

# Ce<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>Al 化合物在居里温度附近的磁性和磁熵变<sup>\*</sup>

沈 俊<sup>1,2)</sup> 李养贤<sup>1)</sup> 胡凤霞<sup>2)</sup> 王光军<sup>2)</sup> 张绍英<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(河北工业大学材料学院 天津 300310)

<sup>2)</sup>(中国科学院物理研究所 北京 100080)

(2002 年 10 月 18 日收到)

研究了具有菱方  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型结构的  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物在居里温度  $T_c$  附近的磁性和磁熵变。实验结果表明, 在居里温度附近样品的磁特性符合二级相变规律。样品的居里温度为 275.8K, 通过磁化强度与磁场和温度关系的测量, 计算出临界指数  $\beta = 0.44 \pm 0.01$ ,  $\gamma = 1.30 \pm 0.01$ ,  $\delta = 3.83 \pm 0.01$ , 临界指数  $\beta, \gamma, \delta$  基本满足标度率方程  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ , 但偏离三维 Heisenberg 模型的理论值。 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物的磁熵变在居里温度处达到峰值, 2T 外磁场下的最大磁熵变为 1.95J/kg K。

关键词:  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物, 临界指数, 磁熵变

PACC: 7550B

## 1. 引 言

对于具有二级相变的铁磁性合金, 在居里温度  $T_c$  附近, 磁化强度  $M$  与磁场  $H$  和温度  $T$  的关系可用临界指数  $\beta, \gamma, \delta$  来描述:

$$M(0, T) \propto (T_c - T)^\beta \quad T < T_c, \quad (1)$$

$$M(H, T_c) \propto H^{1/\delta} \quad T = T_c, \quad (2)$$

$$\chi_0(0, T) = (dM/dH)_{H \rightarrow 0} \propto (T - T_c)^\gamma \quad T > T_c, \quad (3)$$

其中  $\chi_0$  为顺磁磁化率。三个临界指数满足

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (4)$$

的关系。铁基合金在居里温度附近的磁性已有不少报道<sup>[1-4]</sup>, 但 2:17 型稀土-铁基化合物的研究不多。由于  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物较易制备成很好的单相样品, 并且其居里温度  $T_c$  略低于室温, 便于利用 SQUID 磁强计进行准确测量。因此, 我们选择  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物作为研究对象, 用 SQUID 磁强计测量了样品在居里温度附近的磁化强度  $M$  与磁场  $H$  和温度  $T$  的关系, 并得到了该样品的临界指数  $\beta, \gamma, \delta$ 。另一方面, 由于室温磁制冷技术的广泛应用, 寻找室温区的磁制冷材料具有重要的意义。为了获得大的磁热效应, 人们研究了各种铁磁性材料的磁熵变。Pecharsky 等

人<sup>[5]</sup>报道了  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金在室温区具有非常大的磁熵变, 其磁熵变值是  $\text{Gd}$  的 2 倍。最近在  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{13-x}M_x$  ( $M = \text{Si}, \text{Al}$ )<sup>[6-9]</sup>,  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ <sup>[10]</sup> 和  $\text{Mn-FeP}, \text{As}_{1-y}$ <sup>[11]</sup> 化合物中也发现了巨大的室温磁熵变。这些化合物的巨大磁熵变均来源于具有一级相变特征的磁相变和结构相变。一级相变与二级相变相比, 磁熵变往往集中在更窄的温区, 磁熵变与温度关系的曲线显示出窄而高的塔状峰, 并且一级相变体系的磁性往往对温度和磁场不可逆, 伴有温度滞后和磁滞后。具有二级相变体系的磁熵变对温度、磁场一般都可逆。因此, 研究二级相变体系的磁热效应更具重要意义。2:17 型稀土铁基化合物的磁熵变研究很少。 $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物的磁相变为典型的二级相变, 我们在研究其居里温度附近的磁性行为的同时, 也详细研究了该样品的磁熵变特性。

## 2. 实 验

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金是在高纯氩气保护下经电弧熔炼而成的, 使用的原材料  $\text{Ce}, \text{Fe}, \text{Al}$  的纯度均为 99.9%。熔炼后的样品在 1273K 下退火 14d。粉末 X 射线衍射测量的结果表明, 退火后的样品为菱方  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型结构的单相化合物, 计算得到样品的晶格

