

La_{2/3}(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1/3}MnO₃/PMN-PT 异质薄膜 磁特性及其电场调制

叶煜彤, 王 彤, 陈盈如, 李锦燕, 叶晴莹*, 苏 超, 陈水源

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

收稿日期: 2026年2月8日; 录用日期: 2026年3月4日; 发布日期: 2026年3月11日

摘 要

本文采用脉冲激光沉积技术在铁电单晶PMN-PT衬底上制备了La_{2/3}(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1/3}MnO₃薄膜, 测试了其物理特性及电场的调制。XRD衍射结果表明薄膜成相良好; 对薄膜进行磁特性测量和分析表明, 薄膜在低温区表现出明显的铁磁性, 在居里温度243 K附近, 薄膜表现出铁磁 - 顺磁相变; 此外, 薄膜在较宽温区范围内表现出明显的磁热效应, 在2 T磁场下, 样品最大磁熵变值达到了2.994 mJ·cm⁻³·K⁻¹。更有意义的是, 电场对薄膜的居里温度、磁化强度及磁熵变有明显的影响, 其中, 在居里温度附近, 样品在4 kV/cm 电场作用下, 其磁化强度(H = 1 T时)从原来的35.26 emu/cm³增加到了44.70 emu/cm³, 最大磁熵变值增加到4.641 mJ·cm⁻³·K⁻¹, 比原来的磁熵变值高出55.01%。表明样品表现出明显的电场调制磁性, 具有丰富的基础物理研究意义, 且在传感、电磁探测、能源转化器件领域有着潜在应用前景。

关键词

钙钛矿锰氧化物, 磁电复合薄膜, 磁特性, 电场调制

La_{2/3}(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1/3}MnO₃/PMN-PT Heterojunction Magnetic Properties and Their Electric Field Modulation

Yutong Ye, Tong Wang, Yingru Chen, Jinyan Lin, Qingying Ye*, Chao Su, Shuiyuan Chen

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

Received: February 8, 2026; accepted: March 4, 2026; published: March 11, 2026

*通讯作者。

文章引用: 叶煜彤, 王彤, 陈盈如, 李锦燕, 叶晴莹, 苏超, 陈水源. La_{2/3}(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1/3}MnO₃/PMN-PT 异质薄膜磁特性及其电场调制[J]. 应用物理, 2026, 16(3): 166-176. DOI: 10.12677/app.2026.163016

Abstract

In this paper, $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ thin film was fabricated on ferroelectric single-crystal PMN-PT substrate by pulsed laser deposition method. The physical properties and electric-field modulation effects of the sample were investigated. X-ray diffraction (XRD) result indicates that the $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ thin film is well crystallized with pure phase formation. Magnetic measurements reveal that the film exhibits obvious ferromagnetism at low temperature region, and a ferromagnetic-paramagnetic phase transition occurs near the Curie temperature of 243 K. In addition, the film shows a significant magnetocaloric effect over a wide temperature range, with a maximum magnetic entropy change of $2.994 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ under a magnetic field of 2 T. More importantly, the Curie temperature, magnetization, and magnetic entropy change of the film can be effectively modulated by an external electric field. Near the Curie temperature, under an electric field of 4 kV/cm, the magnetization (at $H = 1 \text{ T}$) increases from $35.26 \text{ emu}/\text{cm}^3$ to $44.70 \text{ emu}/\text{cm}^3$, and the maximum magnetic entropy change is enhanced to $4.641 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$, which is 55.017% higher than the original value. The sample exhibits remarkable electric-field-controlled magnetism, which is of great significance for fundamental physical research and shows potential applications in sensors, electromagnetic detection, and energy conversion devices.

Keywords

Perovskite Manganite, Magnetoelectric Composite Thin Films, Magnetic Properties, Electric-Field Modulation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钙钛矿氧化物因其独特的晶格结构、磁电特性而倍受研究者关注。人们研究发现，钙钛矿锰氧化物中有着丰富的物理特性如磁电阻效应、高的电子自旋极化、磁热效应等，在磁存储、磁致冷、自旋电子学领域有重要的潜在应用前景[1]。

钙钛矿氧化物的化学通式可表示为 ABO_3 ，其中 A 位通常为稀土或碱土金属元素，B 位通常为过渡金属元素。标准钙钛矿 ABO_3 结构为立方相[2]，属于空间群 $\text{Pm}3\text{m}$ 。如图 1 所示，A 位原子位于立方晶胞顶点处；B 位原子位于体心位置，通常为氧八面体配位；O 原子位于面心位置，A 位原子与 B 位原子分别与其形成 12 和 6 配位，电荷之和为 6，呈现立方密堆积排列。B 位原子与 O 原子形成的 B-O 八面体结构为较大分子进入提供了可能，是对钙钛矿氧化物进行离子掺杂的理论基础[3] [4]。

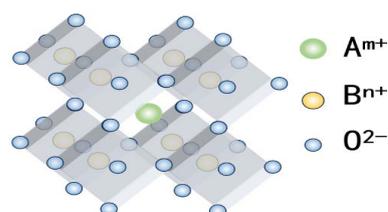


Figure 1. Crystal structure of ABO_3 -type perovskite
图 1. ABO_3 型钙钛矿晶体结构

$\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1/3}\text{MnO}_3$ 是一种镧系掺杂钙钛矿锰氧化物[4]，通式可用 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 来表示。其中 R 表示三价稀土离子，A 表示二价碱土金属离子，x 表示不同掺杂比例。在掺杂过程中，A 位离子与 B 位离子半径的失配，以及高自旋离子 Mn^{3+} ($t_{2g}^3e_g^1$, $S = 2$) 的存在，会导致 Mn-O 八面体发生 Jahn-Teller 效应。在掺杂钙钛矿锰氧化物中，Jahn-Teller 效应会导致 Mn-O 八面体的形状和大小发生变化，使晶体结构畸变，进而引发一系列丰富的物理效应，如磁热效应、庞磁电阻效应、电致电阻效应等[5]-[11]。

