

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*

王壮¹⁾ 金凡¹⁾ 李伟¹⁾ 阮嘉艺¹⁾ 王龙飞²⁾
吴雪莲³⁾ 张义坤²⁾ 袁晨晨^{1)†}

1) (东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

2) (杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

3) (安徽工业大学材料科学与工程学院, 马鞍山 243032)

(2024 年 8 月 14 日收到; 2024 年 9 月 10 日收到修改稿)

通过对 Gd, Ho 和 Er 进行元素替换, 成功设计制备出临界尺寸为 2 mm 的 $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}Co_{20}Ni_{10}Al_{10}$ ($x = 0, 5, 10$) 块体高熵非晶合金体系, 系统研究了稀土元素种类和含量对高熵非晶合金的微观结构、热力学性能和磁热性能的影响及调控机理. 研究表明, 随着 Ho 和 Er 逐步被 Gd 取代, 体系的热稳定性略有下降, 其中, 玻璃转变温度 T_g 和初始晶化温度 T_x 逐渐降低. 与此同时, 液相线温度 T_l 升高, 导致玻璃形成能力的热力学判据, 如约化玻璃转变温度 T_{rg} , γ 和 γ_m 降低. X 射线和高分辨透射电子显微镜的结果分析表明, 随着 Gd 含量的增大, 体系的有序度减小, 有利于非晶相的生成. 另一方面, 随着 Gd 元素的加入, 磁热性能参量如居里温度 T_c 、峰值磁熵变 ($|\Delta S_M^pk|$) 和相对制冷能力 (relative cooling power, RCP) 均逐渐升高, 其中 $Gd_{40}Ho_{10}Er_{10}CoNiAl$ 的 $|\Delta S_M^pk|$ 和 RCP 最大, 分别为 8.31 J/(kg·K) 和 740.82 J/kg. 研究表明, 稀土基高熵非晶合金体系的磁热效应包括 RCP, T_c 和 $|\Delta S_M^pk|$ 主要依赖于 de Gennes 因子, 与材料内部的有效磁矩并无直接关系, 而热力学性能主要受到 4f 电子引起的 f-d 杂化效应影响, 随着 4f 电子数的增加非晶合金体系的热稳定逐步增加. 综上所述, 我们可以借助稀土元素替换进行成分优选, 通过调控 4f 电子数获得具有较高热稳定性且 T_c 可调的稀土基非晶合金磁热材料.

关键词: 稀土基高熵非晶合金, 热力学性能, 磁热效应, 非晶形成能力

PACS: 71.23.Cq, 65.60.+a, 75.30.Sg, 81.05.Kf

DOI: 10.7498/aps.73.20241132

CSTR: 32037.14.aps.73.20241132

1 引言

制冷在当今社会生产生活中扮演了重要的角色, 传统的制冷技术主要使用气体压缩制冷中的氟利昂等制冷剂. 但是其制冷效率低下、噪音大、能耗高, 并且制冷剂氟利昂会破坏大气中的臭氧层、产生温室效应, 造成全球气候变暖和能源消耗增

加, 因此需要开发出新的制冷技术取代传统的制冷方法^[1,2]. 早在 19 世纪末—20 世纪初, 科学家已经在磁性材料中发现温度与磁场的关联^[3], 并且进行了一些理论上的研究^[4,5], 这些研究为磁制冷奠定了理论基础. 1997 年, Gd-Si-Ge 这一具有巨磁热效应的合金被 Pecharsky 和 Gschneidner Jr^[6,7] 发现, 使得磁制冷技术及磁热材料的开发进入火热状态. 非晶合金 (amorphous alloys), 又称作“金属玻

* 国家自然科学基金 (批准号: 52071078) 和东南大学至善学者 A 类项目 (批准号: 2242021R41158) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanchenchenneu@hotmail.com

璃” (metallic glasses, MGs), 是由金属熔体在急速冷却的条件下, 内部原子来不及重新排列成有序结构而形成, 结构上短程有序, 但长程无序, 因此, 非晶合金又称为“被冻结的液体”. 正是由于这种特殊的结构, 导致非晶合金内部电子产生多重交互作用, 宏观上表现出较大峰值磁熵变 (maximum magnetic entropy change, $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$), 且在一定温度范围内连续变化, 呈现出二级磁相变的典型特征: 即具有非常宽的磁熵变半峰宽 (full width at half maximum, δT_{FWHM})^[8-12]. 非晶合金的 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 虽然不及晶态合金, 但非常宽的 δT_{FWHM} 使其具有较大的相对制冷能力 (relative cooling power, RCP), 成为磁制冷材料中的后起之秀^[13-24].

非晶合金磁制冷材料可分成两大类: 以稀土 (rare earth, RE) 元素为主要组元的稀土基非晶合金磁制冷材料和以过渡金属元素为主要组元的过渡金属基非晶合金磁制冷材料. 对于过渡金属基非晶合金磁制冷材料, 近年来以 Fe/Co 为主元的过渡金属基非晶合金磁制冷材料也得到了广泛的研究^[25-30], 然而这些体系的 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和 RCP 均不理想, 大大限制了它们的发展. 相比之下, 稀土基非晶合金由于具有较高的理论有效磁矩 ($\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}) = 5.92 \mu_B$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Co}) = 1.8 \mu_B$, 而 $\mu_{\text{eff}}(\text{Gd}) = 7.98 \mu_B$)^[31], 因此表现出更加优异的磁热性能^[13,16,17,32,33]. Zheng 等^[34] 研究发现, 以 Gd-Co-Al 为代表的 RE-Co-Al 体系在所有稀土基非晶合金中几乎拥有最大的制冷量. Law 等^[35] 研究发现在 $\text{Fe}_{80-x}\text{B}_{12}\text{Cr}_8\text{Gd}_x$ ($x = 1, 2, 3, 5, 8, 10, 11$) 非晶合金中添加 Gd 元素可以提高合金的热稳定性. 糜晓磊等^[36] 研究了 Gd 含量对 Fe-B-Nb-Gd 非晶合金磁学性能的影响规律, 发现 Gd 导致非晶合金的局部各向异性受到限制, 准位错偶极子型缺陷密度降低. 这有效减少了阻碍磁畴壁旋转的钉扎位点, 从而进一步提高合金软磁性能. 稀土基非晶合金磁热效应主要取决于主元的理论有效磁矩 μ_{eff} , 相较于 Gd ($\mu_{\text{eff}}(\text{Gd}) = 7.98 \mu_B$), Ho ($\mu_{\text{eff}}(\text{Ho}) = 11.2 \mu_B$) 和 Er ($\mu_{\text{eff}}(\text{Er}) = 9.59 \mu_B$) 等重稀土元素具有更高的理论有效磁矩. 研究发现, 通过在 $\text{Gd}_{25}\text{RE}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 稀土基非晶合金中分别用 Tb, Dy 和 Ho 替代 Gd, 可以得到相对显著的磁热效应, 其 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 可达 $9.78 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 且 RCP 可达 $626 \text{ J}/\text{kg}$, 同时热稳定性得到了显著提升^[37]. 此外, Li 等^[16] 还发现, 随着稀土元素原子序数的提高,

从 Gd 到 Tm 元素间的等量替换会依次提高合金的居里温度. 为什么 Gd-Co-Al 稀土基非晶合金体系的制冷量和磁热效应远大于其他体系, Gd 是否是稀土基磁热材料的有效添加元素, 其对磁热性能的调控机制又是什么? 为了回答以上问题, 本工作计划在稀土基非晶合金体系中, 用 Gd 元素逐步替换 Ho 和 Er 对稀土元素作用进行更加深入系统的研究.

近期, 伴随着高熵设计理念的提出, 高熵合金成为磁制冷材料的研究新热点. 研究人员开发了一系列磁热性能优良的高熵合金磁热材料. Wei 等^[38] 设计了 $\text{Sm}_{20}\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ 稀土基非晶合金, 在 5 T 外场下得到了 $6.34 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 的 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$, 相对制冷能力 (relative cooling power, RCP) 为 $422.09 \text{ J}/\text{kg}$; Lu 等^[39] 通过成分设计制备出 GdTbHoEr, GdTbHoErLa 和 GdTbHoErLaY 高熵合金, 得到了迄今为止在晶体材料中发现的最大的 RCP, 在 5 T 外场下达 $924.28 \text{ J}/\text{kg}$. 稀土基高熵非晶合金由于结合了高熵合金的一些独特的性能特点如高熵效应、慢扩散效应、严重的晶格畸变效应和鸡尾酒效应而受到广泛关注^[40-42]. 近期, Huo 等^[13] 设计了 $\text{RE}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$) 高熵非晶合金, 其中 $\text{Tm}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ 高熵稀土基非晶合金的 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 可达 $15.0 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}$ 高熵稀土基非晶合金的 RCP 可达 $627 \text{ J}/\text{kg}$. Xue 等^[43] 通过对八元 GdTbDyHoErTmCoAl 和 GdTbDyHoErTmCoNi 稀土高熵非晶合金的研究发现通过调节稀土元素、合金的微观结构和磁相互作用, 可以很容易地改变其 T_c 值. Pang 等^[44] 基于具有大磁热效应的 $\text{Gd}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 中熵稀土基非晶合金^[37], 设计出 $\text{Gd}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ho}_{25-x}\text{Y}_x$ ($x = 1, 5, 10, 15$) 高熵稀土基非晶合金, 通过使用较便宜的稀土元素 Y 取代镧系稀土元素 Ho 以降低 $\text{Gd}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 非晶合金的高生产成本. 研究发现, $\text{Gd}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ho}_{20}\text{Y}_5$ 高熵稀土基非晶合金呈现平台状且相变温度范围宽的磁熵变曲线, 最大 RCP 为 $547 \text{ J}/\text{kg}$. 然而, 过度添加 Y 会导致 $\text{Gd}_{25}\text{Ho}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}$ 非晶合金的磁热性能降低. 进一步研究其中磁热性能最差的 $\text{Gd}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}\text{Ho}_{10}\text{Y}_{15}$ 非晶合金, 通过 Dy 和 Er 这两个相邻 Ho 的重稀土元素对 Ho 的取代, 设计出 $\text{Gd}_{25}\text{Co}_{25}\text{Al}_{25}\text{Y}_{15}\text{RE}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)^[45]. 研究结果表明, 由于稀土元素含量变化较小 (变化范围 (原子百分数) 小于 15%), 且因伴随着不同种

