

Gd 基非晶与 Gd 纳米晶复合结构的磁制冷效应*

王永田^{1)†} 刘宗德¹⁾²⁾ 易军³⁾ 薛志勇¹⁾

1) (华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206)

2) (华北电力大学苏州研究院, 苏州 215123)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2011 年 9 月 27 日收到; 2011 年 10 月 23 日收到修改稿)

通过调控冷却速率和成分配比, 制备出了 Gd 基非晶与 Gd 纳米晶的复合材料. 采用 X 射线衍射、热分析、原子力和磁力显微镜对其微结构进行表征, 从多个角度证实了非晶/纳米晶的复合结构. 磁性测试结果表明: 内生的纳米晶颗粒能有效改善非晶基体的磁熵效应, 相对于 Gd 基块体纯非晶和 Gd 单质, 复合体系的磁制冷效率大幅提高达到了 $10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$; 磁熵变化峰 ΔS_m 的半高宽超过纯 Gd 的 5 倍; 最大磁熵变区出现平台区, 但 ΔS_m 峰值有待于进一步提高. 理论分析表明, 复合结构中超顺磁纳米团簇的形成有效提高了磁制冷温区和效率. 结合磁滞小和电阻大等优点, Gd 基非晶/Gd 纳米晶复合材料具有一定的发展潜力.

关键词: 非晶, 磁制冷效应, 纳米晶

PACS: 61.43.Dq, 75.50.kj, 75.75.+a

1 引言

磁制冷技术相对于传统的气体压缩制冷工艺具有制冷效率高、绿色环保等优点, 但磁制冷工质是制约其发展的最大瓶颈^[1,2]. 优良的磁制冷工质须满足以下几个条件: 具有在工作温度附近大的磁熵变或绝热温度变化、高制冷效率 (RC)、很小的磁滞、大的电阻、低热容量、价格低廉、无毒无害和化学性质稳定等特性. 富含稀土和过渡族元素的晶态磁制冷介质已取得了很大的进展, 在合金 Gd-Si-Ge, La-Fe-Al (Si) 以及 Mn-Fe-P-As 系金属基化合物均发现了磁热效应^[3,4], 不过其制冷效率仍偏低. 考虑到无序结构的独特优势, 在基于稀土或过渡族元素的非晶材料中探索潜在的磁致冷材料无疑是有价值的尝试, 而对 Gd, Tb, Dy, Ho 和 Er 基等块体纯非晶体系的磁热效应研究已显现出一定优势, 例如制冷温区宽、电阻大、磁滞小等^[5-10], 但其制冷温区较低, 效率有待提高. 本研究希望结合新兴的稀土基非晶和纳米晶材料的独

特磁特性, 制备出一种富含 Gd 纳米团簇的 Gd 基非晶复合材料, 其中存在多个连续相变, 有效地改善磁热效应.

2 实验方法

将高纯的 Gd, Fe, Al 按所需要的原子百分比精确配好后放在电弧炉中熔炼, 为防止氧化, 在将电弧炉抽真空达到 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后充入高纯氩气, 多次清洗, 然后用氩气作为保护气氛, 并用熔融的钛吸氧. 经反复熔炼多次使之均匀混合, 用铜辊甩带法获得厚度为 $30 \mu\text{m}$ 左右、宽 5 mm 的条带样品. 用 MAC M03 XHF 衍射仪 (Cu 靶 $K\alpha$ 辐射) 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 以确定其结构. 在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪上进行差示扫描热分析 (DSC), 实验在 0.14 MPa 氩气气氛保护下进行, 加热速率为 20 K/min . 用物理性能测量仪 (PPMS) 测量样品的磁学特性. 磁畴结构用 NanoScope III A-DM3000 型原子力/磁力显微

* 国家自然科学基金 (批准号: 51101056, 51006034)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB710706)、新金属材料国家重点实验室开放基金 (批准号: 2010Z-02) 和苏州市科技计划项目 (批准号: SYG201002) 资助的课题.

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn

镜 (AFM/MFM) 观测.

