

NaZn₁₃型结构 LaFe_{13-x}Al_xC_y 化合物的磁熵变与磁相变的研究

张立刚¹⁾ 陈 静^{1)†} 朱伯铨²⁾ 李亚伟²⁾ 汪汝武¹⁾ 李云宝¹⁾ 张国宏¹⁾ 李 钰¹⁾

1) 武汉科技大学应用物理系, 武汉 430081)

2) 湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 武汉 430081)

(2006 年 6 月 14 日收到, 2006 年 7 月 29 日收到修改稿)

研究了 NaZn₁₃型结构 LaFe_{13-x}Al_xC_{0.1} ($x = 1.6, 1.8$) 间隙化合物的磁制冷能力和磁相变. 利用麦克斯韦关系式计算得到, 高 Al 含量 LaFe_{13-x}Al_x 碳化物的最大磁熵变值 $|\Delta S|_m$ 低于低 Al 含量碳化物的最大磁熵变值. 随 Al 含量的增加, 化合物的磁熵变峰展宽, 但由于磁熵变大幅降低, 衡量磁制冷能力的 q 值随之降低. 基于朗道相变原理, 考虑到自旋涨落的影响, 磁自由能可以展开到磁化强度的 6 次方项. 材料的相变类型由磁化强度的 4 次方项系数 $a_3(T)$ 的符号来进行判断. 随着 Al 含量的增加, 研究的碳化物相变由弱的一级相变转为二级相变.

关键词: LaFe_{13-x}Al_x 碳化物, 磁制冷能力, 磁相变

PACC: 7530S, 7550B

1. 引 言

1881 年 Warburg 首先在铁中观察到了磁热效应^[1], 1976 年 Brown 成功地进行了基于磁热效应的室温磁制冷实验^[2]. 相比传统的气体压缩制冷技术, 室温磁制冷技术由于具有很多潜在的优点而备受关注. 近年来, 人们致力于寻找具有优良磁制冷能力的磁制冷工质, 从而推动室温磁制冷技术的应用. 如果用磁熵变来衡量磁热效应的话, 那么优秀的磁制冷工质应该是在室温附近较宽的温区具有大的磁熵变值的磁性材料^[3,4]. 1997 年人们发现在 270—300 K 这个很窄的温区内, Gd₅Si₂Ge₂ 具有巨大的磁熵变值 ($\Delta S = 20 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[5]. 这是一种典型的一级相变材料. 然而由于只在很窄的温区内具有巨磁熵变, 因此它的磁制冷能力不太理想. 后来进一步的研究发现^[6], 用少量的 Fe 替代 Ge, 虽然磁熵变峰值降低到 $7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 但磁熵变峰展宽了, 这使得该材料的磁制冷能力到了显著增加. 近年来在对磁熵变材料的探索中发现, NaZn₁₃ 结构的 LaFe_{13-x}Al_x 化合物及其碳化物也具有较大磁熵变^[7-11]. LaFe_{13-x}Al_x 化合物在较宽的浓度范围内具有丰富的磁性^[12], 当

$1.04 \leq x < 1.82$ 时, 化合物基态为反铁磁性; 当 $1.82 \leq x < 4.94$ 时, 化合物基态呈现铁磁性. 显然, 随 Al 含量增加, 铁原子配位数降低, 原子间的反铁磁耦合作用减弱, 因此化合物基态逐渐从反铁磁性转变为铁磁性. 研究表明, 间隙碳原子的进入同样会使反铁磁性的 LaFe_{13-x}Al_x 化合物转变为铁磁性^[9], 并且具有较大磁熵变和较宽磁熵变峰. 由于 LaFe_{13-x}Al_x 化合物的磁性强烈依赖于 Fe, Al 原子浓度, 因此高 Al 含量的铁磁性基态 LaFe_{13-x}Al_x 化合物和低 Al 含量的反铁磁性 LaFe_{13-x}Al_x 化合物的碳化物在制冷能力方面应有所不同.