掺杂钙钛矿锰氧化物对外界环境表现出较高的灵敏性，其独特的电子结构和晶体结构使得它们能够对外场如电场、磁场或应力场等做出响应。对掺杂钙钛矿锰氧化物施加电场、磁场或压力等手段时，系统中的载流子浓度会发生变化[9] [12]，载流子浓度的变化直接影响了材料的电导学、磁学和热学性质，进而实现对材料性能的调控。因此，人工构建基于掺杂钙钛矿锰氧化物薄膜的铁磁-铁电异质结构，研究其中铁电层对铁磁相磁特性的调控，具有很好的基础研究价值及潜在实际应用意义。

近年来， $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (简称为 PMN-PT) 铁电单晶材料因具卓越的铁物理性能而受到广泛关注，研究发现其压电性能远超过传统压电材料，在多铁异质结构研究中常作为铁电相，在电场作用下，与铁磁相材料产生大的磁电耦合效应。

已有研究发现，用 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 离子(比例为 0.6:0.4)对 LaMnO_3 进行 A 位掺杂，得到的 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜居里温度为 272 K，且 Ba^{2+} 比例的增加会使居里温度向高温移动[13]。因此，本研究中铁磁相选用 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ (简称为 LCBMO)，并选用，通过脉冲激光沉积法(PLD)在铁电性能优异的 PMN-PT 铁电单晶衬底沉积制备 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜，构建“LCBMO/PMN-PT”磁电异质结构，期望得到居里温度在室温附近的薄膜样品，并研究其中的磁特性，探索电场对薄膜磁性能的调制作用。

2. 实验

(1) LCBMO 靶材及薄膜的制备

采用溶胶凝胶法(Sol-Gel 法)制备得到 LCBMO 靶材[13]，通过脉冲激光沉积法在 PMN-PT 铁电单晶衬底上沉积 LCBMO 薄膜。具体参数如下：激光器的工作气体： KrF 气体；衬底温度： 650°C ，腔体真空度： 4×10^{-5} Pa；激光波长：248 nm；激光工作能量：320 mJ，工作频率：3 Hz，沉积时间：60 mins，原位退火时间：30 mins。

(2) 性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜进行结构表征，用扫描电镜(SEM)对薄膜表面、截面形貌进行表征，用 X 射线光电子能谱(XPS)对薄膜表面价态进行表征，利用综合性测量系统(PPMS DynaCool-9)和磁电综合测试系统测量样品的磁性、磁热效应及磁电耦合效应。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

3.1.1. X 射线衍射结果分析

图 2 为样品的 XRD 图谱。图 2(a)中较强的两个衍射峰是衬底的衍射峰： (100) 、 (200) 。将薄膜和 PMN-PT 的 XRD 衍射图以及 LaMnO_3 标准卡片进行比较，可以知道：在 $2\theta = 22.8^\circ$ 、 40.4° 和 46.8° 处分别出现了 LCBMO 在衬底上沿 (101) 、 (021) 和 (202) 晶向生长的衍射峰，为便于观察，我们将薄膜的衍射强度取对数，如图 2(b)所示。由图 2(b)可知，在衬底上，薄膜沿着 (101) 、 (021) 和 (202) 晶向生长。对比 LaMnO_3 标准卡片发现，薄膜的衍射峰略微向右偏移，这是因为掺杂离子 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的离子半径较小，与 A 位离子 La^{3+} 半径失配，引起了一定的晶格畸变，但未超出钙钛矿容差因子范围($0.75 < t < 1$) [14]，同时，计算得

到 LCBMO 薄膜的立方晶格常数约为 5.50 \AA ，而 PMN-PT 衬底在(100)方向的晶格常数为 $a_c = 4.02 \text{ \AA}$ ，两者在面内有一定的晶格失配，LCBMO 薄膜受到来自 PMN-PT 衬底的压应力作用。

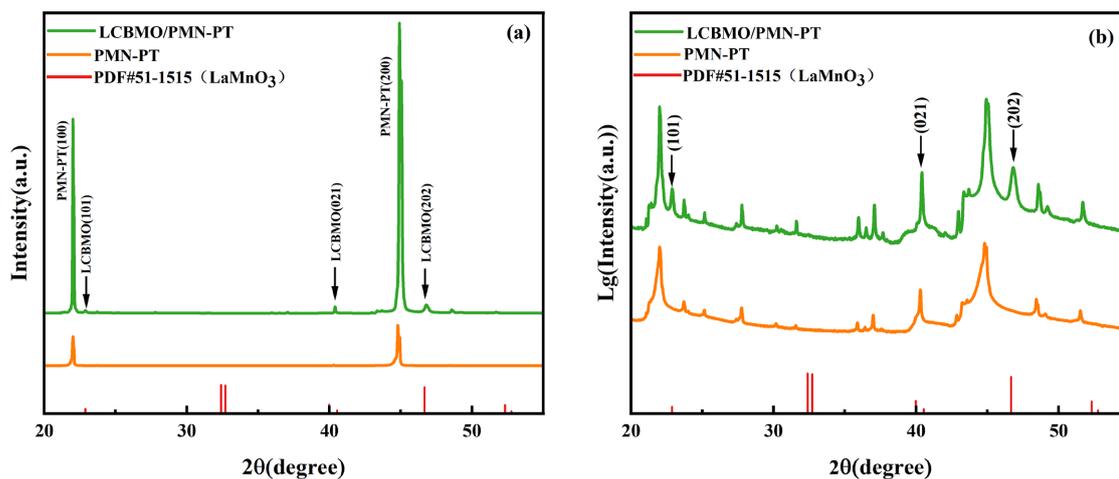


Figure 2. X-ray diffraction patterns of LCBMO/PMN-PT thin film. (a) Original data plots; (b) Data plots of diffraction intensity after logarithmic transformation