3 结果分析与讨论

3.1 样品的表征、磁测量及磁熵变的计算

图 1 为在不同甩带速度下制备的 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 条带的 XRD 图谱. 当甩带速度为 30 m/s 时, 观察到对应于非晶相的两个较弱弥散峰和少量衍射峰, 说明非晶基体中可能有纳米晶相存在. 当把甩带速度增加时, 两个弥散峰更加宽化且强度增加, 晶化衍射峰逐步消失, 这来源于更高的冷却速率使非晶相所占体积分数增加. 当把甩带速度降低到 5 m/s 时, 条带自由面的 XRD 图中出现六角晶系 Gd 的强衍射峰, 根据 Scherrer 公式计算, Gd

晶粒大小为纳米尺度, 其 C 轴垂直于条带表面, 造成 (002) 等晶面的强衍射以及晶化峰宽化现象, 在进一步将条带球磨成粉末状后, 其 XRD 显示为 Gd 晶化峰叠加在非晶弥散峰上. 图 1(b) 为 5 m/s 甩带速度下样品自由面的典型 AFM 图像, 扫描范围为 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 条带表面析出大量随机分布的 Gd 纳米晶, 球形颗粒直径为 20 nm 左右, 与前面 XRD 的分析结果基本相符合. 以上说明 GdFe 非晶基体中富含 Gd 纳米晶团簇, 降低冷却速率则促使其长大析出, 反之则抑制其尺寸和体积分数, 且合金的非晶形成能力对冷却速率十分敏感. 在高分辨电镜下, La-Fe, Y-Fe 和 Pr-Fe 等多种稀土 - 过渡族非晶合金内都发现了 XRD 检测不到的大量稀土纳米颗粒, 并且尺寸小于 5 nm^[11,12], 因此 Gd-Fe 基非晶可能具有类似结构.

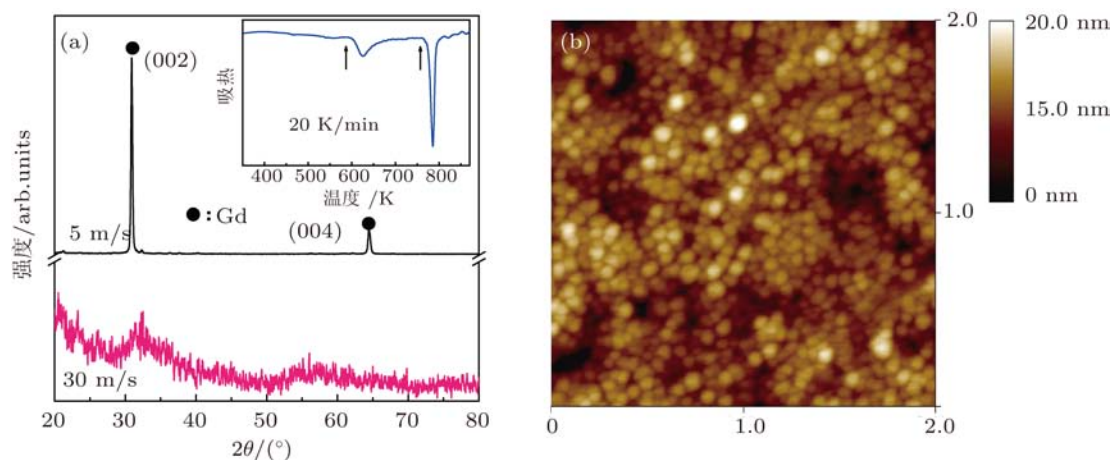


图 1 (a) 在不同转速下的 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 条带样品的 XRD 图, 插图为甩带速度为 30 m/s 的样品 DSC 图; (b) 甩带速度为 5 m/s 的样品表面的 AFM 图

