

磁制冷材料 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金成分与磁相变温度关系的高通量计算

苏文霞 陆海鸣 曾子芮 张一飞 刘剑 徐坤 王敦辉 都有为

High-throughput computation on relationship between composition and magnetic phase transition temperature of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ -based magnetic refrigeration materials

Su Wen-Xia Lu Hai-Ming Zeng Zi-Rui Zhang Yi-Fei Liu Jian Xu Kun Wang Dun-Hui Du You-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211085

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211085>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

H对 Mg_2Si 力学性能影响的第一性原理研究

Effect of H on elastic properties of Mg_2Si by the first principles calculation

物理学报. 2019, 68(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190368>

非掺杂锐钛矿相 TiO_2 铁磁性的第一性原理研究

Ferromagnetism of undoped anatase TiO_2 based on the first-principles calculations

物理学报. 2017, 66(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056101>

室温磁制冷技术的研究进展

Progress of room temperature magnetic refrigeration technology

物理学报. 2017, 66(11): 110701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.110701>

Ni掺杂对 ZnO 磁光性能的影响

Effect of Ni doping on optical and magnetic properties of ZnO

物理学报. 2017, 66(11): 117401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.117401>

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

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

物理学报. 2018, 67(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

磁制冷材料 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金成分与磁相变温度关系的高通量计算*

苏文霞¹⁾ 陆海鸣^{2)†} 曾子芮¹⁾ 张一飞³⁾ 刘剑³⁾
徐坤⁴⁾ 王敦辉^{1)‡} 都有为¹⁾

1) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室和江苏省纳米技术重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210023)

3) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

4) (曲靖师范学院, 曲靖 655011)

(2021年6月8日收到; 2021年6月9日收到修改稿)

获得具有不同磁相变温度的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金对拓宽磁制冷工作温区具有重要意义. 借助第一性原理模拟软件 AMS-BAND 模块并结合平均场理论对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基磁制冷合金的磁相变温度进行了高通量计算. 研究了 Mn, Co, Ni, Al 和 Fe 缺位掺杂对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金体系相变温度的影响, 得到了成分与磁相变温度的关系图. 利用高通量第一性原理计算可以有效地降低研究成本, 提高科研效率, 并能够对后续实验选取具有合适磁相变温度的磁制冷材料提供技术支持.

关键词: 高通量计算, 磁制冷, 磁相变温度, 第一性原理

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.70.20211085

1 引言

制冷技术在日常生活、工业生产、农牧医疗和国防军事等领域都发挥着举足轻重的作用. 气体压缩式制冷是目前最常采用的制冷技术, 但存在着制冷工质不够环保和制冷效率较低等问题. 基于材料磁熵变的磁制冷技术采用固体磁性材料作为制冷工质, 水等流体作为换热介质, 具有零 GWP (global warming potential), 零 ODP (ozone depletion potential), 低噪音以及便于小型化等特点, 是一种绿色环保的新型制冷技术. 磁制冷效率可达卡诺循

环的 30%—60%, 而气体压缩制冷的效率一般仅为 5%—10%. 环境友好和高效节能的磁制冷技术日益受到国际社会的高度重视.

通常用磁热效应来衡量材料的磁制冷性能. 磁热效应是指外磁场变化引起磁性材料内部磁熵改变并伴随着吸热和放热的一种物理现象, 是磁性材料的固有特性, 通常用绝热温变和等温磁熵变表征^[1]. 高性能磁制冷材料的探索最初是从金属 Gd 开始的, 其居里温度为 294 K, 是一类二级磁相变材料. 1976 年, 美国国家航空航天局的 Brown^[2] 首次采用金属 Gd 作为磁制冷工质, 在 7 T 的超导磁场和无热负荷的条件下获得了 47 K 的温度差. 为

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0702701)、国家自然科学基金 (批准号: 51771091) 和云南省地方本科高校联合专项重点项目 (批准号: 2018FH001-001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: haimh@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangdh@nju.edu.cn

了拓宽其制冷温区, 多个课题组在 Gd 基合金中开展了磁制冷的研究工作^[3-5]. 1997 年, Gschneidner 和 Pecharsky^[6,7] 在 Gd 的三元合金 Gd-Si-Ge 中获得了巨大的室温磁热效应, 其中 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 的最大磁热效应可达 Gd 最大值的两倍, 是一种具有巨磁热效应的一级磁相变材料. 由于一级磁相变材料明显具有较大的磁制冷效应, 随后越来越多的研究工作都聚焦在探索具有大磁热效应的一级磁相变合金材料中, 并陆续发现了 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 合金^[8,9], Mn-Fe-P-As ^[10], Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金^[11,12] 以及 $\text{MnM}'X$ (M 为过渡金属) $X(X$ 为 Si 或 Ge) 合金^[13] 等. 其中, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金因磁熵变大, 相变温度易调, 滞后小, 原料丰富以及价格低廉等原因已经成为国际上公认的最具应用潜力的室温磁制冷材料之一.

作为一种典型的一级磁相变材料, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基合金只在相变温度处表现出大的磁熵变, 所以工作区间仅集中在相变点附近较窄的温区, 给实际应用带来了困难. 通过提高外加磁场强度的方法可以起到拓宽磁制冷温区的效果, 但目前磁制冷机普遍采用永磁体, 其提供的磁场强度有限. 为了能在更宽的温度范围内获得大的磁热效应, 目前的磁制冷机大都采用在磁回热器热交换流体流动的方向填充多组具有不同相变温度的磁制冷工质, 希望通过多层工质叠加形成的复叠结构来拓宽制冷温区^[14]. 美国宇航公司搭建的原型磁制冷机中使用了 6 层 La-Fe-Si-H 作为复叠制冷工质, 其磁相变温度较均匀地分布在 30.5—40.3 K 之间^[15], 零负载时系统最大温跨达到了 18 K. 根据文献报道, 利用多层磁工质复叠来进行磁制冷是目前最大制冷量原型机^[15] 和最高效率原型机^[16] 的常见技术方案.

