

Dy₃Al₅O₁₂ 磁热性质研究

董雪 张国营 夏往所 黄逸佳 胡风

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of Dy₃Al₅O₁₂

Dong Xue Zhang Guo-Ying Xia Wang-Suo Huang Yi-Jia Hu Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 177502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.177502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

PrNi₂ 的磁和磁热性能研究

Investigation on the magnetic and magnetocaloric properties of PrNi₂

物理学报.2014, 63(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227501>

LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物氢化特性及稳定性的研究

Study on the hydrogenation properties and stability of LaFe_{11.5}Si_{1.5} compound

物理学报.2014, 63(19): 197501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197501>

Co 掺杂对 Mn₃Sn_{1-x}Co_xC_{1.1} 化合物的磁性质、熵变以及磁卡效应的影响

Effects of Co doping on the magnetic properties entropy change and magnetocaloric effect in Mn₃Sn_{1-x}Co_xC_{1.1} compounds

物理学报.2014, 63(16): 167502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167502>

一级相变磁制冷材料的基础问题探究

Basic problem in the first-order phase transition magnetic refrigeration material

物理学报.2014, 63(14): 147502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147502>

Mn₄₂Al_{50-x}Fe_{8+x} 合金的磁性和磁热效应

Magnetic properties and magnetocaloric effect in Mn₄₂Al_{50-x}Fe_{8+x} alloys

物理学报.2013, 62(16): 167501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167501>

Dy₃Al₅O₁₂ 磁热性质研究*

董雪 张国营† 夏往所 黄逸佳 胡风

(中国矿业大学理学院物理系, 徐州 221008)

(2015年1月17日收到; 2015年5月20日收到修改稿)

用量子理论计算了 Dy₃Al₅O₁₂ 的晶场能谱、Zeeman 劈裂能级和波函数. 在外磁场 H_e 为 $0 < H_e < 9$ T, 温度为 $3 < T < 42$ K 范围内, 计算了该晶体的磁矩、磁熵变, 计算结果与相关实验数据吻合较好. 该计算结果表明, Dy₃Al₅O₁₂ 内磁性离子间的交换作用非常微弱, 可以忽略. 从理论上给出了绝热退磁过程中温度变化 ΔT 与 T 的关系, 并与 Gd₃Ga₅O₁₂ 晶体进行了比较, 发现不同外磁场下, Dy₃Al₅O₁₂ 和 Gd₃Ga₅O₁₂ 的低温制冷性能在不同温区有差别. 在进行低温 ($T < 10$ K) 制冷时, 若外磁场较低, 选择 Dy₃Al₅O₁₂ 作为磁制冷材料较好; 若外磁场较高, 选择 Gd₃Ga₅O₁₂ 作为磁制冷材料较好.

关键词: Dy₃Al₅O₁₂, 磁矩, 磁熵变, Gd₃Ga₅O₁₂

PACS: 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.64.177502

1 引言

由于磁制冷具有效率高、无环境污染以及无噪声等优越特性, 而被人们广泛认为是绿色制冷技术. 从磁制冷材料的制备, 到磁制冷机理研究以及磁制冷机的制造等都受到世界各国的高度重视, 相关课题的研究已成为科学技术研究中的重点之一^[1,2].

Dy₃Al₅O₁₂(DyAG) 是重要的磁制冷材料, 也被选作卡诺型磁制冷工质. 研究表明, 在 4.2—20 K 温度范围内进行卡诺循环, DyAG 的磁熵变大约是 Gd₃Ga₅O₁₂(GdGG) 的 2 倍^[3]. 可见, 该晶体在低温磁制冷技术中有独特作用. Li 等^[4] 系统地 DyAG 的磁和磁热性质进行了测试, 发现了该晶体的众多优良品质. 但在对该晶体优良性质的解释上, 至今仍缺乏理论研究. 另外, 在掺铝或镓的稀土石榴石晶体内部, 磁性离子间的交换作用对其磁性有重要影响. 在我们以前的研究中, 曾发现不同稀土离子掺杂, 其交换作用有效场对外磁场和温度的依赖性也不同^[5-10]. 本文的目的之一是了解

DyAG 内部交换作用有效场的大小, 从理论上解释该晶体优良磁热特性的成因. 通过比较 DyAG 和 GdGG 的绝热温度变化, 了解这两种晶体在不同外磁场、不同温区制冷性能的差别.