图 2. LCBMO/PMN-PT 薄膜的 X 射线衍射图谱。(a) 原始数据图；(b) 对衍射强度取对数后的数据图

3.1.2. 扫描电子显微镜形貌分析

利用扫描电子显微镜对薄膜表面、截面形貌进行表征，结果如图 3 所示。从图 3(a)可以看到薄膜表面晶粒呈现颗粒状，大小均匀。从图 3(b)可得薄膜厚度约为 287 nm ，晶粒在衬底表面沿柱向生长，且晶粒与晶粒之间很紧密，空隙较少。

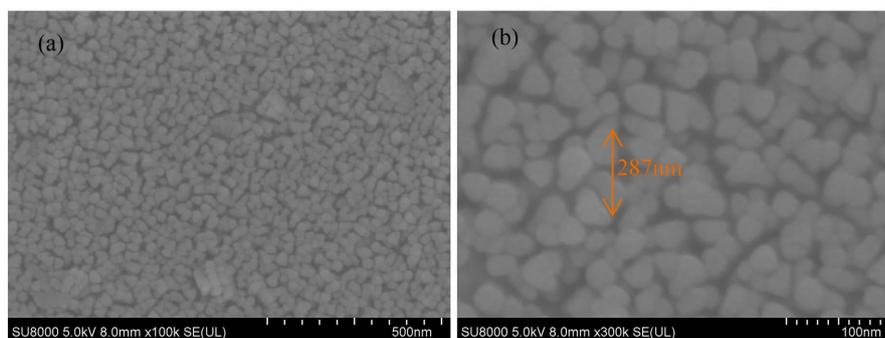


Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of LCBMO/PMN-PT thin film. (a) Surface morphology image; (b) Cross-sectional image

图 3. LCBMO/PMN-PT 薄膜的扫描电镜图。(a) 表面形貌图；(b) 截面图

3.1.3. X 射线光电子能谱分析

LCBMO 样品中的 Mn 元素价态关系着 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 双交换作用，该作用与材料呈现铁磁态相关。用 X 射线光电子能谱仪对薄膜中各元素的价态进行表征，得到各元素的 X 射线光电子能谱(XPS)，如图 4 所示，其中。图 4(a)是 La 元素 3d 轨道窄谱图，由图可知，La 3d 轨道表现出双重分裂，在结合能范围 $830\sim 850 \text{ eV}$ 内，分裂为 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{5/2}$ 两个自旋轨道峰。La 3d 轨道出现双重分裂，一是由于自旋轨道的相互作用，二是由于电子从氧价态转移到空的 La 4f 能级[15]；图 4(b)是 Ca 元素 2p 轨道窄谱图，在结合能 $345 \text{ eV}\sim 355 \text{ eV}$ 范围内，分解为 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 两个自旋轨道峰；图 4(c)是 Ba 元素 3d 轨道窄谱图，在结合能

775~800 eV 范围内, 分解为 $3d_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 两个自旋轨道峰, 结合能为 795.6 eV 的是晶格中的 Ba 原子, 结合能为 780.3 eV 的是表面 Ba 原子; 图 4(d) 是 Mn 元素 2p 轨道窄谱图, 在结合能 635~657.5 eV 范围内, 分解为 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 两个自旋轨道峰, Mn 以 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 两种价态存在[16], 结合能 641.6 eV 和 652.3 eV 对应 Mn^{3+} , 结合能 645.0 eV 和 654.0 eV 对应 Mn^{4+} ; 图 4(e) 是 O 元素 1s 轨道窄谱图, 结合能为 529.4 eV 的是晶格中的氧, 结合能为 532.2 eV 和 533.7 eV 的是样品中吸附的氧或羟基和碳酸盐物质[17]。

