

铁氧体磁卡效应的研究*

都有为 叶 英

南京大学固体物理研究所, 南京 210008

鹿 牧 焦 洪 震 金 新

南京大学物理系, 南京 210008

陈 婉 蓉

南京师范大学物理系, 南京 210024

(1993 年 4 月 21 日收到)

对磁铅石型铁氧体, 尖晶石型铁氧体, 石榴石型铁氧体以及正铁氧体部分样品的磁卡效应进行了实验研究, 研究了非磁性离子的代换对居里温度以及磁熵变的影响。

PACC: 7530S; 6550; 7550G

一、引 言

磁卡效应是自旋系统中表征磁熵随温度、磁场变化的重要特性之一。早期人们利用顺磁盐类绝热去磁的方法获得毫 K 数量级的极低温, 1976 年 Brown^[1] 以金属钆为工质在 7T 超导磁场下观察到室温磁致冷效应, 从而引起了基础与应用研究的高度重视, 近年来, 为了保护全球的环境, 防止大气臭氧层被破坏, 气体制冷机中所用的主要制冷工质氟里昂将要被国际上所禁用, 寻求新的制冷工质以及相应的制冷机十分急迫, 磁致冷是一种经济而有效的制冷方式之一。室温磁致冷的原理是利用居里温度附近因涨落效应铁磁材料呈现出大的磁熵变化, 但是为了提高磁制冷效率要使用超导磁体产生强磁场, 这又限制了室温磁制冷机的实际应用, 于是问题在于如何降低磁致冷磁场, 提高制冷效率, 除了对制冷循环的设计研究外, 制冷工质的研究是核心问题之一。迄今为止, 文献所报道的几乎都是金属及其合金, 例如 Gd, RAl_2, RNi_2 ($R = Er, Ho, Dy$), $Y_2(Sm)Fe_{17-x}Co_x$ 等^[2-4]。

为了探索氧化物磁性材料作为制冷工质的可能性, 本文将从基础研究的角度出发, 研究磁铅石型的钡铁氧体 ($BaFe_{12-2x}Cr_{2x}O_{19}$), 尖晶石型锰锌铁氧体 ($Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$), 石榴石型铁氧体 ($Gd_8Fe_{5-x}Al_xO_{12}$), 以及正铁氧体 ($GdFe_{1-x}Cr_xO_8$) 四个系列铁氧体的磁卡效应。

* 国家自然科学基金资助的课题。并得到中国科学院磁学国家重点实验室和南京大学现代分析中心的部分资助。

二、实验结果

采用氧化物陶瓷工艺制备磁铅石型 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_{19}$ 铁氧体, 钡铁氧体 ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) 的居里温度为 450°C , 非磁性离子 Cr 的取代将显著降低其居里温度, 测量低磁场 ($H = 100\text{Oe}$) 下磁化强度随温度变化曲线, 确定了对 $x = 1, 2, 3, 3.5$ 样品的居里温度分别为 $360, 260, 200, 90^\circ\text{C}$, 居里温度随 Cr 离子代换量的增长在 $x < 3$ 范围内近似线性下降, 当 $x = 3.5$ 时剧烈下降, 同时室温穆斯堡尔谱呈现超顺磁性, 居里温度与 Cr 置换量的关系见图 1。

采用差示扫描量热仪 (DSC7 型) 测量零磁场下热流随温度的变化, 经计算求得比热随温度的变化, 图 2 为 $x = 1, 2, 3$ 样品的比热与温度的关系, 此处所测的比热为磁比热, 晶格比热与电子比热之总和。由图 2 显见, 在居里温度附近存在着