2 基本理论与计算

2.1 DyAG 的晶场能级计算

在 DyAG 晶体中, Dy³⁺ 离子系统的哈密顿可表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{CF}} + \hat{H}_{\text{Zeeman}}, \quad (1)$$

式中, \hat{H}_{Zeeman} 是 Zeeman 效应 Hamiltonian, \hat{H}_{CF} 是晶场 Hamiltonian, 其表示为

$$H_c = \sum_{k,q} A_{kq} \langle r^k \rangle Y_{kq}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

式中 $A_{k,q} \langle r^k \rangle$ 为晶场参数, r 为 4f 电子到核的距离, $Y_{k,q}$ 为球谐函数. DyAG 属于体心立方系, Dy³⁺ 离子的周围环境具有正交点群的 D_2 对称性, 其晶场哈密顿可简化为

* 中央高校基础研究基金(批准号: 2013XK04)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhang57168@sina.com.cn

$$H_c = \sum_{k=2,4,6} A_{k,0} r^k Y_{k,0} + \sum_{k=2,4,6} A_{k,\pm 2} r^k Y_{k,\pm 2} + \sum_{k=4,6} A_{k,\pm 4} r^k Y_{k,\pm 4} + A_{6,\pm 6} r^6 Y_{6,\pm 6}. \quad (3)$$

按文献 [11], DyAG 的晶场参数见表 1.

选择 $4f^{96}H_{15/2}$ 多重态能级作为能级零点, 由

表 1 的晶场参数, 通过解相应的久期方程,

$$\left\| \langle \varphi_a | \hat{H}_c | \varphi_b \rangle - E_g^{(0)} \delta_{ab} \right\| = 0. \quad (4)$$

可得到晶场能级和波函数. 式中 $|\varphi_a\rangle$ 和 $|\varphi_b\rangle$ 是自由离子未受微扰的波函数, E_g^0 为晶场劈裂能级, 计算的晶场能级 E_g^0 被列于表 2.

表 1 在 DyAG 中作用于 Dy^{3+} 离子的晶场参数 (单位 cm^{-1})

Table 1. The values of the CF parameters upon Dy^{3+} ions in DyAG (in cm^{-1}).

	A_2^0	A_2^2	A_4^0	A_4^2	A_4^4	A_6^0	A_6^2	A_6^4	A_6^6
4f	-570.7	389.9	-2788	212.6	1358.5	865.2	-157.3	958.6	-73.7

表 2 DyAG 晶体中 Dy^{3+} 离子 4f 组态的晶场能级

Table 2. The energies of the CF-split levels for 4f configuration of Dy^{3+} ions in DyAG.

E_g^0/cm^{-1}	-314.79	-235.56	-188.71	-115.74	-70.38	204.12	251.41	469.66
-----------------	---------	---------	---------	---------	--------	--------	--------	--------

从表 2 可见, Dy^{3+} 离子的基多重态能级 ${}^6H_{15/2}$ 在晶场中劈裂成 8 个, 且每个晶场能级都是二重简并的.

2.2 DyAG 的 Zeeman 能级和磁性计算

Dy^{3+} 离子系统的 Zeeman 效应 Hamiltonian 可表示为

$$H_{\text{Zeeman}} = \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (5)$$

式中 μ_B 是玻尔磁子, \mathbf{S} 是自旋角动量, \mathbf{L} 是轨道角动量, \mathbf{H} 是外磁场. 当外磁场分别沿 [111] 或 [110] 方向时, 可以推算出在 DyAG 中, Dy^{3+} 离子在 6 个不等价次晶格的哈密顿量的具体表示. 作为初步近似, 我们先忽略该晶体内部磁性离子交换作用产生的有效场, 仅考虑外磁场, 通过解下列久期方程:

$$\left\| \langle \varphi_i | \hat{H}_{\text{Zeeman}} | \varphi_j \rangle - E_g^{(1)} \delta_{ij} \right\| = 0. \quad (6)$$

可得到 DyAG 晶体中, Dy^{3+} 离子在 6 个不等价次晶格的 Zeeman 劈裂能级 $E_g^{(1)}$. 式中 $|\varphi_i\rangle$ 和 $|\varphi_j\rangle$ 是 Dy^{3+} 离子的 4f⁹ 晶场波函数. 经晶场和磁场劈裂后的能级用 E_g 表示, 则 $E_g = E_g^{(0)} + E_g^{(1)}$.