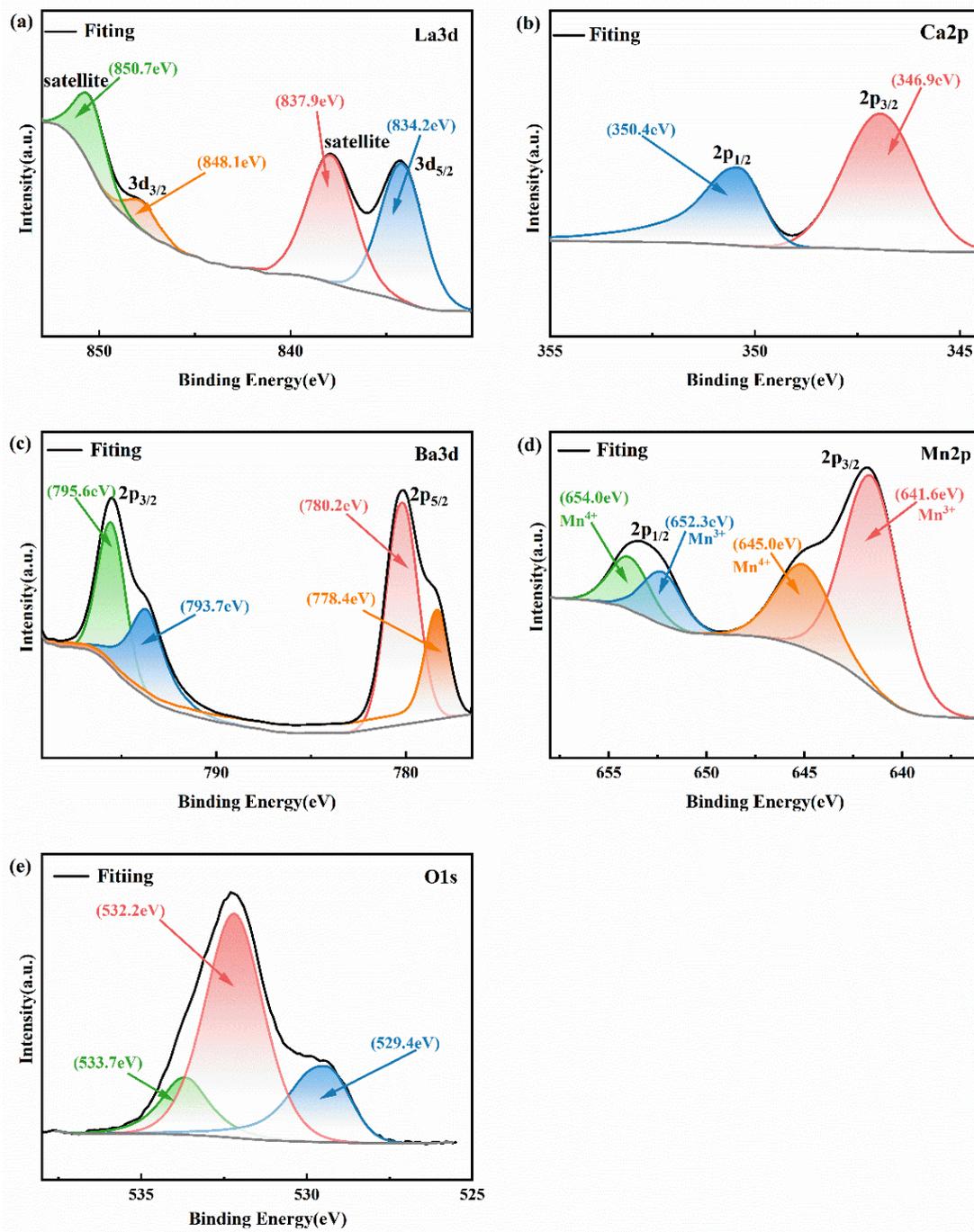


Figure 4. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of the elements in the LCBMO/PMN-PT thin film
图 4. LCBMO/PMN-PT 薄膜的各元素 X 射能谱(XPS)谱图

特别指出, 从图中可以看到, LCBMO 薄膜中 Mn 以两种价态(Mn^{3+} 、 Mn^{4+})存在, 为 $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ 双交换作用提供了基础, 进而为薄膜样品呈现铁磁态提供依据。

3.2. 磁特性测试

3.2.1. 磁化曲线分析

用综合物性测量系统测试了薄膜在不同温度下的磁化强度, 在测试时, 采用有场冷却(FC)方式, 在室温下, 对样品施加 1000 O 磁场, 然后将样品冷却到 150 K, 在升温过程测量样品的磁化强度, 得到如图 5(a)所示的磁化强度随温度变化($M-T$)曲线。由图可知, 低温时, 材料表现为铁磁性; 高温时, 材料的磁化强度趋近于 0, 表现出顺磁性。对 $M-T$ 曲线求微分, 得到如图 5(b)所示的 $dM/dT-T$ 曲线, 可以得到样品的铁磁 - 顺磁转变温度(居里温度 T_c)为 243 K。相对于 $La_{2/3}(Ca_{0.2}Ba_{0.8})_{1/3}MnO_3$ 靶材的居里温度略有下降, 其原因主要在于薄膜与衬底之间存在晶格常数失配, 薄膜受到来自衬底的应力作用, 晶格畸变增加, 晶格内电子 - 声子耦合增加; 同时, 畸变引起 Mn-O 八面体中的 Mn-O-Mn 键角发生变化, O^{2p} 及 Mn^{3d} 轨道之间的重叠减小。上述电 - 声耦合及轨道重叠的变化减弱了双交换相互作用, 从而降低了材料的居里温度。

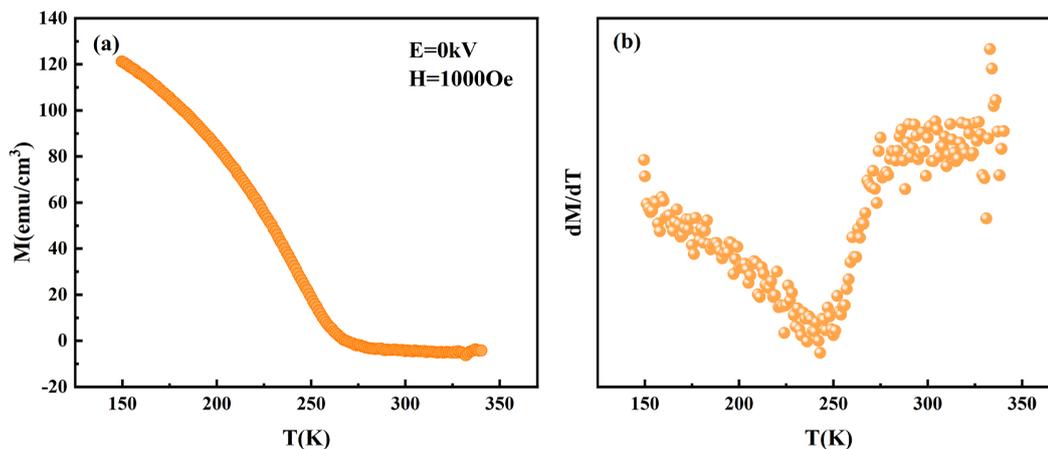


Figure 5. Magnetization properties of LCBMO/PMN-PT thin film. (a) $M-T$ curve; (b) $dM/dT-T$ curve
图 5. LCBMO/PMN-PT 薄膜的磁化特性。(a) $M-T$ 曲线; (b) $dM/dT-T$ 曲线

