

Gd 二元合金纳米固体的磁热熵特性

邵元智 熊正烨 张介立 张进修

(中山大学物理系, 广州 510275)

(1995 年 7 月 12 日收到; 1995 年 11 月 8 日收到修改稿)

考察了 Gd 的二元合金系列制备成纳米粉末后具有一些奇异特性: 其居里温度降低, 比热增大. 部分纳米材料的磁热熵效应超过常规晶态材料, 这对研制新型增强磁热熵效应的磁致冷工质材料具有重要意义.

PACC: 7530S; 6550; 7550G

1 引 言

磁致冷技术因无需使用氟里昂而受到研究者的青睐^[1-3], 但由于受其工质材料的有效磁矩 μ_{eff} 的限制及其对强磁场的苛求, 使得实用低磁场致冷材料的研究几乎停滞不前. 近些年随着纳米固体理论的发展和对其他学科的渗透, 特别是新型纳米磁性材料方面的研究, 为低磁场室温磁致冷材料研究提供了希望^[4,5]. 首先是 McMichael^[6] 和 Bennett^[7,8] 等采用超顺磁理论对纳米固体体系的磁熵变的理论分析, 得出纳米体系的磁熵变将超过块状材料熵变的结论, 此结论被 Shull 等^[9] 在纳米 GGIG 晶体 (GGG 晶体改性) 的实验中证实. 这是我们目前见到的唯一实验工作的报道. 我们对 4f 稀土低磁场室温磁致冷工质进行过较广泛的研究^[10], 取得了一些可喜的结果. 本文报道我们近期研究的部分结果.

2 稀土金属的磁熵变及磁热效应

根据 Maxwell 热力学关系式有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \quad (1)$$

其中 $M(T, H)$ 为磁化强度, H 为磁场强度.

等温过程的外磁场变化磁熵变为

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

$$M(T, H) = Ng\mu_B JB_J(y), \quad (3)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right), \quad (4)$$
$$y = g\mu_B JH / k_B T.$$

式中 N 为单位体积的磁性原子数, g 为兰德因子, J 为全角动量, $B_J(y)$ 为布里渊函数

数, μ_B 为玻尔磁子, k_B 为玻耳兹曼常数.

在 $y \ll 1$ 的高温近似条件下, (2) 式可简化为

$$\Delta S(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH = - \frac{Mg^2 \mu_B^2 J(J+1) H^2}{6 k_B (T - T_C)^2}, \quad (5a)$$

$$T_C = \frac{2 K Z J(J+1)}{3 k_B}, \quad (5b)$$

这里 T_C 为材料的居里温度, Z 为最近邻原子数, K 为磁相互作用参数.

由于 Gd 二元合金的 T_C 在室温 293K 附近, 因此 $y \ll 1$ 的条件给出的高温展开是合理的.

(5a) 式表明, T 趋近 T_C 时 $\Delta S(T, H)$ 将取得最大值, 要获得高磁熵变, 则相应的 H 和 J 值都应较大, 这也正是磁致冷技术采用较高磁场, 并用稀土作为工质材料的原因.

在实际 $\Delta S(T, H)$ 的测量中, 常通过磁性测量求得不同 H 值的 $M-T$ 和 $\frac{\partial M}{\partial T}$, 再用数值积分法求得 $\Delta S(T, H)$. 本实验则是直接测量磁热熵效应 $\Delta T(T, H)$, 再由下式算出 ΔS ,

$$\Delta S(H, T) = \frac{\Delta Q}{T} = - \frac{G \Delta T(T, H)}{T}, \quad (6)$$

式中 ΔQ 为热量变化, 对等温过程, G 为常数, $\Delta S(T, H)$ 与 $\Delta T(T, H)$ 成比例, 从 $\Delta T(T, H)$ 的变化可以知道 $\Delta S(T, H)$ 的变化.

3 实验过程及结果

选用高纯金属材料(纯度大于 99.99%)Gd, Y, Tb 和 Zn, 经氩气保护的非自耗炉熔炼成 Gd-Y, Gd-Tb 和 Gd-Zn 合金, 均匀化退火后(1000℃, 10h)采用急冷快淬成非晶薄带, 粉碎成末后, 再经高能球磨(125r/min, 100 h)成微粉. 经 X 射线分析为纳米微粉. 图 1 为球磨后粉的 X 射线衍射图, 由此可见, 经球磨后已在原来的非晶“馒头”峰包上形成了尖

