

$Gd_3Al_2-xGa_x$ 合金的磁熵研究*

王敦辉 阴津华 唐少龙 沈亚涛 都有为

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1999 年 6 月 10 日收到)

用磁控电弧炉在氩气氛中熔炼了 $Gd_3Al_2-xGa_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 系列合金. 通过 X 射线粉末衍射和振动样品磁强计研究了样品的结构和磁熵. 发现样品都是由 Zr_3Al_2 相组成的, 且 $GdAlGa$ 系列合金的 ΔS_m 要比 Gd_3Al_2 的大, 峰值在室温附近, 温区较宽, 是一种较好的磁致冷材料.

PACC: 7530S; 7550C

1 引 言

磁致冷是利用自旋系统磁熵变的制冷方式. 与通常的压缩气体致冷方式相比, 磁致冷使用的是固态工质, 它具有较大的熵密度, 从而可以使致冷机体积小、噪声低、无污染; 另一方面, 固态工质使得所有的热交换是在液态和固态之间进行, 因而效率高、功耗低. 1976 年, 美国 NASA 的 Brown^[1] 发现了温度范围在室温至 $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的埃利克森磁性制冷循环, 使可供工程实用的磁制冷冰箱成为可能. 美国、法国、日本等国相继投入大量人力、物力进行磁致冷研究. 同时由于气体致冷工质使用的氟里昂气体对大气中臭氧层有破坏作用而被禁用, 从而更促使磁致冷成为引人瞩目的国际前沿研究课题.

低场下的室温磁致冷是人类一直追求的目标, 如能实现, 则将产生巨大的社会效益和经济效益. 80 年代以来, 随着新型强磁性材料的不断出现, 室温强磁性制冷技术得到进一步发展. 在室温范围, 一般宜采用埃利克森循环以消除晶格熵的影响^[2]. 同时应选择总角量子数 j 和 g 因子大的、居里温度在室温附近的软磁材料作为室温磁致冷工质^[3], 以获得大的磁熵变. 理论计算表明, 稀土 Gd 及其合金的总角量子数 j 和 g 因子大, 有望得到大的磁熵变. 1997 年, Pecharsky 和 Gschneidner 报道了在 $Gd_5Si_2Ge_2$ 系列合金内发现巨磁热效应^[4], 并获得美国能源部大奖. $Gd_5Si_2Ge_2$ 系列合金内发现的巨磁热效应给磁致冷研究提供了一个新的思路.

Gd_3Al_2 作为一种稀土合金, 其最大磁熵变与 Gd_5Si_4 基本相同, 其值大于 Gd 的最大磁熵变的一半^[5]. 本文通过将 Ga 掺入 Gd_3Al_2 系列合金中, 形成 $GdAlGa$ 系列合金来研究其磁熵变, 以达到优选磁致冷工质材料的目的.

* 国家自然科学基金(批准号:19974032)资助的课题.

2 实 验

我们选用的原料纯度分别为 $Gd > 99.9\%$, $Al > 99.999\%$, $Ga > 99.999\%$. 按 $Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 的比例分别进行配比, 利用真空磁控电弧炉在氩气气氛中多次熔炼, 发现熔炼后的样品 $Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 已基本成相, 而 Gd_3Al_2 则较难成相. 为了进一步提高样品的纯度, 将样品分别在真空中进行退火. Gd_3Al_2 的退火温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, $Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 的退火温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 退火时间均为 36 h . 将退火后的样品做 X 射线粉末衍射, 以确定其相组成.

然后, 我们利用振动样品磁强计分别测量了样品在不同温度下的等温磁化曲线, 所加磁场最大为 $1.12 \times 10^6\text{ A/m}$. 还测量了样品在 $1.6 \times 10^5\text{ A/m}$ 磁场下的 $M-T$ 曲线, 以估算居里点.

3 结果及讨论

自旋系统的磁熵 S_m 是温度和磁场的函数, 与磁性材料磁性质相关的磁熵满足热力学 Maxwell 关系,

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

根据这一关系, 等温磁熵变可以表示为

$$\Delta S_m(T, H) = S_m(T, H) - S_m(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (2)$$

利用(2)式, 可以计算出样品的磁熵变.

