化强度  $M$  进行级数展开:

$$F(M, T) = \frac{A(T)}{2}M^2 + \frac{B(T)}{2}M^4 + \frac{C(T)}{6}M^6 + \dots - \mu_0 MH, \quad (1)$$

其中  $A(T), B(T), C(T)$  为 Landau 系数,  $A(T), B(T)$  可以通过对 Arrott 曲线的线性部分进行拟合得到。根据  $B(T)$  的正、负可以判断相变的类型,若  $B(T)$  为正值,则相变类型为二级相变;若  $B(T)$  为负值,则相变类型为一级相变。由图 3b、图 4b 的内嵌图可以看出  $B(T)$  在所测温度范围内为正值,说明两个样品的铁磁-顺磁相变为二级相变。参数  $A(T)$  的值

在居里温度处由负变为正,如图中箭头所示。



内嵌图为朗道系数  $A(T), B(T)$  随温度的变化

The insets are the Landau coefficients  $A(T), B(T)$  versus  $T$  curves

图 3  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  的  $M-H$  曲线(a)和 Arrott 曲线( $M^2 - H/M$ )(b)

Fig. 3 For  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  sample: (a) Magnetization isotherms near  $T_C$ , (b) Arrott ( $M^2 - H/M$ ) curves

### 2.3 磁热性能

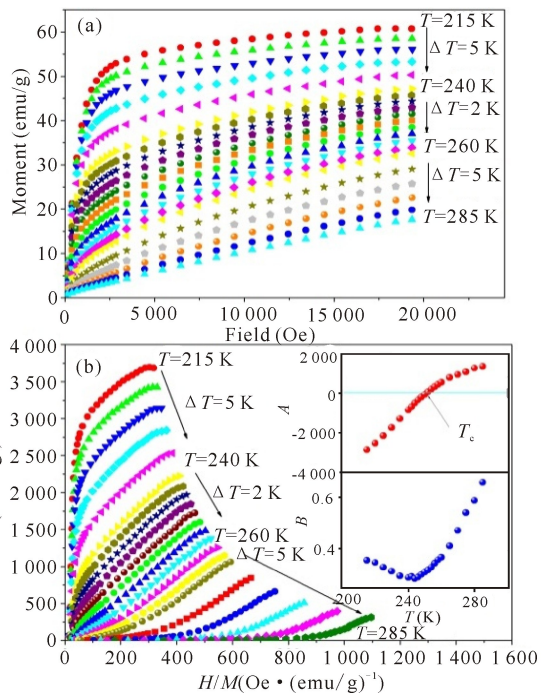
磁性材料的磁熵变  $\Delta S_M$  可以利用 Maxwell 关系来计算<sup>[8]</sup>:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^{H_{\max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (2)$$

其中  $T, H_{\max}$  和  $M$  分别代表着温度、最大外加磁场和磁化强度。结合实验测得的不同温度下的等温磁化曲线(图 3a、图 4a), 在  $\Delta T_i$  和  $\Delta H_i$  很小的情况下, 对应于  $T_{i+1}$  与  $T_i$  的平均温度, 材料的等温磁熵变可利用式(3)计算:

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

其中  $M_{i+1}$  和  $M_i$  分别为外加磁场为  $H_i$ 、温度为  $T_{i+1}$  与  $T_i$  时的磁化强度。从图 5 可以看出磁熵变的最大值出现在居里温度附近, Al 替代 Mn 使得磁熵变减小, 由  $2.16 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  降低到  $1.85 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。另一表征材料制冷性能好坏的参数是相对制冷能力, RCP 直观地描述了在一次循环中从热源转移到冷源的热量值, 可由如下表达式计算<sup>[9]</sup>:



内嵌图为朗道系数  $A(T), B(T)$  随温度的变化

The insets are the Landau coefficients  $A(T), B(T)$  versus  $T$  curves

图 4  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  的  $M-H$  曲线(a)和 Arrott 曲线( $M^2 - H/M$ )(b)

Fig. 4 For  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{0.95}Al_{0.05}O_3$  sample: (a) Magnetization isotherms near  $T_C$ , (b) Arrott ( $M^2 - H/M$ ) curves

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM}, \quad (4)$$

其中  $\Delta S_M^{\max}$  为磁熵变的最大值,  $\delta T_{FWHM}$  为磁熵变温度曲线( $\Delta S_M - T$ )的半高宽。从表 2 可以看出, 本样品的磁熵变和 RCP 与其他的 Mn 位掺杂 Al 的氧化物  $La_{0.57}Nd_{0.1}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Al_xO_3$  和氧化  $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  相当, 比 Mn 位掺杂 Ti、Fe、Co 的氧化物有较大磁熵变和 RCP 值。

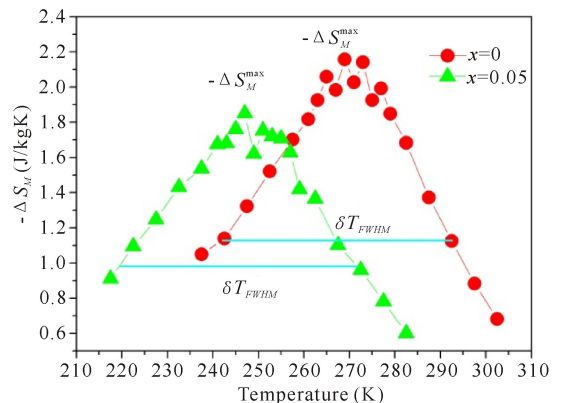


图 5  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) 在外加磁场变化为  $20 \text{ kOe}$  时磁熵变随温度的变化