在 DyAG 中, Dy^{3+} 离子平均磁矩可表示为

$$\bar{m} = -\mu_B \sum_g \langle g | (L_z + 2S_z) | g \rangle \rho_g. \quad (7)$$

式中 \bar{m} 以 μ_B 为单位,

$$\rho_g = e^{-E_g/kT} / \sum_g e^{-E_g/kT} = \rho_0 e^{-E_g/kT}$$

表示离子占据各能级的概率. 把经过晶场和磁场劈裂的能级和波函数代入 (7) 式, 可以得到 Dy^{3+} 离子在不同外磁场和不同温度下磁矩的统计平均值, 见图 1 和图 2.

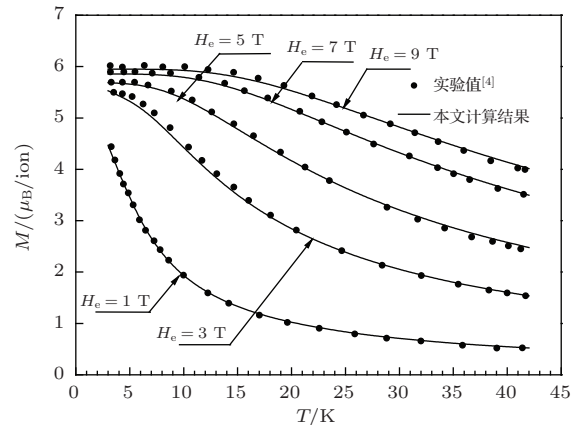


图 1 不同外磁场下, DyAG 平均磁矩随温度的变化 (H_e // [111] 方向)

Fig. 1. Variation of average magnetic moment of DyAG with temperature in various magnetic fields, H_e // [111].

由图 1 和图 2 可见, 我们计算的 DyAG 平均磁矩随温度的变化, 在 [111] 和 [110] 方向与实验值 [4] 吻合较好. 该结果表明: 在 DyAG 晶体中, 稀土离子所在的六个不等价次晶格对晶体的平均磁矩均有贡献, 对晶体的磁各向异性具有不同影响. 另外, 计算结果和实验值吻合很好, 说明 DyAG 晶体内部交换作用有效场非常微弱, 可以忽略. 但在 GdGG 中, 交换作用有效场与外磁场和温度强烈相关 [5].

DyAG 和 GdGG 两种晶体结构相似, 交换作用有效场存在如此大的差别, 可能与稀土元素原子结构有某种关联.

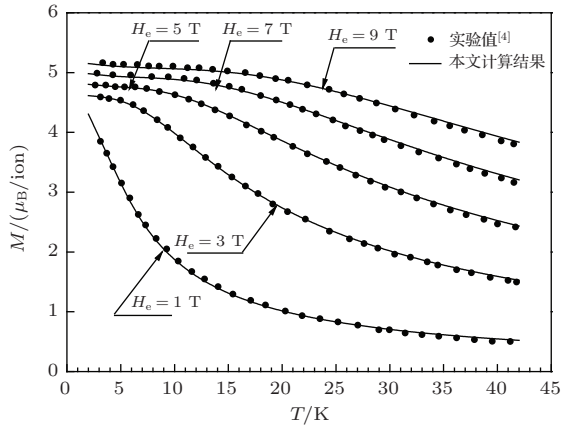


图2 同图1 ($H_e // [110]$ 方向)

Fig. 2. As same as Figure 1, but $H_e // [110]$.

3 DyAG 的磁热性质计算

一个 DyAG 分子的磁熵 S_M 可通过以下方程得到:

$$\frac{S_M}{R} = N_m \frac{d(T \ln Z)}{dT}, \quad (8)$$

式中 R 为普适气体常数, $N_m = 3$ 是一个 DyAG 分子中所包含的 Dy^{3+} 离子的数目. Z 是系统的配分函数, 其表达式为

$$Z = \sum_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right). \quad (9)$$

将 (9) 式代入 (8) 式可以得到

$$\frac{S_M}{R} = N_M \left[\ln \sum_g \exp\left(-\frac{E_g}{T}\right) + \frac{1}{T} \frac{\sum_g E_g \exp(-E_g/T)}{\sum_g \exp(-E_g/T)} \right]. \quad (10)$$

式中 E_g 是经晶场和磁场共同作用后劈裂的能级. 恒温磁熵变可以表示为

$$\Delta S = S_M(H_0, T) - S_M(H, T). \quad (11)$$

由 (9)–(11) 式计算的磁熵变见图 3 和图 4, 为了便于比较, 实验值^[4] 也一并给出.

从图 3 和图 4 可以看出, 在忽略 DyAG 内部交换作用有效场的情况下, 磁熵变的理论预期仍然和

实验值吻合较好. 这再次说明, 在对 DyAG 磁性和磁热性能的理论研究中, 可以不考虑晶体内磁性离子之间的交换作用. 在温度和磁场较低时, 磁熵变的理论值和实验值有偏离, 其原因在下文解释.

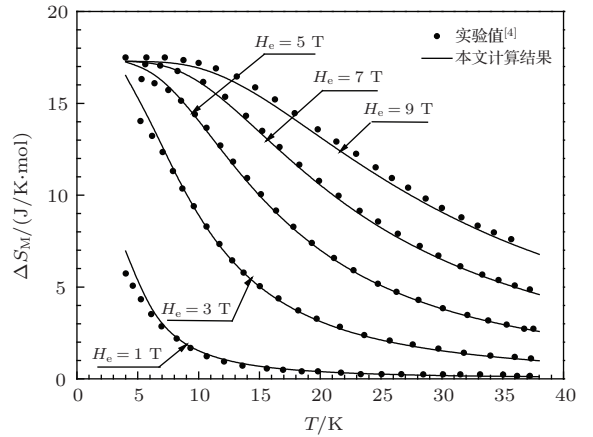


图3 不同外磁场下, DyAG 磁熵变随温度的变化 ($H_e // [111]$ 方向)

Fig. 3. Variation of magnetic entropy changes of DyAG with temperature in various magnetic fields, $H_e // [111]$.

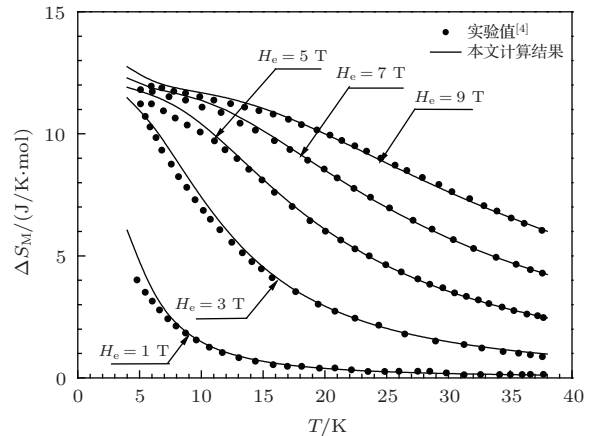


图4 同图3 ($H_e // [110]$ 方向)

Fig. 4. As same as Figure 3, but $H_e // [110]$.

分子的总熵 $S(T, H)$ 是磁场强度和绝对温度的函数, 可表示为磁熵、声子熵和电子熵的总和,

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_P(T) + S_E(T). \quad (12)$$

低温下, 电子熵 $S_E(T)$ 很小可以忽略不计. 声子熵的贡献为

$$S_P(T) = \int_0^T C_v/T dT, \quad (13)$$

式中, C_v 为等容摩尔热容量, 可近似表示为

$$C_v = \frac{12}{5} R \pi^4 n \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3, \quad (14)$$

式中 $n = 20$, 是一个 DyAG 分子包含的原子个数, Θ_D 是德拜温度, 取为 410 K, R 为普适气体常数. 由 (12)–(14) 式, 我们可以计算出外场沿 [111] 方向时的总熵, 见图 5.

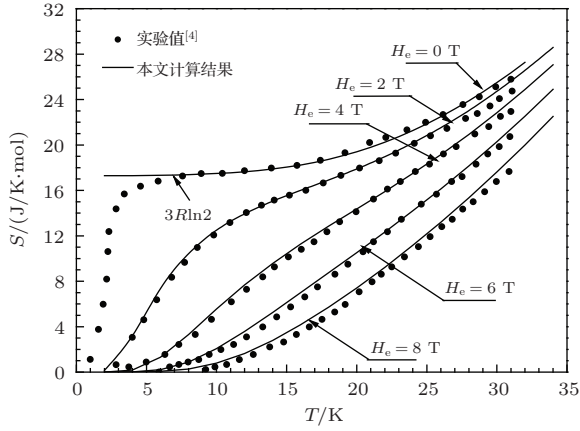


图5 不同外磁场下, DyAG 总熵随温度的变化 ($H_e // [111]$ 方向)

Fig. 5. Variation of total entropy of DyAG with temperature in various magnetic fields, $H_e // [111]$.

由图 5 可见, 当 $H_e \neq 0$ 时, 我们的理论预期与实验结果吻合程度较好. 当 $H_e = 0$ 时, 零场熵的理论值和实验值从 $T = 7$ K 开始偏离, 理论值趋于一个比实验值大的极限值, 这是由于 Dy^{3+} 离子双重简并的晶场能级引起的. 到目前为止, 还没有理论能解决该问题. Masato 等 [12] 在研究 TmNi 的磁

性质时, 也遇到了相同的问题. 这也是造成磁熵变 (图 3 和图 4) 在低温时, 理论值比实验值大的原因. 因此, 在以下计算中, 我们采用了零场熵的实验值.

在绝热退磁过程中, 总熵保持不变, 满足

$$S_M(T_0, 0) - S_M(T, H) = S_p(T) - S_p(T_0), \quad (15)$$

式中 T_0 是初始温度. 由方程 (15) 可求出, 在绝热退磁过程中, 系统的最大温度变化 ΔT 与温度关系的理论预期, 见图 6.

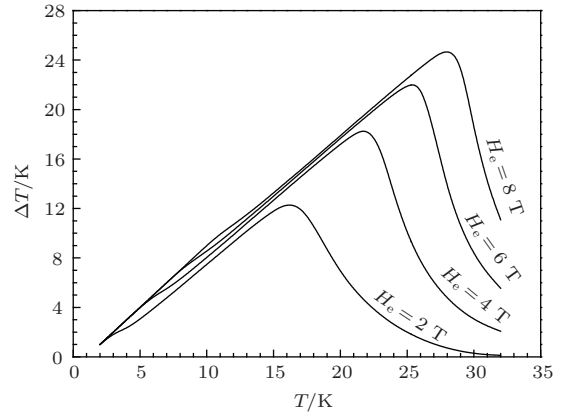


图6 不同外磁场下, DyAG 最大绝热温变 ΔT 与温度 T 的关系 ($H_e // [111]$ 方向)

Fig. 6. The temperature dependence of temperature change ΔT of DyAG in various magnetic fields, $H_e // [111]$.

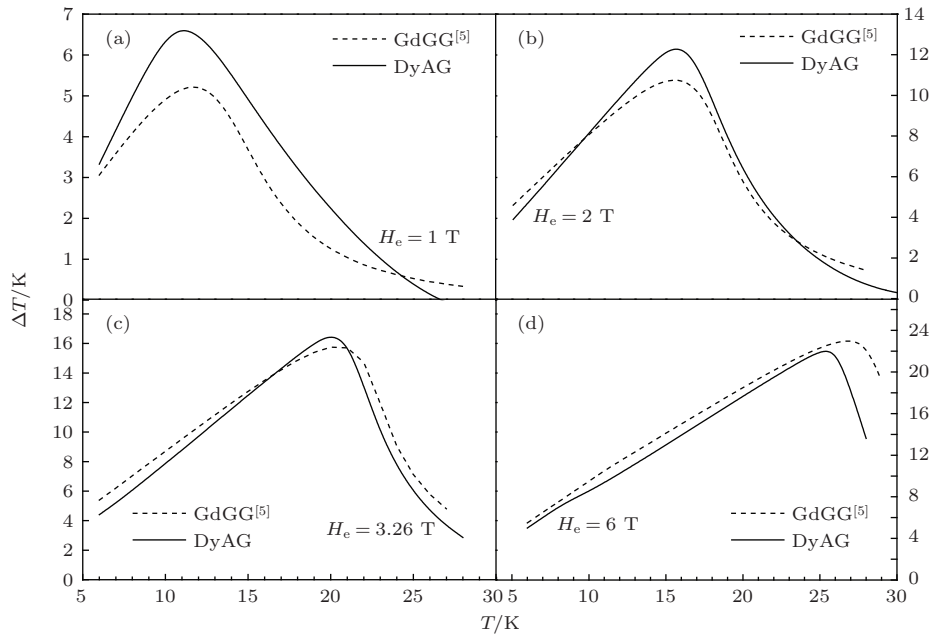


图7 DyAG 与 GdGG 最大绝热温变 ΔT 与 T 的关系 (外磁场 H_e 分别为 1 T, 2 T, 3.26 T, 6 T. $H_e // [111]$)
 Fig. 7. The temperature dependence of temperature change ΔT of DyAG and GdGG ($H_e = 1$ T, 2 T, 3.26 T, 6 T, respectively.), $H_e // [111]$.

为了比较 DyAG 和 GdGG 低温制冷的优劣, 我们在外磁场分别为 1, 2, 3.26 和 6 T, 温度在 $6 < T < 28$ K 范围内, 给出了这两种晶体的最大绝热温变 ΔT 与 T 的关系, 结果见图 7. 其中, GdGG 的 ΔT - T 关系取自文献 [5].

由图 7(a) 可见, 当外磁场为 1 T 时, 在 $6 < T < 24$ K 温度范围内, DyAG 的最大绝热温变 ΔT 高于 GdGG. 当温度 $T = 11$ K 时, DyAG 的最大绝热温变 ΔT 是 GdGG 的 1.27 倍. 由图 7(b) 可见, 当外磁场为 2 T 时, 在 $10 < T < 24$ K 温度范围内, DyAG 的最大绝热温变 ΔT 高于 GdGG. 当温度 $T = 16$ K 时, DyAG 的最大绝热温变 ΔT 是 GdGG 的 1.15 倍. 当 $T < 10$ K 时, 由图 7(b), (c) 和 (d) 可见 GdGG 的最大绝热温变 ΔT 高于 DyAG. 这表明, 低温制冷材料的制冷性能与外磁场的大小相关. 在进行低温 ($T < 10$ K) 制冷时, 若外磁场 $H_e \leq 1$ T, 选择 DyAG 作为制冷材料较好; 若 $H_e > 2$ T, 选择 GdGG 作为制冷材料较好. 但当 $1 \text{ T} < H_e < 2$ T 时, 由于缺少相关实验或理论数据, GdGG 和 DyAG 的优劣有待进一步研究.

4 结论与讨论

本文用量子理论系统研究了 DyAG 的磁性和磁热性能, 理论结果与已有的实验数据吻合较好. 该研究表明: 在结构近乎相同的 RAG 和 RGG (R 是稀土离子) 中, 磁性离子间的交换作用有很大差别. 在中低外磁场中, GdGG 内磁性离子间的交换作用有效场与外磁场和温度有很强的依赖关系; 但在顺磁性 DyAG 中, 磁性离子间的交换作用有效场与外磁场和温度的依赖关系很微弱, 可以忽略.