基于上述分析, 在具有巨磁熵变的一级磁相变材料中, 调节其磁相变温度以获得不同温区下的大磁熵变是磁制冷的一个重要研究方向. $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基稀土磁制冷材料中, Mn 的掺入可以提高合金的稳定性, 并且 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}$ 合金的磁相变温度可以达到室温^[17]. 掺 Co 和 Ni 同样也可以提高磁相变温度. 2002 年, 胡凤霞等^[18] 利用 Co 替代 Fe 所获得的 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 合金的磁相变温度可以提高到 274 K, 最大磁熵可达 20.3 J/(kg·K). Moreno 等^[19] 发现, 在 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金中掺入不同浓度的 Ni 可以提高磁相变温度, 但是随着 Ni

浓度的升高, $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Ni}_x\text{Si}_{1.4}$ 由一级相变变为二级相变. 2008 年, 沈俊^[20] 研究了 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 化合物的磁相变和磁热效应, 发现稀土 R 替代 La 会引起晶格收缩, 使 Fe-Fe 原子间的交换作用减弱, 但导致 R -Fe 交换作用增强, 从而提高了磁相变温度.

为了获得不同相变温度的磁制冷材料, 目前所采用的研究模式主要是传统炒菜方式, 即利用不同元素替代的方式去逐一合成这些材料再测量它们的磁相变温度. 这将导致研究成本过高, 效率过低, 不利于高性能磁制冷材料的高效研发. 材料基因技术是近年来兴起的材料研发的新模式, 它借鉴人类基因组计划的理念, 通过高通量的计算、制备和表征等手段来研究材料的组成和结构等与材料性能间的关系. 这种全新的研究理念能缩短材料研发周期、降低材料研发成本, 在材料研究领域日益受到高度重视.

本文从材料基因技术出发, 以具有巨磁热效应的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基稀土合金为研究对象, 基于高通量的第一性原理计算, 研究了 Co, Mn, Ni 和 Al 等多种元素掺杂对体系磁相变温度的影响并构筑了磁相变温度相图, 预测符合实际应用的合金成分, 为获得具有不同磁相变温度的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基稀土磁制冷材料提供了研究基础.

2 理论与实验方法

2.1 计算模型

本文以 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 为例来估算不同元素掺杂对其磁相变温度的影响. 根据文献报道, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基材料是具有立方 NaZn_{13} 型结构的化合物, 空间群为 $Fm\bar{3}c(O_h)$. 为了获得 Si 的占位信息, 首先分析未掺杂 Si 时 LaFe_{13} 体系中每种原子的占位情况: LaFe_{13} 体系的每个晶胞中有 8 个 La 原子和 104 个 Fe 原子, Fe 原子分别占据 $\text{Fe}^{\text{I}}(8b)$ 位和 $\text{Fe}^{\text{II}}(96i)$ 两个不同的晶位. 其中, 8 个 La 原子和 8 个 Fe^{I} 原子形成 CsCl 结构, 每个 La 原子被 24 个 Fe^{II} 原子包围. Fe^{I} 原子被由 12 个 Fe^{II} 原子所组成的二十面体包围, 具有面心立方的局域环境. Fe^{II} 原子被 9 个最近邻的 Fe^{II} 原子和 1 个 Fe^{I} 原子所包围. 当掺入 Si 后, $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 体系中的 12 个 Si 原子随机占据 Fe^{II} 原子的位置^[21], 晶体结构如图 1 所示.

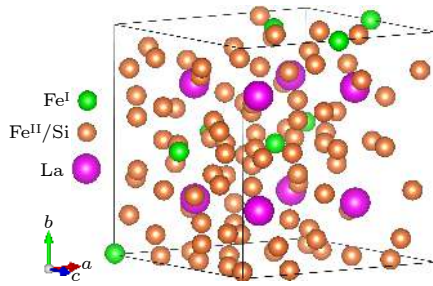


图 1 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 基合金晶体结构示意图

Fig. 1. Schematic image of the crystal structure of LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloy.

为解释稀土-过渡族化合物的磁性, Beth^[22–27]提出了一种模型: 在 Fe, Co 和 Ni 中, 仅有 5% 甚至更少的 3d 电子被看作是真正的巡游电子, 其余 3d 电子仍具有局域性, 在库仑作用下, 以被极化的巡游 3d 电子为媒介, 局域的 3d 电子之间产生 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 长程相互作用. La(Fe, Si)₁₃ 基稀土磁制冷材料的交换作用可以用 RKKY 机制来描述. 进一步地, 根据海森伯模型^[28]和平均场理论, 可以通过公式 $T_C = \Delta E / (3Nk_B)$ 估算该体系的磁相变温度^[29], 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, N 为磁性原子数, ΔE 为体系铁磁和反铁磁态下的能量差 ($E_{AFM} - E_{FM}$). 本文用第一性原理模拟软件 AMS-BAND (BAND2017.114)^[30,31] 模块进行相关计算, 此模块已引入相对论效应, 所用基组为全电子高精度基组, 并具有并行效率高的优势, 可用于计算具有较多核外电子的稀土合金体系. 对体系进行几何优化和单点能计算时, 参数设置为: 基组选用 TZP, 泛函取广义梯度近似 (GGA-PBE)^[32], 布里渊区 K 点取 $5 \times 5 \times 5$, 能量收敛标准为 10^{-6} Hartree, 力收敛标准为 10^{-4} Hartree/Å.