图 1(a) 中的插图为 30 m/s 的 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 条带 DSC 曲线, 晶化温度分别用箭头标出. 曲线包含了两个放热峰, 说明 GdFe 基条带在从非晶态向晶化态转变的过程中, 其晶化反应是分步进行的, 由一个缓慢的放热过程 (较宽的次峰) 和一个强烈的放热过程 (尖锐的主峰) 组成的. 曲线中没有明显的玻璃转变和稳定的过冷液相区, 这与 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{20}$ 等其他稀土基 - 过渡族非晶合金基本类似^[13]. 当甩带速率下降时, 第一个较宽的晶化峰向低温方向漂移, 同时晶化焓有所下降, 该峰在 1 mm 块体样品中没有发现; 第二晶化峰在非晶成分所占体积分数更高的高速甩带样品中更加尖锐, 晶化焓更大. 通过对比可以判定, 第一较宽晶化峰对应于条带中 Gd 纳米晶的析出长大过程,

第二个尖锐峰对应非晶基体的晶化过程.

图 2 为 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 条带的磁化曲线及其导数 dM/dT . $\text{Gd}_x\text{Fe}_{100-x}$ 基合金可以在很宽的成分范围内制备成非晶条带 ($18 < x < 60$)^[14], 相变温度也可在较大的温度范围内调控. 与纯 Gd 对比, $\text{Gd}_x\text{Fe}_{100-x}$ 基非晶条带的顺磁 - 铁磁转变覆盖了 600 K 下很宽的温度范围. 根据磁热效应的 Maxwell 方程可知^[1-2], $\text{Gd}_x\text{Fe}_{100-x}$ 合金体系内可能有工作温区比较宽的磁热效应, 但是其铁磁转变过于宽, 以至于单位温度间隔内相对磁化强度变化比较弱, 不能满足实际的磁制冷需求. 通过对 GdFe 基非晶进行适量的 Al 原子掺杂, 并选择一定的冷却速率, 我们制备出了 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 非晶/纳米晶复合条带, 其铁磁转变范围被限制在室温

以下的区间: 当减少 Fe 的含量时, 条带的铁磁转变更加剧烈, 相变温度则降低; 而增加 Gd 含量时, 磁化强度增大.

磁化曲线的导数 dM/dT 出现两个连续的尖峰, 分别在 260 K 和 200 K 附近, 较低温度的峰值强度比较大; 退火晶化处理后样品仅在 290 K 附近有一个尖锐的峰. 考虑到 Gd 多晶块体的 Curie 温度为 294 K, 纳米晶材料的 Curie 温度一般比其多晶状态要小, 因此较高温度的相变对应于纳米晶 Gd 团簇, 较低的相变则对应非晶基体, 该相变在样品退火后消失. 通过调节成分和冷却速率, 可以控制非晶与纳米晶的比例, 使两个相变的强度相当. 退火后样品的磁饱和和强度仅为原始态的 1/5, 铁磁转变被限制在不到 20 K 的温度区间, 这说明非晶/纳米晶的复合结构是产生较大的磁化强度和较宽铁磁转变温区的关键. 样品在各个温度下均呈现出类超顺磁特性, 没有明显的磁滞. 这样励磁和退磁过程的能量损失会比较小, 非常有利于提高磁制冷效率.

