

## 中文摘要

由于  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构的  $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$  系列合金有较高的磁热效应, 并且价格低廉、环境友好, 所以有望成为优良的磁制冷材料。据文献记载,  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  系列合金, 在  $0.46 < x < 0.92$  的范围内大概可分为三个磁性的区域: (I)  $0.46 < x < 0.62$  的区域内主要是铁磁性为主, 且存在铁磁性转变为顺磁性的二级相变; (II)  $0.62 < x < 0.86$  的区域内合金的居里温度先是随着  $x$  的增加而先升高后降低, 在  $x > 0.84$  时铁磁性完全被破坏, 出现了混磁性; (III)  $0.86 < x \leq 0.92$  的区域内主要是反铁磁性。本文通过对  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  系列合金制备工艺的改变, 主要研究了区域 I 内的内容。通过添加间隙原子 B 以及 Fe 位原子的替代, 系统的研究了  $\text{La}(\text{Fe},\text{Ge},\text{Al})_{13}\text{B}_y$  系列合金的磁性和磁热效应。以廉价、高纯度的 La 和过渡金属作为原材料, 使用熔炼法制备了  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.0$ ),  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.30, 1.00$ ),  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $y=0, 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ ), 以及  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金和  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.12$ ) 等合金。利用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)成份分析和振动样品磁强计(VSM)等磁性测量手段分别研究了化合物的结构、磁性和磁热效应。

研究表明:  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 系列化合物的主相仍保持  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构, 对于 Al 含量较少的样品, 含有少量的  $\alpha$ -Fe 相。居里温度随着 Al 含量的增加由 210 K ( $x=1.75$ ) 近线性的增加到 255 K ( $x=3.25$ ), 然后下降; 磁熵变趋于先升高后降低趋势。对  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.85, 1.90, 2.00$ ) 在 1373K 下分别退火 20 小时, 30 小时的晶体结构做了对比。

研究表明:  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 1.00$ )

系列合金的晶格常数随着 B 含量的增加而逐渐增大。居里温度随着 B 的增加分别从 253 K ( $y = 0$ ) 升高到 260 K ( $y = 0.03, 0.10$ )。该系列化合物的热滞很小, B 的添加对其热滞几乎没有影响。在外加磁场变化为 0-1.5 T 时, 等温磁熵变的最大值分别从 1.45 J/kgK ( $y=0.03, 0.10$ ) 逐渐下降到 1.30 J/kgK ( $y=0.50$ ) 和 1 J/kgK ( $y=1.00$ )。该系列合金 B 含量较低时, 在居里温度 ( $T_C$ ) 以上不存在场致变磁转变特性。随 B 含量增加到 0.30, 居里温度开始降低。

研究表明:  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x = 0, 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金, 除存在少量的  $\alpha\text{-Fe}$  相外, 均成了  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构。通过改变 Al 的含量可有效地调节使  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  系列合金的居里温度, 使其接近室温。同时发现该系列合金中的  $\text{LaFe}_{10}\text{Al}_3\text{B}_{0.01}$  有很大的磁熵变, 在 1.5 T 下磁熵变  $-\Delta S_M = 2.7 \text{ J/kgK}$ 。

我们也用少量的 Ge 来替代 Si, 研究了  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金的结构与磁热性能。粉末 X 射线衍射结果表明, 在 1273K 真空退火处理 10 天后, 合金  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  主相为  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构, 存在微量的  $\alpha\text{-Fe}$  相。在磁场变化 0-1.5 T 下, 根据等温磁化曲线通过 Maxwell 关系式计算得出最大磁熵变  $-\Delta S_m^{\max} = 9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 并讨论了合金在居里点附近磁性的转变特性。Ge 替代 Si 后该合金在其居里温度  $T_c$  处  $-\Delta S_M - T$  曲线半高宽增大, 使合金的相对制冷能力 RCP ( $S$ ) 有所提高。

研究表明:  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.12$ ) 系列合金在高温下退火 30 小时具有  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构。但  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  系列合金不具有  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  所表现出的居里温度升高, 磁熵变不降低的特性。