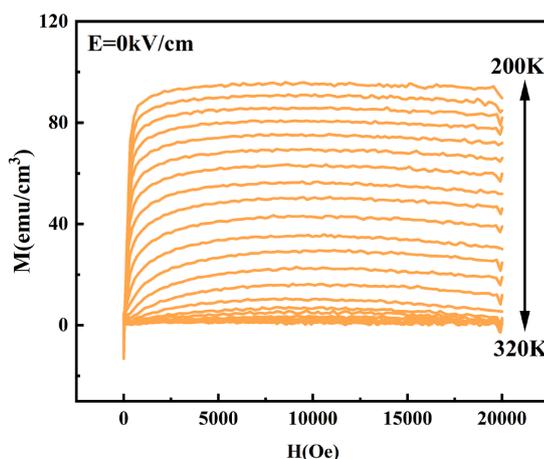


Figure 6. $M-H$ curves of LCBMO/PMN-PT thin film at different temperatures
图 6. LCBMO/PMN-PT 薄膜在不同温度下的 $M-H$ 曲线

我们测试得到了 200 K~320 K 样品的等温磁化 $M-H$ 曲线(温度步长 $\Delta T = 5$ K), 如图 6 所示。由图可知, 随着温度的升高, 样品的饱和磁化强度逐渐减小, 这是因为随温度的增加, 样品中的热扰动增强, 长程有序铁磁态变弱, 样品逐渐表现为顺磁性。

3.2.2. 磁热效应

磁热效应是指在外加磁场变化时, 磁性材料出现吸热或放热现象[18], 这种本征性质是由于材料中自旋和磁场之间的耦合作用[19]。一般情况下, 在居里温度附近, 磁热效应最为明显。磁热效应的大小通常用磁熵变来衡量, 在磁致冷技术中, 磁热效应的大小直接关系到磁致冷效率, 因此磁熵变是一个非常重要的物理量。为了计算薄膜样品的磁熵变值, 我们根据热力学基础知识得到磁熵变的计算公式:

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

在本研究中, 样品在温度及磁场作用下没有发生结构相变(一级相变), 而只有磁化强度发生变化(二级相变), 因此, 可以利用麦克斯韦关系计算磁熵。根据麦克斯韦方程,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2)$$

经过积分可以得到:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH \quad (3)$$

在等温磁化曲线测量时, 若温度步长 ΔT 以及外磁场步长 ΔH 取足够小, (3)式可近似为求和[20]:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad (4)$$

式中 M_i 和 M_{i+1} 分别表示在 H_i 磁场下温度为 T_i 和 T_{i+1} 处样品的磁化强度。将图 6 数据代入公式(4), 计算得到在外加磁场 2 T 条件下磁熵变随温度变化曲线 ΔS_M-T , 如图 7 所示。由图可知, 样品在较大温度范围内表现出明显的磁热效应, 特别是在居里温度附近, 磁熵变值达到最大 ($|\Delta S_M| = 2.994 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$), 这是因为钙钛矿材料 LCBMO 中的自旋 - 晶格强耦合作用, 这种作用会导致材料的晶格结构发生改变, Mn-O 键长和 Mn-O-Mn 键角也会随之发生变化, 影响 Mn-O-Mn 双交换作用[21], 在居里温度附近, 材料磁性发生铁磁 - 顺磁相变, 自旋有序和无序变化最为剧烈, 宏观磁化强度变化梯度最大, 由公式(4)可知, 磁熵变也相应地出现极大值。

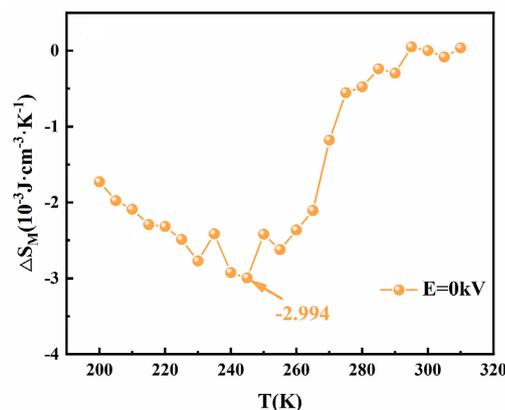


Figure 7. Curve of magnetic entropy change of LCBMO/PMN-PT thin film as a function of temperature
图 7. LCBMO/PMN-PT 薄膜的磁熵变随温度的变化曲线

3.3. 电场对样品磁特性的调制

3.3.1. 磁化曲线分析

为了探索电场对样品的调制作用,对复合薄膜的 PMN-PT 衬底分别施加 2 kV/cm、4 kV/cm 非原位电场,并在外磁场 $H = 1000$ Oe 条件下测试样品的 $M-T$ 曲线及不同温度下 $M-H$ 曲线。

图 8 给出的是不同电场下样品的 $M-T$ 曲线,可以发现,样品的居里温度在 2 kV/cm 和 4 kV/cm 电场下的值分别为 249 K、248 K,较 0 电场条件下的居里温度(243 K)有一定的增加,表明施加电场可以对样品的磁性转变温度进行调制。