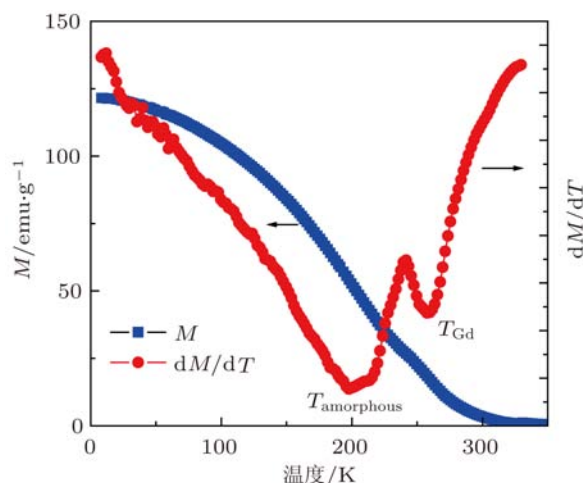


图2 Gd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 条带的磁化曲线

图 3 为 30 m/s 下 Gd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 非晶复合条带的 MFM 图 (5 μm × 5 μm), 直观的显示了非晶/纳米晶的复合状态. 磁力图同时呈现出反差很小的弱磁衬度区和反差强烈的强磁衬度区, 其中黑和白区域分别代表易磁化方向垂直或接近于垂直样品表面的磁矩. 黑白反差很小的灰度区域来源于顺磁性的非晶基体, 所分布的区域更大些, 而反差大的区域为黑白磁斑相邻的磁畴结构, 来源于随机分布的 Gd 纳米团簇, 该团簇在 XRD 图中没有明显检测出, 说明其尺寸在 5 nm 以内. 磁畴的平均宽度约 200 nm 左右, 远大于单个纳米颗粒的尺

寸, 说明样品内存在很强的磁交换耦合作用, 与富含纳米团簇的大块非晶 Nd₆₀Al₁₀Fe₂₀Co₁₀ 磁畴结构类似 [13]. Gd 纳米颗粒在非晶基体中存在较强的团簇相互作用, 其热扰动能量远大于自身的磁晶各向异性, 因此团簇磁矩不能保持固定的方向, 呈现出超顺磁特性. 图 4 为样品的 M^2-H/M 图, 即 Arrott Plots 曲线. 在 Curie 温度点, 基于分子场理论的磁性系统满足 [8] $M^2 = \frac{1}{c_3} \frac{\mu_0 H}{M} - \frac{c_1}{c_3}$, 其中 c_1, c_3 为 Landau 系数. 从 M^2-H/M 曲线斜率的正负可以判断相变的类型: 斜率为正时, 相变为二级相变; 相变为负时, 相变为一级相变. 图 4 中, 不同温度下的曲线斜率均为正, 说明 Curie 点附近发生的铁磁-顺磁转变为二级相变.

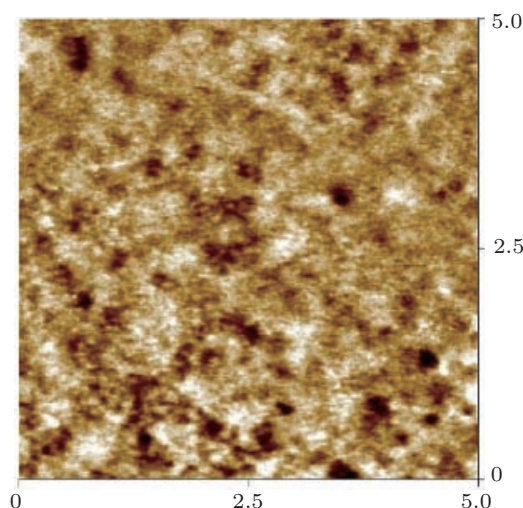


图3 Gd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 非晶复合条带 (30 m/s) 的磁力显微镜图