2.2 实验方法

为了验证磁相变温度的估算结果, 除了与部分文献报道结果相对比外, 还制备了三种合金成分进行了实验研究. 在实验中所用的原材料 La, Co, Mn, Fe 和 Si 的纯度均为 99.9%, 按 LaFe_{11.5}Si_{1.5}, LaFe_{11.25}Mn_{0.125}Co_{0.125}Si_{1.5} 和 LaFe₁₁Mn_{0.375}Co_{0.125}Si_{1.5} 化学配比较配料后, 将原材料放入充有高纯氩气的电弧炉中, 反复熔炼以保证合金均匀. 经熔炼所得的铸锭样品封在高真空的石英管中, 在 1373 K 温度下退火 7 d 后将样品快速淬入冰水混合物中. 利用美国 Quantum Design 公司的 VersaLab 测试了所得样品的热磁曲线. 测量时, 测试模式选择

“扫场模式”, 变温速率为 1.5 K/min, 所加外场为 500 Oe. 样品的热磁曲线如图 2 所示, 所对应的磁相变温度定义为 dM/dT 的极值.

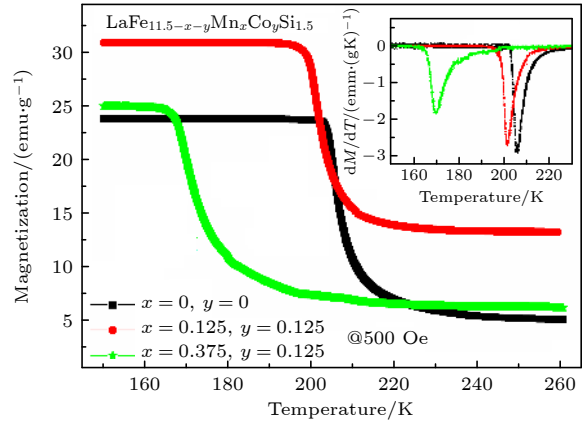


图 2 LaFe_{11.5-x-y}Mn_xCo_ySi_{1.5} 合金热磁曲线; 插图是 dM/dT 曲线

Fig. 2. Thermomagnetic curves of LaFe_{11.5-x-y}Mn_xCo_ySi_{1.5} alloys, inset is the dM/dT .

3 结果与讨论

3.1 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 合金磁相变温度的估算

首先对具有不同晶格常数的 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 合金体系进行几何优化. 通过拟合 $E-a$ 曲线可以确定体系能量最低时的晶格常数 $a_0 = 11.453$ Å, 这与相应的实验值 11.464 或 11.475 Å^[33,34] 之间的误差不超过 0.2%; 然后对该晶格常数下的体系进行加 U 几何优化得到最终 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 结构; 最后结合平均场理论估算磁相变温度, 计算体系铁磁态和反铁磁态的单点能. 由于 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 基合金为强关联体系, 因此需要对 La-d 轨道进行加 U 处理^[35]. 通过对多个 U 值的测试, 发现当 $U = 0.39$ eV 时估算得到的 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 磁相变温度为 191.4 K, 与实验报道的 183.0–198.0 K^[33,34,36] 非常接近, 与实验值 204.0 K (图 2) 也仅有 6% 的误差.

3.2 Co, Mn, Ni, Al 掺杂对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 基合金体系磁相变温度的影响

基于上述计算参数, 利用高通量第一性原理计算研究了 Co, Mn, Ni 和 Al 等元素掺杂以及 Fe 缺位对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 合金体系磁相变温度的影响. 首先研究了 LaFe_{11.5-x}T_xSi_{1.5} ($T = \text{Co, Mn, Ni, Al}$) 等单掺合金体系的磁相变温度. 通过比较掺杂原子分别占据 Fe^I 或 Fe^{II} 位时体系的单点能, 发现所有

的掺杂元素倾向于占据 Fe^{II} 位. 当用 Mn 元素替代 Fe 时, 随着 Mn 含量的升高, 估算出的磁相变温度随之降低, 与实验趋势相符 [37]. 当 x 为 0.125 时, 估算得 $\text{LaFe}_{11.375}\text{Mn}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度为 179.1 K, 与之前实验报道的具有相似成分的 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Si}_{1.5}$ 材料的磁相变温度 181.0 K 接近 [37]. 随着 Mn 含量增加到 $x = 0.25$, 估算 $\text{LaFe}_{11.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度为 167.8 K, 非常接近文献报道的实验值 168 K [37]. 当单掺杂 Co 和 Ni 元素时, 体系的磁相变温度随着掺杂量的增加而升高, 与实验报道的趋势一致 [38]. 在利用 Ni 进行掺杂, 当 y 取 0.125 时, 估算得到的 $\text{LaFe}_{11.375}\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度为 192.3 K, 接近文献报道的具有相近成分 $\text{LaFe}_{11.385}\text{Ni}_{0.115}\text{Si}_{1.5}$ 的实验值 195.0 K [38].

在上述工作的基础上, 研究了多元合金 $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 体系 ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375$; $y = 0,$

0.125) 的磁相变温度并构筑了成分与磁相变温度相图. 对于 Mn, Co 共掺杂的 $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$ 体系, 构筑的成分-磁相变温度相图如图 3(a) 所示. 当 $x = 0, y = 0.125$ 时, 体系磁相变温度从 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 的 191.4 K 提高到 192.6 K. 保持 Co 含量 $y = 0$ 或 0.125 不变, 此时体系的磁相变温度随 Mn 含量的增加而逐渐降低. 为了验证 Mn, Co 共掺杂体系中估算磁相变温度的准确性, 对 x 取 0.125 和 0.375 时所对应成分 $\text{LaFe}_{11.375-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度进行了实验验证. 如图 2 所示, 当 $x = 0.125$ 或 0.375 时, 实验测量所得到的磁相变温度分别为 200.0 或 170.0 K, 与理论估算的 179.6 ($x = 0.125$) 或 157.7 K ($x = 0.375$) 的误差分别为 10.2% 和 7.2%.