类元素复杂的原子相互作用机制, 稀土元素对磁热效应的影响并不显著. 这便引出了一个有趣的问题, 即重稀土元素尤其是理论磁矩较高的 Gd, Ho, Er 等元素, 在构型熵较高的稀土基非晶合金中究竟发挥着什么样的作用, 对热力学和磁热性能等方面有哪些具体的调控作用. 因为稀土 Gd 元素的 4f 层电子处于半满状态, 具有较大的理论磁矩, 因此 Gd 基非晶合金通常表现出优异的磁热效应, 例如 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 高、居里温度 (Curie temperature, T_c) 调制范围大^[46]. 因此, 本工作利用价格更便宜且磁热性能优异的 Gd 替换 Ho 和 Er, 设计制备出 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$) 系列高熵非晶合金. 除了对 Gd, Ho, Er 稀土元素比例的调控来研究稀土元素种类和含量对非晶合金的微观结构、热力学及磁热性能的内在调控机制, 我们还希望通过该研究给出高熵耦合效应对稀土基高熵非晶合金性能的综合影响作用.

2 实验方法

按照名义成分 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$) 配料后, 在氩气气氛保护下, 通过电弧熔炼法将纯元素熔炼成成分均一的母合金锭 (以下分别简为 $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$), 其中原材料的纯度高于 99.9% (质量分数). 在制备过程中, 至少进行 5 次反复重熔, 以确保母合金锭的化学成分均匀, 然后以 30 m/s 的线速度喷射到旋转铜轮表面制备合金条带, 其中真空甩带机 (规格型号: WK-II) 施加电流范围为 8—12 A, 并使用铜模吸铸法制备铸棒. 使用差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC) 表征样品的玻璃转变和热力学

行为, 加热速率设定为 20 K/min. 分别采用 Cu 靶 K_α X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 和高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM, Talos F200X) 进行微观结构分析, 其中 XRD 扫描角范围为 $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, 同时利用磁学测量系统 (magnetic property measurement system, MPMS) 进行磁热性能测量, 测试温度范围为 5—180 K.

3 结果与讨论

图 1 是 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 合金条带和铸棒的 XRD 衍射图谱. 图 1(a) 中能观察到 $30^\circ\text{--}40^\circ$ 之间有明显的衍射宽峰, 而在整个 2θ 范围内没有明显的、尖锐的代表晶体结构的衍射峰, 这表明通过甩带法制备的 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 合金条带均为完全非晶态结构. 图 1(b) 中, $30^\circ\text{--}40^\circ$ 之间存在衍射宽峰且没有明显的晶体衍射峰, 表明铜模吸铸法制备的 2 mm 合金铸棒也为完全非晶结构. 与 $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 相比, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$ 的 XRD 图谱出现了代表晶化的小峰, 表明 Gd 元素的添加有效地抑制了晶化行为.

为了进一步探究稀土元素 Gd 对非晶合金形成能力的影响, 使用 HRTEM 对这 3 种合金的微观结构进行分析, 如图 2 所示. 图 2(a)—(c) 为 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 的 HRTEM 图, 右上角插图则是对应区域 SAED 图. 总体上来看, 在 10 nm 尺度的 HRTEM 图中, 基本难以观察到明显的晶格条纹结构, 绝大部分区域表现出非晶态无序结构; 而在对应选区的 SAED 图中, 只能看到弥散的衍射环, 并非单晶的衍射斑点或多晶的环形

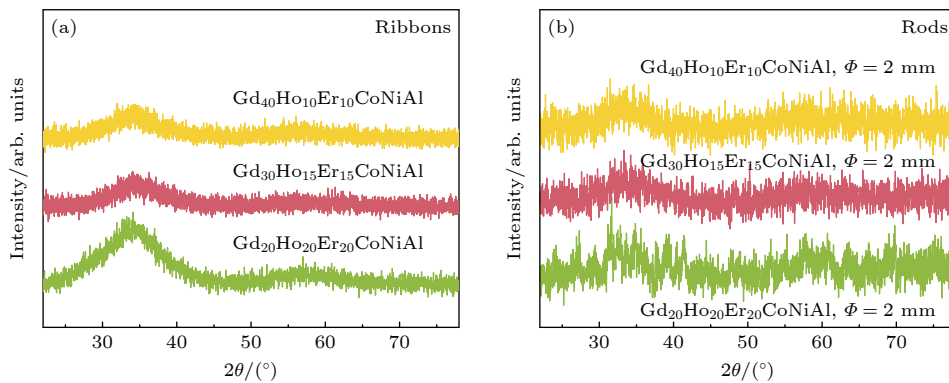


图 1 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带 (a) 和铸棒 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) ribbons (a) and rods (b).

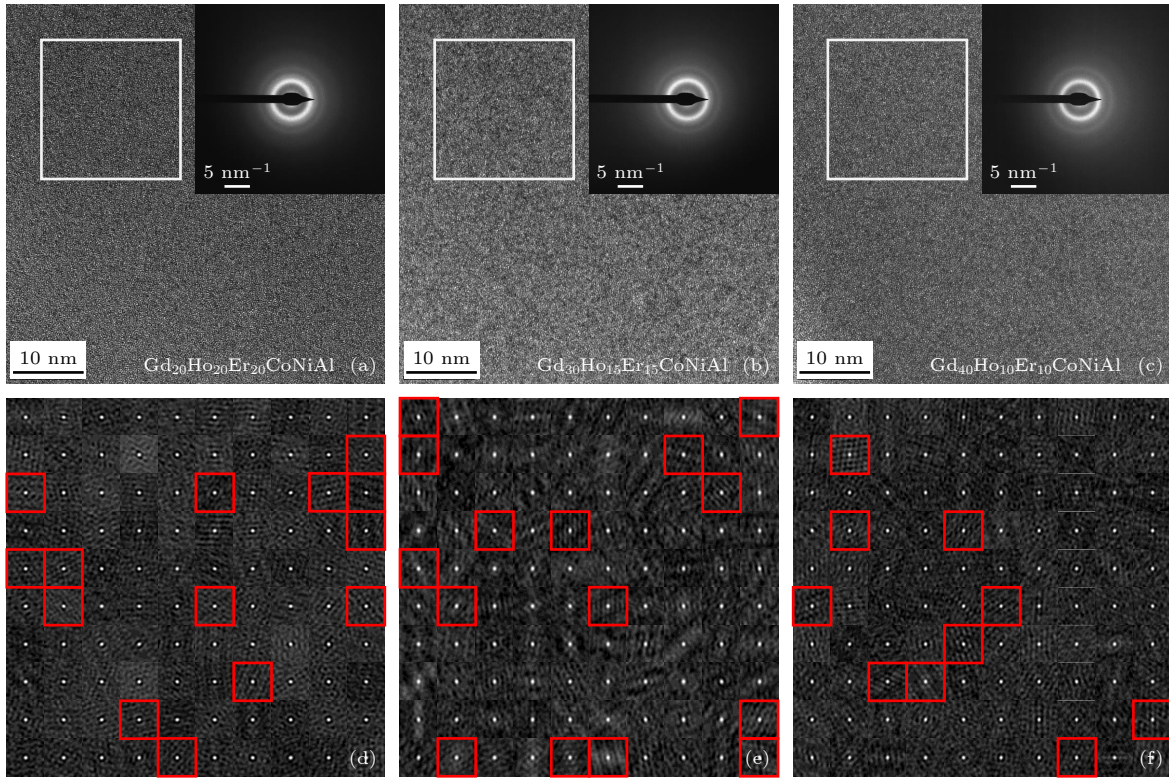


图 2 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带 HRTEM 图 (a)—(c) 及选区二维自相关处理图 (d)—(f), 插图为选区电子衍射图

Fig. 2. (a)—(c) HRTEM image of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) ribbons and (d)—(f) 2D auto-correlation processing image of selected area. The inset shows the selected area electron diffraction pattern.