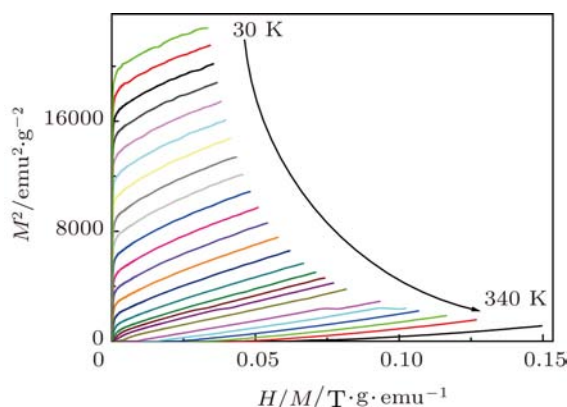


图4 Gd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 非晶复合材料的 M^2-H/M 曲线

利用不同温度下的绝热磁化 $M-H$ 曲线和磁 Maxwell 热力学关系可计算出样品在外场下的等温磁熵变 [1-4]. 图 5 为样品的磁熵变随温

度的变化曲线, 非晶复合条带 (30 m/s) 的最大磁熵变 ΔS_m 约为 $3.5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 接近典型的晶态磁热化合物 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ 的一半左右, 但是磁熵变峰的半高宽 ΔT_{FWHM} 从室温附近的 303 K 延伸到低温下的 30 K, 达到 273 K, 几乎覆盖了整个低温区域, 是 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ (51 K) 和纯 Gd (71 K) 的 4—5 倍, 甚至 10 倍于最具代表性的两类晶态磁热材料 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}$ (16 K) 和 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ (21 K)^[15,16]. 退火样品的 ΔS_m 增加到了 $5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 类似其他 GdFe 基晶态合金, 但是其 ΔT_{FWHM} 急剧下降到 20 K, 不足非晶复合结构的 1/14. 更为重要的是, $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 金属玻璃复合条带 (30 m/s) 的 ΔS_m 从 140 K 到 220 K 几乎恒定不变; 当把甩带速度提高到 80 m/s 时, 平台区移动到 180 K 到 260 K. 当减少 Fe 掺杂含量时, $\text{Gd}_{70}\text{Fe}_{15}\text{Al}_{15}$ 条带 (30 m/s) 磁熵变最大值提高到 $6.1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 磁熵变峰的半高宽下降到 170 K. 非晶复合条带磁熵变平台区大小接近机械混合的多组元晶态复合材料, 例如 $\text{La}(\text{FeCo})\text{Al}$ 复合材料 ($2.5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), DyAl 基复合材料 ($4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), GdDy 基复合材料 ($5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[17-19]. 对比可见, 非晶/纳米晶复合结构属于内禀的自发复合结构, 优于机械混合法, 其磁热效应的平台区更宽更平滑, 比较适合磁埃里克森循环的要求, 但 ΔS_m 仍有待于进一步提高.

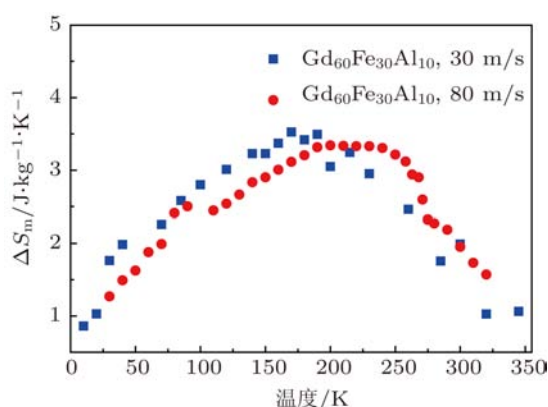


图5 GdFe 基条带的磁熵变 ΔS_m 随温度 T 的变化曲线

材料的磁制冷能力指通过一次理想的制冷循环, 在制冷机的热端和冷端之间转换的热量大小. 基于磁熵变 - 温度曲线的相对制冷效率 RCP 的一种常用定义为^[5,6]: $RCP = \Delta S_m(\text{max}) \times \delta T_{\text{FWHM}}$, $\Delta S_m(\text{max})$ 是指某磁场下磁熵变的最大值, δT_{FWHM} 是指磁熵变曲线半高宽所对应的

温度区间大小. 图 6 为各种代表性材料在单位外场下的磁制冷效率. 30 m/s 和 80 m/s 下制备的 $\text{Gd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ 条带的单位磁制冷效率分别 $193 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ 和 $207 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, 成倍于代表性的晶态磁热材料 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}$ ($71 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$) 和 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ ($78 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$). 综合衡量各项磁热性能指标, GdFe 基非晶复合条带的相变温度比较接近室温, 半高宽和磁制冷效率都很大, 没有磁滞, 与其他磁热材料对比具有一定优势, 但其偏低的磁熵变峰值需进一步提高.