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 1998061303), 国家自然科学基金(批准号: 10174094)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA324010)资助的课题。

参数  $a = 0.8527\text{nm}$ ,  $c = 1.2454\text{nm}$  以及晶胞体积  $V = 0.7842\text{nm}^3$ 。

用 SQUID 磁强计测量了  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物不同温度下的磁化曲线, 测量的温区为 230—330K, 温度间隔为 5K, 磁场为 0—50000Oe, 磁矩的测量精度为  $3 \times 10^{-7}\text{emu}$ , 温度的测量精度为  $\pm 0.01\text{K}$ 。测量过程中升场速度足够慢以保证样品在测量过程中的热平衡。还测量了  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  样品在 5K 下的磁化曲线, 以确定样品的饱和磁化强度。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 居里温度附近的磁性

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物的饱和磁化强度  $M_s$  是从磁化曲线利用趋近饱和定律计算得到的, 5K 下样品的饱和磁化强度  $M_s = 134.0\text{emu/g}$ , 每个分子式的磁矩  $\mu_s = 28.8\mu_B$ , 假定 Ce 对样品的饱和磁矩没有贡献, 可以算出每个 Fe 原子的平均磁矩  $\mu_{\text{Fe}} = 1.8\mu_B$ 。

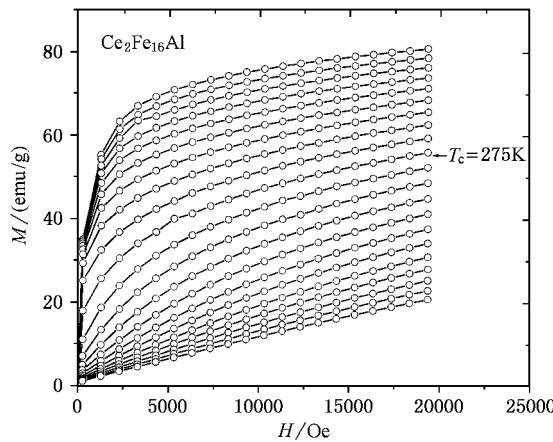


图 1  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金不同温度下的磁化曲线 测量的温区为 230—330K, 温度间隔为 5K

图 1 表示  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物在  $230\text{K} < T < 330\text{K}$  温区磁化强度  $M$  与磁场  $H$  的关系。按照 Landau-Ginsburg 理论, 在居里温度  $T_c$  附近, 磁化强度与磁场之间的关系可用下式描述<sup>[12]</sup>:

$$A + BM^2 = H/M, \quad (5)$$

其中  $A$  和  $B$  为 Landau 系数, 对  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物, 作  $M^2$ - $H/M$  图( Arrott 图)示于图 2。由图可见, 在居里温度附近  $M^2$  与  $H/M$  之间不存在线性关系。Arrott 等人<sup>[13]</sup>在研究 Ni 在居里温度附近的临界现象时对

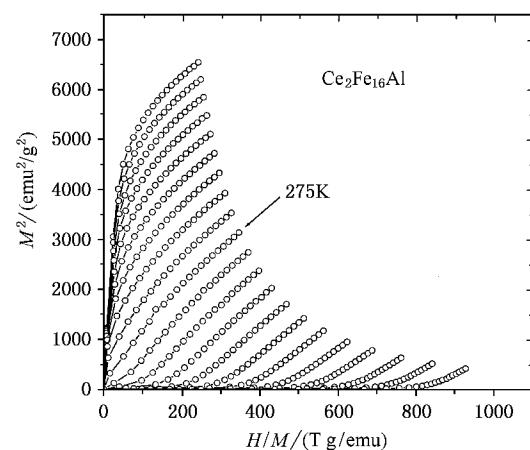


图 2  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金的  $M^2$  与  $H/M$  的关系