衍射斑^[47], 这与 XRD 测试结果保持一致, 进一步表明所制备的 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 条带为非晶态结构. 非晶合金的特点是存在短程有序的结构, 这种短程序结构通常以纳米尺度原子团簇形式存在, 在 XRD 图谱中难以辨明, 因此, 为进一步确定非晶合金中短程序结构的占比, 在图 2(a)—(c) 中选择区域使用二维 (2D) 自相关函数进行分析, 图中白色方框内的区域即为所选区域. 2D 自相关函数分析是一种用于分析二维图像的算法, 通过自相关函数可以计算该区域与邻近区域的近似程度. 这种算法可识别材料中重复的原子结构, 帮助判别区域的结构特征. 对于非晶合金而言, 该方法可协助判断材料内部的短程有序度. 将白框选区分成 100 个方形区域, 每个区域尺寸约为 2 nm, 这个尺寸基本接近类晶团簇结构的最小尺寸^[48]. 将 100 个区域分别使用 2D 自相关函数进行分析, 分析结果如图 2(d)—(f) 所示. 为了便于辨明处理后的区域是否存在有序结构, 在每个图中分别选取了一个具有明显对称条纹的区域作为示例, 随后将其余区域与该区域进行比较, 若有序程度

等于或高于该区域, 则用红框框出, 标定为有序结构区; 若有序程度低于该区域, 则被认为是非晶合金内部普遍存在的原子无序区. 因此, 根据标定结果, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 条带内部存在的有序区占比分别为 14%, 15% 和 10%, 可以认为这 3 种合金的有序度差别不大. 但与其他两种合金相比, $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 条带的有序度更低. 可能是因为相比于 Ho 和 Er, Gd 的原子半径较小, 加入 Gd 元素后增加组成原子间的原子尺寸差, 使合金形成了具有高堆积密度的三棱柱型局部有序结构, 这种混乱度较高的局域受挫结构有利于非晶相的生成^[49].

图 3(a) 为 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带的 DSC 曲线. 随着温度的升高, 3 种合金的 DSC 曲线均出现了一个台阶状的吸热峰, 紧接着出现了一个尖锐的放热峰. 随着温度的进一步升高, DSC 曲线在测试终止温度前出现了尖锐的吸热峰. 台阶状的吸热峰对应玻璃转变过程, 随后尖锐的放热峰对应着晶化过程, 而最后的吸热峰则是合金的熔化过程. 因此, DSC 曲线能

够进一步表明 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ 条带为典型的非晶结构^[50]. 通过对这 3 个典型特征峰作切线, 即可得到玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 和液相线温度 T_l . 需要注意的是, 此处 T_g 和 T_x 均代表相变的初始温度. T_g , T_x 和 T_l 具体数据见表 1.

从表 1 可以看出, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 非晶合金的 T_g 分别为 560.6 K, 554.8 K 和 551.3 K, T_x 分别为 616.3 K, 613.9 K 和 605.3 K. 因此, 随着 Ho 和 Er 被 Gd 逐步取代, T_g 和 T_x 均逐渐降低. 实际上, 热力学参数的变化主要是材料内部电子结构发生变化而导致的. 在 Yuan 等^[51]的工作中发现, 类金属-过渡金属元素中存在的 p-d 杂化效应^[52], 在稀土基非晶合金中, 稀土元素和过渡金属元素相互作用会发生 f-d 杂化. 这种杂化效应使 f 和 d 轨道电子局域化, 表现出热力学更稳定的特征^[53], 即 T_g 和 T_x 的升高. 由于 4f 电子数的变化会导致 f-d 杂化效应的增强或减弱, 因此, T_g 和 T_x 的变化主要取决于 4f 电子数的增加或减少^[54]. Gd, Ho 和 Er 元素的 4f 电子数分别为 7, 8 和 9. 然而, 在 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ 非晶合金中存在多种稀土元素, 那么它们的 4f 电子数则需要通过加权平均法计算. 以 $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$ 为例, 该成分的加权平均 4f 电子数预估为

$$7 \times 20 / (20 + 20 + 20) + 10 \times 20 / (20 + 20 + 20) + 11 \times 20 / (20 + 20 + 20) = 9.33.$$

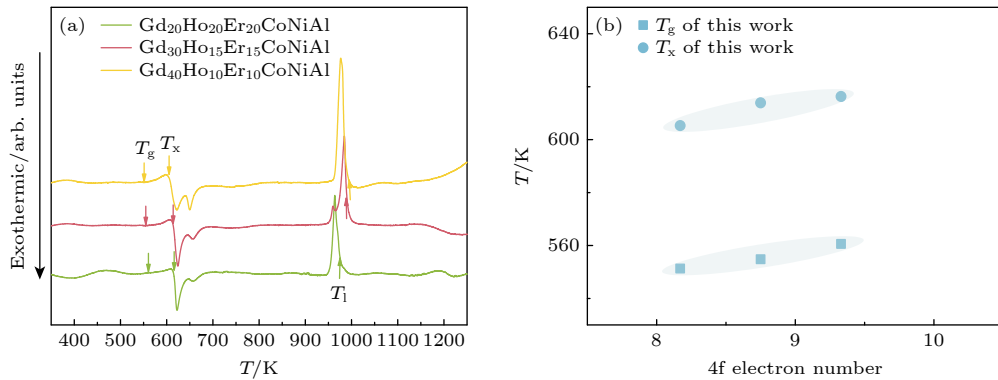


图 3 (a) $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带 DSC 图; (b) T_g 和 T_x 与 4f 电子数的关系图

Fig. 3. (a) DSC traces of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) ribbons; (b) T_g and T_x as a function of 4f electron number.

表 1 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金热力学参数 (R 为气体常数)

Table 1. Thermodynamic parameters and GFA criteria of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$).

Compositions	ΔS_{conf}	4f electron number	T_g/K	T_x/K	T_l/K	$\Delta T_x/\text{K}$	T_{rg}	γ	γ_m
$x = 0$	$1.748R$	9.33	560.6	616.3	973.0	55.7	0.576	0.402	0.691
$x = 5$	$1.713R$	8.75	554.8	613.9	989.6	59.1	0.561	0.398	0.680
$x = 10$	$1.609R$	8.17	551.3	605.3	985.6	54.0	0.559	0.394	0.669

因此, 得到 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ 非晶合金的 4f 电子数, 如表 1 所列. 为了更清晰地展示 T_g 和 T_x 与 4f 电子数的关系, 我们绘制了 3 个参量的关系图. 从图 3(b) 可以明显地看出在这 3 种合金中, T_g 和 T_x 与 4f 电子数呈现近似线性的正比例关系. 可见 f-d 电子轨道杂化效应减弱是导致 T_g 和 T_x 随 Gd 的增加而降低的根本性因素, 与我们的前期研究结果一致^[54].

为了研究其玻璃化形成能力 (glass-forming ability, GFA) 受 Gd 含量的影响, 通过 DSC 曲线所测得的 T_g , T_x 和 T_l 计算可以得到 GFA 的热力学评价参数^[55-59]: 过冷液相区宽度 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$)、约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{\text{rg}} = T_g/T_l$), γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$) 和 γ_m ($\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$), 见表 1. 可以看出, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 非晶合金的 ΔT_x 分别为 55.7 K, 59.1 K 和 54.0 K; T_{rg} 分别为 0.576, 0.561 和 0.559; γ 分别为 0.402, 0.398 和 0.394; γ_m 分别为 0.691, 0.680 和 0.669. 3 种合金的 ΔT_x 值均较大, 这表明它们均有较好的热稳定性. 同时, 随着 Ho 和 Er 被 Gd 替换, ΔT_x 先上升到 59 K 后略有降低. 3 种合金的 T_{rg} , γ 和 γ_m 值均随着 Gd 含量增大逐渐降低. 这可能是因为随着 Gd 元素的加入, 合金成分远离多元深共晶成分, 液相线温度 T_l 升高, 导致 T_{rg} , γ 和 γ_m 值减小^[60]. 由此可见, 材料的 GFA 取决于多个因素, 很难用一个或者两个判据

来描述材料的 GFA. 此外, T_{rg} , γ , γ_m 作为 GFA 的热力学判据本身具有一定的局限性, 很多体系如本工作研究的 $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 体系并不完全符合 T_{rg} , γ , γ_m 的预测. 总之, 这些热力学判据只能从热力学方面对材料的 GFA 进行初步预判, 因此, 我们还需要进一步结合其他结构和动力学测试手段对非晶合金的 GFA 进行综合评估.

图 4(a) 是 200 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) 外场下, $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带的场冷 (field-cooled, FC) 和零场冷 (zero-field-cooled, ZFC) 曲线. 可以看出, ZFC 曲线和 FC 曲线在较高温度处重合, 且在高温下磁化强度 M 趋向于 0. 随着温度的降低, M 迅速增大, 随后两条曲线在低温下分离: ZFC 曲线中随着温度的降低, M 先迅速增大后降低; FC 曲线中 M 则随着温度降低而迅速增大, 最终趋于饱和. 这是典型的铁磁-顺磁转变过程, 因为材料在铁磁状态下受到外磁场作用时内部磁矩会发生转动而趋于同向排列, 而顺磁状态下内部磁矩排列杂乱无章, 在外场作用下几乎不会表现出磁化行为. 此外, 自旋

玻璃现象^[11]均发生在这 3 种合金中, 但并不明显. 同时, 随着 Ho 和 Er 被 Gd 逐步取代, 磁化强度 M 逐渐增大.