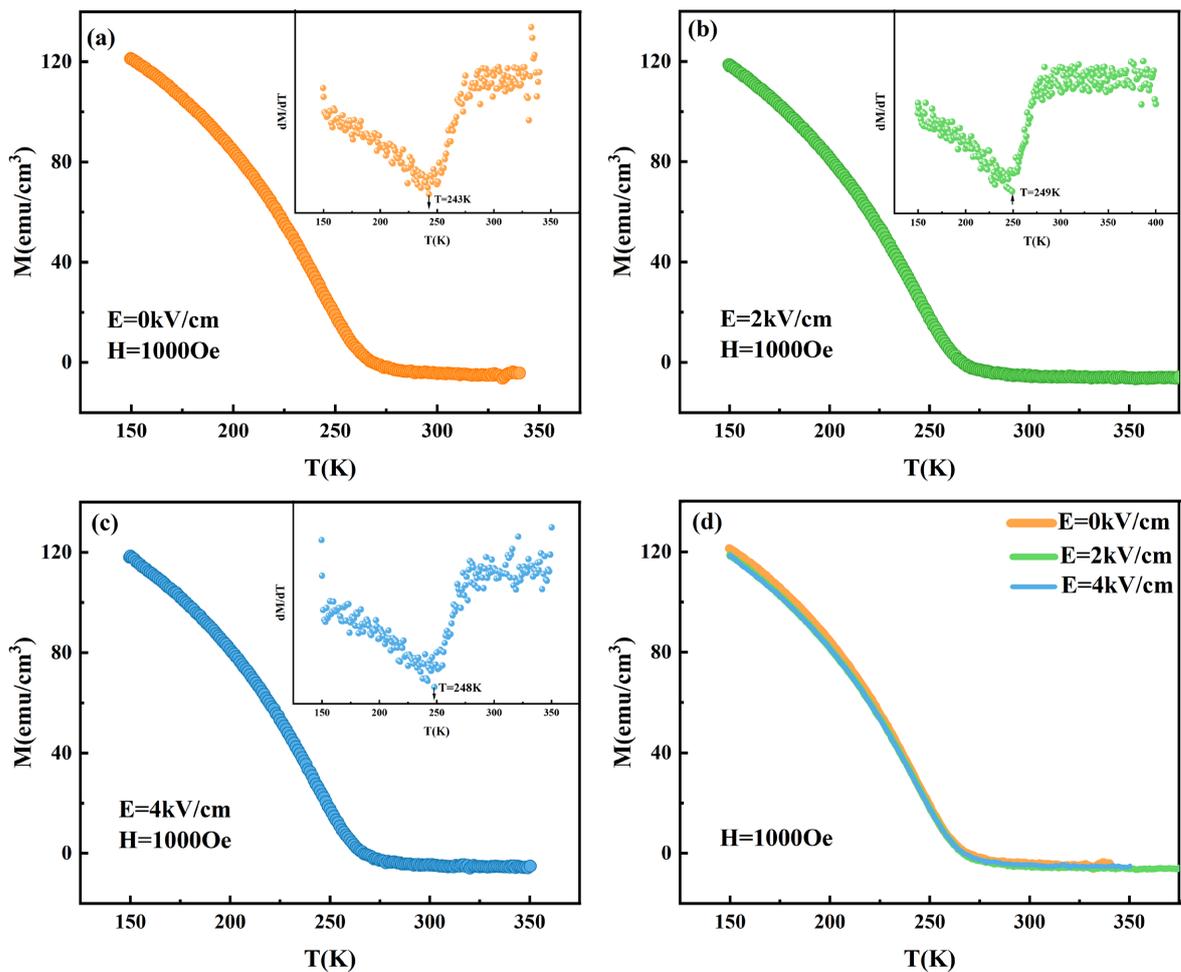


Figure 8. $M-T$ curves of LCBMO/PMN-PT thin film under different electric fields

图 8. LCBMO/PMN-PT 薄膜在不同电场下的 $M-T$ 曲线

图 9 给出的是分别在 0 kV/cm、+2 kV/cm、+4 kV/cm 电场下测试得到不同温度下样品的 $M-H$ 曲线,由图中可以看到,电场对 $M-H$ 曲线的变化趋势没有太大影响,但从图 9(d)可以看到,电场对磁化强度有一定的调制作用,尤其在居里温度附近表现更为明显。由图 9(d)可知,在施加 4 kV/cm 电场后,在 T_c 附近样品的磁化强度变化较大。在 $H = 1$ T 条件下, +4 kV/cm 电场时样品的磁化强度为 44.70 emu/cm³,比 0 电场时样品磁化强度(35.26 emu/cm³)增加了 9.44 emu/cm³,磁化强度变化率达到 26.77%,表明电场对样品的磁化强度有明显的调制。