将测量所得的数据进行计算, 结果表明, 在 $1.12 \times 10^6\text{ A/m}$ 磁场下, $Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 的最大磁熵变分别为 $3.16, 2.96, 2.74\text{ J/kgK}$, 均大于 Gd_3Al_2 的 2.7 J/kgK , 如图 1、图 2 所示.

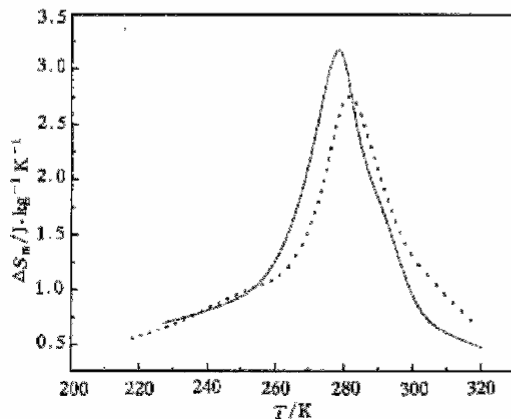


图 1 Gd_3Al_2 (虚线) 和 $Gd_3Al_{1.9}Ga_{0.1}$ (实线) 的磁熵变对比

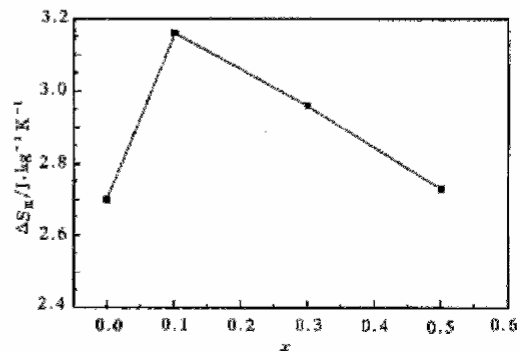


图 2 Ga 的含量与 ΔS_m 的对应关系

我们还测量了几个样品在 273 K 处的比饱和磁化强度 σ_s , 分别为 411, 503, 423, 382 kA/m, 相应的 $x=0, 0.1, 0.3, 0.5$. 除 $x=0.5$ 的样品外, 均大于 Gd_3Al_2 的 σ_s , 如图 3 所示.

图 4 为 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 系列合金的 X 射线粉末衍射实验结果.