图 4(b) 是 $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带在 $H = 200 \text{ Oe}$ 外场下的 $1/\chi(T)$ 曲线图. 可以看出, $1/\chi(T)$ 曲线在高温下呈现线性变化, 符合居里-外斯定律. 此外, $1/\chi(T)$ 曲线的斜率在 T_c 附近急剧增大, 从而证实这 3 个非晶合金体系发生了顺磁-铁磁转变. 通过对 $1/\chi(T)$ 曲线的线性拟合, 可以推导获得实验有效磁矩 μ_{eff} 和顺磁居里温度 θ , 见表 2, $\chi(T) = C/(T - \theta)$ ^[9], $C = N(\mu_B \mu_{\text{eff}})^2/3k_B$ ^[61]. 如表 2 所列, $Gd_{20}Ho_{20}Er_{20}CoNiAl$, $Gd_{30}Ho_{15}Er_{15}CoNiAl$ 和 $Gd_{40}Ho_{10}Er_{10}CoNiAl$ 非晶合金的实验 μ_{eff} 和 θ 值分别为 $7.18 \mu_B$, $6.68 \mu_B$, $6.61 \mu_B$ 和 18.0 K , 77.8 K , 92.2 K . 实验 μ_{eff} 值随着 Gd 的增大而逐渐降低, 因此可以断定磁化强度的增加与材料内在的实验 μ_{eff} 并无明显关系. 正 θ 值表明 4 个非晶合金体系均为铁磁基态. 以 $Gd_{20}Ho_{20}Er_{20}CoNiAl$ 为例, 根据每个磁性元素的理论 μ_{eff} , 可以同时推算出非晶合金的理论 μ_{eff} ^[62], 见表 2,

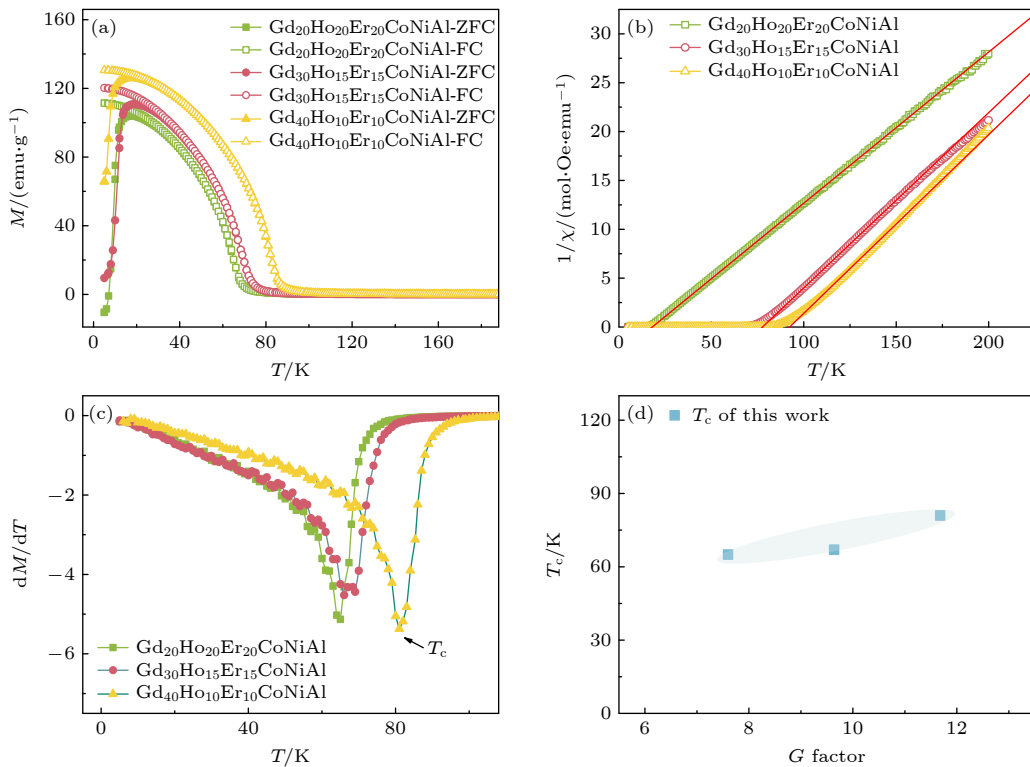


图 4 (a) $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金 200 Oe 外场场冷和零场冷磁化强度与温度关系图; (b) 200 Oe 外场下的 $1/\chi(T)$ 随温度变化曲线; (c) 场冷曲线求导图; (d) T_c 与 G 因子的关系

Fig. 4. (a) Temperature dependence of ZFC and FC magnetization curves ($M-T$) of $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) under 200 Oe; (b) $1/\chi(T)$ curves at $H = 200 \text{ Oe}$; (c) $dM/dT-T$ curves; (d) T_c as a function of G factor.

表2 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金的磁热参数
 Table 2. Magnetocaloric parameters of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$).

x	ΔS_{conf}	G -factor	T_c/K	θ/K	μ_{eff}/μ_B (实验)	μ_{eff}/μ_B (理论)	$ \Delta S_M^{\text{pk}} /(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\delta T_{\text{FWHM}}/\text{K}$	RCP/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1})$	n	N
0	1.748R	7.60	65	17.968	7.18	7.75	8.21	73.99	607.20	0.80	1.00
5	1.713R	9.64	67	77.788	6.68	7.45	8.28	80.43	665.67	0.78	1.00
10	1.609R	11.68	81	92.191	6.61	7.14	8.31	89.17	740.82	0.76	1.01

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2(\text{Gd}) \cdot 0.2 + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Er}) \cdot 0.2 + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Ho}) \cdot 0.2 + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Co}) \cdot 0.2 + \mu_{\text{eff}}^2 \cdot 0.1}.$$

这里, $\mu_{\text{eff}}(\text{Gd}) = 7.98\mu_B$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Ho}) = 11.2\mu_B$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Er}) = 9.59\mu_B$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Ni}) = 5.59\mu_B$, $\mu_{\text{eff}}(\text{Co}) = 1.8\mu_B$ ^[31]. 因此, 3种合金的理论 μ_{eff} 分别为 $7.75\mu_B$, $7.45\mu_B$, $7.14\mu_B$, 与实验 μ_{eff} 的变化趋势一致. 有效磁矩与物质内部电子的排布状态紧密相关, 特别是与未成对电子的数量有着显著的关联. 一般而言, 物质中未成对电子的数量越多, 其 μ_{eff} 值就越大. 基于这一原理, 由于过渡金属元素和稀土元素因其电子排布的特殊性, 往往展现出较高的 μ_{eff} 值^[63]. 在几乎没有热效应的低温环境下, 材料的饱和磁化强度通常取决于合金体系的磁耦合效应^[64]. 由于 Ho 和 Er 具有较高的理论 μ_{eff} , 因此被广泛用来增强非晶合金的磁热效应^[11]. 然而, 稀土元素 Gd 的理论 μ_B 低于 Ho 和 Er, 这导致随着 Gd 含量的增大, 非晶合金的实验和理论 μ_B 均有所降低. 可见, 在本研究中磁化强度随着 Gd 的含量增大而增大的现象并不能用有效磁矩理论解释, 磁化强度的大小不完全依赖于材料的内在磁矩大小.

分别对 3 组 FC 曲线进行求导, 得到 dM/dT 的曲线, 如图 4(c) 所示. 根据居里温度 T_c 的定义, dM/dT 曲线的极小值点为铁磁-顺磁转变点, 由此可以获得 3 种合金的 T_c , 见表 2. 如表 2 所列, $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 的 T_c 分别为 65 K, 67 K 和 81 K, 随着 Ho 和 Er 被 Gd 逐步替换, 高熵稀土基非晶合金的 T_c 也随之升高. Zhang 等^[65] 研究发现, T_c 与德坚因子 G 因子 (de Gennes factor) 强相关, 呈现近似线性的关系. G 因子计算方法如下: $G = J(J+1)(g-1)^2$, 式中 J 表示总的角动量量子数, g 表示朗德因子. 朗德因子 g 的计算公式如下: $g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) + L(L+1)] / 2J(J+1)$, 式中 S 表示自旋角动量量子数, L 表示轨道角动量量子数. 对于单稀土元素非晶合金, G 因子的值即为该稀土元素的 G 因子值; 而对于

含有两种稀土元素的非晶合金, Zhang 等^[65] 提出了加权平均 G 因子的计算方法: $G = c_1G_1 + c_2G_2$, 式中 c 表示某个稀土元素占总稀土元素的比例. 可以进一步推出含有两种以上稀土元素的非晶合金, G 因子的计算方法为: $G = \sum c_iG_i$. 由此得到 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金 G 因子的数值, 如表 2 所列. 为了更加清晰地给出 T_c 与 G 因子的关系, 图 4(d) 给出了 T_c - G 因子图. 随着 Ho 和 Er 被 Gd 逐步替换, G 因子值逐渐升高, 而 T_c 也随之升高, 如图 4(d) 所示, T_c 与 G 因子呈现较好的线性关系, 这与 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 间接相互作用理论保持一致^[1]: 在重稀土基合金体系中, T_c 由 4f 电子轨道诱导的 RE 和 RE 的交换作用决定.

图 5(a)–(c) 为 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 不同温度下的磁化强度 M 与外场 H 关系图. 可见, 在温度低于 T_c 时, 随着 H 增大, M 先迅速增大, 随后增速放缓直至趋于饱和, 而随着温度的逐步升高至大于 T_c 时, M - H 曲线呈现近似线性的关系, 表现出典型的铁磁-顺磁转变行为. 将这 3 种合金的 M 值进行比较, 可以看出在相同温度和磁场下, $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 的 M 值均高于其他两个成分, 与 ZFC-FC 曲线的 M 值对应.

非晶合金磁制冷材料相较于晶态合金的一个重要优势是发生二级磁相变, 为了进一步确认 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 的磁相变类型, 对 M - H 曲线进行数据处理, 得到的 Arrott 图, 如图 5(d)–(f) 所示. 根据 Banerjee 判据^[67], 当 Arrott 图中曲线斜率为正值时, 发生二级磁相变; 当斜率为负值时, 则发生一级磁相变. 从这 3 张 Arrott 图可以观察到, 所有曲线均为正值, 表明这 3 种合金发生的是二级磁相变.