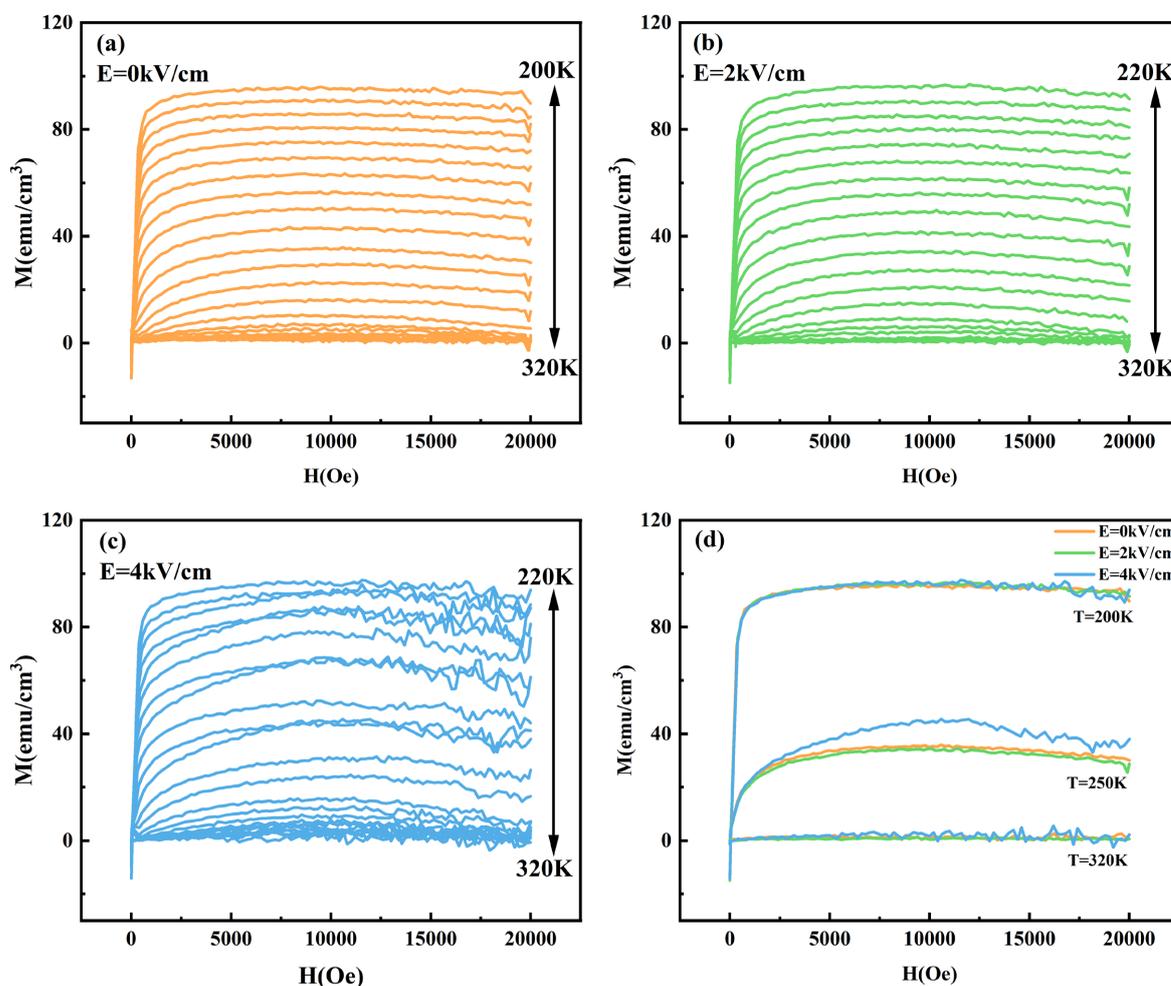


Figure 9. M - H curves of LCBMO/PMN-PT thin film under different temperatures and electric fields. (a) M - H curves under 0 electric field; (b) M - H curves under +2 kV/cm electric field; (c) M - H curves under +4 kV/cm electric field; (d) Comparison of M - H curves under different electric fields and temperatures

图 9. LCBMO/PMN-PT 薄膜在不同温度和电场下的 M - H 曲线。(a) 0 电场条件下的 M - H 曲线；(b) +2 kV/cm 电场条件下的 M - H 曲线；(c) +4 kV/cm 电场条件下的 M - H 曲线；(d) 不同电场及温度条件下的 M - H 曲线对比

3.3.2. 电场对磁热效应的影响

为研究电场对样品磁热效应的影响，我们根据(4)式，结合样品的 M - H 曲线分别计算了得到了不同电场条件下的 ΔS_{M-T} 曲线，如图 10 所示。由图 10(a)可知，施加+2 kV/cm 电场后，样品的 ΔS_{M-T} 曲线较 0 电场条件下略微向左偏移；在 T_c 附近样品的磁熵变 $|\Delta S_M|$ 达到最大值 2.987 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ；图 10(b)可以看到，施加+4 kV/cm 电场后，样品的磁熵变曲线发生了较大变化，2 T 磁场下，磁熵变最大值 $|\Delta S_M|$ 为 4.641 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ，较 0 电场时增加了 1.647 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ，磁熵变值变化率达到 55.01%，表明电场对样品的磁热效应有明显的调制。这种调制作用是因为施加电场后，PMN-PT 衬底的电极化状态发生改变，进而产生应变，影响了 LCBMO 样品在居里温度附近的铁磁 - 顺磁相变过程，进而改变了磁熵变值[22] [23]。根据 PMN-PT 铁电单晶的电场 - 应变曲线，加上电场极化之后，PMN-PT 铁电单晶处于拉伸状态，意味着此时其晶格常数大于 4.02 Å，LCBMO 薄膜与衬底的失配程度下降，晶格畸变程度减小，薄膜居里温度上升(从图 8 可以看到 T_c 略有上升)，进而产生磁性变化以及磁熵变化，从而实现在复合薄膜中以应变为中介的电场对磁特性的调控。

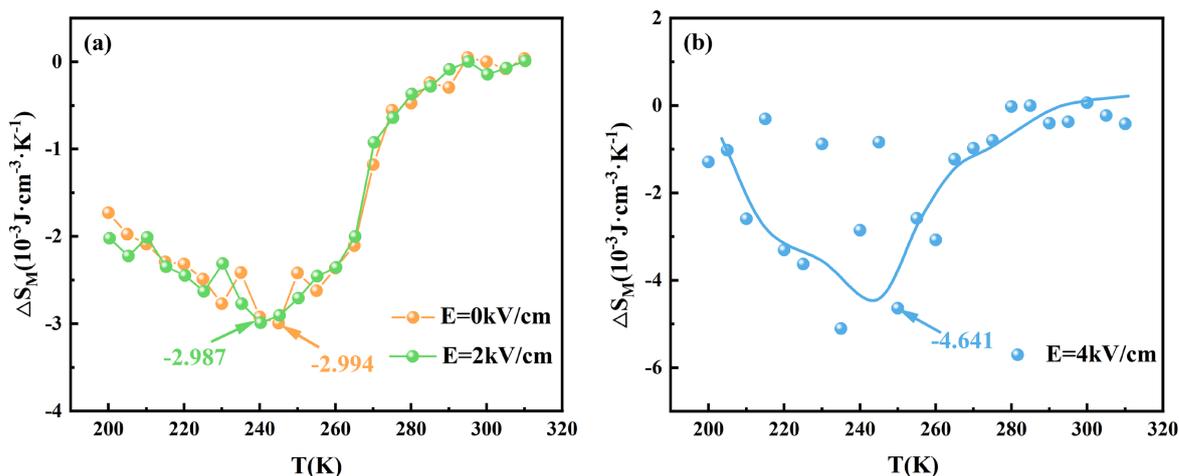


Figure 10. ΔS_M - T curves of LCBMO/PMN-PT thin film under different electric fields. (a) 0 and +2 kV/cm electric fields; (b) +4 kV/cm electric field

