

La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ 合金中的磁相变、X 射线衍射谱变化和磁热性能*

陈湘^{1)2)†} 贺兵¹⁾

1) (内江师范学院物理与电子信息工程学院, 内江 641100)

2) (The Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA)

(2025 年 7 月 26 日收到; 2025 年 8 月 16 日收到修改稿)

为了明确 La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ 合金的变磁相变属性和对应的晶体结构特征, 以及伴随的磁热效应, 本文研究了该合金在磁场诱导和温度诱导下的变磁相变过程及其对应的 X 射线衍射图谱 (X-ray diffraction spectrum, XRD) 变化, 并对不同测量模式下磁热性能进行深入对比. 结果表明, La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ 合金主相在低场升温过程中, 温度诱导的磁相变顺序为反铁磁态→铁磁态→顺磁态; 在等温磁化过程中, 在不同温度区间呈现出了 3 种磁场诱导的变磁相变, 即在低温时的两种反铁磁态 (antiferromagnetic, AFM) 与铁磁态 (ferromagnetic, FM) 之间的相变, 以及高温的顺磁态 (paramagnetic state, PM) 与 FM 态之间的相变, 且其对应的临界磁场 (critical magnetic field, H_C) 比 LaFe₁₂B₆ 母合金的低得多. 零场和加场变温 XRD 图谱显示 La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ 合金的主相在磁无序和有序态间的转变过程中, 会伴随磁晶耦合现象, 其结果是 XRD 图谱中除原有主相的衍射峰外, 还会出现一些 PM 态下无法观察到的新衍射峰, 并且其强度随着温度的降低或磁场的增大而增强. 另外, 在基于连续测量模式下的等温磁化数据所计算的磁熵变随温度变化曲线中, 可在居里温度附近观察到因磁场诱导 PM-FM 一级变磁相变而导致的大磁熵变 (ΔS_M), 如在 70 kOe 的磁场下, 在 50 K 附近的最大磁熵变可达 19 J/(kg·K), 相对制冷量约为 589.1 J/kg. 然而在同样的测量模式下, 却没有观察到因 AFM-FM 变磁相变所期望的大磁熵变. 但采用非连续测量模式, 则同样观察到 AFM-FM 变磁相变过程伴随的大磁熵变, 如在 70 kOe 的磁场下, 8 K 附近的最大磁熵变可达 -12 J/(kg·K).

关键词: La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ 合金, 磁相变, 磁热效应, X 射线衍射谱**PACS:** 75.47.Np, 76.30.Kg, 75.40.-s, 75.30.Sg**DOI:** 10.7498/aps.74.20251002**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251002

1 引言

目前, 在 Gd₅Si₂Ge₂^[1-5], MnAs_{1-x}Sb_x^[6,7], Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}Sn_x^[8-10], MnFeP_{1-x}As_x^[11] 和 LaFe_{13-x}Si_x^[12-14] 等材料中, 均存在磁场诱导的一级变磁相变现象, 其宏观特征就是等温磁化曲线呈台阶状, 即磁化强度存在突变, 同时伴随巨磁热效应 (giant magneto-

caloric effect, GME), 因此被磁制冷研究领域广泛关注; 其微观特性就是在磁场诱导变磁相变时, 材料的晶体结构发生转变或者晶胞大小发生非连续变化, 即通常所说的磁晶耦合或者磁弹性耦合, 如在由顺磁 (paramagnetic, PM) 态向铁磁 (ferromagnetic, FM) 态的转变过程中, Gd₅Si₂Ge₂ 合金从单斜 $P121/1$ 结构转变为正交 $Pnma$ 结构^[15], Ni_{0.50}Mn_{0.50-x}Sn_x 合金从正交 $Pnma$ 结构的马氏体相转

* 四川省科技计划 (批准号: 2022YFG0267) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gxucx@163.com

变为立方 $Fm\bar{3}m$ 结构的奥氏体相^[16]; 而 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ 合金晶体虽然结构并未发生变化, 但晶胞体积增大了 0.439%^[17], $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ 也存在类似的体积突变现象. 实际上, 在磁场诱导的磁有序态之间转变过程中也存在一级变磁相变现象, 如 DySb ^[18], ErRu_2Si_2 ^[19], HoCuSi ^[20] 等合金, 在反铁磁 (antiferromagnetic state, AFM) 态向 FM 态的转变过程中, 其等温磁化曲线中存在磁化强度的台阶状非连续变化, 并伴随巨磁热效应.

2016 年, Diop 等^[21,22] 在 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 巡游电子合金体系中观察到因磁场诱导变磁相变导致的低温下 AFM-FM 相变和高温下 PM-FM 相变, 如在 2 K 温度下, 存在临界磁场 (critical magnetic field, H_C) 分别为 71.5 和 92.5 kOe ($1 \text{ Oe}=10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 的两个 AFM-FM 相变; 在 Curie 温度 (T_C) 以上, 同样存在因磁场诱导的 PM-FM 相变, 并且这些相变均呈现一级变磁相变特征. $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金因其丰富的磁相变特性和优异的磁热效应^[23] 而成为磁性材料研究的热点体系. 研究人员已先后对 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ^[24-26], $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ^[27], $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ ^[28] 体系进行了深入研究. 其共同结论是用少量的 Ce, Pr, Nd 替代 La, 可使 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 体系变磁相变的 H_C 大幅度减小. 但从结果来看, 这些研究之间存在两个不统一, 其一是对于合金在低温下的变磁相变认识不统一, 如 Diop 等^[21] 认为 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金在低场下 ($\leq 40 \text{ kOe}$) 的磁相变过程是从低温的 AFM 态转变为高温的 PM 态, 但 Chen 等^[28] 则认为 $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在低场下的磁相变过程应该是 AFM \rightarrow FM \rightarrow PM. 另外一个对于因磁场诱导 PM-FM 变磁相变引起的磁熵变大小认识的不统一, 在文献^[27] 中 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 系列合金在居里温度附近展现出了巨磁热效应, 如在 70 kOe 磁场下, $x = 0.05, 0.1, 0.15$ 和 0.2 对应合金的最大磁熵变分别为 -13.4, -15.4, -12.5 和 -13.0 J/(kg·K), 但对 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金而言, 相同的磁场下居里温度附近的最大磁熵变仅为 -6.8 J/(kg·K)^[23]. 更重要的是, 目前针对 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 系列合金中磁晶耦合或者磁弹性耦合效应的研究较少, 但这又是进一步深入研究该系合金磁相变的基础. 因此, 还需对 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 巡游电子合金体系的磁相变过程以及是否存在磁晶耦合或者磁弹性耦合现象、巨磁热效应等进行深入研究.

已有研究^[24-28] 表明, 在 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 体系中, 采

用少量 Ce, Pr, Nd 替代 La, 可显著降低该体系低温下磁场诱导变磁相变的 H_C ; 此外, 在 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 巡游电子系统中, 采用少量 Ce, Pr, Nd 替代 La, 不仅能够调节 T_C 以上 PM-FM 相变的 H_C , 还可以增强等温磁熵变^[29-35]. 综合以上因素, 为进一步探究其他轻稀土元素替代 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金中的 La 时, 对材料物相及其晶体参数和磁性等的影响, 本工作根据 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在不同条件下的磁化测量结果和粉末 X 射线衍射 (X-ray diffraction spectrum, XRD) 谱, 深入研究了 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 化合物的磁相变过程及其中的磁晶耦合现象.

2 实验方法

选用 La (纯度为 99.9%, 下文如无特殊说明, 所涉含量均指质量分数)、Pr (纯度为 99.98%)、Fe (纯度为 99.95%) 和 B (纯度为 99.9%) 作为原材料, 按照正常化学计量比进行称量, 另额外加入 La 和 Pr 各自质量的 3% 以补偿熔炼损耗. 采用充有高纯 Ar 气的钨极非自耗电弧炉制备样品, 制备时反复熔炼 6 次. 用金属 Ta 片包裹铸态样品, 随后密封于充有高纯 Ar 气的小石英管中, 之后置于管式炉中, 在 900 °C 保温 28 d, 然后采用冰水淬火 (不破碎石英管). 采用 X'Pert Pro XRD 测试粉末样品的物相组成, 室温下采用 Cu 靶 ($K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$) 测试; 零场和加场变温时采用 Mo 靶 ($K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$). 零场变温 XRD 测试过程为: 首先在零场下将样品降温至 70 K, 随后在 10°—70° 范围内进行扫描; 扫描完成后, 将样品降温至 60 K, 然后依次在 60, 55, 45, 35, 25, 15 K 温度下进行扫描. 加场变温测试过程为: 同样在零场下将样品降温至 70 K, 然后加上 30 kOe 的磁场, 再在 10°—70° 范围内进行扫描; 为避免样品磁化后对磁状态的影响, 测试结束后将样品在零场下升温至室温, 然后再降温至 60 K 进行加场 XRD 测试, 重复以上过程, 并完成 55, 45, 35, 25, 15 K 温度下的测试. 采用 MPMS XL 超导量子干涉磁性测量仪 (SQUID) 测试块状样品的磁学性能, 测温范围为 2—300 K, 磁场范围为 0—70 kOe, 分别在零场冷却后升温 (zero-magnetic field cooled warming, ZFCW) 模式和加场冷却 (magnetic field cooling, FC) 模式下进行测量. 为了进一步观察不同温度下磁场诱导变磁相变的趋势, 本工作还采用了非连续方法测量磁

化曲线,即在零场的情况下将样品从室温冷却到测量温度,然后加场进行等温磁化测量,测试完成后在零场下将样品升温至室温,以确保样品完全处于顺磁状态,然后再进行下一个温度的等温磁化测量.