根据 Maxwell 公式, 可以计算获得磁熵变 ($-\Delta S_M$) 来评估材料的磁热性能:

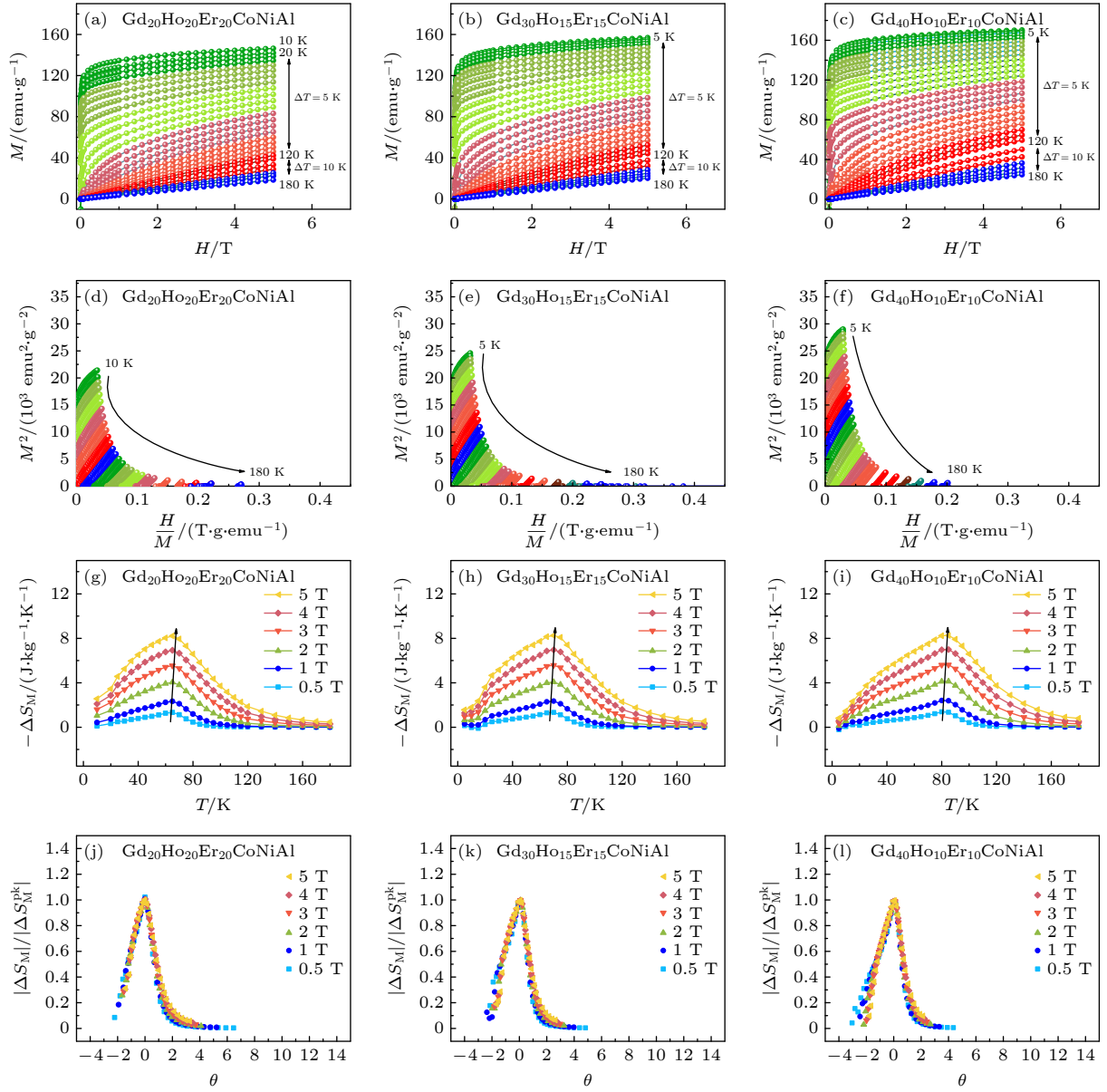


图 5 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金不同温度下磁化强度与外场关系图 (a)–(c) 和 Arrott 图 (d)–(f); 不同外场下的磁熵变与温度关系图 (g)–(i) 和 $|\Delta S_M|/|\Delta S_M^{\text{pk}}|-\theta$ 图 (j)–(l)

Fig. 5. Isothermal magnetization curves (M - H) (a)–(c) and Arrott plots (d)–(f); magnetic entropy changes as a function of temperature ($|\Delta S_M$ - T) (g)–(i) and $|\Delta S_M|/|\Delta S_M^{\text{pk}}|-\theta$ curves (j)–(l) for $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$).

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, H) &= \Delta S_M(T, H) - \Delta S_M(T, 0) \\ &= \int_{H_0}^{H_{\text{mix}}} \frac{\partial M}{\partial T} dH. \end{aligned} \quad (1)$$

图 5(g)–(i) 绘制了磁熵变 $-\Delta S_M$ 与温度 T 关系图 $-\Delta S_M$ - T . 可明显看出, $-\Delta S_M$ 随着 T 的升高首先逐渐增大, 在 T_c 附近达到峰值, 随着温度进一步提升, $-\Delta S_M$ 逐渐减小, 呈现出单峰状. 这进一步证实了在 T_c 附近发生了铁磁-顺磁转变. 此外, 如图 5(g)–(i) 中箭头所示, 随着外场强度的增大, 峰值磁熵变 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 的值以及对应温度都向着更高

处移动. 这是由于更大的磁场导致更多的磁矩发生转动, 使磁矩排列的更加有序, 并伴随着磁自由能增大 [37].

图 5(j)–(l) 是 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 的 $|\Delta S_M|/|\Delta S_M^{\text{pk}}|-\theta$ 曲线, 此处的 θ 为约化温度 [68], 定义为

$$\theta = \begin{cases} -\frac{T - T_c}{T_{r1} - T_c}, & T \leq T_c, \\ \frac{T - T_c}{T_{r2} - T_c}, & T > T_c, \end{cases} \quad (2)$$

式中 T_{r1} 和 T_{r2} 为 $|\Delta S_M|/|\Delta S_M^{\text{pk}}| = 0.5$ 时的端点温度. 从图 5(j)—(l) 可以清晰地看出, 约化计算后所有的 $|\Delta S_M|/|\Delta S_M^{\text{pk}}|-\theta$ 曲线均归一于同一条曲线, 进一步表明合金体系发生了二级磁相变^[68]. 根据图 6 中 3 种合金在 5 T 外场下的 ΔS_M-T 曲线可以计算获得的 RCP, 即 $RCP = |\Delta S_M^{\text{pk}}| \cdot \delta T_{\text{FWHM}}$, 如图 6 插图所示, 其数值列于表 2. 由图 6 可知 $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 在 5 T 外场下的峰值磁熵变 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 分别为 8.21, 8.28, 8.31 J/(kg·K), RCP 分别为 607.20, 665.67, 740.82 J/kg. 随着 Ho 和 Er 被 Gd 替换, 高熵稀土基非晶合金 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和 RCP 均有所增长, 与磁化强度 M 的增大相对应. 这可能是由于 Gd 元素的加入导致非晶合金内部的有序结构减少, 见 HRTEM 分析结果, 限制了局部各向异性结构的形成, 从而降低了准位错偶极子型缺陷密度, 最终减小了合金内部磁矩转动阻力, 有效提高了材料的磁热性能^[36].

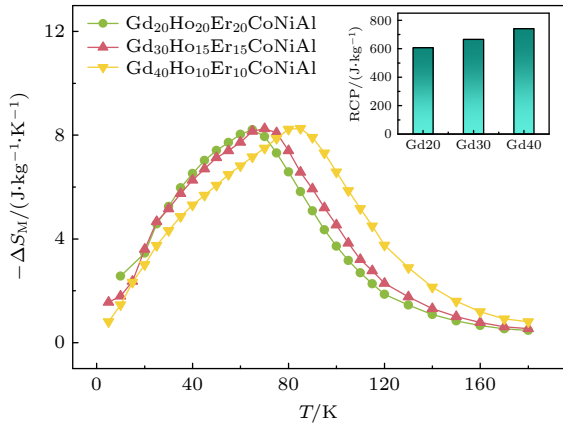


图 6 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金 5 T 外场下磁熵变与温度关系图, 插图为 3 种合金相对制冷量值

Fig. 6. Magnetic entropy changes as a function of temperature ($|\Delta S_M|$ - T) of $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) under an applied field of 5 T. The inset is RCP value.

研究发现, 在稀土基非晶合金磁热材料中峰值磁熵变 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和外场 H 存在幂数关系^[69]: $|\Delta S_M^{\text{pk}}| \propto H^n$. Franco 等^[64] 提出: 当温度远低于 T_c 时, $n = 1$; 当温度等于 T_c 时, $n = 0.75$; 当温度远高于 T_c 时, $n = 2$. 此外 RCP 由 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ - T 曲线得到, 与 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 强相关, 因此 RCP 和 H 之间也存在类似的关系: $RCP \propto H^N$. 将 0—5 T 不同外场条件下计算得到的 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和 RCP 与 H 关联, 得到 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ - H 和 RCP- H

数据图, 最后通过指数函数拟合求得 n 和 N . 拟合结果如图 7 所示, n 和 N 值见表 2. $\text{Gd}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Er}_{20}\text{CoNiAl}$, $\text{Gd}_{30}\text{Ho}_{15}\text{Er}_{15}\text{CoNiAl}$ 和 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 的 n 分别为 0.80 ± 0.01 , 0.78 ± 0.01 和 0.76 ± 0.01 ; N 分别为 1.00 ± 0.01 , 1.00 ± 0.01 和 1.01 ± 0.02 . 这里得到的三个成分的 n 值与 Franco 等^[64] 提出的理论值相近. 此外, n 和 N 值大小还能表征 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和 RCP 随外场响应的速度, 其值越大表明材料能够更快地达到峰值, 有利于磁热材料的实际应用. 在这 3 个成分中, n 和 N 值接近, 响应速度差别不大, 因此, 实际应用中还是选择 $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$ 和 RCP 较大的 $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ 成分为佳.