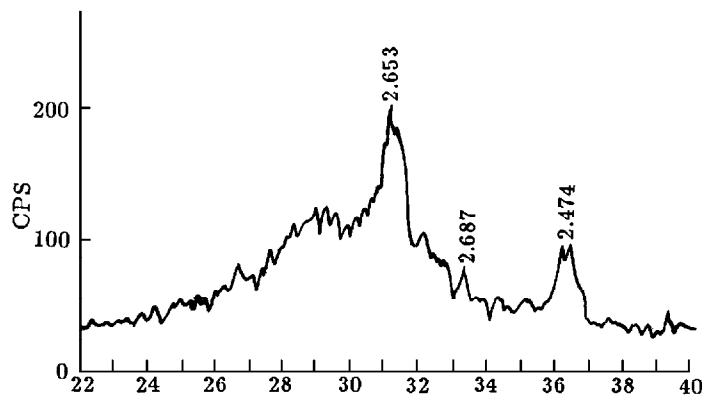


图 1 纳米 Gd-Y 粉末的 X 射线衍射图

锐的晶峰,表明已有纳米微晶形成.测试计算表明上述三种合金粉末的平均颗粒在 13—20nm 之间.

利用示差扫描热分析(DSC)测出粉材与块材的比热,结果见表 1.从表中可以看出:纳米固体比相应晶态固体的比热有明显的增加.将粉末装入不同管径和壁厚的退火紫铜管内摇实封口并轧制成厚度为 0.5—1.0 mm 厚的复合纳米固体带材(粉末密度为相应晶态材料的 80%—86%),再将复合薄带剪成 5 mm×5 mm 的测试试样.利用图 2 所示的真空绝热系统测试其在低磁场(1T)下的磁热熵效应,结果如图 3 所示.与相应晶态材料相比,纳米态试样的磁热熵效应 ΔT 和居里温度 T_C (最大 ΔT 峰值对应的 T)也都有明显的变化.

表 1 块状及纳米态的 Gd 二元合金的比热

样 品		比 热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$				平均增长 (%)
		280K	298K	300K	310K	
Gd-Tb	纳米粉末	3.20	2.71	2.73	2.73	25.2
	块 状	2.33	2.27	2.27	2.23	
	增长(%)	37.2	19.2	22.1	22.1	
Gd-Zn	纳米粉末	3.61	3.44	3.47	3.64	30.8
	块 状	2.70	2.73	2.70	2.70	
	增长(%)	33.4	26.2	28.7	35.0	
Gd-Y	纳米粉末	3.76	3.71	3.73	3.88	57.9
	块 状	2.39	2.42	2.37	2.37	
	增长(%)	57.7	53.3	57.3	63.2	

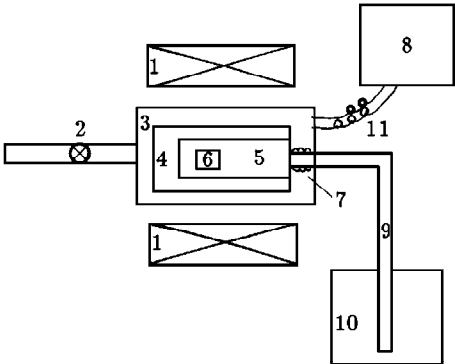


图 2 真空绝热磁热熵效应测试装置示意图
1. 磁铁;2. 真空泵;3. 外壳;4. 试样盒;5. 绝热试样架;6. 试样;7. 加热线圈;8. 测试及控温设备;
9. 导热管;10. 杜瓦瓶;11. 引线