方程(5)作了改进, 将  $M^2$  和  $H/M$  分别用  $M^a$  和  $(H/M)^b$  来代替, 其中  $a, b$  为常数。对于  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物, 我们取  $a = 2.2, b = 0.78$ , 对  $M^{2.2}$  和  $(H/M)^{0.78}$  作图, 结果为很好的线性关系, 如图 3 所示。由此得到  $\beta = 1/a = 0.45, \gamma = 1/b = 1.29$ 。由图 3 直线外推到  $(H/M)^{0.78} = 0$  和  $M^{2.2} = 0$  时, 分别得到样品的自发磁化强度  $M_s$  和顺磁磁化率  $\chi_0$ 。从图 3 下图可以看出, 样品的居里温度  $T_c = 275.8\text{K}$ 。

为进一步证实临界指数  $\beta, \gamma$  的准确性, 将方程

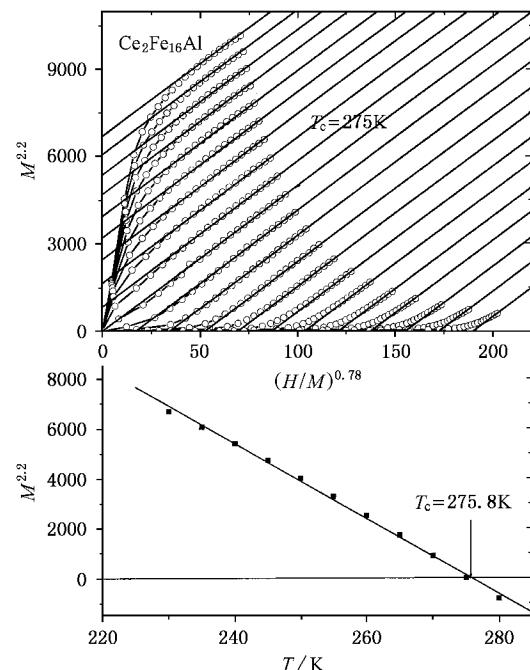


图 3  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金的  $M^{2.2}$  与  $(H/M)^{0.78}$  的关系和  $M^{2.2}$  与  $T$  的关系

(1)(3)等号两边取对数得

$$\ln M(0, T) = \beta \ln(T_c - T) + \text{常数}, \quad (6)$$

$$\ln \chi_0^{-1}(0, T) = \gamma \ln(T - T_c) + \text{常数}. \quad (7)$$

$M(0, T), \chi_0^{-1}(0, T)$  由图 3 得到, 作  $\ln M(0, T)$  与  $\ln(T_c - T)$  和  $\ln \chi_0^{-1}(0, T)$  与  $\ln(T - T_c)$  的关系曲线分别示于图 4 和图 5. 由图 4 和图 5 直线的斜率分别计算出临界指数  $\beta = 0.44 \pm 0.01, \gamma = 1.30 \pm 0.01$ . 临界指数  $\delta$  可由方程(2)得到. 在  $T = T_c$  时,  $M$  与  $H$  的关系可表示为

$$\ln M = (1/\delta) \ln H + \text{常数}. \quad (8)$$

$\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物在  $T = 275.8\text{K}$  时,  $\ln M$  与  $\ln H$  为很好的线性关系, 如图 6 所示. 由图 6 的斜率得样品临界指数  $\delta = 3.83 \pm 0.01$ .

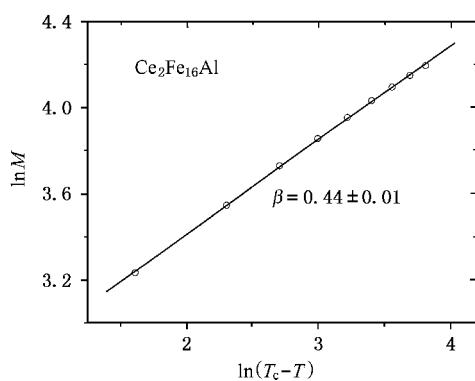


图 4  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在  $T < T_c$  时的  $\ln M$  与  $\ln(T_c - T)$  的关系, 由直线的斜率得到临界指数  $\beta = 0.44 \pm 0.01$