Fig. 5 Magnetic entropy change  $-\Delta S_M$  as a function of temperature under an applied field change of  $20 \text{ kOe}$  for  $(La_{0.9}Dy_{0.1})_{2/3}Ba_{1/3}Mn_{1-x}Al_xO_3$  ( $x=0, 0.05$ ) samples

表 2 (La<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>)<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0,0.05) 以及其他相关锰氧化物的居里温度、磁熵变和相对制冷能力

Table 2 The Curie temperature, magnetic entropy change, and the relative cooling power of

(La<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>)<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0,0.05) and several relevant manganites

化合物 Compound	T <sub>C</sub> (K)	ΔH (kOe)	-ΔS <sub>M</sub> <sup>max</sup> (J/kg·K)	RCP (J/kg)	Ref.
(La <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> ) <sub>2/3</sub> Ba <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	274	20	2.16	116	This work
(La <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> ) <sub>2/3</sub> Ba <sub>1/3</sub> Mn <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	248	20	1.85	104	This work
La <sub>0.57</sub> Nd <sub>0.1</sub> Sr <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	300	10	2.97	40	[3]
La <sub>0.57</sub> Nd <sub>0.1</sub> Sr <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	289	10	3.39	50	[3]
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	332	20	1.72	100.3	[10]
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	310	20	1.18	108.8	[10]
La <sub>0.67</sub> Ba <sub>0.22</sub> Sr <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	267	50	1.33	255	[11]
La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.1</sub> Ca <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	174	50	3.1	186	[12]
La <sub>0.67</sub> Sr <sub>0.22</sub> Ba <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	268	50	2.43	241	[13]

### 3 结论

对 Mn 位掺杂 Al 的 (La<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>)<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> 钙钛矿锰氧化物的结构、居里温度、相变类型和磁热性能进行了研究。(La<sub>0.9</sub>Dy<sub>0.1</sub>)<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0,0.05) 为单相钙钛矿结构,属于菱方晶系,空间群为 R-3c (No. 167)。掺杂 Al 导致居里温度由 274 K (x=0) 降低到了 248 K (x=0.05)。采用双交换作用机制解释了居里温度和磁化强度的变化。该体系的铁磁-顺磁相变类型为二级相变。在外加磁场改变为 20 kOe 条件下,掺杂 Al 使得最大磁熵变从 2.16 J/kg K 降低到 1.85 J/kg K, RCP 值从 116 J/kg 降低到 104 J/kg。由结果可知,非磁性元素 Al 替代 Mn 不改变其晶体结构,稍微降低了锰氧化物的磁热性能。

#### 参考文献:

[1] BETANCOURT I, LOPEZ MALDONADO L, ELIZALDE GALINDO J T. Magnetic properties and magnetocaloric response of mixed valence La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> manganites[J]. J Magn Magn Mater, 2016, 401: 812-815.

[2] GUO Z B, DU Y W, ZHU J S, et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides[J]. Phys Rev Lett, 1997, 78(6): 1142-1145.

[3] TKA E, CHERIF K, DHAHRI J, et al. Effect of Al substitution on magnetocaloric effect in La<sub>0.57</sub>Nd<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.33</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.30) polycrystalline near room temperature[J]. J Alloy Compd, 2012, 518: 32-37.

[4] PHAN M H, YU S C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials[J]. J Magn Magn Mater, 2007, 308(2): 325-340.

[5] ZHONG W, CHEN W, AU C T, et al. Dependence of the magnetocaloric effect on oxygen stoichiometry in

polycrystalline La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>3-δ</sub>[J]. J Magn Magn Mater, 2003, 261(1/2): 238-243.

[6] CHEN H Y, LIN C, DAI D S. Magnetocaloric effect in (La, R)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> (R = Gd, Dy, Tb, Ce)[J]. J Magn Magn Mater, 2003, 257(2/3): 254-257.

[7] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.

[8] GSCHNEIDNER JR K A, PECHARSKY V K, TSOKOL A O. Recent developments in magnetocaloric materials[J]. Rep Prog Phys, 2005, 68(6): 1479-1539.

[9] WOOD M E, POTTER W H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: Maximization of refrigerant capacity[J]. Cryogenics, 1985, 25(12): 667-683.

[10] NAM D N H, DAI N V, HONG L V, et al. Room-temperature magnetocaloric effect in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>'O<sub>3</sub> (M' = Al, Ti)[J]. J Appl Phys, 2008, 103(4): 043905.

[11] BEN JEMAA F, MAHMOOD S H, ELLOUZE M, et al. Structural, magnetic, magnetocaloric, and critical behavior of selected Ti-doped manganites[J]. Ceram Int, 2015, 41(6): 8191-8202.

[12] GDAIEM M A, ABASSI M, DHAHRI J, et al. Structural, magnetic, magnetocaloric properties and the formation of nano-size Griffiths-like clusters in La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> manganites[J]. J Alloy Compd, 2015, 646: 1068-1074.

[13] BEN HASSINE R, CHERIF W, ALONSO J A, et al. Enhanced relative cooling power of Fe-doped La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.22</sub>Ba<sub>0.11</sub>Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites: Structural, magnetic and magnetocaloric properties[J]. J Alloy Compd, 2015, 649: 996-1006.

(责任编辑: 陆 雁)