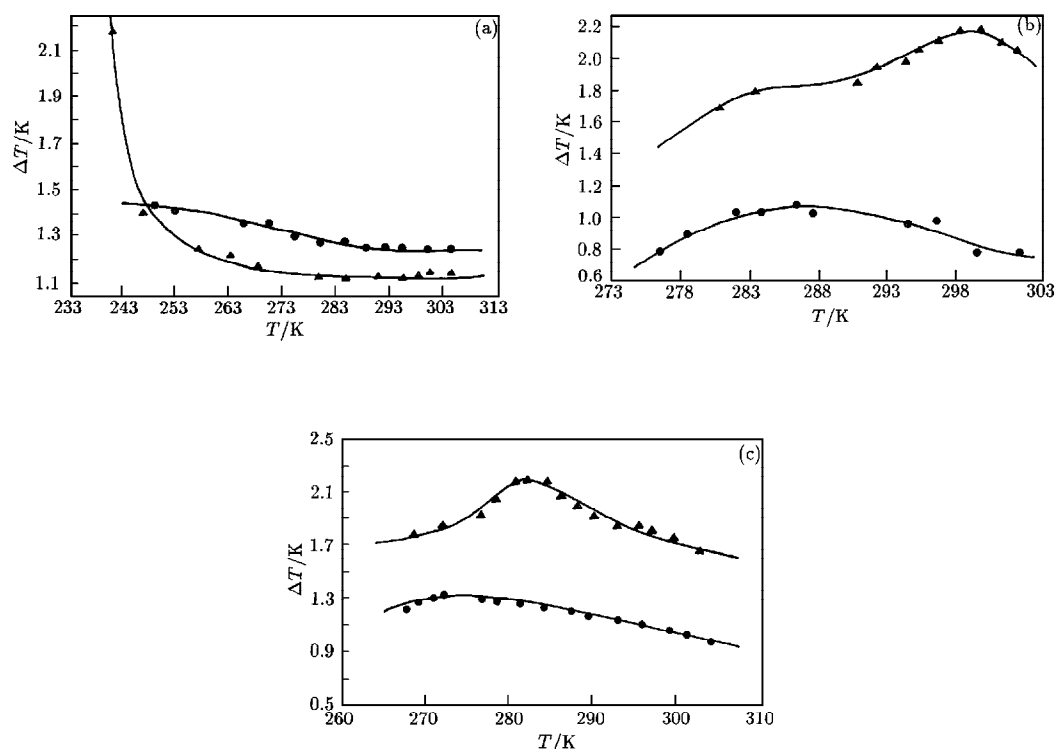


图3 块状及纳米粉末的磁热熵效应随温度变化图

(a)Gd-Y; (b)Gd-Zn; (c)Gd-Tb; ●为粉末, ▲为块状

4 实验结果的讨论

1)比热增加(约17%—55%)的讨论. 由于纳米材料的晶界体积比例较大, 界面原子分布比较混乱, 因而使得纳米材料的熵对比热贡献更大些. 他人的理论和实验也证实纳米材料比常规晶态材料比热要高5%—60%^[4].

2)居里温度降低(约15K)的讨论. 纳米晶态材料比常规晶态材料的居里温度低, 主要是由于小尺寸效应和表面效应导致纳米粒子的本征和内禀磁性变化; 另外, 纳米粒子的原子间距随粒径下降而减小, 导致交换积分 J_1 的减小. 作者认为 T_C 的下降与纳米粒子的原子特殊构型有关: 纳米粒子表面(包括晶界)原子数随纳米粒径的减小而增大, 而表面界面原子存在大量的不饱和悬键, 使其原子配位数较低, 从(5b)式可定性地看出 T_C 下降的变化规律.

3)磁热熵效应增强的讨论. 考虑同一类原子的常规顺磁体系和纳米超顺磁体系. 设总原子数均为 N . 独立自旋磁矩为 μ_s , 纳米团粒数为 n , 独立团粒磁矩为 μ_c , 见图4(a), (b), 每个纳米团粒的平均原子数为 N/n , 则 μ_c 与 μ_s 满足关系式

$$\mu_c = \frac{N}{n} \mu_s. \quad (7)$$

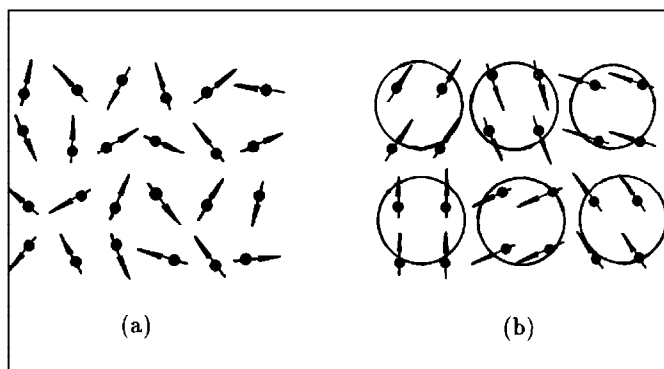


图4 常规顺磁(a)与纳米超顺磁(b)自旋示意图 (b)中的圆环代表磁性团簇

根据(5a)式

$$\Delta S_s = - \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1) B^2}{6 k_B (T - T_c)^2} = N \mu_s^2 R, \quad (8a)$$

$$\Delta S_c = - \frac{n g^2 (\frac{N}{n} \mu_s)^2 J(J+1) B^2}{6 k_B (T - T_c)^2} = n (\frac{N}{n} \mu_s)^2 R, \quad (8b)$$

这里 $R = - \frac{g^2 J(J+1) B^2}{6 k_B (T - T_c)^2}$, 对于相同的外场和温度, R 为一常数。

显然 $\Delta S_s < \Delta S_c$, 也就是说纳米超顺磁体系的磁熵变大于常规顺磁体系磁熵变. 这已被顺磁 GGG 晶体改性为纳米 GGIG 晶体的实验所证实. 上述分析是针对低温磁致冷顺磁体系. 我们在此给出在具有铁磁—顺磁转变的 Gd-Y 纳米体系所观测到的增强磁热熵效应的结果(见图 3(a)).