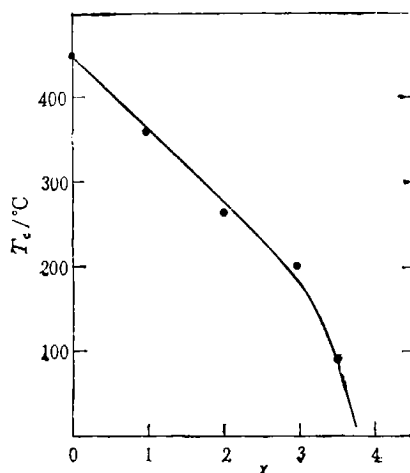
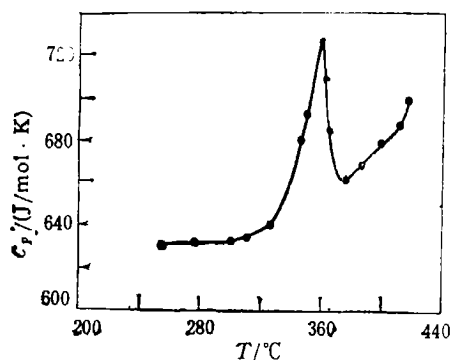
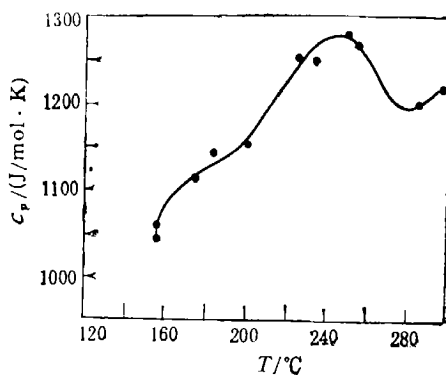


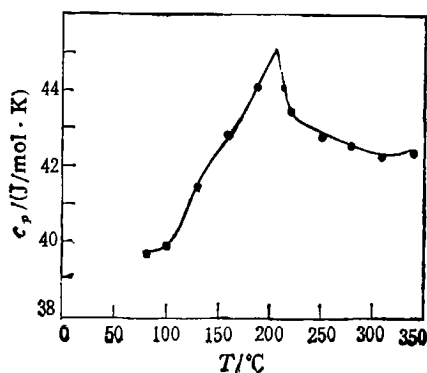
图 1 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_{19}$ 铁氧体的居里温度随 Cr 离子含量的变化



(a) $x = 1$



(b) $x = 2$



(c) $x = 3$

图 2 $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_{19}$ 样品, 零磁场下, 比热 c_p 与温度的关系曲线

较宽的峰值，相应于居里温度附近磁熵的剧烈变化。电子比热与温度的一次方成比例， $(c_e = \gamma T, \text{cal/mol} \cdot \text{K})$ ，晶格比热与温度的立方成正比例， $(c_w = 9R(T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx)$ ，因此在室温区晶格比热不容忽略。

为了得到外加磁场后样品的磁熵变化，首先用振动样品磁强计测量粉末样品在不同磁场下的等温曲线，磁场范围为 0.2—2.0T。因 $dT = 0$ ，故外加磁场下磁介质熵变为 $\Delta S_m = - \int_0^H \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$ ，根据此式进行数值计算，据不同的等温线求得磁熵随温度变化的 $\Delta S_m - T$ 曲线现以 $x = 1$ 样品为例，其 $\Delta S_m - T$ 曲线见图 3，据上列结果从而求得在外加磁场为 2.0T 时最大磁熵变化。据半经典量子统计理论在居里点附近的最大磁熵可用下式来表述：

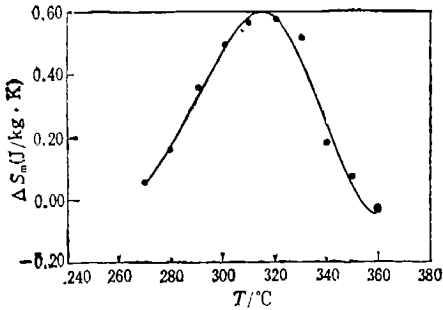


图 3 BaFe₁₀Cr₂O₁₉ 样品的 ΔS_m 与温度的关系曲线 $H = 2\text{T}$

$$\Delta S_m = 1.07 N k_B (g J \mu_B H / k_B T_c)^{2/3}.$$
利用此式与 $H = 2.0\text{T}$ 的实验数据，可以估算出样品在 7.0T 外加磁场下的最大磁熵变。BaFe_{12-2x}Cr_{2x}O₁₉ 样品在 2.0T 磁场下的最大磁熵变，以及 7.0T 下外推的最大磁熵变与含 Cr 量 x 的关系列于表 1。