通常铁磁性材料的磁化强度在居里温度附近会发生急剧降低, 从而产生大的磁熵变化. 不同相变类型的材料, 其磁熵变的大小以及磁熵变峰的宽度具有不同的特征^[13]. 诸如 Gd₅Si₂Ge₂^[5], LaFe_{11.4}Si_{1.6}^[14] 及 La(Fe_{0.06}Co_{0.04})_{11.9}Si_{1.1}^[15,16] 等一级相变材料, 其磁熵变值较大, 但熵变峰较窄; 二级相变材料的磁熵变值较小, 但熵变峰较宽. 一般用 $q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT$ 估算磁性材料的磁制冷能力, 显然理想的磁制冷材料应当既具有大磁熵变, 又拥有较宽的磁熵变峰. 因此研究材料的相变类型对于磁制冷技术的发展是很有意

† 通讯联系人. E-mail: jingjing770710@sohu.com

义的。

本文主要研究了 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ ($x = 1.6, 1.8$) 化合物中由于 Al 含量的不同导致的磁熵变、磁制冷能力及相变类型的差异。

2. 实验方法

将金属 La, Fe, Al 及 FeC 合金在高纯氩气保护下用真空电弧反复熔炼获得 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) 合金铸锭。原材料纯度均为 99.9%。熔炼好的样品被封在真空石英管中, 在 1223 K 温度下处理 15 d。通过 X 射线衍射确定了样品的结构, 利用超导量子干涉磁强计进行了磁性测量。

3. 实验结果及讨论

室温 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, Al 含量分别为 1.6 和 1.8 的样品均为单相的 NaZn_{13} 型立方结构。图 1 为低场下的热磁曲线。显然两种化合物的基态均为铁磁态。通过对磁化强度求温度的导数, 可以得到铁磁-顺磁相变温度 T_C 。结果表明, T_C 由 $x = 1.6$ 时的 182 K 上升到了 $x = 1.8$ 时的 200 K, 同时可以看出, 磁化强度随着 Al 含量的增加而有所降低。已有的研究结果表明^[12], $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ 化合物中 Fe-Fe 原子的铁磁交换作用强烈依赖于 Al (或 Fe) 的含量。当 $1.82 \leq x < 4.94$ 时, 化合物呈现铁磁性, Fe-Fe 原子之间的铁磁交换作用随 x 增加而增强, 因此居里温度随之上升。同时由于该类化合物的磁矩是由铁原子贡献的, x 的增加会导致最近邻铁原子数的减小, 从而引起磁化强度的降低。对于结构和基态都与 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ 化合物相同的这些碳化物, Al 原子对居里温度和磁化强度的影响类似。如图 1 所示, $x = 1.6$ 的样品在居里温度以下具有比 $x = 1.8$ 的样品更大的磁化强度, 从而在居里温度附近磁化强度随温度的变化率更大。根据热力学原理, 材料的磁熵变可以由麦克斯韦关系计算得到^[17]

$$\Delta S(T, H) = - \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH. \quad (1)$$

显然磁化强度对温度的变化率越大, 产生的磁熵变也越大。可以预见, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 的磁熵变值应该大于 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 。

在 140—250 K 的温度范围内测量了材料的等温磁化曲线。利用等温磁化强度测试结果, 由 (1) 式计算出了两种化合物的磁熵变的大小。图 2 给出了磁熵变的绝对值 $|\Delta S|$ 与温度之间的关系。在 5 T 的

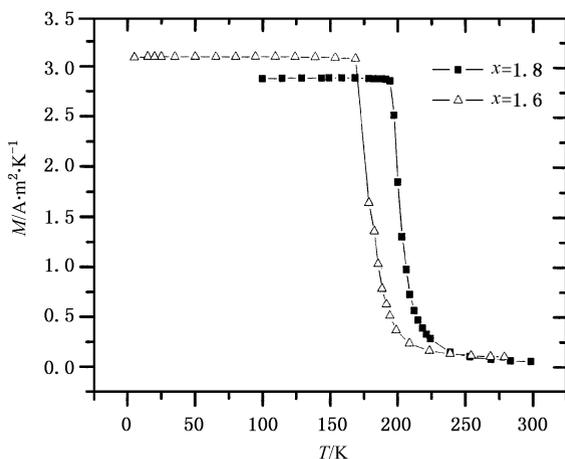


图 1 在 0.01 T 磁场下 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) 化合物的热磁曲线

外磁场下, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 和 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 化合物的最大磁熵变 $|\Delta S|_m$ 分别为 $9.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $7.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。可见最大磁熵变值随 Al 含量的增加而显著降低了, 但同时可以看到磁熵变峰的宽度明显增大。一般情况下材料的磁制冷能力由下式表征^[18]:

$$q = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT \quad (2)$$

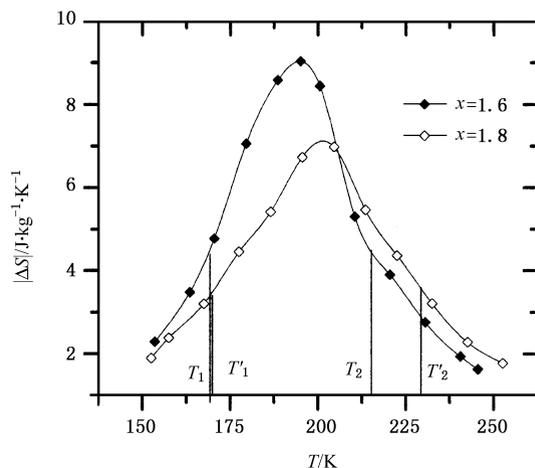


图 2 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) 化合物在 5 T 磁场下的磁熵变与温度的关系

式中的积分上下限 T_1 和 T_2 分别表示磁熵变为磁熵变峰值的一半时所对应的温度。该积分表明材料的磁制冷能力由磁熵变峰值以及磁熵变峰的宽度共同决定。对 $|\Delta S|$ 在 T_1 到 T_2 的温度范围内进行积分得到, $x = 1.6$ 和 1.8 时, q 分别为 $326 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $316 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。显然, 表征磁制冷能力大小的 q 值随 Al 含量的增加而降低了。

随 Al 含量的增加,不仅 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ 化合物的磁熵变明显减小,其相变类型也随之发生变化.我们主要利用自由能展开式中的系数来对两种材料的相变类型进行讨论.

根据朗道相变原理^[19,20],计入自旋涨落的影响,磁自由能 ΔF 被展开到磁化强度 M 的 6 次方项,如下式所示:

$$\Delta F(T, M) = (1/2)a_1(T)M^2 + (1/4)a_3(T)M^4 + (1/6)a_5(T)M^6, \quad (3)$$

式中的三个系数 $a_1(T)$, $a_3(T)$ 和 $a_5(T)$ 均为温度的函数,被称作朗道系数.磁性材料在相变温度附近的相变类型可以体现在 $a_3(T)$ 的符号上.将自由能最小化,可以由以上展开式得到磁场强度 H 与磁化强度 M 的关系

$$H = \frac{\partial}{\partial M}\Delta F = a_1(T)M + a_3(T)M^3 + a_5(T)M^5. \quad (4)$$

当(4)式中的第一项和第三项系数为正而第二项系数为负,即 $a_1(T) > 0$, $a_3(T) < 0$, $a_5(T) > 0$ 时,材

料处于稳定的铁磁态.随着温度的升高,自发磁化强度会在一定温度处陡然减小,发生铁磁-顺磁相变,相变温度用 T_C 表示,通常称为居里温度.这种情况下发生的铁磁-顺磁相变为一级相变.相反,如果 $a_3(T) > 0$,那么在居里温度附近发生的相变就为二级相变.利用测得的 $M-H$ 曲线,将磁化强度 M 及对应的磁场强度 H 代入(4)式,可以得到不同温度处的朗道系数值.图 3 给出了两种化合物中,各朗道系数与温度之间的关系.如图 3 所示, $a_1(T)$, $a_5(T)$ 均为正数,并且在居里温度处 $a_1(T)$ 出现了极小值. $a_3(T)$ 随温度的上升而逐渐增加,从负数逐渐变为正数.可以看到,在居里温度以下,对于 $x = 1.8$ 的样品, $a_3(T)$ 明显为一正数.因此,在相变温度 T_C 附近, $\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 的相变类型属于典型的二级相变.对于 $x = 1.6$ 的样品, $a_3(T) \approx 0$,其相变类型既非典型的一级相变也非典型的二级相变,但与 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 相比,更偏向于一级相变.