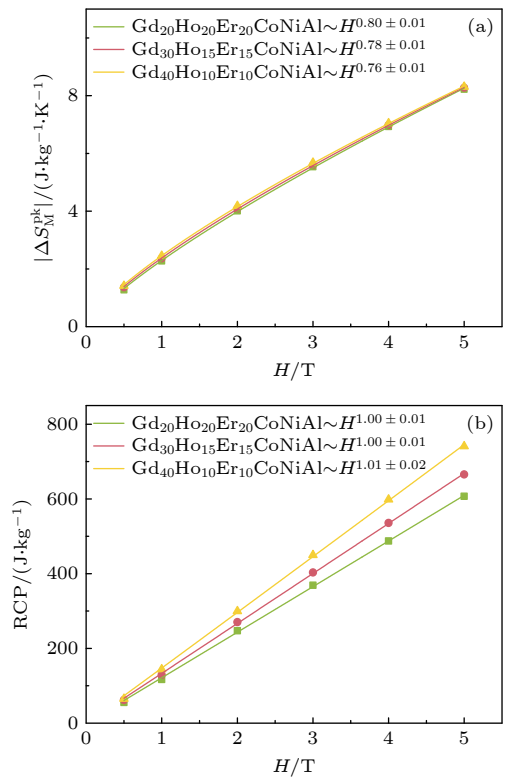


图 7 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金 (a) 峰值磁熵变和 (b) 相对制冷能力与外场关系图, 实线为指数函数拟合曲线

Fig. 7. (a) Maximum magnetic entropy changes and (b) relative cooling power as a function of applied field ($|\Delta S_M^{\text{pk}}|/RCP$ - H) for $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$ ($x = 0, 5, 10$). The solid lines are the exponential function fitting curves.

先前已有研究表明, 稀土元素的类型实际上对热力学和磁热行为有很大影响^[8,9,11,31,61-63,65,70-72]. 为了系统性地研究稀土元素替代对非晶合金的影响, 统计了以 RE-TM-Al 为主的三元、四元和五元及以上不同稀土元素稀土基非晶合金的磁热参数, 同时结合本工作研究的 $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{CoNiAl}$

($x = 0, 5, 10$) 高熵非晶合金体系磁热参数, 研究稀土元素对非晶合金, 尤其是高熵非晶合金的磁热性能影响规律, 统计数据如补充材料表 S1(online) 所列.

图 8 是 G 因子与 T_c , $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 RCP 的关系图. 在 RKKY 理论框架下, 稀土元素的替换对 T_c 具有显著影响. 图 8(a) 是 T_c 与 G 因子关系图 (T_c - G factor). 可以明显地看出, G 因子与 T_c 呈正比例关系. 根据 RKKY 理论^[66], T_c 和 G 因子之间的线性相关性遵循以下方程:

$$T_c = 2/(3k_B)I(0)G, \quad (3)$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数, $I(0)$ 是间接交换积分.

从 $RE_{55}Ni_{18}Al_{27}$ ($RE = Ho, Er, Tm$) 和 $RE_{60}Ni_{20}Al_{20}$ ($RE = Ho, Er, Tm$), $RE_{57}Cu_{18}Al_{25}$ ($RE = Ho, Tm$) 和 $RE_{57}Cu_{25}Al_{18}$ ($RE = Ho, Tm$) 这 4 组非晶合金中可以得出如下结论: 调整合金中的稀土元素成分可以实现可调的 T_c . 而对比 $RE_{60}Co_{20}Al_{20}$ ($RE = Ho, Er, Tm$) 和 $RE_{60}Al_{20}Ni_{20}$ ($RE = Ho, Er, Tm$) 这两组体系发现, 过渡金属元素对非晶合金磁热特性的影响也能可见一斑: 在三元非晶合金体系中, 虽然过渡金属元素的替代可以促进

稀土元素和过渡金属元素之间的 RKKY 相互作用, 但其对 T_c 的影响并不那么显著, 尤其是在以稀土元素为主要磁性来源的非晶合金中. 然而, 在四元或五元中熵、高熵非晶合金体系中, 例如 $Gd_{20}Tb_{20}Dy_{20}M_{20}Al_{20}$ ($M = Fe, Co, Ni$) 非晶合金^[13], 随着过渡金属元素的替代, T_c 会发生巨大变化. 造成这种现象的可能原因是由于该体系的 G 因子保持不变, 磁相互作用以过渡金属元素的 3d 电子为主导. 此外, 与其他非晶合金相比, 2 T 外磁场下测试得到的 $(Gd_{1-x-y}Ho_xEr_y)_{55}Co_{17.5}Al_{27.5}$ 的 T_c 结果表明, 外磁场大小对 T_c 数值的影响似乎可以忽略不计.

然而, $|\Delta S_M^{pk}|$ 随 G 因子的变化趋势各不相同, 例如 $RE_{60}Co_{20}Al_{20}$ ($RE = Ho, Er, Tm$) 非晶合金, 其 $|\Delta S_M^{pk}|$ 随 G 因子的增大而增大, 而对于其他绝大部分的非晶合金, $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 G 因子没有明确关系. 但是当我们把这些所有的非晶合金体系绘制成一张统计图, 得到如图 8(b) 所示的 $|\Delta S_M^{pk}|$ 与 G 因子的关系图 ($|\Delta S_M^{pk}|$ - G factor) 时, 从总体来看 G 因子较低的非晶合金总是表现出较大的 $|\Delta S_M^{pk}|$. 同理, RCP 也是如此, 对于绝大部分的非晶合金,

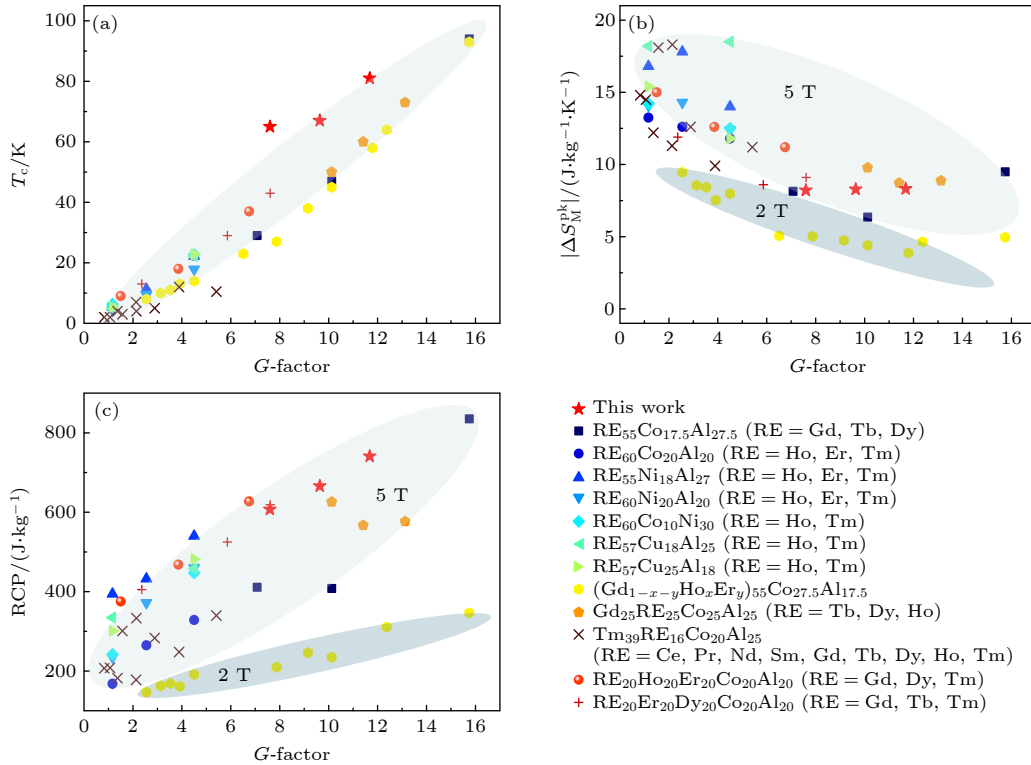


图 8 (a) T_c , (b) $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 (c) RCP 与 G 因子的关系

Fig. 8. (a) T_c , (b) $|\Delta S_M^{pk}|$, and (c) RCP as a function of G factor.