3 实验结果与分析

3.1 相与结构

单相 $RFe_{12}B_6$ 的制备非常困难,迄今为止的研究中的 $RFe_{12}B_6$ 合金中都含有一定量的杂相,如 $LaFe_{12}B_6$ 合金中存在约 8% 的 Fe_2B ^[21], $NdFe_{12}B_6$ 合金中存在 23% (原子分数) 的 $\alpha-Fe$ ^[36], $PrFe_{12}B_6$ 合金中甚至含有更多的 $\alpha-Fe$ ^[37]. 图 1 是 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 样品的室温零场 XRD 图谱,顶部的蓝色曲线是测量谱线(黑色- Y_{Obs})和六方晶系 $SrNi_{12}B_6$ 型结构的 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$, Fe_2B 和 $\alpha-Fe$ 三相计算谱线(黄色- Y_{Calc})的差,底部给出了 $LaFe_{12}B_6$, Fe_2B , $\alpha-Fe$ 三相的标准衍射峰.可以看出,样品的主相为具有六方晶系 $SrNi_{12}B_6$ 型结构的 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$, 杂相为 Fe_2B 和 $\alpha-Fe$. 为保证通过实验曲线所得到的各相晶体结构参数和质量百分比的准确性,对 XRD 谱进行包含 $LaFe_{12}B_6$, Fe_2B , $\alpha-Fe$ 三相的 Rietveld 精修,相关参数分别为图形方差因子 $R_p = 8.16\%$ 、布拉格因子 $R_B = 7.94\%$ 和期望方差因子 $R_{exp} = 3.87\%$,均在合理的范围内.精修结果表明,杂相 Fe_2B 和 $\alpha-Fe$ 的质量分数分别约为 9.3% 和 1.0%,这与文献 [21] 报道的 $LaFe_{12}B_6$ 合金中含有约 8% 的 Fe_2B 具有较好的一致性.另外, $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 主相的晶格参数为 $a = 9.6042(3) \times 10^{-1}$ nm 和 $c = 7.5941(1) \times 10^{-1}$ nm,其值小于 $LaFe_{12}B_6$ 母合金 ($a = 9.631(5) \times 10^{-1}$ nm 和 $c = 7.612(1) \times 10^{-1}$ nm)^[22] 和掺杂 Ce 的 $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{12}B_6$ 合金 ($a = 9.630(3) \times 10^{-1}$ nm 和 $c = 7.610(1) \times 10^{-1}$ nm)^[38],这与 Pr 的原子半径小于 La 和 Ce 有关.这种晶格常数的减小可能会引起合金中磁性离子态密度的变化,进而导致磁性发生明显变化.另外, Ma 等^[27] 研究了 $La_{1-x}Pr_xFe_{12}B_6$ 系列合金的磁相变和磁热效应,发现 $x = 0.05-0.2$ 时,Pr 能替代 La 形成替代式固溶体.对比名义成分均为 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 的合金主相的晶格常数可知,本工作所表征的晶格常数和文献 [27] 中的结果 ($a = 9.586 \times 10^{-1}$ nm 和 $c = 7.579 \times 10^{-1}$ nm) 具有较好的一致性,这说明本工作中的 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 样品为替代式固溶体.

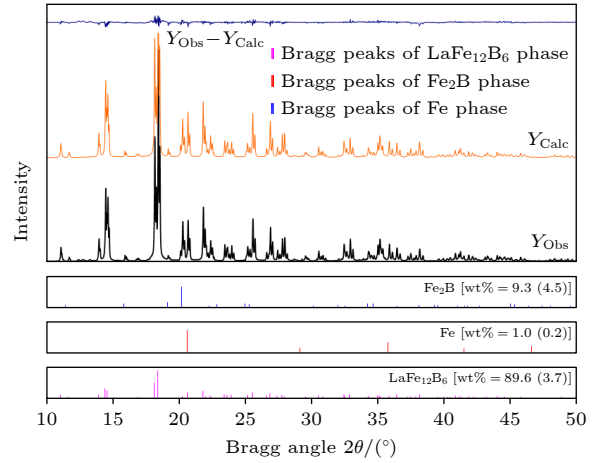


图 1 $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ 合金的室温 XRD 谱及 Rietveld 精修结果(蓝线表示测量值(Y_{Obs})和计算值(Y_{Calc})之间的差值,以蓝色显示在顶部,图形方差因子(R_p)为 8.16%,布拉格因子(R_B)为 7.94%,期望方差因子(R_{exp})为 3.87%)

Fig. 1. Room temperature XRD spectrum (black line) and Rietveld refinement result (orange line) of $La_{0.9}Pr_{0.1}Fe_{12}B_6$ alloy (The blue line represents the difference between measurement value (Y_{Obs}) and calculated value (Y_{Calc}) shown on top in blue, graph variance factor (R_p) is 8.16%, Bragg factor (R_B) is 7.94%, and expected reliability (R_{exp}) is 3.87%).

3.2 磁相变

图 2(a) 给出了 0.1—70 kOe 的磁场范围内,在 ZFCW 和 FC 测量模式下的磁化强度 M 随温度 T 的变化曲线,由于 140—300 K 温度范围内两种测量模式下曲线变化均非常小,因此本文没有给出该温度范围内的 $M-T$ 曲线.从图 2(a1) 可以看出,在低温范围内 (≤ 20 K),因磁场的不同而合金表现出了不同的磁相变行为,在 5—25 kOe 磁场范围内出现第 1 个磁化强度的台阶状变化,在 35—70 kOe 磁场范围内出现第 2 个磁化强度台阶状变化;但在 30 kOe 磁场下,磁化强度未发生明显变化,该磁场下的曲线可视为一条临界分界线,将两个台阶状变化区域分隔开.为了确认上述磁相变的性质,基于 ZFCW 模式下的 $M-T$ 曲线,计算并绘制了相应的 $dM/dT-T$ 曲线,如图 2(b) 所示.由图 2(b1), (b2) 可知,以 30 kOe 磁场下的曲线为分界线,在低场(外加磁场 $H < 30$ kOe)和高场 ($H > 30$ kOe) 下的曲线都存在向上的峰值,这是 AFM-FM 相变的典型特征之一,且由 $dM/dT-T$ 曲线中的峰值点可以确定对应的磁相变温度.图 2(b1), (b2) 的峰值定标结果表明,在低场下,随着磁场从 5 kOe 增至 25 kOe, AFM-FM 的相变温度从 18 K 降低到 6 K;在高场下,随着磁场从 35 kOe 增至

70 kOe, 相变温度从 12 K 降低到 4 K. 需要进一步讨论两个台阶状变化的关系, 若合金在低温下只存在一种形式的 AFM-FM 相变, 则 30 kOe 磁场下的 M - T 曲线也应该是台阶状, 因为在更高的磁场下磁化强度变化都能出现台阶状, 这表明 30 kOe 的磁场并不能使合金中的反铁磁态完全转变为铁磁态. Diop 等^[21] 研究表明, 在 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 2 K 等温磁化曲线中, 分别在 71.5 和 92.5 kOe 处出现由磁场诱导变磁相变而导致的两个明显的台阶状磁化强度突变; Chen 等^[28] 提出了 $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在低温下存在两种 AFM-FM 相变的观点. 结合上述研究^[21,28] 及实验结果可知, 在低温下 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金存在两种不同的 AFM 态: 第 1 个 AFM 态仅存在于低场中, 其转变为 FM 态的势垒相对较低, 较小的磁场可诱导其转变为具有高磁化强度的 FM 态; 第 2 个 AFM 态在低场下处于磁自旋冻结状态, 转变为 FM 态的势垒相对较高, 由图 2(a1) 可知, 即使在 70 kOe 磁场下, 低温部分的曲线仍呈台阶状, 即第 2 个 AFM 态尚未完全转变

为 FM 态. AFM(1) 和 AFM(2) 之间是否存在转变关系, 以及与 FM 之间转变的物理过程尚需通过中子衍射或者穆斯堡尔谱等实验手段加以证实. 本文研究中没有足够的证据证实第 2 个 AFM 态是从第 1 个 AFM 态转移而来的, 因此本工作认为这两种 AFM 态都存在于合金的基态中, 它们在外场诱导下直接转变为 FM 态.