在 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 合金中同时掺杂 Mn 和 Al 原子, 估算 $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Si}_{1.5}$ 体系的磁相变温度并给出了磁相变温度随成分变化的相图. 如图 3(b) 所示, 随着 Al 和 Mn 的掺入, 体系的磁相变温度逐渐降低, 在 $\text{LaFe}_{11}\text{Mn}_{0.375}\text{Al}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 体系

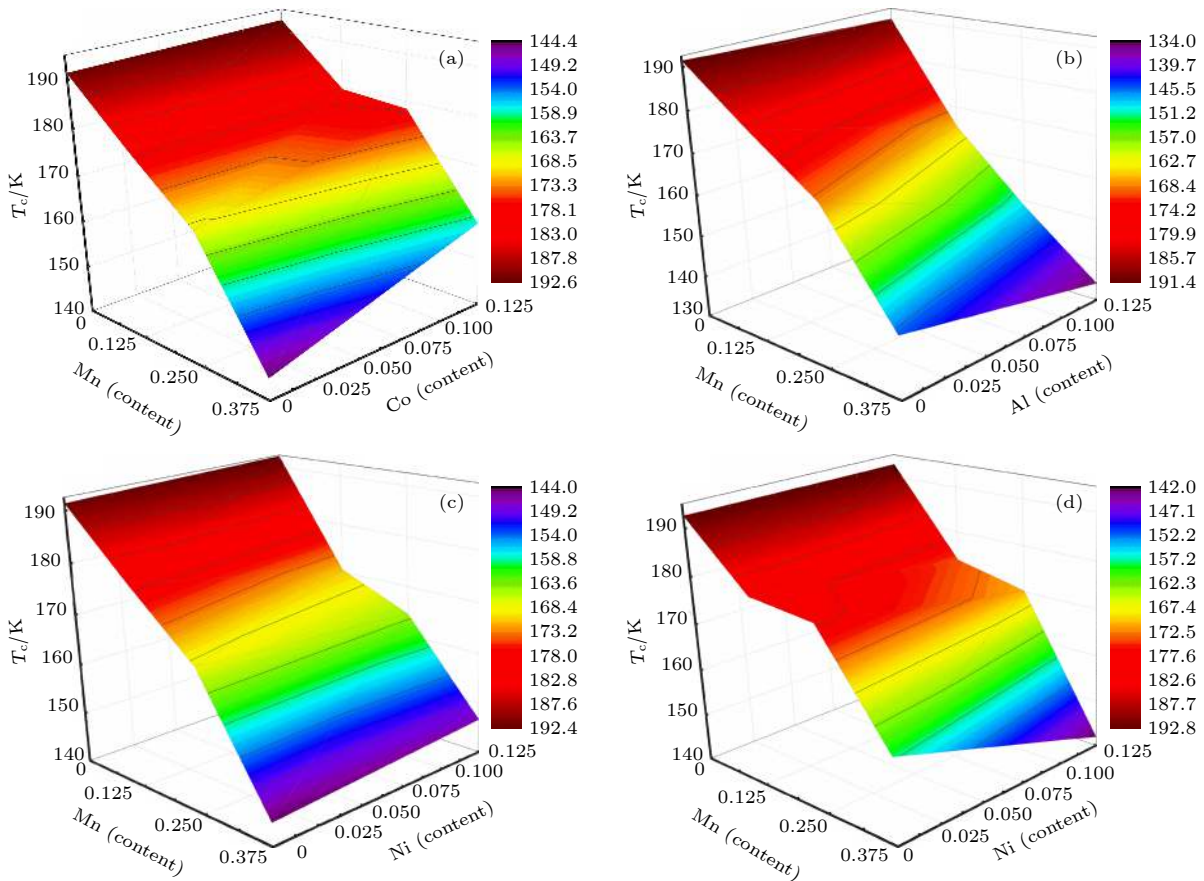


图 3 合金体系相变温度相图 (a) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$; (b) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Si}_{1.5}$; (c) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$; (d) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$

Fig. 3. The phase diagrams of phase transition temperature: (a) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$; (b) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Al}_y\text{Si}_{1.5}$; (c) $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$; (d) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ alloys.

中出现了磁相变温度最低值 134.2 K. 紧接着, 研究了 $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$ 合金体系的磁相变温度. 根据如图 3(c) 所示的成分-磁相变温度相图可以看出, 当 Mn 含量一定时, Ni 的掺入提高了体系的磁相变温度. 而当 Ni 含量一定时, 体系的磁相变温度则随 Mn 含量的增加逐渐降低. $\text{LaFe}_{11.5-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$ 体系的磁相变温度最高和最低值分别为 192.3 和 144.4 K. 进一步地, 本研究小组研究了 Mn, Ni 和 Co 三元共掺体系 $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$, 其成分-磁相变温度相图如图 3(d) 所示. 随着 Mn 含量的增加, 磁相变温度呈下降趋势; 而随着掺杂 Ni 含量增加, 体系磁相变温度逐渐升高, 在 $\text{LaFe}_{11.25}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 中磁相变温度达到最高值 192.8 K.