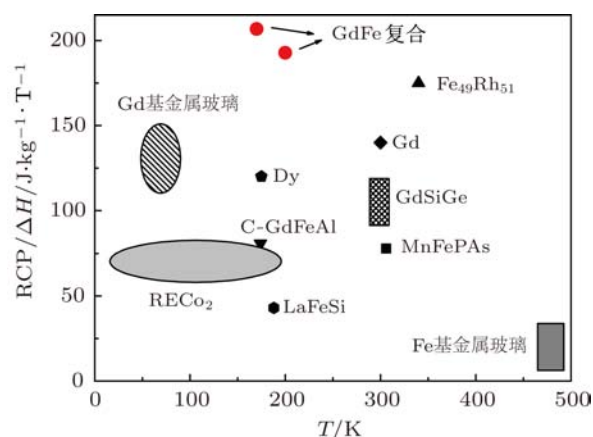


图6 非晶复合材料与代表性磁热材料^[19,20]在单位外场下的磁制冷效率

3.2 非晶/纳米晶复合结构的磁熵变机理

GdFe 基非晶/纳米晶复合结构磁热效应的形成机制主要由以下几个因素的共同作用所产生的. 首先重稀土金属 Gd 的 4f 层电子为 7 个, 因此磁矩比较大, 没有磁滞, 特别是 Curie 温度为 294 K, 在室温附近, 这是其他稀土元素所不具备的. 其二, 复合结构是高温合金熔融后急冷制备的, 其内部结构和元素分布更加均匀; 快速冷却中还产生较大的内应力, 再加上条带的形状效应和面积表面效应, 使得磁矩更倾向于沿着条带轴向分布, 在较低的磁场激励下, 就能转向外场方向, 产生更大的磁化强度. 其三, 复合结构是由非晶和纳米晶组成的, 快冷过程中非晶基体内凝固了大量原子尺度的自由体积, 因此非晶可以看做是尺度更小的团簇, 非晶/纳米晶复合结构本质上是各种不同尺度的大小磁性纳米团簇构成的.

下面对纳米团簇相对块体状态如何增强磁热效应, 做详细的讨论分析^[21].

对于总原子数均为 a 的常规顺磁体系, 其中每个独立自旋磁矩为 M_{spin} , 总磁矩为 $M = k_s a M_{\text{spin}}$,

其中 $k_s < 1$ 为近邻磁矩间的耦合系数; 如果这部分原子构成纳米团簇数为 b 的超顺磁团簇体系, 每个团簇磁矩为 M_{cluster} , 团簇中的平均原子数为 a/b , 则 M_{spin} 和 M_{cluster} 满足关系式:

$$M_{\text{cluster}} = k_c \frac{a}{b} M_{\text{spin}}, \quad (1)$$

其中, k_c 为近邻的自旋磁矩趋于平行排列而产生的磁性耦合系数, 且 $k_c > k_s$.

根据磁热效应的 Maxwell 方程有 [7,21]:

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \frac{C_J(H_2^2 - H_1^2)}{(T - T_C)^2} \propto NM^2, \quad (2)$$

其中 $C_J = Ng_J^2 M^2 J(J+1)$ 为 Curie 常数. 从上式可见, 铁磁性材料必须要在 Curie 温度附近具有较大的磁化强度变化, 才能得到较大的磁熵变.

将 M_{spin} 和 M_{cluster} 代入 (2) 式得:

$$\frac{\Delta S_{\text{spin}}}{\Delta S_{\text{cluster}}} = \frac{a(k_s M_{\text{spin}})^2}{b(k_c(a/b)M_{\text{spin}})^2} = b/a \left(\frac{k_s}{k_c}\right)^2 < 1. \quad (3)$$

考虑到 $b < a$, $k_s < k_c$, 则常规顺磁体系的磁熵变小于纳米超顺磁体系的磁熵变, 其物理实质是纳米超顺磁团簇内部的磁矩能够通过近程的磁交换耦合作用, 呈平行排列, 有较强的取向性和磁化强度; 同时相邻超顺磁团簇之间的磁交换耦合作用也比较强, 这些复合自旋磁矩更容易在外场中取向排列, 因而磁化强度更大, 磁熵变也有更大的变化. McMichael 等 [22] 和 Bennett 等 [23] 采用超顺磁理论严格证明了纳米体系的磁熵变将超过块体材料熵变, 此结论在 $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{12}$ (GGIG) 晶体的实验中被证实 [24]: 磁性纳米 GGIG 团簇复合材料, 是由磁性组元 ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) 纳米颗粒弥散在弱磁性的基体 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 中构成, 优于 GGG 型多晶态材料, 并成功应用于 1.5 K 到 15 K 的磁制冷. 本文中富含 Gd 纳米团簇的非晶复合结构与 GGIG 晶体类似, 因而其磁制冷效率高于块体纯非晶状态.