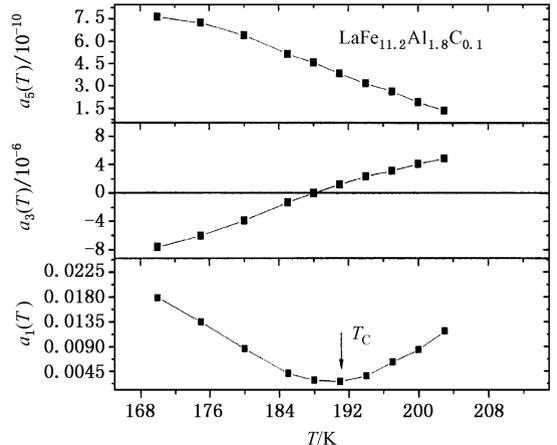
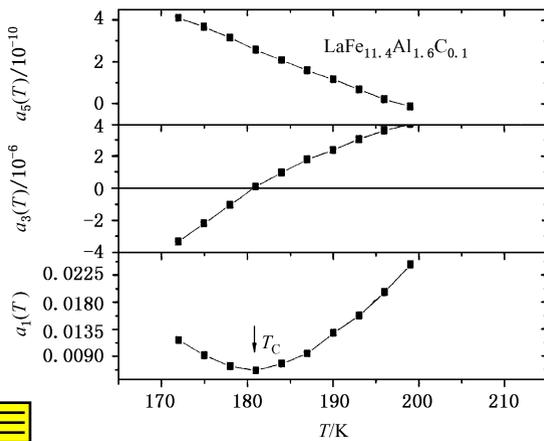


图 3 朗道系数与温度关系图(其中 $a_1(T)$, $a_3(T)$, $a_5(T)$ 的单位分别是 $\text{T}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{J}^{-1}$, $\text{T}^4 \cdot \text{kg}^3 \cdot \text{J}^{-3}$, $\text{T}^6 \cdot \text{kg}^5 \cdot \text{J}^{-5}$)

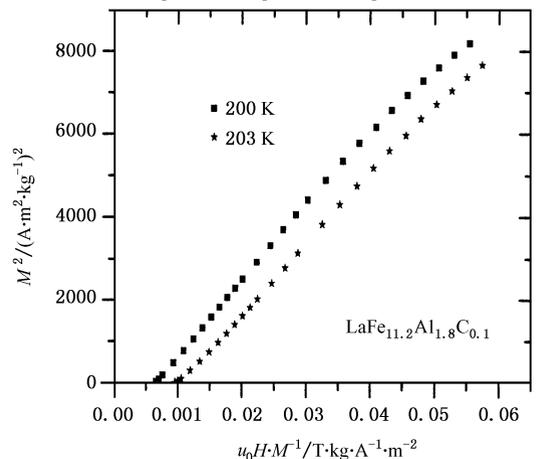
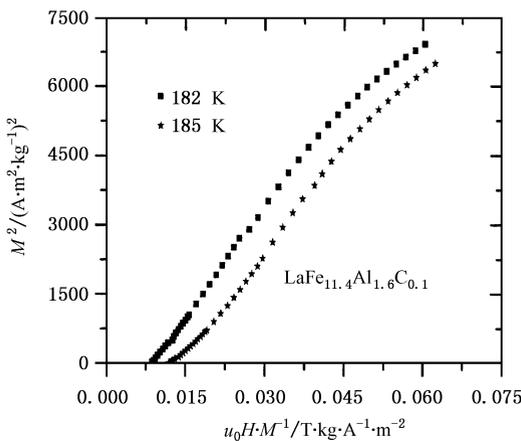


图 4 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) 化合物在居里温度附近的 Arrott 曲线

图 4 为 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) 化合物在各自居里温度附近的 Arrott 曲线. $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 化合物的 Arrott 曲线呈现 S 形, 这是一级相变的特征, 不过这些曲线的弯曲程度很小, 说明该化合物的相变应该是属于弱的一级相变. 对于 Al 含量为 1.8 的化合物, Arrott 曲线已经不再有拐点, 为一系列直线, 这是二级相变的特征^[21]. 可见, 在对相变类型的讨论中, 利用 Arrott 曲线和利用朗道相变原理讨论的结果是相吻合的.