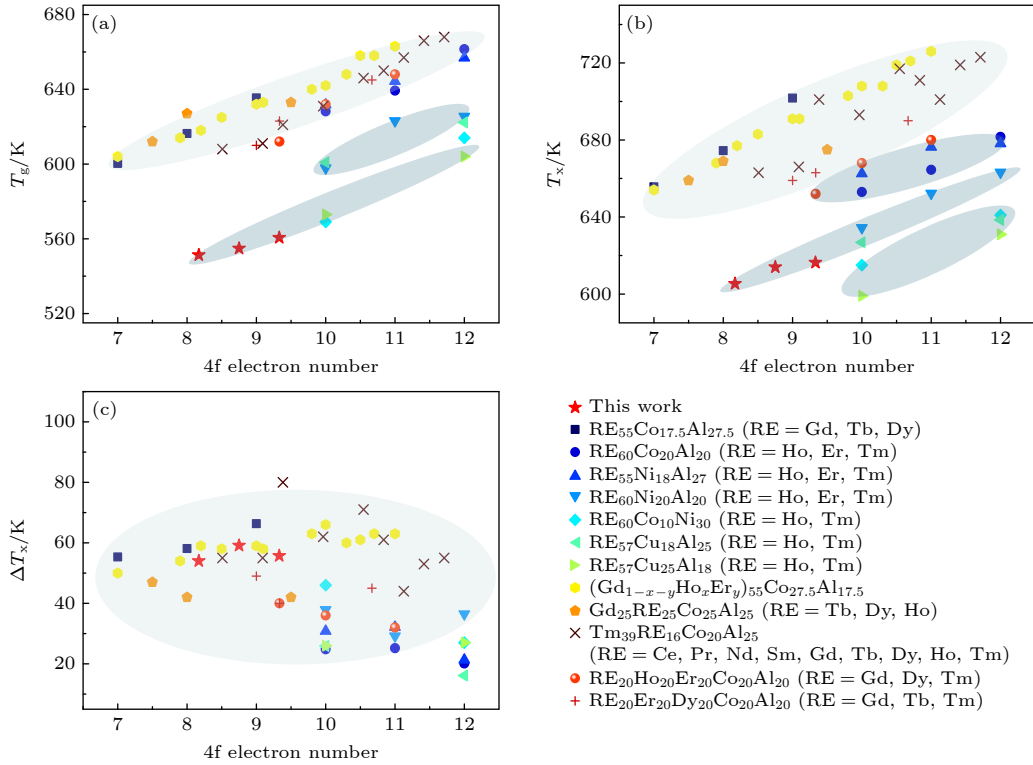

 图 9 (a) T_g , (b) T_x 和 (c) ΔT_x 与 4f 层电子数的关系

 Fig. 9. (a) T_g , (b) T_x , and (c) ΔT_x as a function of 4f electron number.

RCP 和 G 因子没有明确的关系, 但从图 8(c) 的 RCP 与 G 因子的关系图 (RCP- G factor) 总体上来看时, G 因子较低的非晶合金总是表现出较小的 RCP. 结合图 8(b), (c), $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 RCP 似乎存在一种竞争行为, 即用高 G 因子元素替代低 G 因子元素将增大 $|\Delta S_M^{pk}|$ 同时恶化 RCP. 这意味着这两个参数不能通过直接的稀土元素替代同时得到改善. 因此, 在设计新型稀土基非晶合金磁制冷材料时, 需要考虑如何平衡这两个参量以达到最优磁热性能.

研究人员对非晶合金磁热材料的研究大多集中在其磁性能上, 但是其潜在的应用前景也需要同时考虑热力学性能, 例如热稳定性. 根据 f-d 杂化理论, 杂化效应会导致 f 和 d 电子轨道局域化, 从而增强非晶合金的热稳定性. 那么在不同非晶合金体系中, 这种关系是否存在? 为此, 本工作统计了不同稀土元素稀土基非晶合金体系的热力学参数 T_g , T_x 和 ΔT . 根据统计数据分析^[8,9,13,16,37,54,61,70,73], 我们绘制了 4f 层电子数与 T_g , T_x 和 ΔT_x 的关系图, 见图 9 和补充材料表 S2 (online). 从图 9(a), (b) 可以看出, 所有的非晶合金的 T_g 和 T_x 都随着 4f 层电子数的增加而升高, 这进一步证实 f-d 杂化

效应对热力学性能的显著影响作用. 而对于图 9(c) 中的 ΔT_x , 4f 层电子数的变化与其似乎并无明显关联性, 这可能是由于 ΔT_x 受到非晶合金结构和动力学相互作用影响的结果^[53].

4 结论

本文设计制备了 $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 模型体系, 基于该体系系统研究了稀土元素 Gd 的替换 Ho 和 Er 对高熵稀土基非晶合金的结构、热力学及磁热性能的影响规律及其物理机制, 得出以下结论.

1) $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金展现出良好的 GFA, 3 个成分均能形成直径 2 mm 的块体. 随着 Gd 元素的加入, 合金成分远离多元深共晶成分, 液相线温度 T_l 升高, 导致玻璃形成能力热力学判据, 如 T_{rg} , γ , 和 γ_m 均有所降低.

2) HRTEM 和 SAED 结果表明, $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 非晶合金条带为完全的非晶结构, 3 个成分内部存在的短程序结构占比相近, 相比于其他两个合金, $Gd_{40}Ho_{10}Er_{10}CoNiAl$

的有序度更低, 非晶态结构更均匀.

3) 随着 Gd 含量的逐渐增大, $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ 非晶合金的热稳定性降低, 这是由于 Gd 替换 Ho 和 Er 使体系 4f 电子数减少, 减弱了体系内部的 f-d 杂化效应, 最终表现为 T_g 和 T_x 值的降低.

4) 随着 Gd 含量的增大, T_c 逐步上升, 这是由于使用 G 因子较大的 Gd 替换 G 因子较小的 Ho 和 Er, 使得与 G 因子呈正比关系的 T_c 升高. 磁热参量如 $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 RCP 也随着 Gd 的增加而升高, 这可能是由于 Gd 元素的加入提高了非晶态结构的均匀性, 从而有效降低了内在缺陷密度, 减少了铁磁-顺磁转变过程中磁矩转动阻力. 与前期研究结果不同, 理论计算和实验测试发现有效磁矩随着 Gd 的增加反而有所降低, 表明稀土基非晶合金的磁热性能与材料内部的有效磁矩并无直接关系. 通过对 $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 RCP 与 H 进行拟合得到 3 个成分随外场响应速度相近. 本研究设计制备的 $Gd_{40}Ho_{10}Er_{10}CoNiAl$ 表现出较好的磁热性能, 该合金的 $|\Delta S_M^{pk}|$, δT_{FWHM} 和 RCP 分别达到 8.31 J/(kg·K), 89.17 K 和 740.82 J/kg, 可作为磁热材料有力的竞争者.

5) 结合 $Gd_{20+2x}Ho_{20-x}Er_{20-x}CoNiAl$ ($x = 0, 5, 10$) 模型体系, 对已报道的稀土基非晶合金磁制冷材料进行统计分析, 发现热力学参量如 T_g 和 T_x 主要依赖于 4f 电子数, 呈现明显的正相关关系, 而磁热性能主要取决于 G 因子, T_c 与 G 因子之间存在较好的正比例线性关系, $|\Delta S_M^{pk}|$ 和 RCP 与 G 因子呈现出相反的依赖关系, 因此, 在设计新型稀土基非晶合金磁制冷材料时如何平衡这两个参量值得进一步考虑.

参考文献

[1] Gschneidner K A, Pecharsky V, Tsokol A 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
 [2] Uporov S, Ryltsev R, Bykov V, Uporova N, Estemirova S K, Chitchev N 2021 *J. Alloys Compd.* **854** 157170
 [3] Warburg E 1881 *Ann. Der. Phys.* **249** 141
 [4] Debye P 1926 *Ann. Der. Phys.* **386** 1154
 [5] Giaque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
 [6] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
 [7] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3299
 [8] Jia Y S, Zhao X Y, Liu X L, Li L W 2020 *J. Alloys Compd.* **813** 152177

[9] Zhang Y K, Zhu J, Li S, Zhang B, Wang Y M, Wang J, Ren Z M 2022 *J. Alloys Compd.* **895** 162633
 [10] Wang Q, Pan L L, Tang B Z, Ding D, Xia L 2022 *J. Non-Cryst. Solids* **580** 121394
 [11] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211903
 [12] Lim X 2016 *Nature* **533** 306
 [13] Huo J T, Huo L S, Li J W, Men H, Wang X M, Inoue A, Chang C T, Wang J Q, Li R W 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 073902
 [14] Huo J T, Huo L S, Men H, Wang X M, Inoue A, Wang J, Chang C T, Li R W 2015 *Intermetallics* **58** 31
 [15] Sheng W, Wang J Q, Wang G, Huo J T, Wang X, Li R W 2018 *Intermetallics* **96** 79
 [16] Li J W, Xue L, Yang W, Yuan C, Huo J T, Shen B 2018 *Intermetallics* **96** 90
 [17] Zhang Y K, Zhu J, Li S, Wang J, Ren Z M 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **102** 66
 [18] Li L W, Xu C, Yuan Y, Zhou S Q 2018 *Materialia* **3** 74
 [19] Yang Y, Chen Y, Yu P, Qian L J, Wu F F, Cui Y T, Wu Z M, Ding D, Xia L 2015 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 3295
 [20] Li L W, Xu C, Yuan Y, Zhou S Q 2018 *Mater. Res. Lett.* **6** 413
 [21] Dong Z Q, Wang Z J, Yin S H 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **514** 167270
 [22] Luo L, Shen H X, Bao Y, Yin H B, Jiang S D, Huang Y J, Guo S Y, Gao S, Xing D W, Li Z, Sun J F 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **507** 166856
 [23] Zhang Y K, Xu P, Zhu J, Yan S, Zhang J, Li L W 2023 *Mater. Today Phys.* **32** 101031
 [24] Zhang Y K, Zhu J, Hao Z, Hao W, Mo Z, Li L W 2023 *Mater. Des.* **229** 111894
 [25] Civan E, Sarlar K, Kucuk I 2017 *Philos. Mag.* **97** 1464
 [26] Johnson F, Shull R D 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08K909
 [27] Kucuk I, Sarlar K, Adam A, Civan E 2016 *Philos. Mag.* **96** 3120
 [28] Wu K N, Liu C, Li Q, Huo J T, Li M C, Chang C T, Sun Y F 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **489** 165404
 [29] Wang G F, Li H L, Zhao Z R, Zhang X F 2017 *J. Alloys Compd.* **692** 793
 [30] Lv Y B, Chen Q J, Huang Y L 2019 *J. Rare Earth.* **37** 404
 [31] Guo D, Moreno-Ramírez L M, Romero-Muñiz C, Zhang Y K, Law J Y, Franco V, Wang J, Ren Z M 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2846
 [32] Xue L, Shao L L, Li Z, Han Z D, Zhang B S, Huo J T, Wang X M, Zhu S S, Qian B, Cheng J B, Shen B L 2022 *J. Mater. Res. Technol.* **18** 5301
 [33] Lindner N, Śniadecki Z, Kołodziej M, Grenèche J M, Marcin J, Škorvánek I, Idzikowski B 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 553
 [34] Zheng Z G, Qiu Z G, Zeng D C 2019 *Mater. Res. Express* **6** 096109
 [35] Law J Y, Ramanujan R V, Franco V 2010 *J. Alloys Compd.* **508** 14
 [36] Mi X L, Hu L, Wu B W, Long Q, Wei B B 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 097102 (in Chinese) [糜晓磊, 胡亮, 武博文, 龙强, 魏炳波 2024 物理学报 **73** 097102]
 [37] Xue L, Shao L L, Luo Q, Shen B L 2019 *J. Alloys Compd.* **790** 633
 [38] Wei S J, Shen H X, Zhang L Y, Luo L, Tang X X, Sun J F, Li X Q 2024 *Rare Metals* **43** 1234
 [39] Lu S F, Ma L, Wang J, Du Y S, Li L W, Zhao J T, Rao G H 2021 *J. Alloys Compd.* **874** 159918
 [40] Yeh J W 2013 *JOM* **65** 1759