前面我们讨论了纳米超顺磁团簇的磁熵变要强于常规的顺磁体系, 接下来结合复合结构 Curie

温度的降低来解释磁熵变峰的大幅展宽机制. 从磁化曲线随温度的变化可知, 非晶条带的 Curie 温度要比相应的块体非晶偏低, 而 Gd 纳米团簇则比块体多晶状态小了 10—20 K. Curie 温度和材料中原子结构相邻的配位数、磁性相互作用参数、角量子数有一定的定量关系, 可表征为 [25]

$$T_C = 2KZJ(J+1)/K_B, \quad (4)$$

其中 T_C 为 Curie 温度, Z 为相邻原子的配位数, K 为磁性相互作用参数, J 为角量子数. 非晶/纳米晶复合结构是由大小不同的纳米团簇构成的, 存在大量的原子级别空隙、纳米晶界和表面. 这些位置的原子排列不规则, 存在大量的不饱和键, 局部原子配位数及密度低于周期结构, 使得配位数 Z 和电子交换积分 J_e 降低, 进而导致 T_C 降低. 磁熵变峰的展宽可做如下解释: 理论上一级相变例如铁磁到反铁磁发生在某一温度点, 所以 $|(\partial M/\partial M)_H|$ 可以非常大, 产生巨大的磁热效应, 但是其磁转变的温区非常窄, 在代表性的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_{1.9}\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 中为 10—20 K, 而在 NiMnGa 合金中仅为 2 K, 远远达不到实际的磁制冷循环需求; 非晶复合结构属于无序 - 有序的二级相变体系, 由于磁团簇的尺寸和成分有一定分布, 每个磁团簇都对应于一定的磁转变温度, 而大量磁团簇集体的 Curie 温度则呈现出较宽温区的正态分布, 相应的磁熵变峰被大幅度地展宽.

4 结论

本文通过铜辊甩带法制备出了 Gd 基非晶/Gd 纳米晶复合结构, 其磁制冷效率相对于块体纯非晶状态得到明显的改善, 磁转变的范围得到展宽, 出现接近室温的平台区, 其磁熵变峰值还需进一步提高. 结合非晶内在的特性, 非晶复合材料有潜力应用于在室温附近宽温区内工作的埃里克森磁制冷循环.

[1] Zhang H L, Li Z, Qiao Y F, Cao S X, Zhang J C, Jing C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7857 (in Chinese) [张浩雷, 李哲, 乔燕飞, 曹世勋, 张金仓, 敬超 2009 物理学报 **58** 7857]

[2] Liu Z H, Hu F X, Wang W H, Chen J L, Wu G H, Gao S X, Ao L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 (in Chinese) [柳祝红, 胡风霞, 王文洪, 陈京兰, 吴光恒, 高书侠, 敖玲 2001 物理学报 **50** 233]

[3] Jing C, Chen J P, Li Z, Cao S X, Zhang J C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4450 (in Chinese) [敬超, 陈继萍, 李哲, 曹世勋, 张金仓 2008 物理学报 **57** 4450]

[4] Chen W, Zhong W, Pan C F, Chang H, Du Y W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 319 (in Chinese) [陈伟, 钟伟, 潘成福, 常虹, 都有为 2001 物理学报 **50** 319]