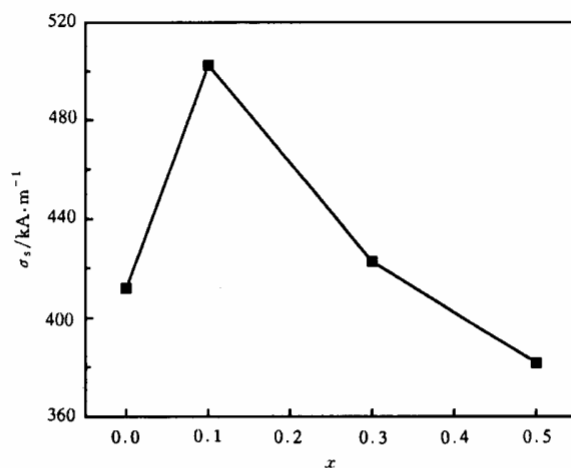


图 3 Ga 的含量与 σ_s 的对应关系

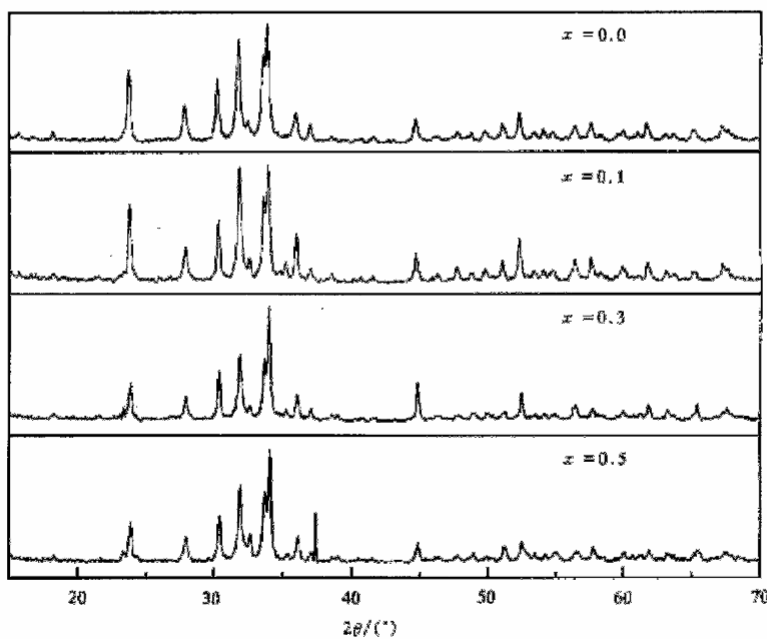


图 4 $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 系列合金的 X 射线粉末衍射谱

文献报道 Gd_3Al_2 , Gd_3Ga_2 均具有 Zr_3Al_2 相的晶体结构, Gd_3Al_2 的居里温度为 290 K, Gd_3Ga_2 的 Néel 温度为 53 K^[6]. X 射线粉末衍射的实验结果表明, $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.1$,

0.3, 0.5) 系列合金也具有 Zr_3Al_2 相的晶体结构(图 4). 通过光谱图计算了晶格常数, 发现其晶格常数与不掺 Ga 的相比几乎没有变化, 这说明少量的 Ga 掺入对 Gd_3Al_2 的晶格影响不大.

通过低场下的 $M-T$ 曲线, 我们估算了样品的居里温度, 发现与 Gd_3Al_2 相比差别不大, 均在 285—290 K 之间.

少量 Ga 掺入 Gd_3Al_2 内形成 $GdAlGa$ 系列合金, 居里温度与 Gd_3Al_2 相差不多, 而 ΔS_m 却提高了, $Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x = 0.1, 0.3$) 的 σ_s 还大于 Gd_3Al_2 的 σ_s . 居里温度相差不多, 说明少量 Ga 的掺入对交换作用影响不明显. 我们认为这可能是因为 Ga 的掺入, 使 Gd 的电子能带结构发生变化, 从而增强了磁性.

$Gd_3Al_{2-x}Ga_x$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 系列合金的 ΔS_m 均大于 Gd_3Al_2 的 ΔS_m , 而峰值所对应的温度均在 280 K 附近, 且温区较宽, 所加磁场最大为 1.12×10^6 A/m, 为低场下的室温磁致冷提供了一种新的材料.

4 结 论

为了优选磁致冷工质, 我们用磁控电弧炉合成了 $GdAlGa$ 系列合金, 并进行了磁测量, 研究其磁熵变, 还与 Gd_3Al_2 进行了比较. 发现 Ga 掺入 Gd_3Al_2 中, 提高了磁性能、最大磁熵变也有所增加、所加外场较低、可用温区也较宽. $GdAlGa$ 系列合金有望成为一种新型的室温磁致冷材料.

- [1] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.*, **29**(1984), 581.
- [2] T. Hashimoto, T. Kuzuhara *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 38730.
- [3] C. B. Zimm, J. A. Bertley, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2609.
- [4] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 4494.
- [5] 龙 毅等, 低温工程, **63**(1991), 5 [Y. Long *et al.*, *Cryogenics*, **63**(1991), 5(in Chinese)].
- [6] E. P. Wolfarth, *Ferromagnetic Materials*, **1**(1993), 247.

STUDY ON THE MAGNETOCALORIC OF ALLOY $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ *

WANG DUN-HUI YIN JIN-HUA TANG SHAO-LONG SHEN YA-TAO DU YOU-WEI

(Department of Physics and State Key Laboratory of Solide State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 10 June 1999)

ABSTRACT

A series of $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ alloys over a composition range ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) were prepared from high purity Gd, Al, and Ga by arc melting under purified argon atmosphere on a water-cooled copper crucible, then annealed in vacuum at 1073 or 1173 K for 36 h. The X-ray diffraction pattern indicated that these alloys were single phase of Zr_3Al_2 -type structure. Magnetization isotherms at different temperatures of these alloys were measured between 180 and 300 K under the magnetic field up to 1.12×10^6 A/m using vibrating sample magnetometer. We found that magnetic entropy change of $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) was larger than that of Gd_3Al_2 , and the σ_s of $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.1, 0.3$) were larger than that of Gd_3Al_2 . The maximum magnetic entropy change (about 3.0 J/kgK) of $\text{Gd}_3\text{Al}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.1$) was observed at 280 K under a magnetic field of 1.12×10^6 A/m.

PACC: 7530S; 7550C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19974032).