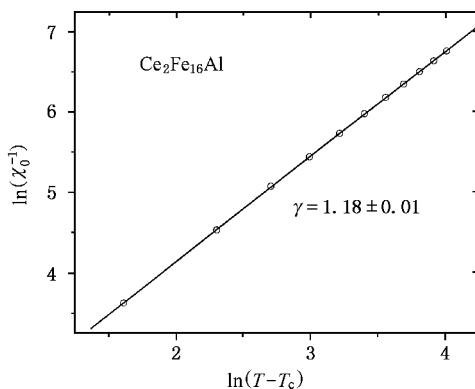


图 5  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在  $T > T_c$  时的  $\ln(\chi_0^{-1})$  与  $T - T_c$  的关系, 由直线的斜率得到临界指数  $\gamma = 1.30 \pm 0.01$

实验结果表明,  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物在居里温度附近的磁性可用临界指数  $\beta = 0.44 \pm 0.01, \gamma = 1.30 \pm 0.01, \delta = 3.83 \pm 0.01$  来描述,  $\beta, \gamma, \delta$  的数值在误差

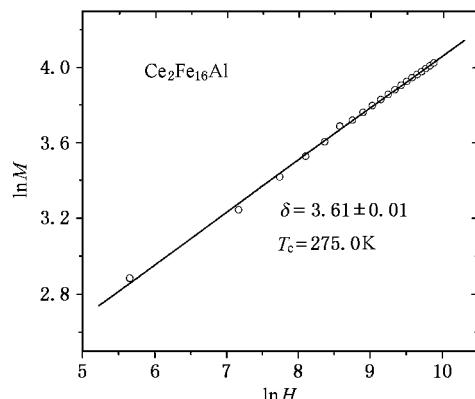


图 6  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在  $T = T_c$  时的  $\ln M$  与  $\ln H$  的关系, 直线斜率的倒数为临界指数  $\delta = 3.83 \pm 0.01$

范围内基本满足标度律方程(4).  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物的临界指数  $\beta, \gamma, \delta$  偏离三维 Heisenberg 模型的理论值<sup>[14,15]</sup>, 其原因可能与合金的磁不均匀性有关.

样品对标度律的适合范围可用下面的磁状态方程来描述<sup>[1]</sup>:

$$M(H, T) \varepsilon^\beta = f_\pm(H/\varepsilon^\beta), \quad (9)$$

其中  $\varepsilon = |T - T_c|/T_c$ , 函数  $f_+$  和  $f_-$  分别表示  $T > T_c$  和  $T < T_c$  的两个分支. 根据方程(9), 利用  $h = H/\varepsilon^\beta$  和  $m = M/\varepsilon^\beta$  的实验数据, 对  $\ln h$  和  $\ln m$  作图示于图 7. 图 7 中二分支对称的直线的斜率, 即为  $T \rightarrow T_c$  时的临界指数  $\delta = 3.83$ . 由图 7 证实,  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金也存在由(9)式所表示的磁状态方程. 在  $T > T_c$  时,  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金的  $\chi_0^{-1}$  与温度  $T$  的关系示于图 8. 由图 8 可见,  $T > 317\text{K}$  时, 顺磁磁化率与温度的关系服从居里-外斯定律, 得到样品的顺磁居里温度  $\theta_p = 287\text{K}$ .

### 3.2. $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$ 合金的磁熵变

通过上面对  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  样品居里温度附近磁性的测量与分析发现,  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  样品在居里温度的磁相变为二级相变. 磁化强度随磁场和温度的关系是可逆变化的.

根据热力学理论, 磁熵变可根据麦克斯韦关系得到<sup>[16]</sup>

$$\Delta S(T, H) = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (10)$$

实验中, 磁熵变值往往通过测量不同温度下的磁化曲线近似计算得到

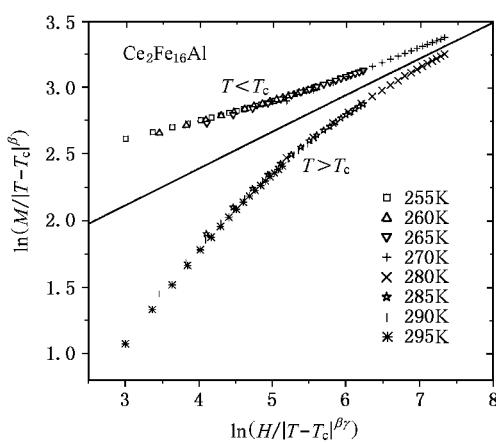


图 7  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在  $T > T_c$  和  $T < T_c$  时的  $\ln m (m = M / |T - T_c|^\beta)$  与  $\ln h (h = H / |T - T_c|^\beta)$  的关系

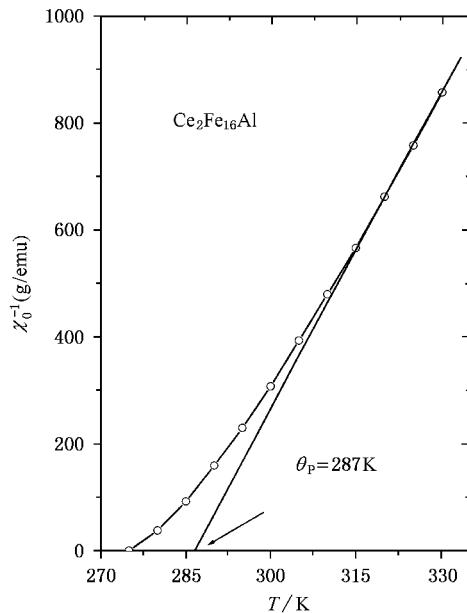


图 8  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金的  $\chi_0^{-1}$  与温度  $T$  的关系, 得到顺磁居里温度  $\theta_p = 287\text{K}$

$$-\Delta S_M = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (11)$$

其中  $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是磁场为  $H$  时温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度. 这样得到的磁熵变值其误差一般为

3%—10%. 用磁测量的方法计算磁熵变是一种间接快速的获得磁热效应的有效手段, 可以非常有效的决定磁制冷材料的制冷效果, 尤其对于二极相变体系.

图 9 给出  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  化合物在不同外磁场下的磁熵变  $|\Delta S|$  与温度的关系. 在居里温度处  $1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$  和  $2.0\text{T}$  磁场下,  $|\Delta S|$  的最大磁熵变值分别为  $1.10, 1.28, 1.45, 1.62, 1.79$  和  $1.94\text{J/kgK}$ .  $2:17$  型稀土-过渡族金属间化合物磁熵变的研究不多. Oesterreicher 等人<sup>[17]</sup>对  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  化合物的磁卡效应的大小做了理论估计, 其磁熵变值低于金属  $\text{Gd}$ , 这与  $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}$  和  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  的实验结果一致(见文献[18]). Jin 等人<sup>[19]</sup>测量了  $\text{Y}_x\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_{17}$  和  $\text{Pr}_x\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_{17}$  化合物的室温磁卡效应( $\Delta T$ ), 发现对  $\text{Y}$  和  $\text{Pr}$  化合物分别在  $x = 1.2$  和  $1.5$  时  $\Delta T$  出现极大值. 陈鹏等人<sup>[20]</sup>研究了  $\text{Ce}_{1.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{17}$  化合物的磁熵变, 在其居里温度( $T_c = 288\text{K}$ )处  $1.4\text{T}$  磁场下的最大磁熵变值为  $1.18\text{J/kgK}$ .  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在  $1.4\text{T}$  磁场下的最大磁熵变值为  $1.45\text{J/kgK}$ , 略高于  $\text{Ce}_{1.5}\text{Dy}_{0.5}\text{Fe}_{17}$  化合物的磁熵变.

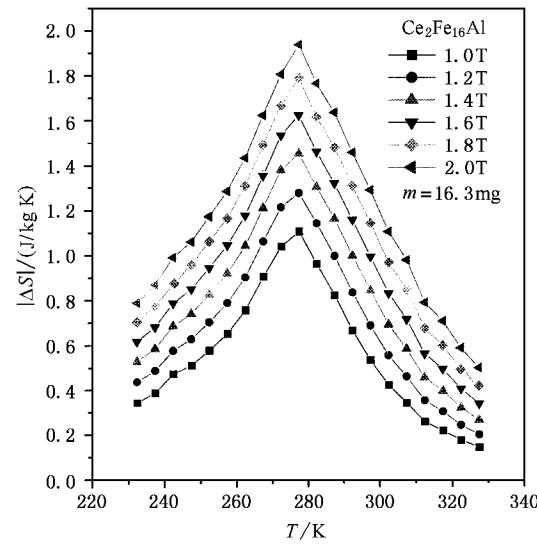


图 9  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  合金在不同外磁场下的磁熵变  $|\Delta S|$  与温度  $T$  的关系

[1] Kaul S N 1981 *Phys. Rev. B* **24** 6550

[2] Kellner W U, Albrecht T, Fähnle M and Kronmüller H 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **62** 169

[3] Shen B G, Zhao J G, Zhan W S and Chen J C 1986 *Acta Phys. Sin.* **35** 124 [沈保根、赵见高、詹文山、陈金昌 1986 *物理学报* **35** 124]

- [ 4 ] Hu F X , Shen B G , Chen J C and Guo H Q 1991 *Acta Phys . Sin .* **40** 2006 ( in Chinese ) 胡凤霞、沈保根、陈金昌、郭慧群 1991 *物理学报* **40** 2006 ]
- [ 5 ] Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr 1997 *Phys . Rev . Lett .* **78** 4494
- [ 6 ] Hu F X , Shen B G , Sun J R and Cheng Z H 2000 *Chin Phys .* **9** 550
- [ 7 ] Hu F X , Shen B G , Sun J R and Cheng Z H 2001 *Phys . Rev . B* **64** 12409
- [ 8 ] Hu F X , Shen B G , Sun J R , Cheng Z H , Rao G H and Zhang X X 2001 *Appl . Phys . Lett .* **78** 3675
- [ 9 ] Hu F X , Shen B G , Sun J R , Wang G J and Cheng Z H 2002 *Appl . Phys . Lett .* **80** 826
- [ 10 ] Wada H and Tamabe Y 2001 *Appl . Phys . Lett .* **79** 3302
- [ 11 ] Tegus O , Bruck E , Buschow K H J and de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [ 12 ] Arrott A 1957 *Phys . Rev .* **108** 1394
- [ 13 ] Arrott A and Noakes E 1967 *Phys . Rev . Lett .* **19** 786
- [ 14 ] Fisher M E 1974 *Rev . Mod . Phys .* **46** 597
- [ 15 ] Le Guillou J C and Zinn-Justin J 1977 *Phys . Rev . Lett .* **39** 95
- [ 16 ] Morrise A H 1965 *The Physical Principles of Magnetism* ( New York ) Chapter 3
- [ 17 ] Oesterreicher H and Parker F T 1984 *J . Appl . Phys .* **55** 4334
- [ 18 ] Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr 1999 *J . Magn . Magn . Mater .* **200** 44
- [ 19 ] Jin S G , Liu L M , Wang Y L and Chen B X 1991 *J . Appl . Phys .* **70** 6275
- [ 20 ] Chen P , Wang D H , Tang S L , Shen Y T and Yu Y W 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** S122 ( in Chinese ) 陈 鹏、王敦辉、唐少龙、沈亚涛、都有为 1999 *物理学报* **48** S122 ]

## Magnetic properties and magnetic entropy change of $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$ near Curie temperature <sup>\*</sup>

Shen Jun<sup>1,2)</sup> Li Yang-Xian<sup>1)</sup> Hu Feng-Xia<sup>2)</sup> Wang Guang-Jun<sup>2)</sup> Zhang Shao-Ying<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> College of Material , Hebei University of Technology , Tianjin 300310 , China )

<sup>2)</sup> Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 18 October 2002 )

### Abstract

The magnetic properties and magnetic entropy change near Curie temperature  $T_C$  have been investigated for the  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  compound with a rhombohedral  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type structure. The magnetic behaviour is found to obey the second-order phase transition laws near  $T_C$  which is 275.8K. The critical indices  $\beta = 0.44 \pm 0.01$  ,  $\gamma = 1.30 \pm 0.01$  ,  $\delta = 3.83 \pm 0.01$  are obtained by calculating the field- and temperature-dependences of magnetization. The critical indices satisfy the scaling law  $\gamma = \beta(\delta - 1)$  , but these values deviate the three-dimensional Heisenberg model. The maximum entropy change at  $T_C$  under a field of 2T is 1.95J/kgK.

**Keywords** :  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{16}\text{Al}$  compound , critical indices , magnetic entropy change

**PACC** : 7550B

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 1998061303 ) , by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10174094 ) , and by the National High Technology Development Programme of China ( Grant No. 2002AA324010 ).