如图 2(a1) 所示, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在高温区仅表现出类 FM-PM 相变特征. 这表明在 ZFCW 模式下, 低温 AFM 态在超过临界温度后完全转变为 FM 态, 之后随温度的升高而转变为 PM 态. 如图 2(b3) 所示, 在 dM/dT - T 曲线的高温区 (≥ 30 K), 均可观察到向下的峰, 该现象是 FM-PM 相变的典型特征, 其 T_C 为 dM/dT - T 曲线中峰值(最小值)对应的温度. 结果表明, 随着磁场从 0.1 kOe 增至 70 kOe, T_C 从约 50 K 升高到约 82 K, 即合金在较大温度范围内存在磁场诱导的 FM-PM 相变, 此特性表明该合金体系具有优异的磁热效应, 在磁制冷领域展现出良好的应用潜力.

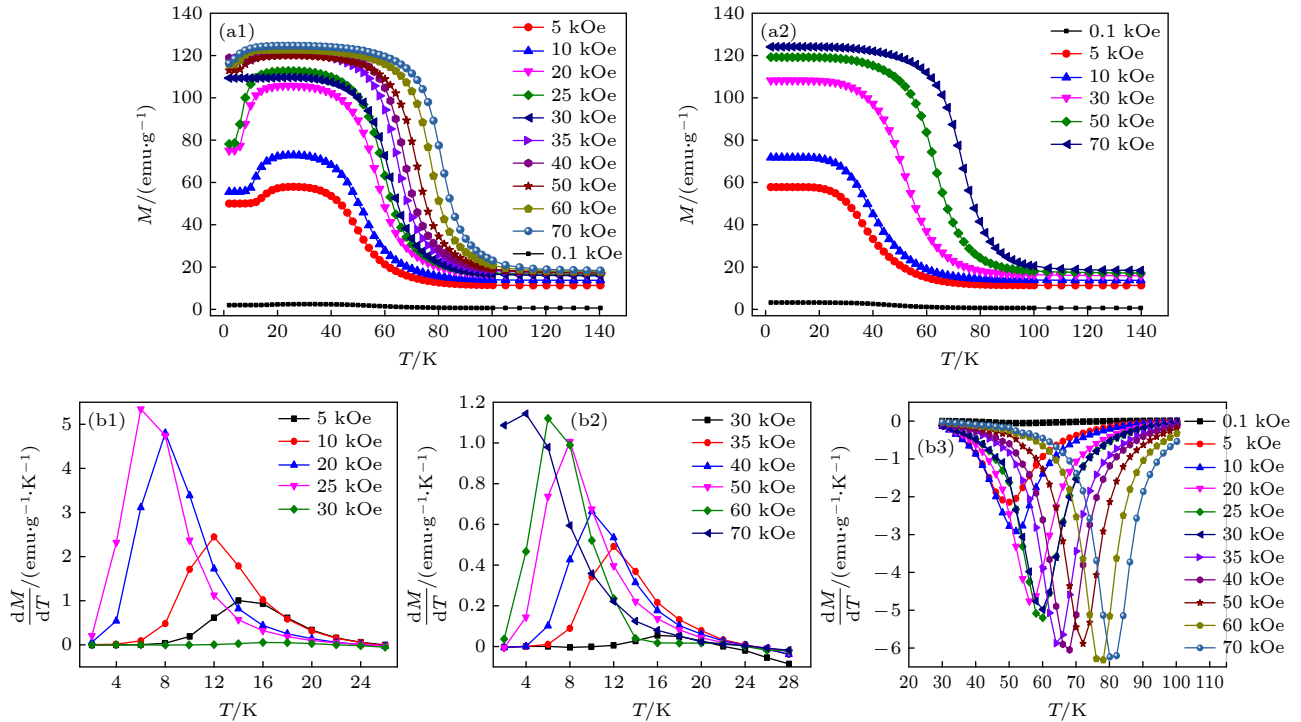


图 2 在 0.1—70 kOe 的外加磁场中, ZFCW 模式 (a1) 和 FC 模式 (a2) 下 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁化强度-温度 (M - T) 曲线. 不同磁场和温度下 ZFCW 模式磁化数据导出的 dM/dT 曲线 (b1) 5—30 kOe, 2—26 K; (b2) 30—70 kOe, 2—28 K; (b3) 0.1—70 kOe, 30—100 K

Fig. 2. Magnetization-temperature M - T curves measured under zero-magnetic field cooled warming (ZFCW) (a1) mode and field cooling (FC) (a2) mode in applied magnetic fields of 0.1—70 kOe. (b1)–(b3) dM/dT curves derived from magnetization data of ZFCW mode under different magnetic fields and temperatures: (b1) 5—30 kOe, 2—26 K; (b2) 30—70 kOe, 2—28 K; (b3) 0.1—70 kOe, 30—100 K.

相比而言,在FC模式下(图2(a2)), $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的主相仅表现出单一的磁相变行为,仅存在PM-FM相变.这表明合金在降温过程中由PM态转变为FM态后,即使温度降低到一定值后,也不会转变为AFM态, $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 系其他合金中也存在类似现象[21,27].其原因可能在于合金处于FM态时体系具有更低的化学势,具有更好的稳定性,即合金从高势能的AFM态转变为低势能的FM态,相比于从低势能的FM态转变为高势能的AFM态更容易发生.因此相同的磁场下在ZFCW中可以观察到AFM \rightarrow FM相变,而在FC中却观察不到FM \rightarrow AFM相变.此外,根据FC模式下的 $M-T$ 曲线,也可以绘出对应的 $dM/dT-T$ 曲线,并求出不同磁场下相应的磁相变温度.综上所述,ZFCW和FC模式下FM-PM相变的 T_C 存在差异,即存在热滞现象,且两种测量模式在不同磁场下的居里温度差非常稳定,均保持在9 K左右,该值低于文献[27]中名义成分同为 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的14 K以及 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的12 K[38].

如图2(a1), (a2)所示,在100—140 K的高温范围内, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中主相完全处于PM态,由于其饱和磁矩很小,该相对合金总磁化强度的贡献很小.但由于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 的 T_C 分别为1043 K[39]和1015 K[40],在本工作测量温度范围内始终呈FM态,即使在较小的外场下,也有较大的磁化强度.如在115—140 K温度范围内,5 kOe到70 kOe磁场下合金的磁化强度明显高于0.1 kOe磁场下磁化强度的值,这就是FM态的 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 磁化的结果,且其值保持在15.8—19.2 emu/g之间.这也表明在本工作的测量温度范围内 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 相的饱和磁化强度能够保持稳定.

此外,观察图2(a1)中低温($T \leq 10$ K)、低场($5 \text{ kOe} \leq H < 30 \text{ kOe}$)区域的曲线可知, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁化强度远高于图2(a2)中在115—140 K温度范围内的磁化强度(19.2 emu/g).这一现象与 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 母合金相比存在较大差异,后者由于在基态下处于AFM态,因而在ZFCW模式及低温、低场条件下磁化强度近似为零[21].结果表明,在ZFCW测量过程中, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在低温、低场下的高磁化强度除 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 杂相的贡献外,主要来源于合金的FM态主相的贡献,即 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁基态应由大量的AFM态和少量的FM态构成.此外,在30 kOe磁

场、ZFCW模式下的 $M-T$ 曲线(图2(a2))中,除了高温的FM-PM相变外,在低温部分没有观察到明显的磁化强度跃迁,其主要原因是30 kOe的磁场能在2 K附近诱导第一种AFM态完全转化为FM态,因此在30 kOe磁场下的低温区间内,曲线中不会出现台阶状变化特征.同时,30 kOe又远低于第2个AFM-FM相变的 H_C ,因此30 kOe磁场下的低温区间内 $M-T$ 曲线中也不会出现台阶状的变化特征.

$\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金在2 K的等温磁化过程中,随磁场的增大分别在71.5和92.5 kOe处存在两个明显的台阶状突变[18],这两个值可理解为该温度下两种不同的AFM态分别转变为FM态的临界磁场.然而,从采用非连续方法测得的2 K温度下的加场和降场等温磁化($M-H$)曲线来看(图3(a1)), $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在35.2 kOe处发生明显的台阶状变化,这个磁场大小与图2(a1)中30 kOe磁场下的第1种AFM态转变为FM态的临界磁场结果是一致的(在实验误差范围内).由于 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中存在 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 杂相,且其在低温下处于FM态,同时合金主相的基态中存在一定量的FM态,因此在2 K加场等温磁化过程中,随着磁场的增大,合金中各相的FM态快速磁化饱和,进而在很低的磁场下就有较大的磁化强度(图3(a1)).若进行与文献[21]中的类似处理,即将 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_2B 杂相的磁化强度作为背底,从 $M-H$ 曲线中扣除;同时,再扣除 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金主相基态中的FM态部分的磁化强度,可得到类似于 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金在低场部分的磁化强度的第1个台阶状变化.从图3(a1)可以看出,高场部分没有出现类似 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金在2 K温度下92.5 kOe处对应的台阶状突变,而且加场和退场曲线基本重合.对高场部分的 $M-H$ 曲线进行放大分析,如图3(a2)所示.结果表明,在40—60 kOe磁场范围内,加场(黑色)和退场(红色)曲线之间的磁化强度差基本恒定(约1.92 emu/g),但在60—70 kOe范围内磁化强度差逐渐减小,这种减小过程恰好对应于第2个AFM-FM相变过程,但由于70 kOe尚未达到突变的 H_C ,因此AFM-FM相变为一种弛豫过程.为确定该磁相变的 H_C ,可对60—70 kOe范围内的加场和退场曲线进行线性外延处理,如图3(a2)中两条蓝色虚线所示,其交点对应的磁场即为 H_C .结果表明,2 K温度下 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中第2种AFM态完全转变为FM态的 H_C

为 74.8 kOe, 该值低于 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 母合金对应的 H_C (92.5 kOe). 相比而言, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金基态中第 2 个 AMF-FM 磁相变的台阶没有第一个明显, 这表明该磁相变是弱化的一级磁相变. 综上所述, 在 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金中, 用少量 Pr 替代 La 可以明显降低 AFM 与 FM 态之间的势垒, 从而导致磁场诱导两种 AFM-FM 相变的临界磁场分别从 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 71.5 和 92.5 kOe, 降低至 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 35.2 和 74.8 kOe. 实际上在 2 K 温度下, $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的两种 AFM 态转变为 FM 态的 H_C 也远低于母合金对应相变的 H_C ^[25],

这种 AFM-FM 磁相变的 H_C 明显降低, 尤其是第 1 个相变, 可能是由于 Ce 和 Pr 替代 La 导致相应合金的晶格常数变小, 导致磁性离子态密度发生变化, 进而使得 AFM-FM 之间的势垒降低, 且晶胞越小 H_C 越低.

在一定温度范围内, 其他温度的 M - H 曲线中也可观察到类似第 1 个 AFM-FM 相变的台阶状, 如图 3(b)—(d) 所示. 可以看出, 在 5, 10 和 20 K 的 M - H 曲线中, 随温度升高台阶状突变逐渐减弱, 即一级变磁相变的特征逐渐弱化, 且加场和降场之间的磁滞也逐渐减小. 其原因在于随温度升高合金

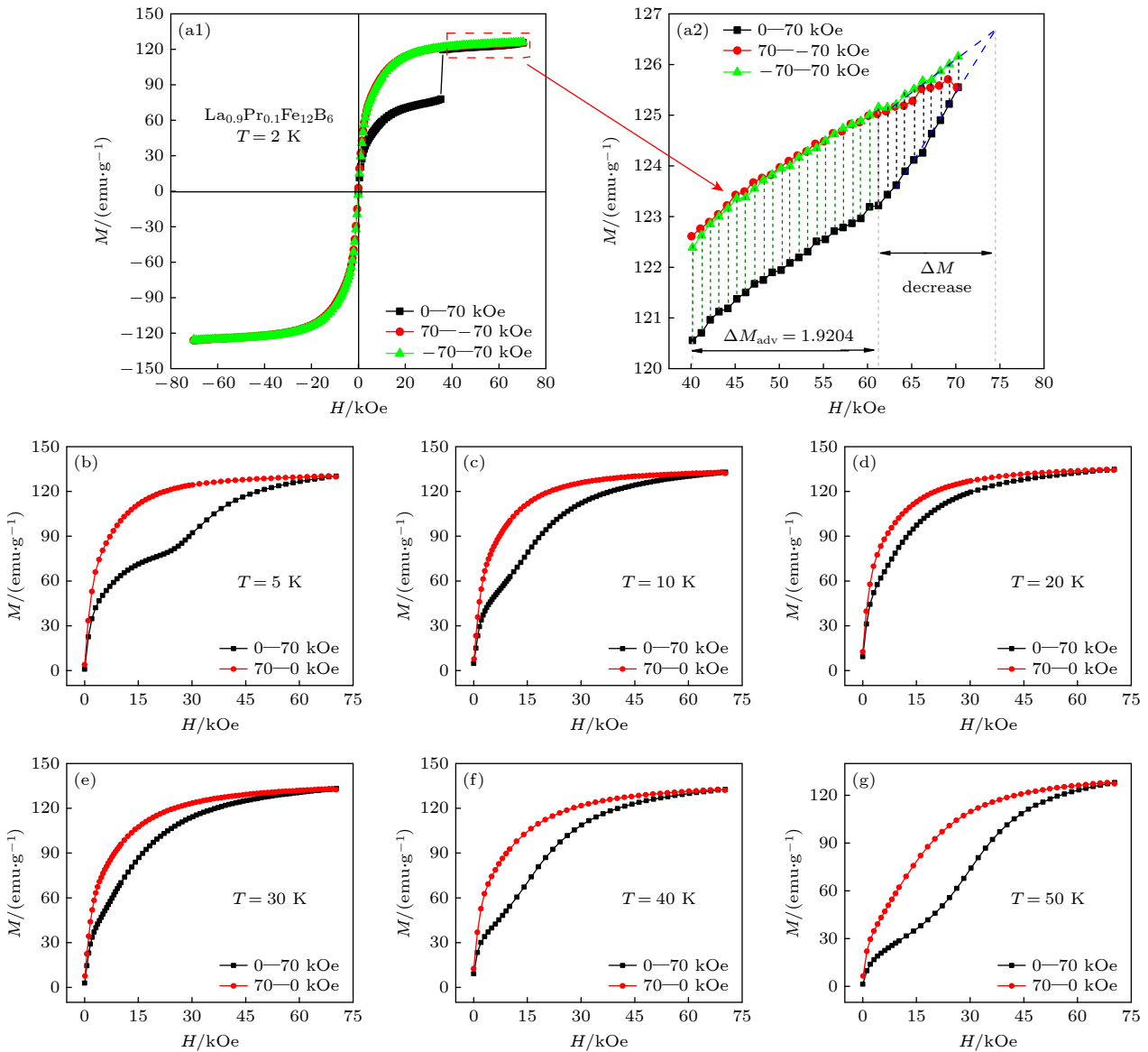


图 3 基于非连续方法测得的不同温度下的加场和降场等温磁化强度-磁场 (M - H) 曲线 (ΔM 为加场和退场之间的磁化强度差, ΔM_{avg} 为平均磁化强度差) (a1), (a2) 2 K; (b) 5 K; (c) 10 K; (d) 10 K; (e) 30 K; (f) 40 K; (g) 50 K

Fig. 3. Isothermal M - H curves measured under increasing and decreasing fields at different temperatures via discontinuous method (ΔM —the difference in magnetization between adding and removing fields, ΔM_{avg} —the average difference in magnetization): (a1), (a2) 2 K; (b) 5 K; (c) 10 K; (d) 10 K; (e) 30 K; (f) 40 K; (g) 50 K.

中 AFM 态的占比降低, 因此 AFM-FM 相变逐渐弱化. 但 30 K 温度下的变磁相变特征相比于 20 K 温度更加明显, 且其磁滞也大于 20 K 温度时. 如果在 30 K 温度下 $M-H$ 曲线的磁滞仍然由磁场诱导的 AFM-FM 相变引起, 则磁滞应比 20 K 时更小, 且变磁相变特征应弱于 20 K, 因为随温度升高合金中 AFM 态占比减小. 因此, 30 K 温度下的磁场诱导磁相变不属于 AFM-FM 相变.

图 3(a) 中 2 K 温度下 $70 \rightarrow 0 \rightarrow -70 \rightarrow 0 \rightarrow 70$ kOe 磁场范围内的 $M-H$ 曲线基本重合, 这表明在等温情况下一旦 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中 AFM 态由磁场诱导而转变为 FM 态, 之后并不会因退场和施加反向磁场而转变为 AFM 态, 在 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 和 $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中也存在类似现象^[21,28]. 同时, 这也说明 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 系列合金为软磁合金, 当合金处于 FM 态时, 磁化过程中磁滞非常小. 如图 2(a1) 所示, 随温度的升高, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金主相在 5 kOe 下的磁状态的变化过程是 AFM \rightarrow FM \rightarrow PM. 如果在 30 K 及其以上一定温度的范围内, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金处于 FM 态, 则图 3(e) 中不应该观察到明显的磁滞现象. 但结果与之相反, 且随温度的升高磁滞增大, 如图 3(e)–(g) 所示. 50 K 的 $M-H$ 曲线中存在磁场诱导 PM-FM 相变特征, 与 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金类似^[41–43]. 这些结果充分证明在 30–50 K 范围内, 合金的磁状态应该是 FM 和 PM 的混合态, 两态之间存在一个振荡弛豫过程. 因此, 当磁场增加至某一个临界值后, 就会发生 PM-FM 相变, 且随温度升高, 合金中的 PM 态比例增大, 变磁相变特征越明显, 磁滞也逐渐增大.

综合上述信息, 可以获得 ZFCW 测量模式下 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁场-温度磁状态相图, 如图 4 所示. 其中, 磁场诱导 AFM(1)-FM 在 2 K 下的 H_C 值是从等温磁化曲线中获得, T_{N1} , T_{N2} , T_C 来源于图 2(b1)–(b3). 可以看出, 随着外加磁场的增大, T_C 几乎以 0.48 K/kOe 的速率线性地向高温移动, 相反, T_{N1} 和 T_{N2} 分别以 0.48 K/kOe 和 0.26 K/kOe 的速率逐渐向低温移动. 图 3(e)–(g) 的混磁态在图 4 中绿色线围成的区域中, 但因难以准确地确定区域范围, 因此用绿色虚线表示. 对于 AFM(2) 而言, 在红色线以下的区域处于磁自旋冻结状态, 随温度的降低, 解除其自旋冻结的外场更高, 因此在本实验条件下 ($T = 2$ K, $H = 70$ kOe), 尚未完成转变为 FM 态.

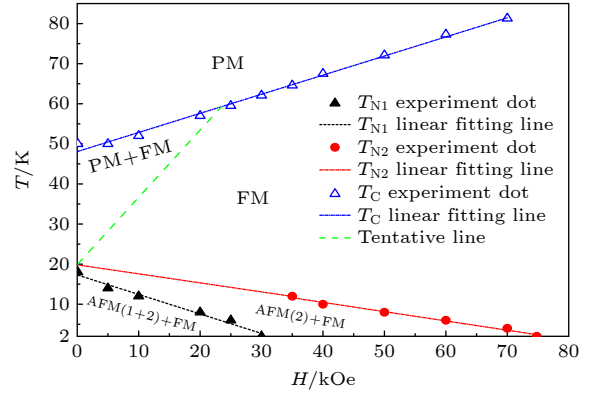


图 4 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁场-温度磁相图
Fig. 4. Field-temperature magnetic phase diagram of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ compound.

3.3 衍射谱变化

如前所述, 通常情况下温度或者磁场诱导的一级变磁相变会伴随着结构或体积变化(耦合), 或两者兼有. 这种特殊转变往往导致在等温 $M-H$ 曲线中磁化强度的突然跳跃或发生阶梯状转变, 如图 3(a) 所示. 为了阐明 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在磁状态发生变化时是否存在磁晶或磁弹性耦合, 分别在零场和加场下进行变温 XRD 测试. 图 5 为零场下样品从室温冷却至不同温度后的 XRD 谱. 由图 5 可知, 当温度下降到 55 K 时, 图谱中出现新的衍射峰 (1, 2, 3, 4 和 5 标注处). 虽然样品中除 $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型结构主相外, 还含有 10% 左右的 Fe_2B 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的杂相, 但由于这两种杂相的 T_C 均非常高, 在本工作所涉及到的 XRD 测试温度范围内, 没有发生磁相变或者结构相变, 因此图 5 中的新衍射峰应该源于 $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型结构主相的结构变化或者晶格扭曲等磁晶耦合中的某种现象. 结合

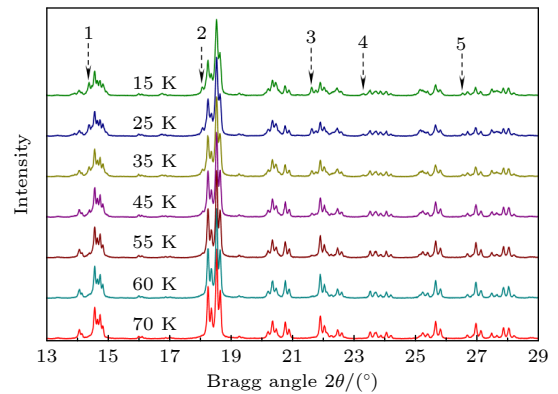


图 5 零场下样品从室温冷却至不同温度后的 XRD 谱
Fig. 5. XRD spectra of the sample cooled from room temperature to different temperatures.

0.1 kOe 磁场下合金的 T_C 约为 50 K (图 2(b3)) 这一结果可以判断, 只有当合金主相处于磁有序态 (FM 和 AFM 态) 时, 其 XRD 谱中才会出现的新衍射峰. 且随着温度的进一步降低, 合金中有序态比例增加, 新衍射峰的衍射强度逐渐增强. 但由于新相的衍射峰强度较低, 很难通过 Rietveld 精修表征新相的结构参数, 未来可通过中子衍射准确地表征出不同磁状态下合金中各原子的空间占位, 以确定新相的晶面指数等结构信息, 进而判断新衍射峰产生的具体原因.

图 6(a), (b) 为 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在 ZFCW 模式及不同温度下的零场和加场 XRD 谱. 可以看出, 在 60 K 零场条件下, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金为 PM 态, XRD 谱中没有出现新的衍射峰, 但施加 30 kOe 外场后, 发生 PM-FM 相变, XRD 谱中可观察到新的衍射峰; 相比而言, 在 40 K 零场条件下, XRD 谱就可观察到新的衍射峰, 且加场后新相衍射峰强度更高, 这是由于在 30—50 K 温度范围内, 合金主相为 FM 和 PM 的混磁态, 加场后 (30 kOe) 诱导合金发生 PM-FM 相变, 此时合金中 FM 态的占比更高.

图 6(c), (d) 为 ZFCW 模式下的零场和 30 kOe

衍射强度-温度等值线图, 图中蓝色至红色表示由低到高的衍射强度. 可以看出, 在零场条件下, 当温度升高时, 新相的衍射峰强度逐渐降低, 且峰型从尖锐变得宽泛, 温度高于 50 K 后, 基本难以看出衍射峰的形状, 此时合金中基本不存在新相, 这与前面的结论一致; 外加 30 kOe 磁场后, 在低温区相同温度条件下, 新相的衍射强度明显增大, 在 60 K 附近新相衍射峰的形状仍非常明显, 进一步证实了在 60 K 温度下仅施加较小的外场 (< 30 kOe) 即可诱导产生变磁相变, 使合金中存在一定量的磁有序新相.

虽然因新相的衍射峰很低, 难以通过精修的方式对其结构参数进行指标化, 但可以通过对 XRD 谱中主相衍射峰的精修, 从而观察不同环境下合金中主相的原子占位及其变化. 表 1 所列为不同环境 (300 K, 0 kOe; 40 K, 0 kOe; 40 K, 30 kOe) 下, 主相中各类原子的位置. 由表 1 可知, 不同环境下 La/Pr 和 Fe 的原子占位都很稳定, 但 B 的原子占位却有较大变化, 这有可能是导致新衍射峰出现的主要因素, 在未来研究中可进一步结合高分辨率透射电子显微镜结果加以讨论.

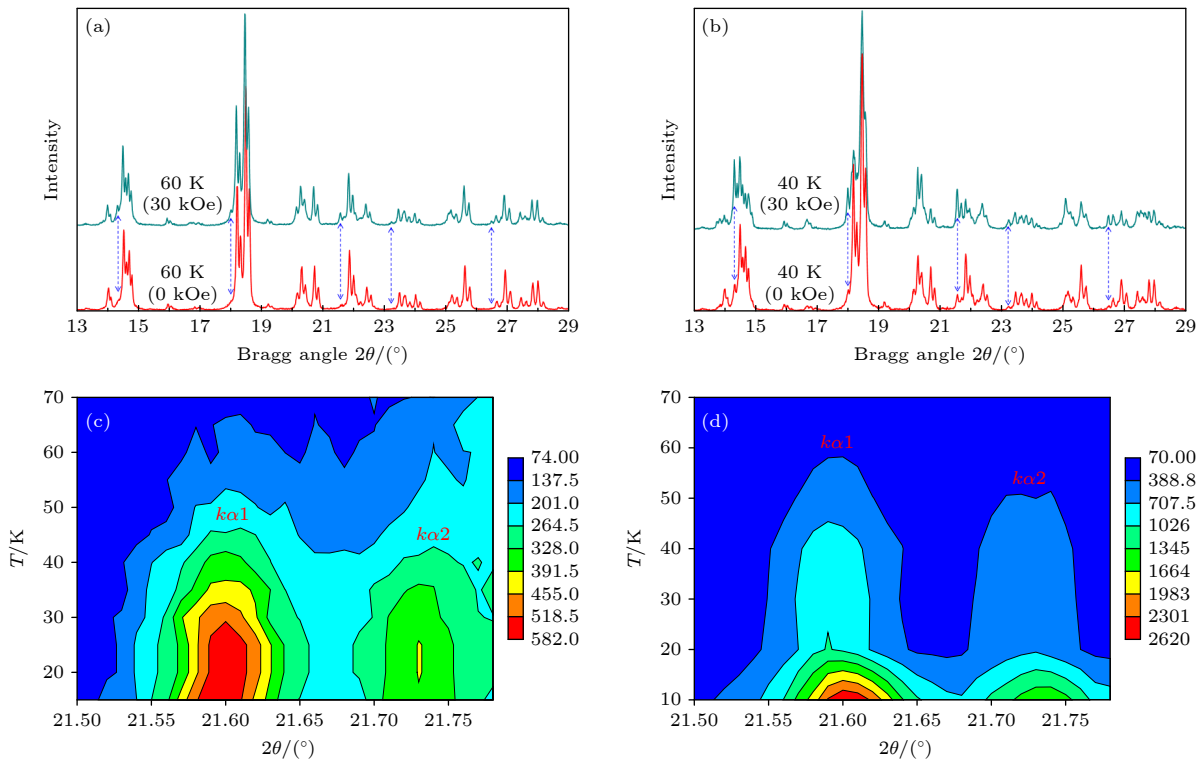


图 6 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金在 ZFCW 模式下的零场和加场 XRD 谱, 其中 (a) 60 K; (b) 40 K; 衍射强度-温度等值线图, 其中 (c) 0 kOe; (d) 30 kOe

Fig. 6. XRD spectra ((a) 60 K, (b) 40 K) and temperature-dependent diffraction intensity contour maps ((c) 0 kOe, (d) 30 kOe) of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloys in ZFCW mode with and without magnetic field.

表 1 合金中 $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 结构主相在不同环境中的原子位置
 Table 1. Atomic positions of $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ structural main phase under different environments.

Atoms	Site	Fill	300 K (0 kOe)			40 K (0 kOe, PM and FM)			40 K (30 kOe field, FM)		
			<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
La/Pr	3a	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B	18h	1	0.17978	0.82022	0.06178	0.17538	0.82462	0.08121	0.14972	0.85028	0.13183
Fe	18g	1	0.36916	0	1/2	0.37055	0	1/2	0.37107	0	1/2
Fe	18h	1	0.42487	0.57513	0.03504	0.42418	0.57582	0.03553	0.42500	0.57500	0.03855

Note: PM—paramagnetism, FM—ferromagnetism; *x*, *y*, *z*—three coordinates.

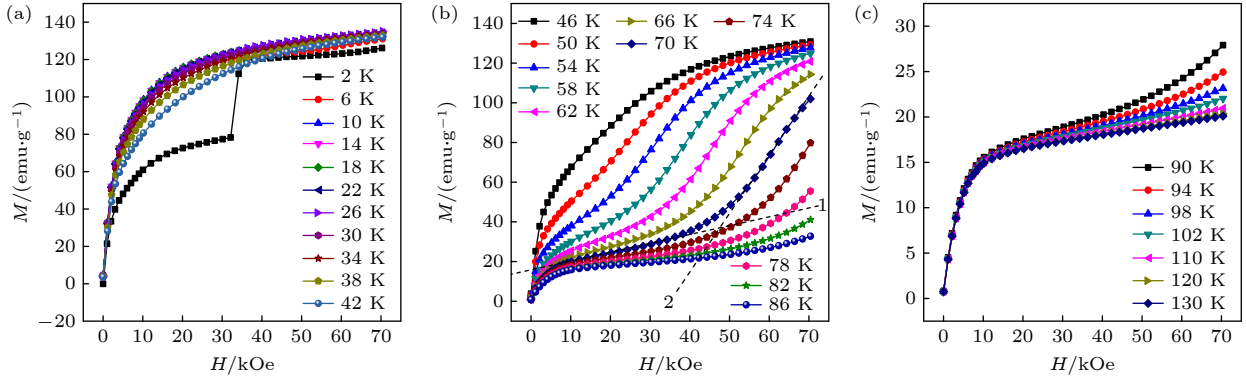


图 7 基于连续方法测得的不同温度下的等温 M - H 曲线 (a) 2—42 K; (b) 46—86 K; (c) 90—130 K

Fig. 7. Isothermal M - H curves at different temperatures obtained via continuous method: (a) 2–42 K; (b) 46–86 K; (c) 90–130 K.

3.4 磁热效应

由于在 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中存在 AFM-FM 和 PM-FM 两种一级变磁相变, 因此在奈尔温度 (T_N) 和 T_C 附近可能存在巨磁热效应. 为了评估合金的磁热性能, 本工作采用连续测量的方法, 测量了不同温度下的 M - H 曲线, 如图 7 所示. 即首先在零场下从室温冷却到 2 K, 然后在 0—70 kOe 范围内进行加磁场测量磁化强度, 结束后在零场下加热到 6 K, 然后再加场测量, 重复这个过程, 直到完成 140 K 温度下的 M - H 曲线测量. 由图 7 可知, 在 70 kOe, 46—78 K 条件下, 合金均发生明显的磁场诱导 PM-FM 相变, 该温度范围明显宽于 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 母合金 [21], 这是由于采用一定量的 Pr 替代 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 中的 La 能够有效降低 PM 和 FM 态之间的势垒, 使体系在较低磁场下即可发生变磁相变.

对顺磁态磁化曲线和变磁相变阶段的磁化曲线进行线性外延, 两线交点处即为该温度下变磁相变的 H_C . 如图 8 所示, 随着温度的升高, H_C 以 1.45 kOe/K 的速率线性增大. 按此规律计算得出, 60 K 下的 H_C 为 32 kOe, 与图 6(a) 结果一致.

基于图 7 中的等温磁化数据, 对应温度下的等

温磁熵变 (ΔS_M) 可通过 Maxwell 方程计算 [44]:

$$-\Delta S_M = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{H_1}^{H_2} (M_2 - M_1) dH, \quad (1)$$

式中, T_1 和 T_2 分别为两条等温磁化曲线对应的温度; H_1 和 H_2 分别为外场的最小值和最大值; M_1 和 M_2 分别为两个温度下材料对应的磁化强度. 然而, 由 (1) 式计算得出的 4 K 温度下的 $-\Delta S_M$ 异常大, 这是由于是在连续测量过程中, 除 2 K 以外其余温

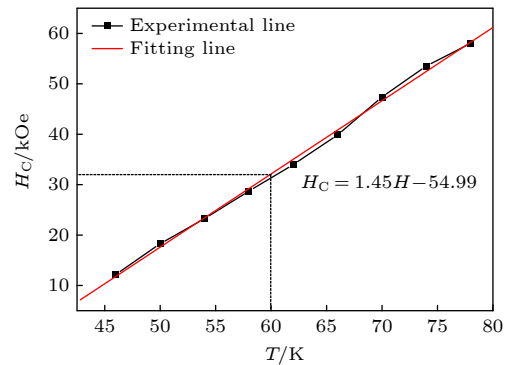


图 8 PM-FM 变磁相变中临界磁场 (H_C) 随温度 (45—78 K) 的变化曲线

Fig. 8. Critical magnetic field (H_C) of magnetic field induced PM-FM transition as a function of temperature from 45 to 78 K (H —magnetic field).

度下样品没有处于完全退磁状态. 对比基于连续和非连续方法测得的加场与退场 $M-H$ 曲线, 如图 9 所示. 可以发现, 在低温 (≤ 20 K) 条件下, 连续测量得到的加场 $M-H$ 曲线 (蓝色) 与非连续测量得到的退场 $M-H$ 曲线 (红色) 基本重合. 因此, 可根据图 3(a) 中的退场曲线和图 7(a) 中的加场曲线计算 4 K 下的 $-\Delta S_M$, 其余温度下的 $-\Delta S_M$ 由图 7 中的 $M-H$ 曲线进行计算, 得到 $-\Delta S_M$ 随温度变化曲线, 如图 10(a) 所示. 可以看到, 在 70 kOe 磁场下, 8 K 温度下的 $-\Delta S_M$ 最大值仅为 -4.5 J/(kg·K), 并没有观察到所预期的由 AFM-FM 一级相变引起的低温段巨磁热效应. 这是由于在连续测量过程中, 在 2 K 温度下磁场诱导产生 AFM-FM 相变, 随后退场在升温至下一测量温度时, FM 态不能完全恢复到 AFM 态, 使得 AFM-FM 相变强度降低. 为了准确分析 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金中 AFM-FM 相变的磁熵变大小, 可根据图 3 中 2—50 K 的非连续加场等温 $M-H$ 曲线进行计算, 即测量完某一个温度的等温 $M-H$ 曲线后, 再零场升温至室温, 使得合金中 FM 态完全恢复至 AFM 态, 然后再零场降温至指定温度, 进行等温磁化强度测量, 计算

结果如图 10(b) 所示. 可以看出, 在 70 kOe 磁场下, 8 K 时磁熵变的值为 -11.8 J/(kg·K), 远大于采用连续测量方法计算的 -4.5 J/(kg·K). 但由于 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 在低温范围内的磁基态是 AFM 与 FM 构成的混合态, 因此在 8 K 附近的最大磁熵变小于 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金在对应磁场中的最大磁熵变 -19 J/(kg·K)^[23].

根据麦克斯韦方程, 也可计算出 20—130 K 温度范围内因磁场诱导的 PM-FM 一级相变的等温磁熵变, 如图 10(a) 所示, 合金存在明显的巨磁热效应, 居里温度附近 (~ 60 K) 的最大磁熵变为 19.1 J/(kg·K), 该值不仅远高于母合金在相同磁场下的 6.8 J/(kg·K)^[23], 甚至高于名义成分同样为 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 的 15.4 J/(kg·K)^[27]. 若排除杂相 Fe_2B 和 $\alpha\text{-Fe}$ (质量分数分别约为 9.3% 和 1.0%) 的影响, 在 0—70 kOe 的变化场中, 纯 $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ 型结构样品对应的最大磁熵变约为 $19.1/0.897 = 21$ J/(kg·K).

对于磁制冷材料, 相对制冷量 (RCP) 可采用下式计算^[45]:

$$\text{RCP} = -\Delta S_{\text{Max}} \times \delta T_{\text{FWHM}}, \quad (2)$$

式中, ΔS_{Max} 是最大磁熵变, δT_{FWHM} 是磁熵变峰

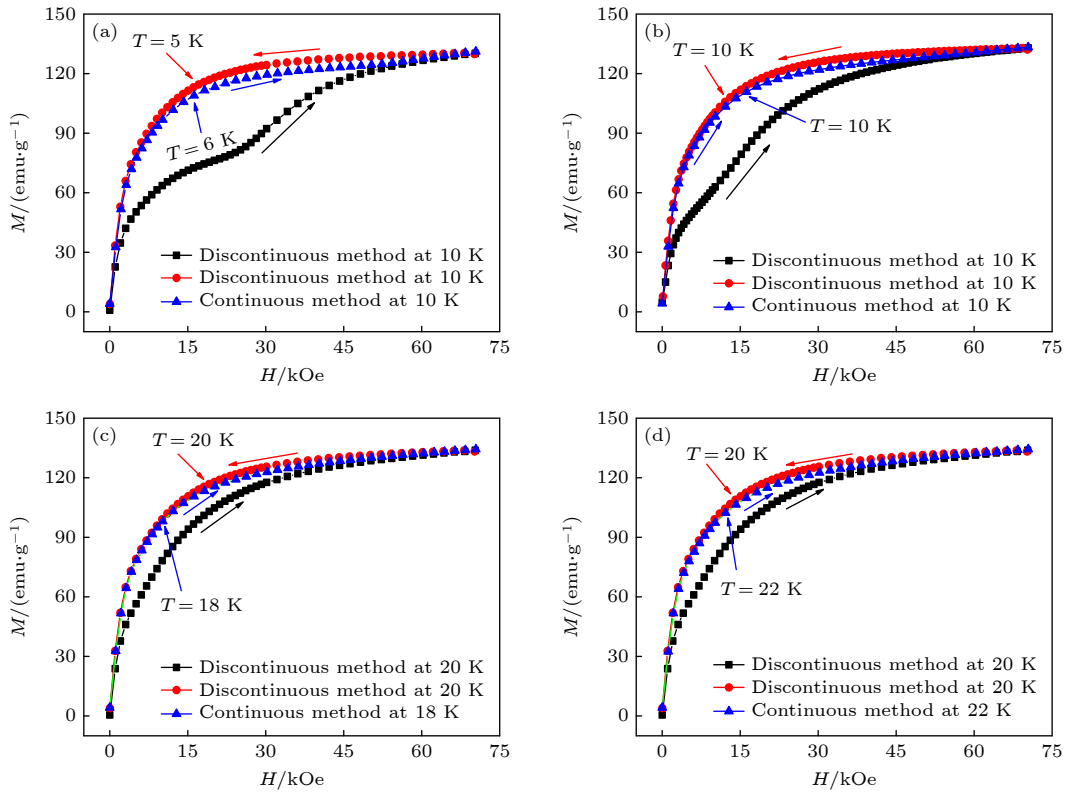


图 9 基于连续和非连续方法测得的加场与退场 $M-H$ 曲线 (a) 5, 6 K; (b) 10 K; (c) 18, 20 K; (d) 20, 22 K

Fig. 9. Adding field and removing field $M-H$ curves measurement by continuous discontinuous methods: (a) 5, 6 K; (b) 10 K; (c) 18, 20 K; (d) 20, 22 K.

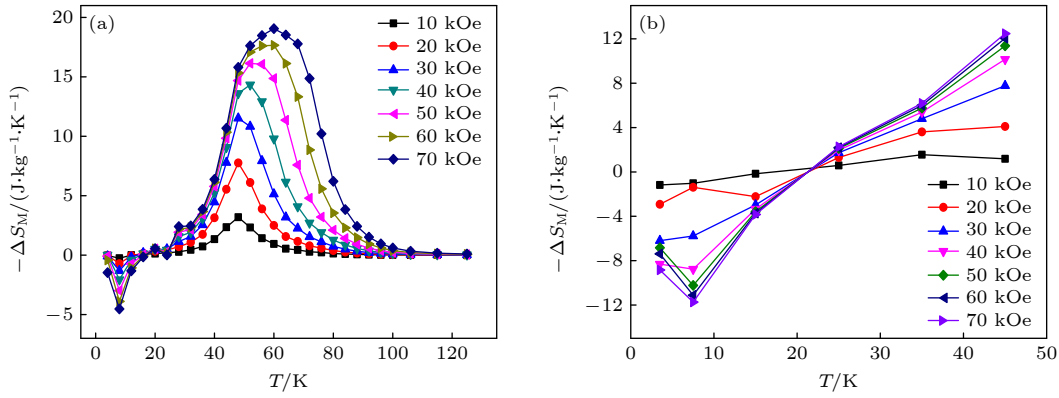


图 10 不同磁场下 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的磁熵变 (ΔS_M) 随温度的变化 (a) 根据图 7 中采用连续测量的等温磁化数据得到的 ΔS_M ; (b) 根据图 3 中采用非连续测量的等温磁化数据得到的 ΔS_M

Fig. 10. Temperature dependence of the magnetic entropy change (ΔS_M) curves of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy under different magnetic fields: (a) ΔS_M derived from isothermal magnetization data in Fig. 7 measured by continuous method; (b) ΔS_M derived from isothermal magnetization data in Fig. 3 measured by discontinuous method.

的半高宽处对应两个温度之差. 根据图 10(a) 中 20—130 K 温度范围内, 等温磁熵变随温度的变化, 计算 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的相对制冷量随磁场的变化. 结果表明, 当 $H \geq 20$ kOe 时, $\text{RCP} = 9.53H - 68.96$, 如图 11 所示. 在 70 kOe 磁场下, $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 RCP 可达 598.1 J/kg, 远高于 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 母合金 (138 J/kg)^[23] 和名义成分同样为 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 462.3 J/kg^[27]. 该差异的形成与制备方法不同而造成主相含量、晶格常数等宏观差异有关外, 是否与原材料的纯度有关也值得进一步研究.

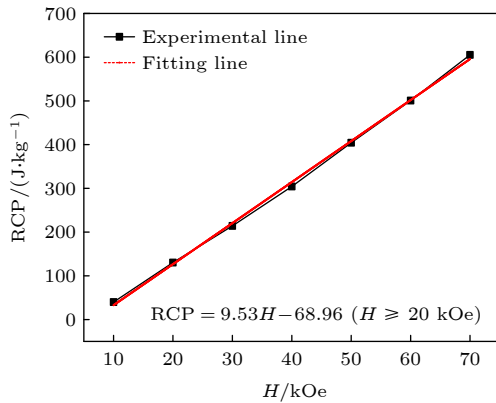


图 11 相对制冷量随磁场的变化曲线

Fig. 11. Relative cooling capacity (RCP) as a function of magnetic field.

4 结论

1) 用 10% (原子百分比) 的 Pr 替代 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 巡游电子系统中的 La 能有效降低 AFM-FM 和

PM-FM 相变之间的势垒, 如在 2 K 温度下, 两种 AFM-FM 相变的 H_C 分别从 $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ 合金的 71.5 和 92.5 kOe, 降到 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金的约 35.2 和 74.8 kOe, 减少量分别达到 36.3 和 17.7 kOe.

2) 在温度诱导和磁场诱导的 PM-FM 转变中, 伴随有新的衍射峰出现, 且随磁有序态比例增大, 新衍射峰的衍射强度逐渐增强.

3) 在相应温度附近, 可观察到由一级 AFM-FM 和 PM-FM 相变引起的大磁熵变. 如在 70 kOe 磁场下, 因 PM-FM 相变温度附近的最大值磁熵变 $-\Delta S_{\text{Max}}$ 可达 19.1 J/(kg·K), 其相对制冷量约为 589.1 J/kg. 这表明在相应温度范围内 $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ 合金可作为磁制冷候选材料, 具有较好的应用潜力.

参考文献

- [1] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **167** L179
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3299
- [4] Levin E M, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 2000 *Phys. Rev. B* **262** R14625
- [5] Choe W, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Gschneidner Jr K A, Young V G, Miller Jr G 2000 *J. Phys. Rev. Lett.* **84** 4617
- [6] Wada H, Matsuo S, Mitsuda A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092407
- [7] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [8] Yu S Y, Liu Z H, Liu G D, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162503
- [9] Han Z D, Wand D H, Zhang C L, Tang S L, Gu B X, Du Y W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182507
- [10] Han Z D, Wang D H, Zhang C L, Xuan H C, Fu B X, Du Y W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042507

- [11] Tegus O, Brückel E, Buschow K H, De Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [12] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1276
- [13] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, Mitamura H, Goto T 2002 *Phys. Rev. B* **65** 014410
- [14] Hu F X, Ilyn Max, Tishin A M, Sun J R, Wang G J, Chen Y F, Wang F, Cheng Z H, Shen B G 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 5503
- [15] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *J. Alloys. Compd.* **260** 98
- [16] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014412
- [17] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Chen Z H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826
- [18] Hu W J, Du J, Li B, Zhang Q, Zhang Z D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 192505
- [19] Samanta T, Das I, Banerjee S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152506
- [20] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Hu F X, Sun J R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 152501
- [21] Diop L V B, Isnard O, Rodríguez-Carvajal J 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014440.
- [22] Diop L V B, Isnard O 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 132401
- [23] Diop L V B, Isnard O 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 213904
- [24] Diop L V B, Isnard O 2022 *Solid State Commun.* **341** 114568
- [25] Diop L V B, Isnard O 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 243902
- [26] Diop L V B, Isnard O 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 032403
- [27] Ma Z P, Dong X S, Zhang Z Q, Li L W 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **92** 138
- [28] Chen X, Mudryk Y, Pathak A K, Pecharsky V K 2021 *J. Alloys. Compd.* **884** 161115
- [29] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K, Hirano N, Nagaya S 2006 *J. Alloys. Compd.* **408** 1165
- [30] Shen J, Gao B, Yan L Q, Li Y X, Zhang H W, Hu F X, Sun J R 2007 *Chin. Phys.* **16** 3848
- [31] Shen J, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2058
- [32] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2005 *IEEE Trans. Magn.* **41** 2787
- [33] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e1006
- [34] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2011 *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** 064013
- [35] Chen X, Chen Y G, Tang Y B 2011 *Rare Metals* **30** 343
- [36] Zhang C L, Wang D H, Han Z D, Tang S L, Gu B X, Du Y W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122503
- [37] Wang F, Shen B G, Zhang J, Sun J R, Meng F B, Li Y X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067501
- [38] Diop L V B, Isnard O 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014436
- [39] Wu W X, Xue Z Y, Hong X, Li X M, Guo Y Q 2009 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **39** 372 (in Chinese) [吴文霞, 薛志勇, 洪兴, 李岫梅, 郭永权 2009 中国科学: 物理学 力学 天文学 **39** 372]
- [40] Zhao X B, Li L, Bao K, Zhu P W, Rao Q, Ma S L, Liu B, Ge Y F, Li D, Cui T 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 27425
- [41] Chen X, Chen Y G, Tang Y B 2011 *J. Alloys. Compd.* **509** 8534
- [42] Chen X, Chen Y G, Tang Y B, Xiao D Q 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **368** 155
- [43] Chen X, Chen Y G, Tang Y B 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 3177
- [44] Gigite A, Foldeaki M, Ravi Gopal B, Chahine R, Bose T K, Frydman A, Barclay J A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2262
- [45] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565

Magnetic transition, X-ray diffraction spectrum changes, and magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy*

CHEN Xiang^{1)2)†} HE Bing¹⁾

1) (College of Physics and Electronic Information Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

2) (The Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA)

(Received 26 July 2025; revised manuscript received 16 August 2025)

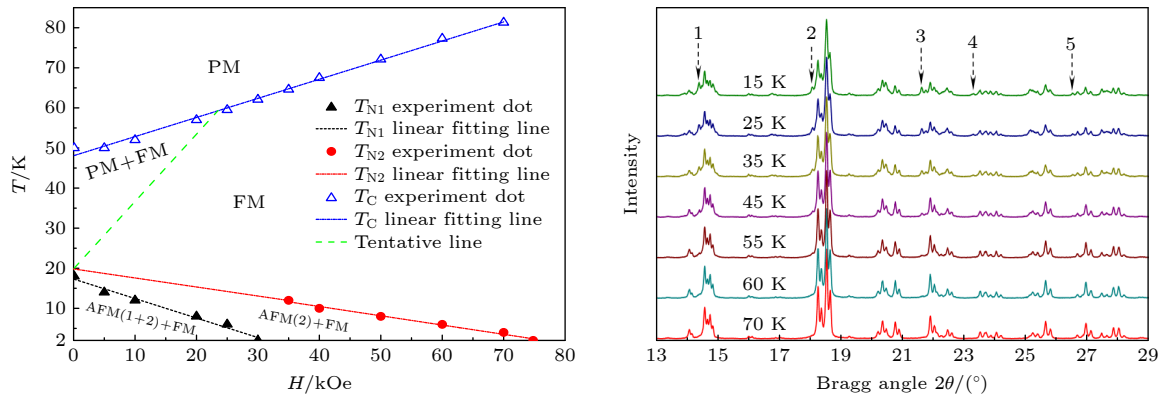
Abstract

In order to clarify the metamagnetic transition properties and corresponding crystal parameter characteristics of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy, as well as the accompanying magnetocaloric effects, we study the magnetic phase transition process of the alloy induced by magnetic field and temperature, and the corresponding changes of X-ray diffraction patterns, and conduct in-depth comparisons of the magnetocaloric properties between different measurement modes. The results indicate that the $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ sample mainly consists of about 90 wt% $\text{SrNi}_{12}\text{B}_6$ type structural main phase and about 10 wt% Fe_2B and $\alpha\text{-Fe}$, which are consistent with those given in the reference literature. In the zero-field increasing temperature process, the magnetic state sequence of the main phase of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy is antiferromagnetic (AFM) \rightarrow ferromagnetic

* Project supported by the Science and Technology Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2022YFG0267).

† Corresponding author. E-mail: gxucx@163.com

(FM)→paramagnetic (PM); in the isothermal magnetization process, three types of magnetic field-induced metamagnetic transitions occur in different temperature ranges, namely, two different transitions between AFM and FM states at low temperatures, and a transition between PM and FM states above the Curie temperature (T_C). The corresponding critical magnetic field (H_C) is much lower than that of the $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ parent alloy. On the contrary, the main phase of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy exhibits only PM-FM transition. This indicates that after the alloy transitions from PM state to FM state in the cooling process, even after the temperature drops to a certain value, it will not transition to AFM state. Similar phenomena also exist in other alloy of $\text{LaFe}_{12}\text{B}_6$ system. Based on the Néel temperature (T_N) and T_C obtained from the ZFCW mode M - T curves, the magnetic state phase diagram of $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy is plotted. The results indicate that as the external magnetic field increases, T_C moves linearly towards higher temperatures at a rate of almost 0.48 K/kOe. Conversely, T_{N1} and T_{N2} gradually move towards lower temperatures at rates of 0.48 K/kOe and 0.26 K/kOe, respectively. The zero-field and field-variable temperature XRD patterns show that during the magnetic transition between disorder and order states of the main phase in $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy, there is a phenomenon of magnetocrystalline coupling. As a result, in addition to the original diffraction peaks of the main phase, some new diffraction peaks that are not observable in the PM state also appear, and their intensities increase with the decrease of temperature or the increase of magnetic field. Through Retveld refinement on XRD patterns under different conditions, it is found that the atomic occupancy rates of La/Pr and Fe are very stable in different environments, but the atomic occupancy rate of B varies greatly, which may be the main factor leading to the appearance of new diffraction peaks. In addition, in the temperature dependent magnetic entropy change curve calculated based on isothermal magnetization data in continuous measurement mode, a large magnetic entropy change can be observed near T_C due to the magnetic field induced first-order metamagnetic transition of PM-FM. For example, under a magnetic field of 70 kOe, the maximum magnetic entropy change near 50 K can reach 19 J/(kg·K), and the relative cooling capacity is about 589.1 J/kg. However, under the same measurement mode, the expected large magnetic entropy change due to the AFM-FM metamagnetic transition is not observed. But, when using a discontinuous measurement mode, the large magnetic entropy change accompanying the AFM-FM transition process is also observed. For example, under a magnetic field of 70 kOe, the maximum magnetic entropy change near 8 K can reach -12 J/kg·K.



Keywords: $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{B}_6$ alloy, magnetic transition, magnetocaloric effect, X-ray diffraction spectrum

PACS: 75.47.Np, 76.30.Kg, 75.40.-s, 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.74.20251002

CSTR: 32037.14.aps.74.20251002



La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆合金中的磁相变、X射线衍射谱变化和磁热性能

陈湘 贺兵

Magnetic transition, X-ray diffraction spectrum changes, and magnetocaloric effect in La_{0.9}Pr_{0.1}Fe₁₂B₆ alloy

CHEN Xiang HE Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 217501 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251002

CSTR: 32037.14.aps.74.20251002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251002>

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

相变调控、磁热效应和反常热膨胀

Phase transition regulation, magnetocaloric effect, and abnormal thermal expansion

物理学报. 2023, 72(23): 237501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231118>

设计制备具有优异形成能力和磁热效应的GdHoErCoNiAl高熵非晶合金

Design and fabrication of GdHoErCoNiAl metallic glasses with excellent glass forming capability and magnetocaloric effects

物理学报. 2024, 73(21): 217101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241132>

非晶态Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>

HoCoSi快淬带的磁性和各向异性磁热效应

Magnetic and anisotropic magnetocaloric effects of HoCoSi fast quenching ribbons

物理学报. 2022, 71(16): 167501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220683>

DyFeO₃中高于Morin温度的新型磁相变

A new magnetic phase transition above Morin temperature in DyFeO₃

物理学报. 2025, 74(8): 087801 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250005>