**关键词:** 磁性结构, 居里温度, 磁熵变, 磁热效应, 磁制冷

## Abstract

NaZn<sub>13</sub>-type La(Fe,Al)<sub>13</sub> alloys are one of the promising candidates for magnetic refrigerant due to their magnetocaloric effect, low cost and friendly environment. Recently, it has reported that the magnetic phase diagram of La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> alloys can be divided into three distinguished by the behavior of the magnetic susceptibility. (I) In the first region  $0.46 < x < 0.62$ , the ferromagnetism is a distinct predominance and ferromagnetic exchange to paramagnetic with second order phase transition; (II) (II) In the range of  $0.62 < x < 0.86$ , the Curie temperature  $T_C$  increase first with increasing  $x$  up to a maximum and then decreases. This indicates that the soft ferromagnetic regime is being destroyed and a reentrant micromagnetic state appeared for  $x > 0.84$ ; (III)  $0.86 < x \leq 0.92$ , the susceptibility has an antiferromagnetic character. In this paper, we discuss the magnetic phase diagram of La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> alloys in the (I) regime by alterable preparation. In order to improve these advantages, we have systematically investigated the magnetic properties and magnetocaloric effect in La(Fe,Al)<sub>13</sub> compounds by introducing interstitial atom B and substituting Fe atoms by Ge atoms. LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75$  and  $4.0$ ) were successfully prepared by arc melting the raw material with high purity for LaFe<sub>9.75</sub>Al<sub>3.25</sub>B<sub>y</sub> ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.31$ ), LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub> ( $y = 0, 1.75, 2.25, 2.50, 3$  and  $3.25$ ), La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> and LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.12$ ) alloys. The structure, magnetic properties and magnetocaloric effect have been investigated by means of x-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements and the direct measurement of the adiabatic temperature change.

It is found that the  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.75, 1.85, 2.5, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) stabilized in  $\text{NaZn}_{13}$ -Type cubic structure (space group is  $\text{Fm-3c}$ ) and a small amount of the  $\alpha$ -Fe phase are found for low Al content in the compounds. The Curie temperature ( $T_C$ ) of the compounds increases from 210 K (for  $x = 1.75$ ) to 255 K (for  $x = 3.25$ ) and then decrease, the magnetic entropy present the same behavior also. The process adopted to compar with crystall structure with prolonged annealing time for 20h and 30h at 1373K.

The annealing time of  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.1, 0.2, 0.3$  and 1) alloys can be reduced obviously by introducing interstitial atom B. The lattice parameter slightly increases with increasing B content. By changing the boron concentration from 0 to 0.03,0.1 the Curie temperature ( $T_C$ ) increases from 253K to 260K and there is no thermal hysteresis between heating and cooling curves for these alloys, but the thermal hysteresis is not affected by B addition. The maximal magnetic entropy change decreases from 1.45 to 1.3J/kgK by changing  $y$  from 0.03 to 0.5 and from 1.3 to 1 J/kgK for  $y=1$ , respectively. It is not clear that the itinerant electron metamagnetic (IEM) transition for low B content above the Curie temperature;but decreasing Curie temperature for  $y=0.3$

XRD analysis show that the  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x=0, 1.75, 2.25, 2.50, 3.00$  and 3.25) alloys can be stabilized with Al changing in the  $\text{NaZn}_{13}$ -type structure and minor amount of  $\alpha$ -Fe phase . The  $T_C$  can be tuned to room temperature by changing the Al concentration. The maximal magnetic entropy changes is 2.7 J/kgK for a magnetic field change from 0 to 1.5 T for  $x=3$  ,specially. Also take over the structure and preferred site occupation of B in the compound  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_y$ .

The  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy were prepared by annealing in an evacuated quartz tube for 10 days at 1273K .XRD analysis show that the alloy can be stabilized with Ge substitution in the  $\text{NaZn}_{13}$ -type structure and minor amount of  $\alpha$ -Fe phase . The curves of  $M$ - $T$  and Arrott indicate that the metamagnetic

transformation is second-phase between ferromagnetism and paramagnetism. On the magnetic field change with  $0 \sim 1.5\text{T}$ , Maxwell relation was employed to calculate  $-\Delta S_m^{\text{max}} = 9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . The Curie temperature of  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy is enhanced both the full width at half maximum of isothermal magnetic entropy change  $-\Delta S_m^{\text{max}}$ , and increasing the relative cooling power RCP(s) of  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy. After arc melting the  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x=0, 0.05, 0.10$  and  $0.12$ ) alloys were vacuum annealed for 30h at 1373K. X-Ray diffraction analysis showed that singlephase sample of the cubic  $\text{NaZn}_{13}$ -type of structure. But the  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x=0, 0.05, 0.1$  and  $0.12$ ) alloys did not appear the speciality of increasing Curie temperature and invariable magnetic entropy change as  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy.