图 10. LCBMO/PMN-PT 薄膜在不同电场下的 ΔS_M - T 曲线。(a) 0 电场和 +2 kV/cm; (b) +4 kV/cm 电场

4. 结论

本文通过溶胶凝胶法制备得到了 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ 靶材，用脉冲激光沉积法制得了 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 铁磁-磁电异质结，对薄膜进行 X 射线衍射分析得到 $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜成相良好。利用 PPMS 物性测量系统测量了材料的磁化曲线，在居里温度 243 K 附近，薄膜发生铁磁-顺磁相变，实验测得薄膜样品的磁熵变值在居里温度附近达到最大 $|\Delta S_M| = 2.994 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ 。给样品分别施加 +2 kV/cm、+4 kV/cm 非原位电场，发现施加电场后样品的居里温度略有增加；+4 kV/cm 电场条件下样品的磁化强度在居里温度附近出现明显增大，与 0 电场条件下相比增大 $9.44 \text{ emu}/\text{cm}^3$ ，磁化强度变化率达到 26.77%； $H = 1 \text{ T}$ 磁场下，+4 kV/cm 电场下， T_c 附近最大磁熵变值 $|\Delta S_M|$ 比 0 电场时的增加了 $1.647 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$ ，磁熵变值变化率达到了 55.01%。以上结果表明， $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})_{1/3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 复合薄膜表现出明显的电场调制磁性特性，表明该体系具有丰富的基础物理研究意义，并在磁电传感、电磁探测、能源转化器件领域有着潜在应用前景。

基金项目

本工作得到了国家自然科学基金(编号: 12474109)、福建省自然科学基金(编号: 2024J01298, 2025J01656)、国家级大学生创新创业训练计划项目(编号: FJNU 202510394021)和省级大学生创新创业训练计划项目(编号: S202510394049)的资助。

参考文献

- [1] 张鹏, 朴有光, 张英德, 等. 钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(15): 157501.
- [2] 汪洁. ABX₃ 架构的钙钛矿型多铁性材料的磁性研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江科技学院, 2023.
- [3] 何蓉容. 掺杂钙钛矿锰氧化物的合成及居里温度、磁热效应调控[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2023.
- [4] Singh, D.P., Kumar, V., Bhalla, G.L., Siwach, P.K., Srivastava, O.N. and Khare, N. (2006) Conductance and Conduction Noise of Polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ Films on Different Substrates. *Solid State Communications*, **140**, 395-399. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.08.014>
- [5] 沈俊, 莫兆军, 李振兴, 等. 磁制冷材料与技术的研究进展[J]. 中国科学, 2021, 51(6): 7-21.
- [6] 冯海美, 王俊红. 磁热效应及磁制冷材料研究进展[J]. 华北科技学院学报, 2020, 18(5): 39-43.

- [7] 孔祥宇. 钙钛矿锰氧化物磁制冷材料的制备及磁热效应研究[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2018.
- [8] Fang, J.Y., Luo, X.Y., Pan, B.L., *et al.* (2022) Study on the Critical Behavior and Magnetocaloric Effect of $\text{La}_{0.7-x}\text{Eu}_x\text{Ba}_{0.15}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.08$). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **35**, 2933-2941. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06349-8>
- [9] Thiele, C., Dörr, K., Bilani, O., Rödel, J. and Schultz, L. (2007) Influence of Strain on the Magnetization and Magnetoelectric Effect in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}(001)$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$). *Physical Review B*, **75**, Article ID: 054408. <https://doi.org/10.1103/physrevb.75.054408>
- [10] 祝向荣. 二元掺杂铜锰氧化物 La-Ca-Ba-Mn-O 的庞磁电阻特性[J]. 物理学报, 1999, 48(S): S40-46.
- [11] 李昊. 钙钛矿多铁性薄膜晶格应变调控及磁电性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [12] Chen, S.Y., Ye, Q.Y., Wang, D.H., Li, S.D., Huang, Z.G. and Du, Y.W. (2011) Effect of Electric Field on Magneto-Transport Properties in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Laminated Composite. *Journal of Applied Physics*, **109**, 07D723. <https://doi.org/10.1063/1.3556710>
- [13] 侯薇薇. “钙钛矿锰氧化物铁电”异质结的物理特性及其电场调制[D]: [硕士学位论文]. 福建: 福建师范大学, 2017.
- [14] 马开阳. 离子掺杂钙钛矿材料的固体核磁共振研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华中师范大学, 2022.
- [15] Dudric, R., Vladescu, A., Rednic, V., Neumann, M., Deac, I.G. and Teteau, R. (2014) XPS Study on $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ Compounds. *Journal of Molecular Structure*, **1073**, 66-70. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.065>
- [16] 李飞. 两种铁磁/铁电复合薄膜磁电耦合效应[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022.
- [17] Schmid, H. (1994) Multi-Ferroic Magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, **162**, 317-338. <https://doi.org/10.1080/00150199408245120>
- [18] 包里夫, 武荣荣, 张虎. 室温磁致冷材料的研究现状及发展前景[J]. 材料导报, 2016, 30(3): 17-22.
- [19] Pecharsky, V.K. and Gschneidner, K.A. (2001) Some Common Misconceptions Concerning Magnetic Refrigerant Materials. *Journal of Applied Physics*, **90**, 4614-4622. <https://doi.org/10.1063/1.1405836>
- [20] Sfirir, I., Khelifa, H.B., Cheikhrouhou-Koubaa, W., Koubaa, M. and Cheikhrouhou, A. (2017) Vacancy Effect in both Calcium and Barium on the Physical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ Polycrystalline Manganite. *Journal of Alloys and Compounds*, **693**, 782-791. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.257>
- [21] 原晓波. 掺杂和复合钙钛矿锰氧化物的室温磁电阻增强[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2006.
- [22] 苟喜成, 冯明, 刘鑫鑫, 等. 多铁性 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN-PT}$ 复合薄膜的制备及表征[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2012, 33(2): 29-31.
- [23] 王平. 电场对 PMN-PT 基异质结电输运特性和磁性的调控研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2021.