- [5] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081914
- [6] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211903
- [7] Zhang X Y, Fu H, Zu X T, Yu H J 2009 *Rare Metal Materials and Engineering* **38** 431 (in Chinese) [张晓艳, 付浩, 祖小涛, 余华军 2009 稀有金属材料与工程 **38** 431]
- [8] Tang P F, Zhong X C, Zheng Z G, Yu H Y, Qiu W Q, Liu Z W, Ceng D C 2011 *J. Magn. Mater. Dev.* **42** 12 [唐鹏飞, 钟喜春, 郑志刚, 余红雅, 邱万奇, 刘仲武, 曾德长 2011 磁性材料及器件 **42** 12]
- [9] Xu Z Y, Hui X, Wang E R, Chang J, Chen G L 2010 *J. Alloys Comp.* **504** S146
- [10] Zheng Z G, Zhong X C, Su K P, Yu H Y, Liu Z W, Zeng D C 2011 *Sci. China Phys. Mechanics & Astronomy* **54** 1267
- [11] Kong H Z, Ding J, Dong Z J 2000 *J. Phys. D* **35** 423
- [12] Chen D, Takeuchi A, Inoue A. 2007 *J. Alloys Comp.* **440** 199
- [13] Wei B C, Zhang Y, Zhuang Y X, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2000 *J. Appl. Phys.* **89** 3529
- [14] Yano K, Akiyama Y, Tokumitsu K, Kita E, Ino H 2000 *J. Magn. Mater.* **214** 217
- [15] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D 2004 *Nature* **429** 853
- [16] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [17] Gomesa A M, Proveti J R, Takeuchi A Y, Passamani E C, Larica C, Guimaraes A P 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 116107
- [18] Hashimoto T, Kuzuhara T, Matsumoto K, Sahashi M, Imonata K, Tomokiyo A, Yayama H 1987 *IEEE Trans. Mag.* **23** 2847
- [19] Smaili A, Chahine R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 824
- [20] Gorsse S, Chevalier B, Orveillon G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 122501
- [21] Shao Y Z, Xiong Z Y, Zhang J L, Zhang J X 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1749 (in Chinese) [邵元智, 熊正焯, 张介立, 张进修 1996 物理学报 **45** 1749]
- [22] McMichael R D, Ritter J J, Shull R D 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6946
- [23] Bennett L H, McMichael R D, Swartzendruber L J, Shull R D 1992 *J. Magn. Mater.* **104** 1094
- [24] Shull R D, McMichael R D, Ritter J J 1993 *Nanostruct. Mater.* **2** 205
- [25] Hou X L, Zhou B X, Xu H, Ni J S, Kong J F, Zhang S J 2006 *Rare Metal Mater. Eng.* **35** 749 (in Chinese) [侯雪玲, 周邦新, 徐晖, 倪建森, 孔俊峰, 张少杰 2006 稀有金属材料与工程 **35** 749]

The magnetocaloric effect of the Gd-based amorphous composite with Gd nanocrystals*

Wang Yong-Tian^{1)†} Liu Zong-De¹⁾²⁾ Yi Jun³⁾ Xue Zhi-Yong¹⁾

1) (*Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment of Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

2) (*The Suzhou Research Institute of North China Electric Power University, Suzhou 215123, China*)

3) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 27 September 2011; revised manuscript received 23 October 2011)

Abstract

The Gd-based amorphous/nanocrystal composite is prepared by controlling the cooling rate and the element ratio. The X-ray diffraction, differential scanning calorimeter and atomic force microscope/magnetic force microscope are used to confirm the composite microstructures from different perspectives. The magnetic test shows the great enhancement of magnetocaloric effect in the metallic glassy composite. The large magnetic refrigerant capacity (RC) up to $10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ is more than double the RC values of the Gd-based bulk metallic glass and pure Gd. The full width at half maximum of the magnetic entropy change (ΔS_m) peak almost spreads over the whole low-temperature range, which is five times wider than that of the pure Gd. The maximum ΔS_m approaches a nearly constant value in a wide temperature span (over 80 K). The super paramagnetic nanoclusters of the composite increase the magnetic refrigerant capacity greatly. In combination with the low magnetic hysteresis and large resistance, the metallic glass composite may be a potential candidate for the ideal Ericsson-cycle magnetic refrigeration.

Keywords: amorphous, magnetocaloric effect, nanocrystals

PACS: 61.43.Dq, 75.50.kj, 75.75.+a

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51101056, 51006034), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB710706), the State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials, China (Grant No.2010Z-02), and the Planned Science and Technology Project of Suzhou City, China (Grant No.SYG201002).

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn