

间隙原子H, B, C对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响

杨静洁 赵金良 许磊 张红国 岳明 刘丹敏 蒋毅坚

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ compound

Yang Jing-Jie Zhao Jin-Liang Xu Lei Zhang Hong-Guo Yue Ming Liu Dan-Min Jiang Yi-Jian

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 077501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172250

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[磁热效应材料的研究进展](#)

Research progress in magnetocaloric effect materials

物理学报.2016, 65(21): 217502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502>

[\$\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\$ 磁热性质研究](#)

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

物理学报.2015, 64(17): 177502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

[\$\text{PrNi}_2\$ 的磁和磁热性能研究](#)

Investigation on the magnetic and magnetocaloric properties of PrNi_2

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

[\$\text{LaFe}_{11.5}\text{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 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compound

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

[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>

间隙原子H, B, C对LaFe_{11.5}Al_{1.5}化合物磁性和磁热效应的影响*

杨静洁¹⁾ 赵金良^{1)†} 许磊¹⁾²⁾ 张红国²⁾ 岳明^{2)‡} 刘丹敏³⁾ 蒋毅坚⁴⁾

1)(北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

2)(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

3)(北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124)

4)(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

(2017年10月16日收到; 2018年1月20日收到修改稿)

研究了金属化合物LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x ($x = 0, 0.12, 0.6, 1.3$), LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_y ($y = 0.1, 0.2, 0.3$)和LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_z ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)的磁性、结构和磁热效应. 金属化合物样品均形成了良好的NaZn₁₃型单相结构. 基于固相-气相反应或者固相-固相反应引入间隙H, B, C原子后, 磁性基态从反铁磁态变为铁磁态, 饱和磁化强度(M_s)和居里温度(T_C)均呈升高趋势. 值得注意的是: 随着B和C含量的增加, 化合物的相变性质由弱一级相变过渡至二级相变; 而随着H含量的增加, 相变性质却从二级相变过渡至弱一级相变. 同时, 化合物LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x, LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_y和LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_z均呈现出相当大的磁熵变. 在0—5 T的外磁场作用下, LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_{1.3}, LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_{0.1}和LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_{0.2}的最大磁熵变分别达到12.3, 9.6和10.8 J/kg·K. 此外, 在0—5 T的外磁场作用下, LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_{0.6}的制冷能力达到259.2 J/kg, LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_{0.1}的制冷能力达到116.4 J/kg, 而LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_{0.1}的制冷能力达到230.4 J/kg.

关键词: La(Fe, Al)₁₃ 化合物, 间隙原子, 磁相变, 磁热效应

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb, 75.60.Nt, 75.20.En

DOI: 10.7498/aps.67.20172250

1 引言

近年来, 基于磁热效应(MCE)的磁制冷材料引起了国内外的广泛关注. 由于在磁制冷领域具有巨大的应用潜能, 许多具有磁热效应的磁致冷材料已被广泛地研究^[1-9]. 在这些材料中, La(Fe, M)₁₃ ($M = \text{Si}, \text{Al}$ 等)基化合物以其巨磁熵变、居里温度(T_C)可调、价格低廉、无毒害等优势迅速成为最具潜力的高性能磁致冷材料之一^[10]. 由于La(Fe, Si)₁₃基化合物往往具有一级相变的性质, 能够产生较大的磁熵变, 以往对这类化合物研究的比较多,

而另一方面, 随之产生的磁滞损耗却造成有效制冷能力的下降. La(Fe, Al)₁₃基化合物一般呈二级相变, 通常磁熵变值较La(Fe, Si)₁₃基化合物小, 但二级相变材料没有磁滞损耗, 有利于这类材料在实际中的应用.

La(Fe, Al)₁₃化合物的空间群为 $Fm-3c$ 且具有NaZn₁₃型晶体结构^[11]. 在 $1.04 \leq x < 1.82$ 范围内, LaFe_{13-x}Al_x化合物为反铁磁态^[12]. 用Co或Fe替代La能够提高LaFe_{13-x}Al_x化合物的居里温度, 但会造成最大磁熵变降低^[13]. 引入间隙原子(N, H, C, B)能够使晶格膨胀, 使化合物由反铁磁

* 国家自然科学基金(批准号: 51401002, 51171003)、北京市自然科学基金(批准号: 1112005)和新金属材料国家重点实验室开放基金(批准号: 2015-ZD)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaojinliang@bjut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yueming@bjut.edu.cn

态转变为铁磁态^[14-23], 同时, T_C 会随着间隙原子含量的增加而上升, 磁性也随之会发生变化^[10].

H, B, C 等间隙原子分别对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响在此前已有报道, 本文集中比较了几类间隙原子 (H, B, C) 对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响, 并分析了造成不同影响的原因.

2 实验方法

将高纯 La (99.5 wt.%), Fe (99.99 wt.%), Si (99.99 wt.%), Al (99.6 wt.%) 及 FeB 合金、FeC 合金等原料按化学配比称量 (考虑到 La 的烧损, 多添加 8 wt.%) 在氩气气氛中进行电弧熔炼, 制备出 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物. 反复熔炼四次, 以确保样品的均匀性. 将熔炼好的样品分别密封在充有高纯氩气的石英管中, 在 1223 K 下退火三周, 最后将退火后的样品在高温下取出, 并快速在冰水中进行淬火处理. 采用 P-C-T 实验仪在 623 K 和不同氢气压力下对淬火后的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物样品进行吸氢处理. $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ 化合物中 H 的总含量可以根据理想气体方程 ($PV = nRT$) 计算得出, P 为氢气压力, V 为腔室的体积, n 为该腔室中氢气分子的物质的量, R 是理想气体常数 ($R = 8.3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T 为化合物在氢气中的退火温度. 分别采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和振动样品磁强计 (VSM) 表征样品的晶体结构以及磁性.

3 结果与讨论

由图 1 所示 XRD 图谱可知, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物均形成了 NaZn_{13} 型单相晶体结构, 其空间群为 $Fm\bar{3}c$. 间隙原子 (H, B, C) 的引入仅会使晶格膨胀, 而不会改变其晶体结构.

图 2 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物居里温度 T_C 与间隙原子浓度的关系曲线, 插图为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 合金的 $M-T$ 曲线. 由图可知, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 母合金

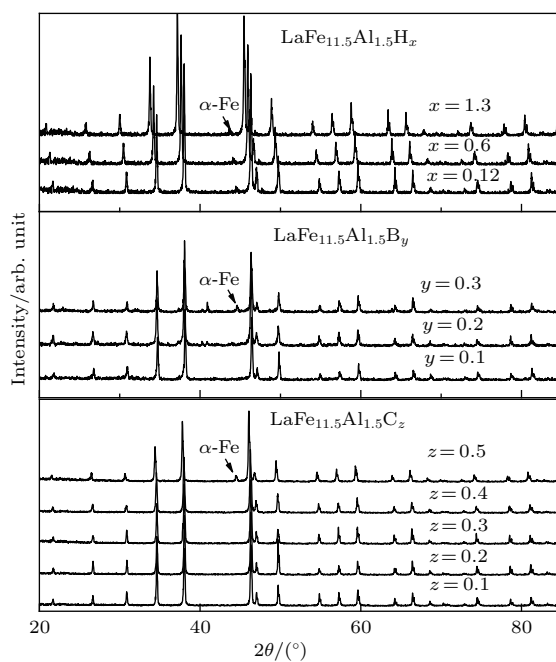


图 1 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$).

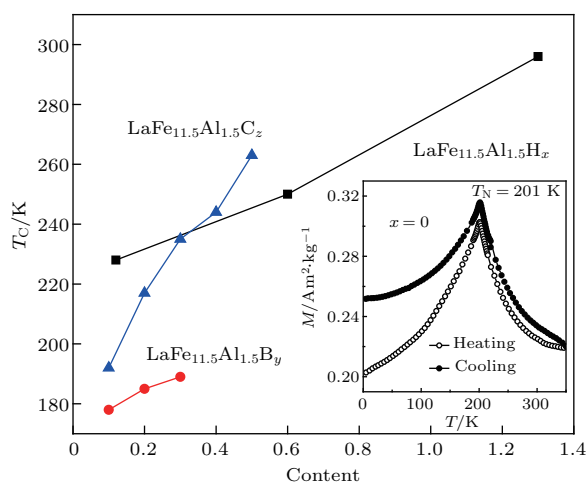


图 2 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物中居里温度 T_C 与间隙原子浓度的关系依赖曲线, 插图为在 0.01 T 外磁场下 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物的 $M-T$ 曲线

Fig. 2. Curie temperature T_C as a function of interstitial atoms concentration for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6$ and 1.3), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2$ and 0.3) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5). The inset plots show temperature dependence of magnetization measured under a field of 0.01 T for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$.

在奈尔温度 $T_N = 201$ K 时呈现出从反铁磁态 (AFM) 到顺磁态 (PM) 的相变. 研究表明^[24,25], 反铁磁-铁磁转变存在 Fe—Fe 临界键长 $d \sim 2.45$ Å, 当 Fe—Fe 间距离小于这一临界键长时, 交换作用为负, 而当超过这一临界键长时, 交换作用为正. 引入间隙原子后, 化合物出现从 FM 到 PM 的相变. 说明间隙原子的引入能够增加 Fe—Fe 间的原子间距, 从而降低甚至消除从 AFM 到 FM 的能量壁垒, 使 Fe—Fe 键长超过临界键长 $d \sim 2.45$ Å, 交换作用由负变正, 化合物的初始态磁性实现了从 AFM 到 FM 的转变.

居里温度 T_C 可以定义为磁化升温过程中磁化强度对温度导数的最大值^[26]. 对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ 化合物, 当 H 含量 x 由 0.12 增加到 1.3, T_C 从 178 K 逐渐增加到 189 K; 对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ 化合物, 当 B 含量 y 由 0.1 增加到 0.3, T_C 从 178 K 增加到 189 K; 对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 化合物, 当 C 含量 z 由 0.1 增加到 0.5, T_C 从 191 K 增加到 262 K. 上述间隙化合物居里温度的升高和间隙原子含量的增加基本呈线性关系. 间隙原子 (H, B, C) 的含量和居里温度 T_C 的关系可以分别拟合成以下方程:

$$T_C = 218.8 + 58.2 \times x, \quad (1)$$

$$T_C = 173 + 55 \times y, \quad (2)$$

$$T_C = 178.7 + 169 \times z, \quad (3)$$

其中, x, y, z 分别为 H, B, C 的原子含量. 间隙原子 H, B, C 对居里温度 T_C 的影响主要包括两个方面. 一方面, 间隙原子的引入使晶格膨胀, 晶胞参数增加, 由此导致铁原子 3d 电子波函数的交叠减小, 3d 能带带宽变窄, Fe—Fe 原子之间的交换作用增强, 居里温度 T_C 升高; 另一方面, 间隙原子和 Fe 原子之间存在轨道杂化作用, 会使 T_C 降低. 由图 2 可以看出, 随着间隙原子 (H, B, C) 含量的增加, 间隙化合物居里温度均逐渐升高, 这表明晶格膨胀超过轨道杂化对居里温度的影响, 起主要作用, H, B, C 和 Fe 原子轨道电子的杂化作用起次要作用^[27]. B 原子半径最大, 因此, B 原子和 Fe 原子之间的轨道电子杂化作用最强, 造成方程 (2) 斜率最小. C 的原子半径比氢大, C 原子和 Fe 原子之间的轨道电子杂化作用较强, 但是 C 碳原子造成的晶格膨胀又比 H 原子强, 使得方程 (1) 的斜率比方程 (3) 的小.

图 3 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物中居里温度 T_C 和晶格常数的关系. 由图可知, 居里温度 T_C 随着晶格常数的增大而升高. 图中 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 的 T_C 随晶格常数的增长斜率与 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ 以及 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ 的 T_C 随晶格常数的增长斜率基本相同, 说明 T_C 的变化主要是由晶格膨胀引起的, 受到间隙原子其他因素影响较小.

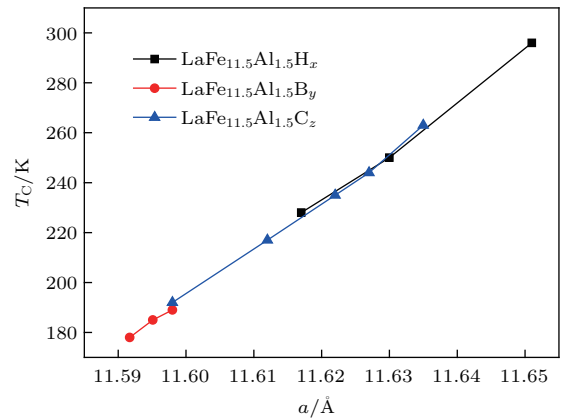


图 3 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化合物中居里温度 T_C 和晶格常数的关系

Fig. 3. Curie temperature T_C as a function of lattice constant for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6$ and 1.3), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2$ and 0.3) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5).

图 4 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 在 5 K 时的磁化曲线 ($M-H$). 由图可知, 母合金 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 的磁矩随着外加磁场的增加先缓慢增大, 但当外加磁场达到约 4.9 T 时, 磁矩突然大幅度增加, 即迅速发生了由外磁场诱发的从 AFM 到 FM 的变磁转变. 磁场降低过程中, FM 一直持续到 1.6 T 时才转变为 AFM, 出现大的磁滞现象. 与母合金 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 不同, 所有的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 样品均表现为典型的 FM, 它们在 1 T 的外加磁场下便能够达到饱和. 此外, 间隙原子 (H, B, C) 的引入可以提高饱和磁化强度 (M_s). M_s 和间隙原子 (H, B, C) 的含量之间的关系可以拟合成以下方程:

$$M_s = \mu_B(24.31 + 0.71 \times x), \quad (4)$$

$$M_s = \mu_B(22.98 + 5.15 \times y), \quad (5)$$

$$M_s = \mu_B(22.361 + 5.11 \times z), \quad (6)$$

其中 x, y, z 分别表示间隙原子 H, B, C 的含量. 间隙原子的引入对合金 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 磁化强度的影响也主要表现为两个方面: 一方面, 间隙原子 (H, B, C) 的引入会引起晶格膨胀, M_s 增加; 另一方面, 原子之间的轨道电子杂化作用会导致 M_s 降低. B 原子半径最大, B 的 2p 电子和 Fe 的 3d 电子间的轨道电子杂化作用最强. 图 4 表明, 引入间隙原子后化合物的 M_s 增加, 即晶格体积膨胀效应对 M_s 的影响超过轨道杂化, 起主要作用. 因此, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物的磁性对体积的变化比较敏感.