3.3 Fe 缺位对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金体系磁相变温度的影响

元素缺位也是一种有效调控磁相变温度的手

段^[39,40]. 本研究组研究了 Fe 缺位对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金体系磁相变温度的影响. 如前所述, 在 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 中, 每个晶胞中有 92 个 Fe 原子, Fe 可以占据 Fe^{I} 或 Fe^{II} 位. 当缺失 1 个 Fe 原子, 分别对 Fe^{I} 或 Fe^{II} 缺位时体系的能量进行对比, 发现相同缺失浓度下, Fe^{I} 缺失时体系的能量较低. 所以在下面的计算中, 将 Fe^{I} 位设为 Fe 的缺失位点. 当不掺杂任何元素, Fe^{I} 位缺失一个 Fe 原子时, $\text{LaFe}_{11.375}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度为 160.0 K, 与 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 的 191.4 K 相比有所下降. 进一步地, 对 Fe^{I} 位缺失一个 Fe 原子时多元掺杂合金体系 $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$, $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 及 $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 的磁相变温度进行了估算. 如图 4 所示, 在 Fe^{I} 位缺失一个 Fe 原子时, 掺杂 Mn, Co 和 Ni 时体系的磁相变温度变化的总体趋势与不缺位时类似.

这样, 通过高通量第一性原理计算的方法估算了 Co, Mn, Ni 和 Al 等元素掺杂以及 Fe 缺位时

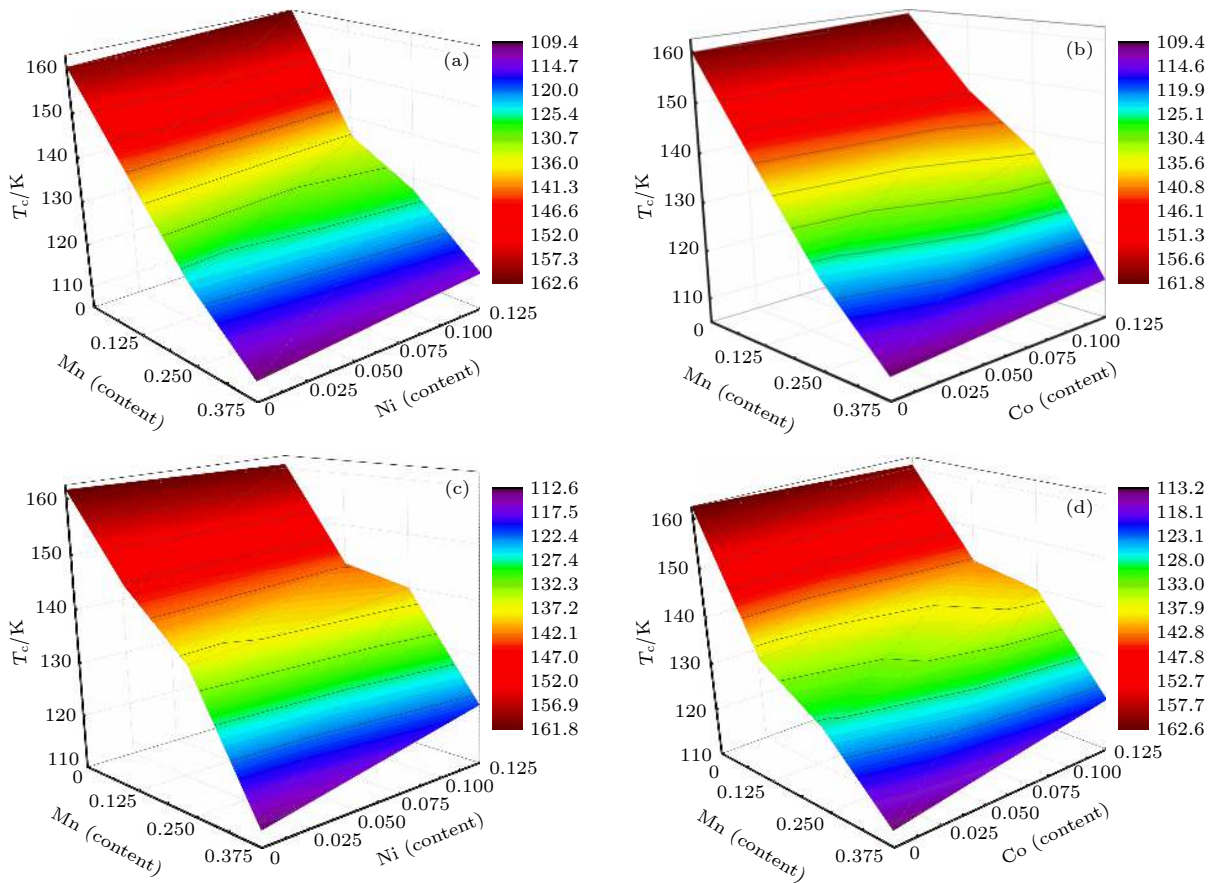


图 4 合金体系相变温度相图 (a) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$; (b) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$; (c) $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$; (d) $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$

Fig. 4. The phase diagrams of phase transition temperature: (a) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Si}_{1.5}$; (b) $\text{LaFe}_{11.375-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Si}_{1.5}$; (c) $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$; (d) $\text{LaFe}_{11.25-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ alloys.

LaFe_{11.5}Si_{1.5} 基金属体系的磁相变温度, 为实验上筛选具有合适磁相变温度的 La(Fe, Si)₁₃ 基磁制冷材料提供了技术支持.

3.4 PDOS 分析及 Fe 磁矩变化

磁制冷材料磁矩的大小是影响其磁熵变值的一个重要因素. 为了研究 Al, Co, Mn, Ni 等元素掺杂对 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 合金体系磁矩的影响, 分别计算了 LaFe_{11.375}T_{0.125}Si_{1.5} 体系投影态密度 (PDOS) 和元素掺杂后 Fe 的磁矩.

图 5 为 LaFe_{11.375}T_{0.125}Si_{1.5} 体系的 PDOS 分布. 从图 5(a) 中可以看出, 当掺入原子 Al 时, Al 自旋向上 (正) 和自旋向下 (负) 的 PDOS 值几乎是对称的, 因此 Al 没有磁性. Al-p 主要在 -10—-5 eV, 对 PDOS 有贡献. 虽然 Al-p 对体系 PDOS 的贡献很小, 但是 Al-p 与 Fe-d 的 PDOS 峰一一对应, 表明 Al-p 与 Fe-d 有一定的杂化. 在费米能级附近, Fe-d 自旋向上电子主要占据价带, Fe-d 自旋向下电子几乎均匀分布于价带和导带. Fe-d 自旋向上和向下电子 PDOS 的不对称分布使得 Fe^I 和 Fe^{II} 的平均磁矩分别为 1.716 μ_B /Fe^I 和 2.150 μ_B /Fe^{II}, 与计算得出的 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 体系中 Fe^I 和 Fe^{II} 的平均磁矩 1.758 μ_B /Fe^I 和 2.179 μ_B /Fe^{II} 相比有所减小.

当掺杂 Co 原子时, 发现费米能级附近电子自旋向上电子态密度主要分布在价带, 并且 PDOS 主要由 Co-d 与 Fe-d 共同贡献且二者 PDOS 峰耦合很好; Fe 自旋向下电子态密度几乎均匀分布在费米能级两侧的价带和导带, 而 Co-d 轨道自旋向下 PDOS 值相对 Fe-d 向价带方向有明显的移动, 导致 Co-d 与 Fe-d 的 PDOS 耦合较差 (图 5(b)). Fe-d 自旋向上和向下的 PDOS 值分布明显不对称, 计算得出 Fe^I 和 Fe^{II} 的平均磁矩分别为 1.758 μ_B /Fe^I 和 2.174 μ_B /Fe^{II}, 相比于掺 Al 体系, Co 掺杂体系中 Fe^I 和 Fe^{II} 的平均磁矩都有所增大, 与 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 体系中 Fe^I 和 Fe^{II} 的磁矩几乎一致.

Mn 原子掺杂相比于 Co 和 Al 的掺杂, 情况有所不同. 如图 5(c) 所示, Mn-d 的 PDOS 峰相对于 Fe-d 向右偏移, 并且自旋向上电子态密度最高峰出现在费米能级处, Mn-d 与 Fe-d 耦合较强, 峰值一一对应; 而在能量为 -5.00—0.25 eV, Mn-d 与 Fe-d 自旋向下的 PDOS 杂化增强; 能量高于 0.25 eV 时, PDOS 主要由 Mn-d 贡献, 且与 Fe-d 耦合变差. Fe-d 自旋向上和向下的 PDOS 值分布更加不对称, 导致 Fe^I 和 Fe^{II} 的平均磁矩分别为 1.773 μ_B /Fe^I 和 2.188 μ_B /Fe^{II}, 与 LaFe_{11.375}Co_{0.125}Si_{1.5} 相比, 磁矩进一步增加, 相比于 LaFe_{11.5}Si_{1.5} 体系中 Fe^I 和 Fe^{II}

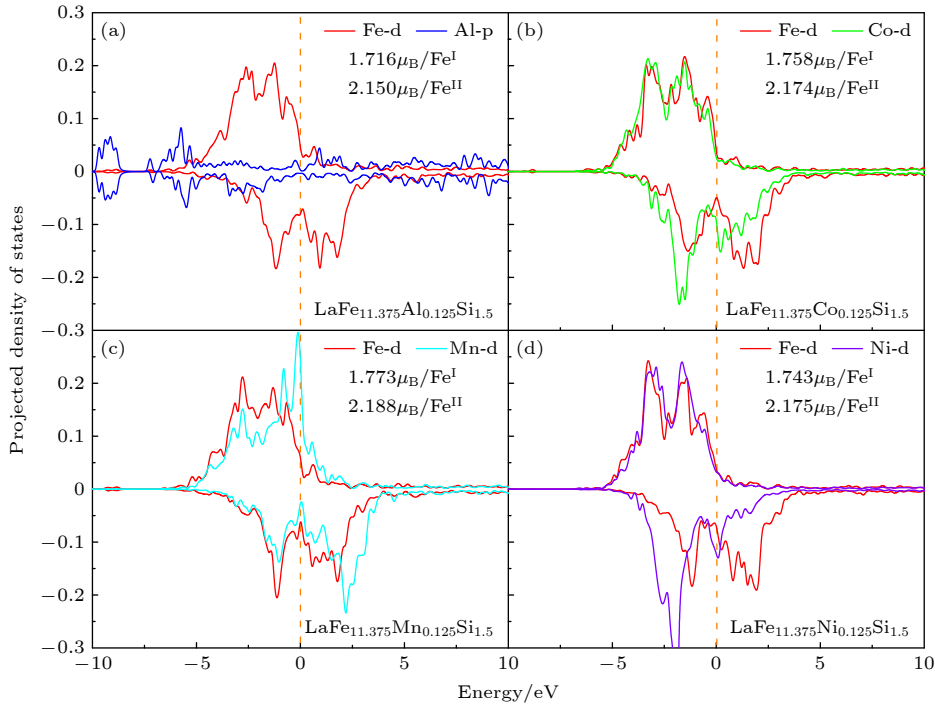


图 5 LaFe_{11.5-x}T_xSi_{1.5} (T = Al, Co, Mn, Ni) 合金体系的 PDOS 图

Fig. 5. The PDOS of LaFe_{11.5-x}T_xSi_{1.5} (T = Co, Mn, Ni, Al) alloys.

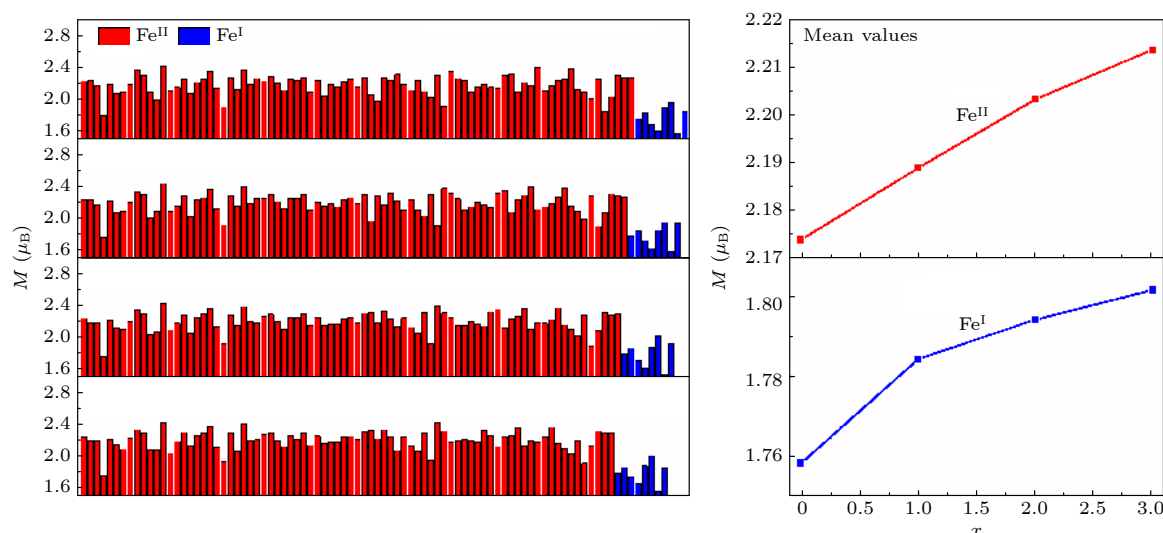

 图 6 $\text{LaFe}_{11.375-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 合金体系中 Fe 的磁矩

 Fig. 6. The magnetic moment of Fe atom in $\text{LaFe}_{11.375-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ alloys.

的磁矩 $1.758\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 和 $2.179\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 也有所增加. 掺杂 Ni 时, $\text{LaFe}_{11.375}\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 合金的 PDOS 分布与掺 Co 时相似 (图 5(d)). 相比于 Co-d 的 PDOS 分布, 自旋向下 Ni-d 的 PDOS 峰明显向左偏移, 导致自旋向上与向下 PDOS 分布比较对称. Fe-d 的 PDOS 存在明显的不对称分布, 估算 $\text{LaFe}_{11.375}\text{Ni}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 合金中 Fe 的磁矩分别为 $1.743\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 和 $2.175\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, 相比于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 体系中 Fe^{I} 和 Fe^{II} 的磁矩有所减小.

从上述结果可以得出, 相比于 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 体系, 掺杂 Ni 和 Al 时 Fe^{I} 和 Fe^{II} 磁矩稍微减小; 掺杂 Co 时 Fe^{I} 和 Fe^{II} 磁矩几乎不变, 只有掺入 Mn 时磁矩才有所增加. 进一步地, 对多元掺杂 $\text{LaFe}_{11.375-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.125}\text{Si}_{1.5}$ 合金体系的磁矩进行了计算, 研究了该体系中 Fe 磁矩随 Mn 含量增加的变化趋势. 如图 6 所示, 随着 Mn 含量增加, 每个 Fe^{I} 和 Fe^{II} 原子的磁矩都受到不同程度的影响, 平均磁矩都有所增加, 由 $1.758\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 和 $2.179\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($x = 0$) 分别增加到 $1.802\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ 和 $2.213\mu_{\text{B}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($x = 0.375$).

4 结 论

利用高通量第一性原理计算研究了 Co, Mn, Ni, Al 及 Fe 缺位掺杂对 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金体系磁相变温度的影响. 首先估算单掺体系的磁相变温度并与文献报道的实验结果进行对照, 发现计算方法有较高的准确性; 然后对多元掺杂的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$

基合金体系进行了高通量第一性原理计算, 结果表明, Mn 和 Fe 缺位的掺入使得体系磁相变温度降低, 而掺杂 Co 和 Ni 可以提高体系的磁相变温度; 掺杂 Mn 时可以提高 Fe 的磁矩. 根据计算给出的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 基合金体系中的成分-磁相变温度相图, 可以在 109.4—192.8 K 宽的温度范围内选择合适的合金成分. 高通量第一性原理计算可以降低研究成本, 提高科研效率, 为后续实验选取合适的磁制冷材料提供研究基础和技术支持.

本文的数值计算是在南京大学高性能计算中心的计算机集群上完成的, 感谢南京大学高性能计算中心提供计算平台.

参考文献

- [1] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 物理学报 **65** 217502]
- [2] Brown G V 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 3673
- [3] Wang D H, Huang S L, Han Z D, Cao Q Q, Su Z H, Zou W Q, Du Y W 2004 *J. Alloys Compd.* **377** 72
- [4] Wang D H, Huang S L, Han Z D, Su Z H, Wang Y, Du Y W 2004 *Solid State Commun.* **131** 97
- [5] Zhu H Y, Xia N, Huang L T, Cheng J, Zhang Y D, Jin P Y, Zhang C, Huang J H 2019 *Chin. Rare Earth.* **2** 63 (in Chinese) [朱泓源, 夏宁, 黄立婷, 程娟, 张英德, 金培育, 张成, 黄焦宏 2019 稀土 **2** 63]
- [6] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [7] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *Appl. Phys.* **86** 6315
- [8] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X

- X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [9] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [10] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [11] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 450
- [12] Wang D H, Han Z D, Xuan H C, Ma S C, Chen S Y, Zhang C L, Du Y W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077506
- [13] Liu E K, Wang W H, Zhang H W, Wu G H 2012 *Mater. Chin.* **31** 13 (in Chinese) [刘恩克, 王文洪, 张宏伟, 吴光恒 2012 中国材料进展 **31** 13]
- [14] Huang H, Zhang L, Liu Y, Liu H X 2010 *Refrigeration and Air-Conditioning* **3** 70 (in Chinese) [黄辉, 张龙, 刘煜, 刘合心 2010 制冷与空调 **3** 70]
- [15] Jacobs S, Auringer J, Boeder A 2014 *Int. J. Refrig.* **37** 84
- [16] Eriksen D, Engelbrecht K, Bahl C R H, Bjørk R, Nielsen K K, Insinga A R 2015 *Int. J. Refrig.* **58** 14
- [17] Barcza A, Katter M, Zellmann V, Russek S, Jacobs S, Zimm C 2011 *IEEE Trans. Magn.* **47** 10
- [18] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Cheng Z H 2002 *Physics* **31** 139 (in Chinese) [胡凤霞, 沈保根, 孙继荣, 王光军, 成昭华 2002 物理 **31** 139]
- [19] Moreno R L M, Romero M C, Law J Y, Franco V, Conde A, Radulovic A I, Maccaric F, Skokov K P, Gutfleisch O 2018 *Acta Mater.* **160** 137
- [20] Shen J 2008 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [沈俊 2008 博士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [21] Chang H, Chen N X, Liang J K, Rao G H 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 109
- [22] Beth S M 1971 *Phys. Rev. B* **4** 4081
- [23] Beth S M 1972 *Phys. Rev. B* **6** 3326
- [24] Beth S M 1973 *Phys. Rev. B* **8** 4383
- [25] Beth S M 1976 *Phys. Rev. B* **13** 1183
- [26] Beth S M 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1555
- [27] Beth S M 1978 *Phys. Rev. B* **17** 2809
- [28] Shick A B, Pickett W E, Fadley C S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9213
- [29] Tribhuwan P, David S P 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 034038
- [30] Wiesenecker G, Baerends E J 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 6721
- [31] te Velde G, Baerends E J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 7888
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Boutahar A, Phejar M, Paul-Boncour V, Bessais L, Lassri H 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 1795
- [34] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Hu F X, Cheng Z H, Zhu T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6981
- [35] Talakesh S, Nourbakhsh Z 2019 *Indian. J. Phys.* **93** 571
- [36] 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
- [37] Hu J, Guan L, Fu S, Sun Y Y, Long Y 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **354** 336
- [38] Sun S, Ye R C, Long Y 2013 *Mater. Sci. Eng. B* **178** 60
- [39] Hu Y G, Song L, Wang G F, Li F A, Tegus O 2011 *Chin. J. Rare Mater.* **35** 877 (in Chinese) [胡义嘎, 松林, 王高峰, 李富安, 特古斯 2011 稀有金属 **35** 877]
- [40] Dai H Y, Wang M M, Li T, Liu D W, Yang Y, Chen Z P 2021 *Ceram. Int.* **47** 15139

High-throughput computation on relationship between composition and magnetic phase transition temperature of LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based magnetic refrigeration materials*

Su Wen-Xia¹⁾ Lu Hai-Ming^{2)†} Zeng Zi-Rui¹⁾ Zhang Yi-Fei³⁾ Liu Jian³⁾
 Xu Kun⁴⁾ Wang Dun-Hui^{1)‡} Du You-Wei¹⁾

1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Jiangsu Provincial Key Laboratory for Nanotechnology, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

2) (*College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

3) (*Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

4) (*Qijing Normal University, Qijing 655011, China*)

(Received 8 June 2021; revised manuscript received 9 June 2021)

Abstract

La(Fe, Si)₁₃-based alloys have attracted more and more attention, for they exhibit giant magnetocaloric effects. In order to broaden their magnetic refrigeration temperature ranges, achieving a series of La(Fe, Si)₁₃-based alloys with different magnetic phase transition temperatures is of great significance. Unlike the traditional research method, in this paper, a high-throughput first-principles computation is performed to estimate the magnetic phase transition temperature of the LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloy by employing AMS-BAND software and the mean field theory. We investigate the effects of doping Mn, Co, Ni, Al atoms and Fe-vacancies on the magnetic phase transition temperature of LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloy, and give the phase diagrams between the composition and magnetic phase transition temperature. The calculated results demonstrate that the magnetic phase transition temperature of the LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloy increases with the increase of Co and Ni content. However, it shows an opposite result when Mn atom is doped. As for the LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloy with the Fe-vacancies, the research results indicate that the absence of Fe atoms will reduce the magnetic phase transition temperature. Furthermore, when Mn, Co, Ni and Al atoms are doped in the alloys with Fe-vacancies, the variation tendency of the magnetic phase transition temperature with the change of the doping content is similar to that without the Fe-vacancies. Some estimated results are compared with the experimental or reported results, showing that they are in good agreement with each other. The PDOS and the magnetic moments of Fe atoms in the Mn, Co, Ni, Al-doped LaFe_{11.5}Si_{1.5}-based alloys are calculated, in which only the doping of Mn atoms can increase the magnetic moments of Fe atoms. Using the method of high-throughput first-principles calculation can effectively reduce the research cost and improve the working efficiency. In addition, it can provide technical support for the experimental selection of magnetocaloric materials with appropriate magnetic phase transition temperatures.

Keywords: high throughput calculation, magnetic refrigeration, magnetic phase transition temperature, the first principles

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb

DOI: 10.7498/aps.70.20211085

* Project supported by National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFB0702701), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51771091), and the Local Colleges Applied Basic Research Projects of Yunnan Province, China (Grant No. 2018FH001-001).

† Corresponding author. E-mail: haimlu@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wangdh@nju.edu.cn