4. 结 论

由麦克斯韦关系计算得到的 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 和

$\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 两种化合物的最大磁熵变随 Al 含量的增加从 $9.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 降低到了 $7.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 尽管 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Al}_{1.8}\text{C}_{0.1}$ 的磁熵变峰比 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 的稍宽, 其 q 值仍然低于 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$. 根据磁自由能的朗道展开式中的系数和 Arrott 曲线判断出 Al 含量为 1.6 和 1.8 的两类碳化物相变类型分别属于弱的一级相变和二级相变. 正是因为较高 Al 含量的样品为二级相变材料, 因此相比一级相变的 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Al}_{1.6}\text{C}_{0.1}$ 化合物, 磁熵变有了明显的降低.

- [1] Warburg E 1881 *Ann. Phys.* **13** 141
- [2] Brown G V 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 3673
- [3] Tishin A M, Gschneidner K A Jr, Pecharsky V K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 503
- [4] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 44
- [5] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [6] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D 2004 *nature* **429** 853
- [7] Hu F X, Wang G J, Wang J, Sun J R, Zhang X X, Cheng Z H, Shen B G 2001 *J. Appl. Phys.* **91** 7836
- [8] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Pakhomov A B, Wong C Y, Zhang X X, Zhang S Y, Wang G J, Cheng Z H 2001 *IEEE Transactions on Magnetics* **37** 2328—2330
- [9] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 2103
- [10] Chen J, Zhang H W, Zhang L G, Dong Q Y, Wang R W 2006 *Chin. Phys.* **15** 845
- [11] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 393
- [12] Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4622
- [13] Gschneidner K A Jr, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [14] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [15] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Zhang X X 2000 *Chin. Phys.* **9** 550
- [16] Hu F X, Qian X L, Wang G J, Sun J R, Shen B G, Cheng Z H, Gao J 2005 *Chin. Phys.* **14** 2329
- [17] Sun J R, Hu F X, Shen B G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4191
- [18] Pecharsky V K, Gschneidner K A Jr 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4614
- [19] Shimizu M 1981 *Rep. Prog. Phys.* **44** 366
- [20] Alonso V S 2001 *Magn. Magn. Mater. Phys. Rev. B* **63** 054411
- [21] Duc N H, Brommer P E, Ed. Buschow K H J 1999 *Handbook of Magnetic Materials* Vol 1X Amsterdam :Elsevier)

Study on the magnetic entropy change and magnetic phase transition of NaZn_{13} -type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_y$ compounds

Zhang Li-Gang¹⁾ Chen Jing^{1)†} Zhu Bo-Quan²⁾ Li Ya-Wei²⁾ Wang Ru-Wu¹⁾
Li Yun-Bao¹⁾ Zhang Guo-Hong¹⁾ Li Yu¹⁾

1) *Department of Applied Physics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China*

2) *Hubei Province Key Laboratory of Refractories and Ceramics Ministry-Province jointly-constructed Cultivation*

Base for State Key Laboratory, Wuhan 430081, China

(Received 14 June 2006 ; revised manuscript received 29 July 2006)

Abstract

The refrigerant capacity and magnetic phase transition of NaZn_{13} -type $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{C}_{0.1}$ ($x = 1.6, 1.8$) interstitial compounds are investigated. The magnetic entropy change $|\Delta S|_m$, which is calculated from one of the Maxwell's relationships $\Delta S(T, H) = - \int (\partial M / \partial T)_H dH$, is lower than that of carbides with low Al content. Although the magnetic entropy change peak broadens with increasing Al content, the value of q , which is used to evaluate the refrigerant capacity, decreases due to the sharp decrease of the magnetic entropy change. Taking the spin fluctuation into account, the magnetic free energy can be expanded up to the M^6 term based on the Landau phase transition theory. The order of phase transition is distinguished by the signs of $a_3(T)$, which is the coefficient of M^4 term. The order of phase transition for $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ carbides changes from the first one that is weak to the second one with the increase of Al content.

Keywords : $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ carbides, magnetic refrigerant capacity, magnetic phase transition

PACC : 7530S, 7550B

† Corresponding author. E-mail: jingjing770710@sohu.com