下面就作一简单分析. 铁磁性超细微粒将在一定的温度范围内变为超顺磁状态, 如果这些微粒相距极近、则磁相互作用导致自旋平行排列而产生铁磁现象. 与铁磁—顺磁转变类似, 在某一特征温度 T_F 之上将转变为超顺磁状态, Morup 给出了 T_F 的关系式

$$T_F = \frac{k_m M^2}{3 k_B}, \quad (9)$$

式中 k_m 为磁性耦合常数, M 为磁化强度. 纳米态的 k_m 和 M 比晶态 k_m 和 M 均小, 因此纳米态的 T_F 将会远低于常

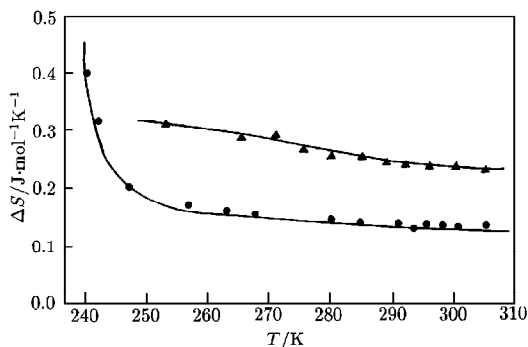


图5 块状及纳米 Gd-Y 合金的磁熵变随温度的变化

●—块状, ▲—粉末

规晶态的居里温度 T_C . Gd-Y 体系纳米固体(实测密度为常规晶态密度的 86%)的磁熵变(由磁热熵效应 ΔT 计算出 ΔS)示于图 5. 从图 5 可见: $T > T_C$ 时, 纳米态粉末的磁熵变 $\Delta S(T, B)$ 明显高于块状材料晶态的值. 按上述分析, 可以认为 $T > T_C$ 的纳米固体已进入超顺磁阶段. (9)式已表明纳米态的超顺磁状态的 ΔS_c 将优于块状材料的顺磁状态的 ΔS_s , 作者认为其物理实质是纳米超顺磁团簇的复合自旋和磁矩更容易在外场中取向排列, 因而自旋磁熵具有重大的变化值. 文献[11]给出的磁熵理论计算曲线与我们得到的实验曲线(图 5)在 $T > T_C$ 的曲线变化趋势一致.

5 结 论

1. 对于 Gd-Y, Gd-Zn, Gd-Tb 合金, 纳米态的居里温度比常规晶态的低, 比热比常规晶态的大, 其原因是与纳米材料存在的大量界面原子相关.

2. 具有铁磁-顺磁转变的 Gd-Y 合金体系, 在 $T > T_C$ 的超顺磁区域, 其纳米态的磁热熵效应超过了块状材料的值. 这对研制新型增强磁热熵效应的室温(高温)低磁场磁致冷工质材料具有重要意义.

3. 超顺磁区域纳米团簇的磁热熵效应比常规晶态大, 这是因为团簇的自旋磁矩比晶态独立自旋磁矩更容易在外场中取向排列.

- [1] R. F. Geise, DOE Report DE 90010305, USA.
- [2] 桥本巍洲, 低温工学, **20**(5)(1985), 262, 日本特许公报, 平 1-21859.
- [3] M. D. Kuzmin, *Cryogenics*, **32**(6)(1992), 545.
- [4] J. Rupp *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7888.
- [5] 都有为, 全国纳米材料科学会议论文摘要集(合肥, 1995), 57.
- [6] R. D. McMichael *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **73**(10)(1993), 6946.
- [7] L. H. Bennett *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**(1992), 1094.
- [8] L. H. Bennett *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(10)(1994), 5493.
- [9] R. D. Shull *et al.*, *Nanostructured Materials*, **2**(1993), 205.
- [10] 邵元智等, 中山大学学报(自然科学版), **31**(3)1992, 124; **33**(1)(1994), 103; **34**(5)(1995), 130.
- [11] R. D. Shull, *IEEE Transaction on Magnetism*, **29**(6)1993, 2614.

CHARACTERISTICS IN MAGNETOCALORIC EFFECT AND MAGNETIC ENTROPY OF NANOMETER BINARY GADOLINIUM ALLOYS

SHAO YUAN-ZHI XIONG ZHENG-YE ZHANG JIE-LI ZHANG JIN-XIU

(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

(Received 12 July 1995; revised manuscript received 8 September 1995)

ABSTRACT

Investigations on magnetocaloric effect and magnetic entropy, Curie temperature and specific heat of nanometer binary gadolinium alloys such as Gd-Y, Gd-Tb and Gd-Zn have been carried out under the conditions of a low magnetic-field intensity (1T) and a temperature range within 233 – 313K. Both Curie temperature and specific heat of the prepared nanometer alloys, compared with the bulk materials, show obvious decrease and increase respectively. The nanometer alloy Gd-Y demonstrates an enhanced magnetocaloric effect and magnetic entropy over the same bulk material, which is of importance on researching and developing new materials for magnetic refrigeration. A discussion concerning the influence of nanometer structure on magnetic and heat properties mentioned above is given in detail.

PACC: 7530S; 6550; 7550G