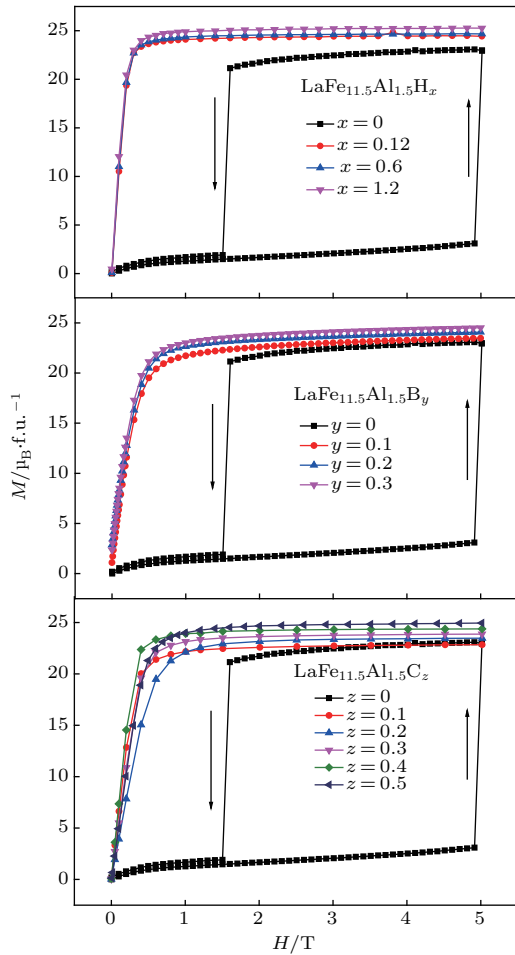


图 4 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 在 5 K 时的 $M-H$ 曲线

Fig. 4. Magnetization dependence of magnetic field measured at 5 K for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.12, 0.6$ and 1.3), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0, 0.1, 0.2$ and 0.3) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5).

磁性基态的转变由磁相变温度附近自由能与温度和磁场之间的关系决定^[28]. 朗道模型可以用来表征不同间隙原子 (H, B, C) 对相变产生的影响. 在该模型中, 自由能 $F(M, T)$ 、磁化强度 M 和磁场 $\mu_0 H$ 三者的关系可以进行如下的朗道展开:

$$F(M, T) = \frac{1}{2}a_1(T)M^2 + \frac{1}{4}a_2(T)M^4 + \frac{1}{6}a_3(T)M^6 + \dots - \mu_0 H M. \quad (7)$$

由此得到朗道系数和温度 T 间的关系式:

$$\mu_0 H = a_1(T)M + a_2(T)M^3 + a_3(T)M^5, \quad (8)$$

上述系数 $a_1(T)$, $a_2(T)$ 和 $a_3(T)$ 可依据方程 (7) 通过拟合 $M-H$ 曲线得到. $a_1(T)$ 是磁化率的倒数, 在 T_C 处达到极小值, 为正值. $a_2(T)$ 在 T_C 处的正负决定了相变的级数, 当 $a_2(T) \geq 0$ 时对应二级相变, 当 $a_2(T) < 0$ 时对应一级相变^[29].

图 5 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.2, 0.4$) 化合物的朗道系数与温度的关系曲线, 可以看出, 所有化合物的 $a_1(T)$ 在 T_C 处达到极小值, 且均为正值. $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$) 的朗道系数 $a_2(T)$ 在 T_C 处的值分别为 0.12, -0.06 和 -0.37 , 说明随着 H 含量的增加, 相变性质从二级相变转变为弱一级相变. 与之不同, 对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ 化合物而言, $y = 0.1, 0.2$ 和 0.3 的三个样品在 T_C 处的朗道系数 $a_2(T)$ 的值分别是 $-0.83, 0.55$ 和 0.97 , 而对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 化合物而言, 当 z 为 0.2 和 0.4 时, T_C 处 $a_2(T)$ 的值分别为 -0.85 和 0.15 , 说明随着 B 原子和 C 原子含量的增加, 在 T_C 处均发生了由弱一级相变到二级相变的转变.

图 6 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$) 化合物相变温度附近的 $M-H$ 曲线, 值得注意的是, 升场曲线 (用 “o” 表示) 和降场曲线 (用 “+” 表示) 基本重合, 说明弱一级相变基本没有磁滞后, 这有利于获得更大的有效制冷能力.

利用 Maxwell 关系^[30,31], 由 $M-H$ 曲线, 可以计算出 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$) 化合物的等熵磁焓变. 图 7 为 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$),

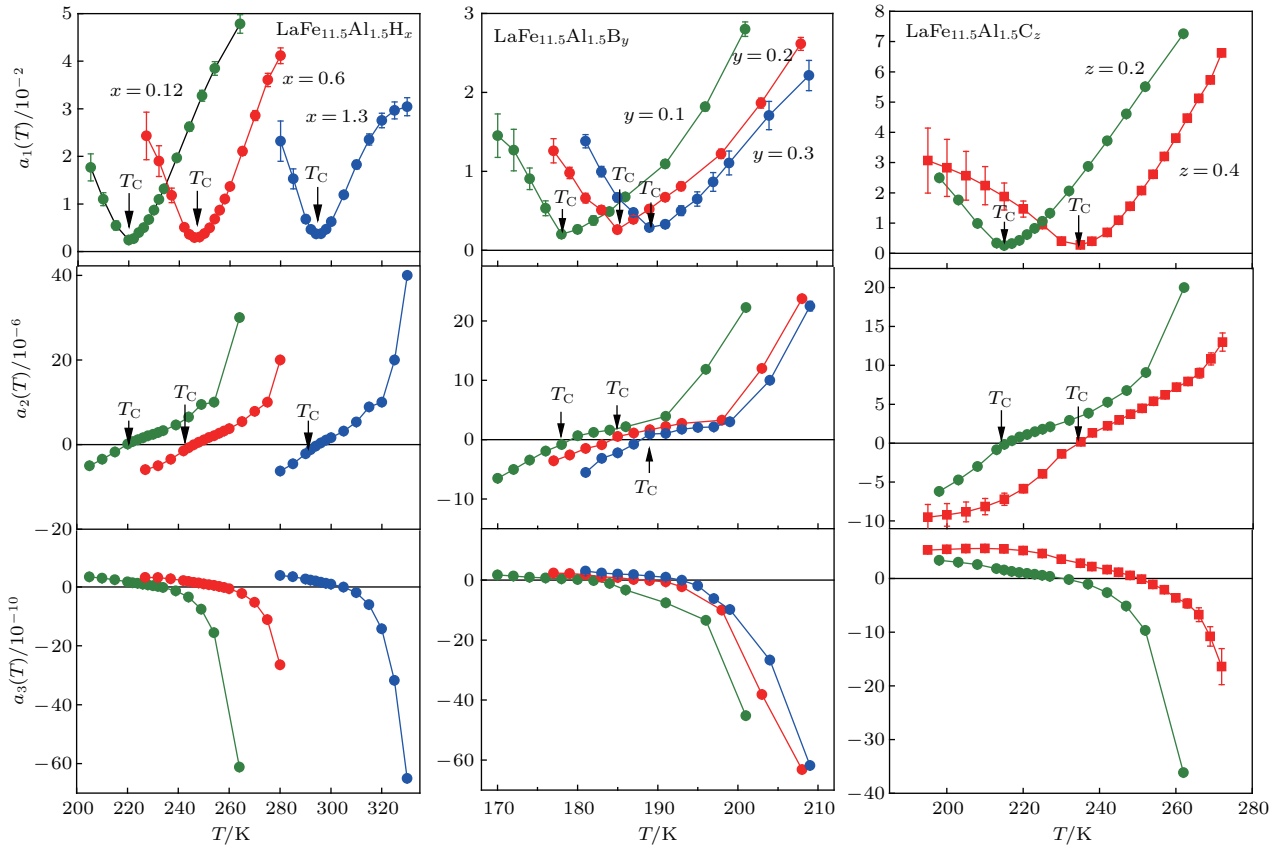


图5 LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_y ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_z ($z = 0.2, 0.4$) 化合物的朗道系数与温度的关系

Fig. 5. Temperature dependence of Landau coefficients for LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x ($x = 0.12, 0.6$ and 1.3), LaFe_{11.5}Al_{1.5}B_y ($y = 0.1, 0.2$ and 0.3) and LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_z ($z = 0.2$ and 0.4).

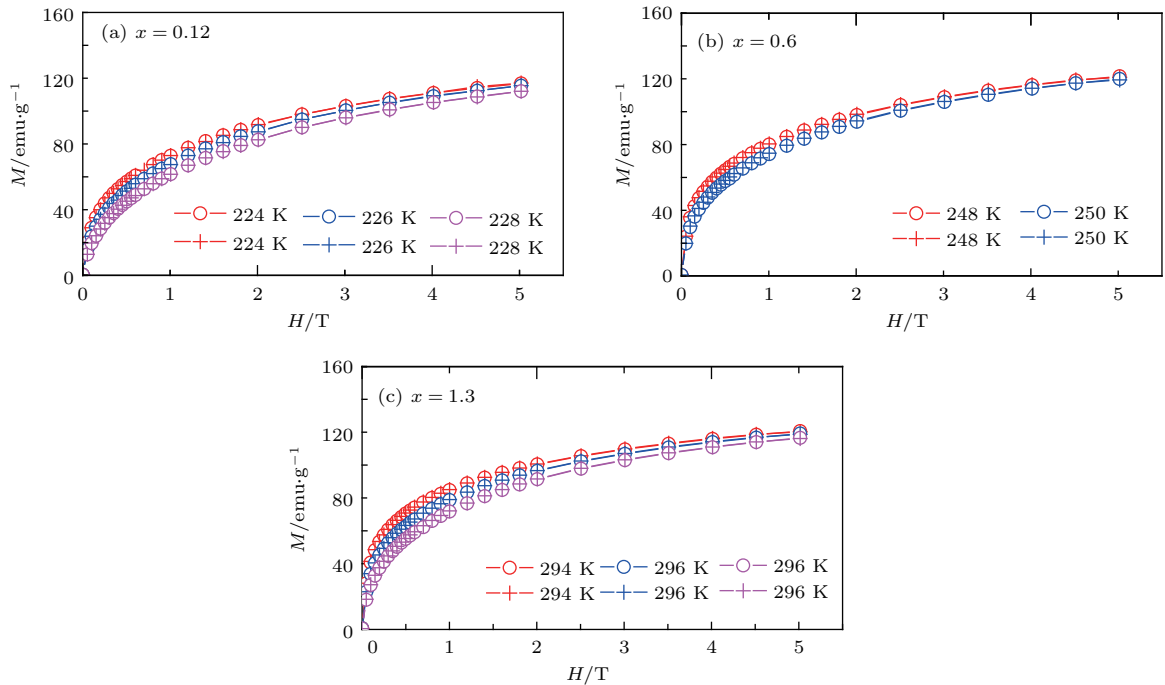


图6 LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x ($x = 0.12, 0.6, 1.3$) 化合物相变温度附近的 $M-H$ 曲线, 其中“o”表示升场过程, “+”表示降场过程

Fig. 6. Magnetization isotherms of LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_x ($x = 0.12, 0.6$ and 1.3) measured in the vicinity of the T_C with increasing and decreasing magnetic field.

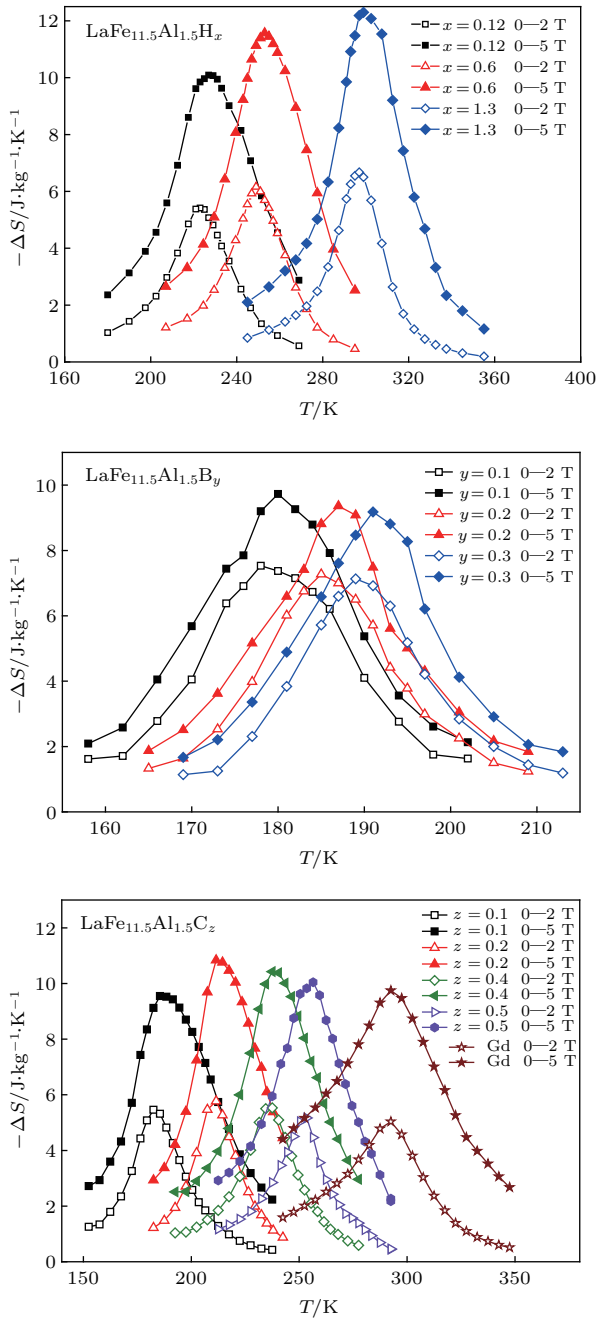


图7 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$) 化合物在 0—2 T 和 0—5 T 磁场变化下磁熵变随温度的变化

Fig. 7. Isothermal magnetic entropy change dependence of temperature under the field changes of 0—2 T and 0—5 T for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6$ and 1.3), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2$ and 0.3) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.4$ and 0.5).

$\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$) 化合物在 0—2 T 和 0—5 T 磁场变化下磁熵变随温度的变化曲线。从图7可以看出, 在 0—5 T 外磁场下, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ 化合物的最大磁熵变 ($-\Delta S_M$) 从 $x = 0.12$ 时

的 $10.1 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 增加到 $x = 1.3$ 的 $12.3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 。对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_x$ 化合物而言, x 由 0.1 变到 0.3 时, $-\Delta S_M$ 由 $9.6 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 下降到 $9.2 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 对于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_y$ 化合物而言, y 由 0.1 变到 0.2 时, $-\Delta S_M$ 由 $9.6 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 升高到 $10.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 随后又下降到 $y = 0.5$ 的 $10.1 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 。 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 化合物的最大磁熵变与 Gd ($T_C = 293 \text{ K}$, 在 $\Delta H = 5 \text{ T}$ 时, $-\Delta S_M$ 约 $9.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 在 $\Delta H = 2 \text{ T}$ 时, $-\Delta S_M$ 约 $4.5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$) 相近, 甚至比 Gd 还要大一些。

根据 Gschneidner 等^[27] 提出的方法, 计算 $-\Delta S_M$ 与 T 之间关系以半峰宽为温度区间所包围的面积, 结合(9)式计算了 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$) 和 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$) 化合物的制冷能力:

$$RC = \int_{T_2}^{T_1} |\Delta S_M| dT, \quad (9)$$

式中, T_1 和 T_2 分别是半峰宽两端的温度。 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ 化合物的制冷能力在 $x = 0.12$ 时为 253.5 J/kg , 在 $x = 0.6$ 时为 259.2 J/kg , 在 $x = 1.3$ 时为 246 J/kg 。 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ 化合物的制冷能力从 $y = 0.1$ 时的 116.4 J/kg 降低为 $y = 0.3$ 时的 91 J/kg 。另外, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ 化合物的制冷能力从 $z = 0.1$ 时的 230.4 J/kg 降为 $z = 0.5$ 时的 222.2 J/kg , 说明 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{0.6}$ 化合物才是最具潜力的磁制冷材料。

4 总 结

本文研究了 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ 化合物引入间隙原子 (H, B, C) 的磁性和磁热效应。研究表明, 引入间隙原子后, 化合物的磁基态由反铁磁转变为铁磁, 同时伴随 T_C 和 M_s 的上升。值得注意的是, 间隙 H 原子与间隙 B, C 原子导致相反的转变过程, 即随着 H 原子含量的增加, 相变性质由二级转变为弱一级相变, 而增加间隙 B 原子或 C 原子, 相变性质却从弱一级转变为二级相变。此外, 在 0—5 T 外磁场下, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{1.3}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_{0.1}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ 化合物的最大磁熵变分别达到 $12.3, 9.6$ 和 $10.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 。 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{0.6}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_{0.1}$, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.1}$ 化合物的制冷能力分别为 $259.2, 116.4$ 和 230.4 J/kg 。因此,

LaFe_{11.5}Al_{1.5}H_{0.6} 化合物是最具潜力的室温磁制冷材料.

参考文献

- [1] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [2] Pecharsky V K, Gschneider Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [3] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [4] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [5] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [6] Liu D M, Huang Q Z, Yue M, Lynn J W, Liu L J, Chen Y, Wu Z H, Zhang J X 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174415
- [7] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [8] Yue M, Li Z Q, Wang X L, Liu D M, Zhang J X, Liu X B 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A915
- [9] Zhang D K, Zhao J L, Zhang H G, Xu M F, Yue M 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 1899
- [10] Shen B G, Hu F X, Dong Q Y, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017502
- [11] van der Kraan A M, Buschow K H J, Palstra T T M 1983 *Hyperfine Int.* **16** 717
- [12] Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4622
- [13] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012409
- [14] Moze O, Kockelmann W, Liu J P, de Boer F R, Buschow K H J 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 391
- [15] Moze O, Kockelmann W, Liu J P, de Boer F R, Buschow K H J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 5284
- [16] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 2103
- [17] Chen J, Zhang H W, Zhang L G, Dong Q Y, Wang R W 2006 *Chin. Phys.* **15** 845
- [18] Zhang D K, Zhao J L, Zhang H G, Xu M F, Yue M 2014 *J. Alloys Compd.* **591** 143
- [19] Zhang D K, Zhao J L, Zhang H G, Yue M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197501 (in Chinese) [张登奎, 赵金良, 张红国, 岳明 2014 物理学报 **63** 197501]
- [20] Zhang D K, Zhao J L, Shen J, Zhang H G, Yue M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 183908
- [21] Liu J P, Tang N, de Boer F R, de Chatel P F, Buschow K H J 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **140** 1035
- [22] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8882
- [23] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y, Matsubara E 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 70
- [24] Jia L, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhao T Y, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 5804
- [25] Li Z W, Morrish A H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3670
- [26] Cam Thanh D T, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Gortenmulder T J, Buschow K H J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08Q107
- [27] Fujii H, Sun H 1995 in: Buschow K H J ed. *Handbook of Magnetic Materials* (vol. 9) (Amsterdam: Elsevier) pp303–311
- [28] Liu X B, Altounian Z, Ryan D H 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2469
- [29] Liu X B, Ryan D H, Altounian Z 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **270** 305
- [30] Sun J R, Hu F X, Shen B G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4191
- [31] Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, Cam Thanh D T, Tegus O, Bruck E 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3559

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ compound*

Yang Jing-Jie¹⁾ Zhao Jin-Liang^{1)†} Xu Lei¹⁾²⁾ Zhang Hong-Guo²⁾ Yue Ming^{2)‡}
Liu Dan-Min³⁾ Jiang Yi-Jian⁴⁾

1) (College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

3) (Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

4) (Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 16 October 2017; revised manuscript received 20 January 2018)

Abstract

Magnetic refrigeration materials based on magnetocaloric effect (MCE) attract wide attention. In the past decades, magnetic materials with MCE have been extensively studied due to their enormous potential applications in magnetic refrigeration fields. Among these materials, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Al})_{13}$ compound is perceived to be one of the promising candidates as high-performance magnetic refrigerant because of its giant magnetic entropy change, tunable Curie temperature, low cost and toxin-free. For $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ compounds, previous studies showed that the T_C can increase by substituting Co for Fe, which leads to the value of maximum magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) decreasing. In addition, the interstitial atom (N, H, C and B) can cause the lattice to expand, which shifts the anti-ferromagnetic (AFM) ground state to the ferromagnetic (FM) state. The T_C increases with doping the interstitial atoms, accompanied by a remarkable change in the magnetic properties related to the magneto-volume effect.

In this paper, the magnetic properties and the magnetocaloric effects of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.12, 0.6$ and 1.3), $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_y$ ($y = 0.1, 0.2$ and 0.3) and $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_z$ ($z = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ and 0.5) intermetallic compounds are studied. The H, B or C atoms are inserted into the $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ compounds by gas-solid or solid-solid reaction. All the compounds crystallize into the cubic NaZn_{13} -type structure. The magnetic ground state changes from the AFM to the FM state due to the introduction of interstitial atoms. Unlike the parent compound $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$, all of the hydrides, borides and carbides display a typical FM state, which easily reach saturation under a magnetic field of 1 T. In addition, the saturation magnetization (M_S) slightly increases and the Curie temperature (T_C) significantly is enhanced with increasing the interstitial atom (H, B or C) content. It is attractive that the magnetic transition changes from the second-order to the weakly first-order with increasing hydrogen content, which is in contrast with the magnetic transition from the weakly first-order to the second-order with increasing boron or carbon content. All the compounds of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}$ hydrides, borides and carbides exhibit a considerable magnetic entropy change. The values of maximum magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) reach 12.3 J/kg·K for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{1.3}$, 9.6 J/kg·K for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_{0.1}$ and 10.8 J/kg·K for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ under a magnetic field change of 0–5 T, respectively. And the values of refrigerant capacity (RC) reach 259.2 J/kg for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{0.6}$, 116.4 J/kg for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{B}_{0.1}$, and 230.4 J/kg for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.1}$ under a magnetic field change of 0–5 T, respectively, indicating that $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_{0.6}$ compound is a promising candidate for magnetic refrigerants.

Keywords: $\text{La}(\text{Fe}, \text{Al})_{13}$ compounds, interstitial atom, phase transition, magnetocaloric effect

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb, 75.60.Nt, 75.20.En

DOI: 10.7498/aps.67.20172250

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51401002, 51171003), the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 1112005), and Open Fund Funded Project of the State Key Laboratory of New Metal Materials, China (Grant No. 2015-ZD).

† Corresponding author. E-mail: zhaojinliang@bjut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yueming@bjut.edu.cn