金属钆在 $H = 7.0\text{T}$ 时的最大磁熵变约为 2.08J/mol · K，与 $x = 1$ 的样品 (BaFe₁₀Cr₂O₁₉) 仅高出 25%。

表 1 BaFe_{12-2x}Cr_{2x}O₁₉ 样品在 2,7T 磁场下的最大熵变与组成的关系

x	$\Delta S_m(H = 2\text{T})$	$\Delta S_m(H = 7\text{T}, \text{外推})$
1	0.6J/kg · K (0.66J/mol · K)	1.53J/mol · K
2	0.32J/kg · K (0.35J/mol · K)	0.81J/mol · K
3	0.30J/kg · K (0.33J/mol · K)	0.76J/mol · K
3.5	0.14J/kg · K (0.15J/mol · K)	0.35J/mol · K

同样的我们亦对 MnZn 铁氧体，钆石榴石铁氧体以及正铁氧体的部分样品进行了研究，其最大磁熵变列于表 2。

表 2 部分铁氧体样品的磁熵变

样 品 组 成	$T_m^*/^{\circ}\text{C}$	$\Delta S_m(2\text{T})$	$\Delta S_m(7\text{T})$
Mn _{0.75} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	30	0.33J/kg · K	0.18J/mol · K
Gd ₃ Fe _{3.35} Al _{1.65} O ₁₂	50	0.24J/kg · K	0.50J/mol · K
GdFe _{0.4} Cr _{0.4} O ₃	60	0.11J/kg · K	0.07J/mol · K

* T_m 为磁熵变化为极大值所对应的温度。

三、讨 论

穆斯堡尔谱研究表明, $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_{19}$ 铁氧体中 Cr 离子首先占据 $12K, 2a, 4f_2$ 晶位, 当置换量达到 $x = 4$ 时才进入 $2b$ 座, 在 $x \leq 4$ 范围内未发现进入 $4f_1$ 晶位。

非磁性离子 Cr 取代 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 铁氧体中的铁离子使超交换作用键中断, 磁性离子数减小, 从而导致居里温度的下降与饱和磁矩的减小。磁性离子数的减少导致最大磁熵变化下降, 对其它铁氧体中非磁性离子的代换均将存在此规律, 因此如何获得合适的居里温度, 同时又不使磁熵过分降低, 是铁磁制冷工质材料研究中的重要问题之一。

顺磁盐类的磁熵近似与 (gJ) 的平方成正比例,

$$\Delta S_m(T, H) = -\frac{Nk_B}{6} (g^2 J(J+1) \mu_B^2 H^2 / k_B^2 (T - T_c)^2).$$

因此制冷工质常追求含高 gJ 值磁性离子的顺磁盐, 而在铁磁材料的情况下, 磁熵在居里温度附近可近似表述为

$$\Delta S_m = -1.07 N k_B \left(\frac{g \mu_B J H}{k_B T_c} \right)^{2/3},$$

却与 $(gJ)^{2/3}$ 成正比例, 因此 (gJ) 值对高温铁磁材料制冷工质而言就不显得那样重要, 这给我们探索制冷工质拓宽了研究的领域。本文仅对铁氧体磁性材料的磁卡效应进行初步的基础研究, 更为系统而深入的研究无疑是必要的。

- [1] G. W. Brown, *J. Appl. phys.*, **47** (1976), 3673.
- [2] H. Oesterreicher and F. T. Pankert, *J. Appl. phys.*, **55** (1984), 4334.
- [3] T. Hashimoto *et al.*, *IEEE Trans on Magn.*, **MAG-23** (1983), 2847.
- [4] 前田弘等, 日本金属学会, **47**(1983), 683; 688.

A STUDY OF MAGNETOCALORIC EFFECT OF FERRITES

DU YOU-WEI YE YING

Institute of Solid State Physics, Nanjing University, Nanjing 210008

LU MU JIAO HONG-ZHEN JIN XIN

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008

CHEN WAN-RONG

Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210024

(Received 21 April 1993)

ABSTRACT

The magnetocaloric effect of several ferrite specimens, with magnetoplumbite structure, spinel structure, garnet structure and perovskite structure respectively, have been studied experimentally. The effect of substitution of non-magnetic ions on Curie temperature and magnetic entropy are also reported.

PACC: 7530S; 6550; 7550G