- [41] Ma E, Wu X L 2019 *Nat. Commun.* **10** 5623
- [42] Gu J L, Luan H W, Zhao S F, Bu H T, Si J J, Shao Y, Yao K F 2020 *Mater. Sci. Eng. A* **786** 139417
- [43] Xue L, Shao L L, Zhang B S, Li Z, Cheng J B, Shen B L 2024 *J. Rare Earth.* **42** 129
- [44] Pang C M, Yuan C C, Chen L, Xu H, Guo K, He J C, Li Y, Wei M S, Wang X M, Huo J T, Shen B L 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **549** 120354
- [45] Pang C M, Chen L, Xu H, Guo W, Lv Z W, Huo J T, Cai M J, Shen B L, Wang X L, Yuan C C 2020 *J. Alloys Compd.* **827** 154101
- [46] Wang X, Tang B Z, Wang Q, Yu P, Ding D, Xia L 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **544** 120146
- [47] Hao F, Lin H, Zhou C, Liu Y Z, Li J B 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15918
- [48] Wang Q, Liu C T, Yang Y, Liu J B, Dong Y D, Lu J 2014 *Sci. Rep.* **4** 4648
- [49] Imafuku M, Yaoita K, Sato S, Zhang W, Inoue A, Waseda Y 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **304** 660
- [50] Wang W H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4524
- [51] Yuan C C, Shen X, Cui J, Gu L, Yu R C, Xi X K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 021902
- [52] Liu Z H, Zhang Y K J, Liu E K, Liu G D, Ma X Q, Wu G H 2015 *J. Phys. D Appl. Phys.* **48** 325001
- [53] Yuan C C, Yang F, Xi X K, Shi C L, Holland-Moritz D, Li M Z, Hu F, Shen B L, Wang X L, Meyer A, Wang W H 2020 *Mater. Today* **32** 26
- [54] Jin F, Pang C M, Wang X M, Yuan C C 2023 *J. Non-Cryst. Solids* **600** 121992
- [55] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [56] Lu Z P, Tan H, Ng S C, Li Y 2000 *Scr. Mater.* **42** 667
- [57] Lu Z P, Liu C T 2002 *Acta Mater.* **50** 3501
- [58] Lu Z P, Liu C T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 115505
- [59] Du X H, Huang J C, Liu C T, Lu Z P 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 086108
- [60] Zhang W, Jia F, Zhang X, Xie G, Inoue A 2010 *Metall. Mater. Trans. A* **41** 1685
- [61] Zhang Y K, Guo D, Wu B B, Wang H F, Guan R G, Li X, Ren Z M 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 033905
- [62] Yin H, Wang J Q, Huang Y, Shen H X, Guo S, Fan H, Huo J T, Sun J 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **149** 167
- [63] Zhong H X, Li K, Zhang Q, Wang J, Meng F L, Wu Z J, Yan J M, Zhang X B 2016 *NPG Asia Mater.* **8** e308
- [64] Franco V, Blázquez J, Conde A 2006 *J. Appl. Phys.* **89** 222512
- [65] Zhang H Y, Li R, Zhang L L, Zhang T 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 133903
- [66] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **107** 396
- [67] Banerjee B 1964 *Phys. Lett.* **12** 16
- [68] Franco V, Conde A, Romero-Enrique J M, Blázquez J S 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 285207
- [69] Oesterreicher H, Parker F 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [70] Guo D, Zhang Y K, Geng S H, Xu H, Ren Z M, Wilde G 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 9816
- [71] Zhang Y K, Li H D, Geng S H, Lu X G, Wilde G 2019 *J. Alloys Compd.* **770** 849
- [72] Dong Z Q, Yin S H 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **495** 165888
- [73] Huo J T, Zhao D Q, Bai H Y, Axinte E, Wang W H 2013 *J. Non-Cryst. Solids* **359** 1

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

Wang Zhuang¹⁾ Jin Fan¹⁾ Li Wei¹⁾ Ruan Jia-Yi¹⁾ Wang Long-Fei²⁾
Wu Xue-Lian³⁾ Zhang Yi-Kun²⁾ Yuan Chen-Chen^{1)†}

¹⁾ (School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

²⁾ (School of Materials and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

³⁾ (School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

(Received 14 August 2024; revised manuscript received 10 September 2024)

Abstract

In this work, $\text{Gd}_{20+2x}\text{Ho}_{20-x}\text{Er}_{20-x}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$) high-entropy metallic glasses (MGs) with a critical diameter of 2 mm are successfully designed and fabricated by substituting Gd, Ho and Er. The effects of type and content of rare-earth (RE) elements on the microstructure, thermodynamic behaviors, and magnetocaloric effect (MCE) are investigated systematically. The amorphous structures of the ribbons and as-cast rods are confirmed by X-ray diffraction (XRD) with Cu $K\alpha$ radiation ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$). The atomic-scale ordered configurations are examined by using high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). Thermal analysis is carried out on differential scanning calorimeter (DSC) with a heating rate of 20 K/min by using ribbons. The magnetic measurements are conducted by using magnetometer in a temperature range of 5–180 K. According to DSC traces, it is suggested that as Ho and Er are replaced by Gd, the thermal stability of MGs slightly decreases, for example, both glass transition temperature (T_g) and initial crystallization temperature (T_x) decrease gradually, meanwhile the liquidus temperature (T_l) increases, which results in a reduction of glass-forming ability criteria such as the reduced glass transition temperatures T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$), γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$), and γ_m ($\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_l$), thermodynamically. The analyses based on XRD and HRTEM show that the degree of order in MGs decreases with Gd content increasing, which facilitates the glass formation. The magnetocaloric parameters such as Curie temperature (T_c), maximum magnetic entropy change ($|\Delta S_M^{\text{pk}}|$) and relative cooling power (RCP) all increase gradually with the addition of Gd. The $\text{Gd}_{40}\text{Ho}_{10}\text{Er}_{10}\text{CoNiAl}$ exhibits the best refrigeration performance in all studied systems, where the peak value of $|\Delta S_M|$ is 8.31 J/(kg·K) and RCP is 740.82 J/kg. The results indicate that MCEs of MGs including RCP, T_c and $|\Delta S_M^{\text{pk}}|$, mainly depend on the de Gennes factor rather than the effective magnetic moment, while thermodynamic properties are more affected by the f-d hybridization effect. As the number of 4f electrons increases, the thermal stability increases with the degree f-d orbital hybridization increasing. In summary, the RE-based MG with high thermal stability and adjustable T_c can be achieved by the RE substitution via adjusting the number of 4f electrons.

Keywords: rare-earth based high-entropy metallic glasses, thermodynamic properties, magnetocaloric effect, glass forming ability

PACS: 71.23.Cq, 65.60.+a, 75.30.Sg, 81.05.Kf

DOI: [10.7498/aps.73.20241132](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241132)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241132](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241132)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52071078) and the “Zhishan” Scholars Programs of Southeast University, China (Grant No. 2242021R41158).

† Corresponding author. E-mail: yuanchenchenneu@hotmail.com

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

王壮 金凡 李伟 阮嘉艺 王龙飞 吴雪莲 张义坤 袁晨晨

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

Wang Zhuang Jin Fan Li Wei Ruan Jia-Yi Wang Long-Fei Wu Xue-Lian Zhang Yi-Kun Yuan Chen-Chen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 217101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241132

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241132>

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

B元素添加对FePBCu合金非晶形成能力、磁性能和力学性能的影响

Effects of adding B element on amorphous forming ability, magnetic properties, and mechanical properties of FePBCu alloy

物理学报. 2023, 72(2): 026101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221553>

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>

类金属元素影响Co-Y-B合金非晶形成能力和磁性能的机制分析

Mechanism analysis of metalloid elements affecting amorphous forming ability and magnetic properties of Co-Y-B alloy

物理学报. 2022, 71(22): 228102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220873>

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>

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>

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>