该结果暗示, 在顺磁性晶体中, 由稀土离子掺杂产生的交换作用有效场可能与稀土离子的原子结构有关, 这些需要我们继续研究. 通过比较 DyAG 和 GdGG 最大绝热温变 ΔT 和温度的关系, 可为不同外磁场、不同温区制冷材料的选择提供帮助.

参考文献

- [1] Moya X, Hueso L E, Maccherozzi F, Tovstolytkin A I, Podyalovskii D I, Ducati C, Phillips L C, Ghidini M, Hovorka O, Berger A, Vickers M E, Defay E, Dhési S S, Mathur N D 2013 *Nature Mater* **12** 52
- [2] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nature Mater* **11** 620
- [3] Sun G F, Qiang W J 2008 *Magnetic Function Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) p285 (in Chinese) [孙光飞, 强文江 2008 磁功能材料 (北京: 化学工业出版社) 第 285 页]
- [4] Li R, Numazawa T, Huahimoto T 1986 *Advances in Cryogenic Engineering Materials* **32** 287
- [5] Hu F, Zhang G Y, Huang Y J, Xia W S 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 057501
- [6] Zhang G Y, Chen H, Yang D, Hu F, Liu H S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 027502
- [7] Chen H, Zhang G Y, Yang D, Gao J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097501 (in Chinese) [陈辉, 张国营, 杨丹, 高娇 2012 物理学报 **61** 097501]
- [8] Huang Y J, Zhang G Y, Hu F, Xia W S, Liu H S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 227501 (in Chinese) [黄逸佳, 张国营, 胡风, 夏往所, 刘海顺 2014 物理学报 **63** 227501]
- [9] Hu F, Zhang G Y, Yang D, Zhang X L, Xue L P, Zhang L 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 087803
- [10] Yang G, Zhang G Y, Gao J, Xue L P, Xia T, Zhang X L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017802
- [11] Kolmakova N P, Levitin R Z, Popov A I 1990 *Phys. Rev. B* **41** 6170
- [12] Masato E, Lzuru U, Yoshiya A, Lu Q F, Kiyoo S 1998 *Material Transactions* **39** 1220

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ *

Dong Xue Zhang Guo-Ying[†] Xia Wang-Suo Huang Yi-Jia Hu Feng

(Department of Physics, College of Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

(Received 17 January 2015; revised manuscript received 20 May 2015)

Abstract

The crystal field (CF)- and external magnetic field- split ground state of Dy^{3+} in $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (DyAG) has been calculated based on the quantum theory in this paper. The eight CF-split levels are obtained, which are all twofold degenerates and are removed by the external magnetic field. On the basis of the results, the magnetic moments and the magnetic entropy changes of DyAG are calculated in the temperature range of $3 < T < 42$ K and the magnetic field range of $0 < H_e < 9$ T. The calculated results are in good agreement with the measured data. This work shows that all of the six nonequivalent crystal sites in DyAG have contribution to the average magnetic moment and have an important impact on the magnetic anisotropy of the crystal. In addition, the study indicates that the exchange interaction between the magnetic ions in DyAG is so weak that it may be neglected. However, distinct from DyAG, the exchange interaction between the rare-earth ions in $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GdGG) is stronger at low temperatures and dependent on the temperature and external magnetic field. Besides, the variation of the adiabatic temperature change ΔT with T is theoretically anticipated and the anticipated results are compared with that of GdGG. It is found that the maximum adiabatic temperature change ΔT of DyAG is 1.27 times larger than that of GdGG when $T = 11$ K and $H_e = 1$ T. However, it changes to 1.15 times that of GdGG when $T = 16$ K and $H_e = 2$ T. There are differences between the refrigerative properties of DyAG and GdGG when they are in different external magnetic fields and different temperature regions. At low temperature ($T < 10$ K), the DyAG is a good magnetic refrigerative material in the lower external magnetic field. However, When H_e is higher, GdGG is a good selection. This study is helpful to select suitable materials for the magnetic refrigeration technology.

Keywords: $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, magnetic moment, magnetic entropy changes, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

PACS: 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.64.177502

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2013XK04).

† Corresponding author. E-mail: zhang57168@sina.com.cn