**Keywords:** Structure, Curie temperature, Magnetic entropy change, Magnetocaloric effect, Magnetic refrigeration

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果，尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人为获得内蒙古师范大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示感谢。

签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解内蒙古师范大学有关保留、使用学位论文的规定：内蒙古师范大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

签名：

导师签名：

日期： 年 月 日

# 第一章 绪论

## 1.1 磁制冷的历史与发展

早在 1881 年, E.Warburg<sup>[1]</sup>就在铁中发现了磁热效应。后来, 1907 年 P.Langevin<sup>[2]</sup>也注意到了恒磁体绝热去磁过程中, 其温度会降低。从机理上了解固体磁性物质(磁性离子构成的系统)在受到磁场作用磁化时, 系统的磁有序度变强(磁熵减少), 对外放出热量; 再将其去磁, 则磁有序度下降(磁熵增加), 又要从外界吸收热量。1926 年 Debye<sup>[3]</sup>和 Giauque<sup>[4]</sup>都预言了可以用磁热效应制冷。随后 Giauque 等人用  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  作为介质进行了绝热退磁的首次实验, 达到了 0.53~0.1K 超低温。由于低温技术及低温下固体性质的研究做出的贡献, Giauque 于 1949 年获得了诺贝尔奖。此后许多顺磁物质在超低温中领域得到广泛的应用, 同时人们有把去磁对象由原子自旋改用核自旋, 使这种制冷方式发展成为现代低温物理学不可缺少的核磁制冷技术。

## 1.2 磁制冷技术的特点

磁制冷技术是一种把磁性材料的磁热效应应用于制冷领域的技术, 磁卡效应(MCE), 是磁性材料的一种固有的特性, 它是将外磁场的变化所引起的材料自身磁熵改变, 同时伴随着材料吸热放热过程。例如对于铁磁性材料来说, 在它的磁有序—无序转变的温度附近磁热效应最为显著, 当有外磁场作用时, 该材料的磁熵值降低并释放热量, 这就和气体的压缩—膨胀过程中所引起的放热-吸热现象相似。

磁制冷是一项绿色环保的制冷技术。与传统的依靠气体压缩与膨胀的制冷技术相比, 磁制冷采用有磁性的物质作为制冷工质, 对于大气臭氧层没有破坏作用, 无温室效应, 而且磁性工质的磁熵密度比气体大, 因此制冷装置做工可以更紧凑。磁制冷需要用电磁体和超导体及永磁体提供所需的磁场, 不需要压缩机, 所以没有因部件的运动而产生的磨损问题, 机械振动噪音小, 可靠性高, 寿命长等特点。见表 1-1

表 1-1 磁制冷与压缩制冷的比较

Table 1-1 Compare magnetic refrigeration with constringent refrigeration

制冷方式	制冷工质		操作		
	工质	熵密度	外力	装置	操作种类
磁制冷	磁性材料	高	磁场	永磁体或电磁铁及驱动机构	励磁, 去磁
气体制冷	气体	低	压力	压缩机	压缩, 膨胀

在磁制冷领域中,一般按磁制冷介质的工作温度,可以划分为以下积分温度范围:室温附近、中温(80K~250K)、低温(10K~80K)及超低温(<10K)。工作在室温附近的磁制冷,是近几年研究十分活跃的领域,因其具有取代传统气体压缩制冷系统而备受关注。由于该温区内温度高,晶格熵增大,顺磁工质已经不实用了,需要用铁工质。如  $R_x(T_1, T_2)_{1-x}$  非晶合金(R为镧系金属、 $T_1, T_2$ 为过渡金属)则主要用于中温范围的磁制冷。Zimm 等人研制了一种  $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$ <sup>[5]</sup> 复合材料,该材料磁矩大,居里温度宽。而在低温范围内的材料主要是镧(La)系金属及其合金,如Nd、Er、Tm等,主要利用其居里温度  $T_c$  附近的磁热效应来制冷。工作在超低温的磁制冷材料主要是利用它们的绝热去磁来获得超低温的,如铁钽钒,铬钾钒等。

### 1.3 磁制冷材料

#### 1.3.1 磁制冷材料选择依据

居里温度和磁熵变是磁制冷材料的两个重要的参量。

利用 De Gennes<sup>[6]</sup> 因子  $J(J+1)(g-1)^2$ , 有助于估计居里温度, 式中  $J$  是总角量子数, 是利用回旋效应求得的朗道因子。1958 年 De Gennes 指出居里温度与该因子成正比。图 1-1 是 La 系稀土金属的 De Gennes 因子曲线。从图中可以得出, Gd 在镧系中具有最大的居里温度(293K)与实验一致。



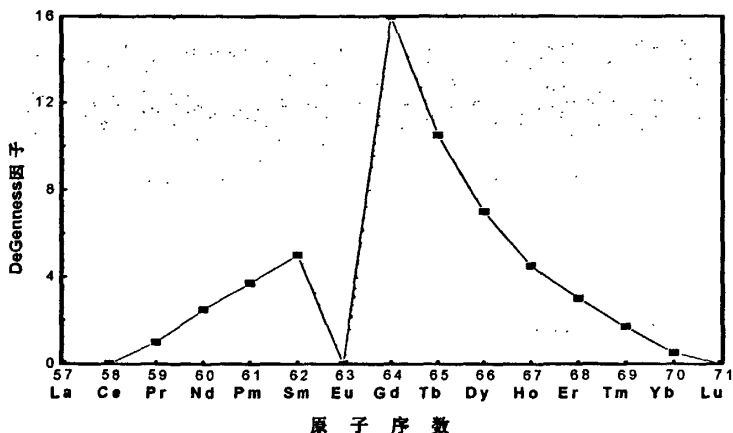


图 1-1 La 系稀土金属元素的 DeGennes 因子曲线

磁工质的最大理论磁熵  $S_M$  为  $R \ln(2J+1)$ ，其中  $R$  为气体常数。所以从理论上尽可能选择总角量子数  $J$  大材料。从图 1-1 可以看出重稀土合金较轻稀土具有较大的理论磁熵  $S_M$  其中 Dy, Ho, Er 具有较大的磁熵。但是晶体电子场效应也会影响居里点附近的磁热效应，例如  $\text{Er}_3\text{Ni}$ 、 $\text{ErNi}_2$ 、 $\text{DyNi}_2$ 、 $\text{HoNi}_2$ 、 $\text{Er}_{0.6}\text{Dy}_{0.4}$ 、 $\text{Ni}_2\text{ErAl}_2$ <sup>[7]</sup> 具有较小的  $\Delta T_{ad}$  就被人为是收到晶体电子场效应的影响，对于其他的 La 系材料不是都有影响。

### 1.3.2. 室温磁制冷材料研究进展

随着磁制冷技术的迅速发展，其研究工作也逐步地从低温向高温发展。近几十年，在高温范围和近室温附近内的磁制冷技术成了新的研究热点。而具有一级磁相变的磁制冷材料备受关注，以下做对几种材料做简要的介绍：

#### (1) Gd 基稀土 $\text{Gd}_5(\text{Si},\text{Ge})_4$ 合金

自 1976 年，Brown 首先采用金属 Gd<sup>[8]</sup> 为磁制冷介质，在 7 T 磁场下进行了室温磁制冷实验，开创了室温磁制冷的新纪元后；1997 年美国 Ames 实验室的 V.K.Pecharsky 和 K.A.Gschneidner 等发现了  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ <sup>[9-11]</sup> 系合金的巨磁热效应，该合金的巨磁热效应可随着合金的成分在 29K~290K 温度范围内可调，它们的磁热效应达到了现有的磁工质的 2 至 10 倍左右<sup>[12]</sup>。

#### (2) 钙钛矿氧化物

钙钛矿型化合物的性能特殊，它是一种很重要的电压材料、高温超导材料、光子非线性材料、电流变液材料及催化材料。上世纪 90 年代国内南京大学等对钙钛矿型氧化物研究获得了磁熵变大于金属 Gd 的结果。 $\text{La}_{837}\text{Ca}_{98}\text{Na}_{38}\text{Mn}_{987}\text{O}_{300}$ <sup>[13]</sup> 化合物的

磁熵变  $\Delta S_M = 8.4\text{J/kg}\cdot\text{K}$ , 居里温度  $T_C = 255\text{K}$ , 但其居里温度没有达到室温; 对于  $\text{La}_{0.799}\text{Na}_{0.199}\text{Mn}_{1.0}\text{O}_{2.97}$  居里温度虽然提高( $T_C = 334\text{K}$ )但是磁熵变降低。对于钙钛矿氧化物的出现有助于降低成本, 并且能使巨大的磁热效应保持在室温附近, 这对室温磁制冷材料的研究有很好的前景。

### (3) Fe 基金属合金

2002年, 远赴荷兰Amsterdam大学我校的特古斯教授报道了 $\text{MnFeP}_y\text{As}_{1-y}$ 系列化合物中的大磁熵变与目前世界上其他制冷材料相比优越性极广: 1)作为磁制冷材料, 重要的一项指标是磁熵变的可逆性.  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 与巨磁卡效应材料 $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ 相比, 显示了类似的磁熵变, 如图1-2所示. 但后者仅能用于室温以下温区内,  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 可以在室温区和室温以上温区内使用. 2)关于制冷过程的工作效率和能量损耗: 目前使用最好的气体压缩冰箱效率只有40%; 而磁冰箱效率的理论极限值为60%. 但以Gd为磁制冷材料只能在5 T 的高磁场下工作; 而 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 磁制冷材料在永磁体提供的2 T 的磁场下即能工作, 因此, 不仅效率高, 而且能量损耗也很小. 3) $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 磁制冷材料, 是一种过渡性的金属基化合物, 对环境不会造成任何污染, 是一种绿色环保磁制冷材料. 4)在磁制冷材料 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 中, 含有矿藏极丰富的(特别是中国) 过渡族金属“锰元素”在“室温区附近磁有序锰基化合物, 几乎有无穷个”, 材料应用于制冷中, 价格便宜, 开发前景广阔. 荷兰Amsterdam大学和内蒙古师范大学特古斯、松林等人<sup>[14-24]</sup>通过利用Si和Ge替代有毒元素As, 使居里温度在150K~400K范围连续可调, 在0-5 T磁场下最大磁熵变远大于金属Gd. 因而, 在高新技术领域或冰箱、空调等日常生活中, 该系列合金将成为磁制冷材料中的优选材料。

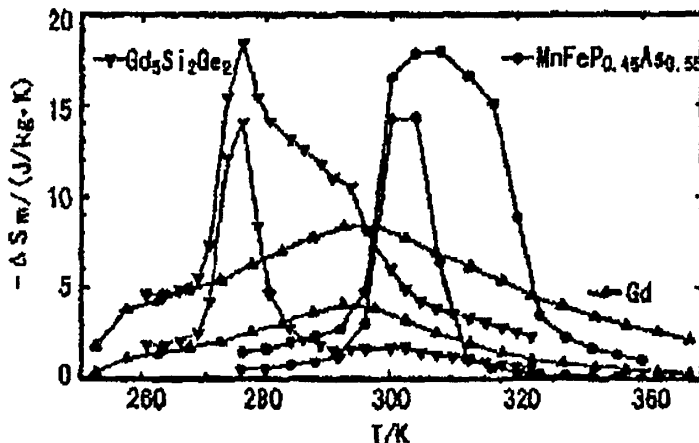


图1-2 MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>, Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> 及Gd 磁热效应的比较<sup>[29]</sup>Fig.1-2 Comparison of magnetocaloric effect of MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub>, Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> and Gd<sup>[25]</sup>

中国科学院物理所沈保根的研究组率先研究了 La(Fe<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub>(M=Al,Si)的磁热性能, 结果非常理想, 其磁热性能可与 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> 比拟。其中具有很重要的一级相变的合金 La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub><sup>[26-32]</sup>。研究表明: 该合金的 Si 含量较低时, 在居里温度附近观察到巨大的晶格负膨胀, 相变性质为一级相变, 伴有温度滞后和磁滞后; 该合金的 Si 含量较高时, 随着 Si 含量的增加, 合金的磁体积效应逐渐减小直到消失, 磁熵变峰逐渐呈现 λ-型, 为典型的二级相变特征, 变磁转变行为消失。

早期 Palstra 研究了 La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系列合金的磁热效应得出: 在零磁场下, 随着 Fe 元素的浓度变化, La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系列合金表现出不同的磁有序状态, 且居里温度 T<sub>c</sub> 低于室温。目前, 为了使 La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系列合金的居里温度提高接近室温采用以下方法: (1) 替代 通过 Co 对 Fe 的替代<sup>[33-34]</sup>; (2) 添加间隙原子使 La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> 系列合金氢化、氮化或添加间隙原子碳<sup>[35-38]</sup>从而提高该合金的 T<sub>c</sub> 温度。

## 1.4 磁性材料及其基本性能

### 1.4.1 原子的磁性概念

磁性是物质的一种基本属性, 从微观粒子到宏观物体都具有某种程度的磁性。物质都是由原子组成。原子由电子及原子核的质子、中子都具有一定的磁矩, 原子核具有的核磁矩, 几乎对原子磁矩没有贡献。这样原子磁矩主要来源于电子的轨道磁矩和自旋磁矩。

所以原子磁矩直接受到核外电子分布状态的影响。决定核外电子在构造原子壳层时, 遵循两个原则:

(1)泡利不相容原理: 每个电子状态只允许有一个电子, 即任何两个电子的四个量子数( $n, l, m_l, m_s$ )都不会相同。

(2)最低能量原理: 电子优先占据能量低的状态。

按照以上原则构造的原子结构, 主量子数  $n$  代表主壳层; 轨道量子数代表支壳层,  $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$  的各之层分别以字母  $s, p, d, f, g, h, i, \dots$  表示。在同一之层能容纳  $2(2l+1)$

个电子; 同一主壳层  $n$  最多是  $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$  个电子。

当原子中包含多个电子时，电子角动量的耦合可以按照洪德法则来确定，内容如下：

- (1) 总自旋量子数  $S = \sum m_{si}$  受泡利原理的限制取最大值。
- (2) 在满足条件(1)后，总轨道量子数  $L = \sum m_{li}$  并遵守泡利不相容原理取最大值。
- (3) 涉及到总轨道角动量  $L$  和总自旋角动量  $S$  之间的耦合，当电子数大于电子壳层总电子数的一半时，总角动量  $J = L + S$ ，反之  $J = L - S$ 。

### 1.4.2 原子的磁矩

#### (1) 电子的轨道磁矩

按照原子的经典玻尔模型（即把定域运动的电子看做在半径为  $r$  的一个椭圆轨道，以角动量  $\omega$  绕原子核运动，如图 1-3 所示。）

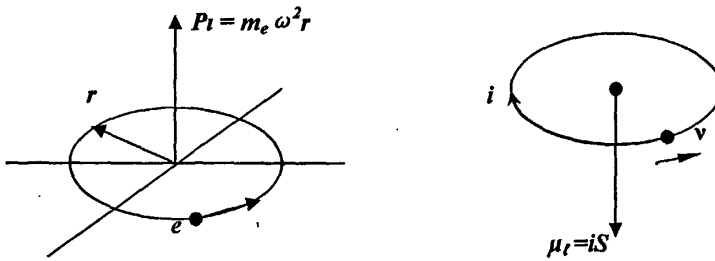


图 1-3 电子沿椭圆轨道的运动

则电子绕原子核运动形成了相当一个圆形的电流，电流强度为  $i = e/T$  ( $T = \omega/2\pi$ )，由此产生的轨道磁矩为：

$$\mu_l = iS = eS / T \quad 1.1$$

电子的轨道角动量为：

$$P_l = m_e \omega r^2 \quad 1.2$$

其中  $S$  为轨道面积。

所以，电子轨道磁矩有：

$$\mu_l = e P_l / 2 m_e \quad 1.3$$

在量子力学中，原子内的电子轨道运动是量子化的，由主量子数  $n=1,2,3,\dots$ ，电子的能量；轨道量子数  $l=0,1,2,\dots,n-1$ ，决定轨道角动量的绝对值：

$$P_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad 1.4$$

磁量子数  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$  来确定电子的轨道角动量  $P_l$  在空间指定方向上的投影。

即在量子化的情况下，电子轨道磁矩的绝对值为

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}e\hbar / 2m \quad 1.5$$

令  $\mu_B = e\hbar / 2m_e$ ，则  $\mu_B$  为玻尔磁子，具体值为  $9.2730 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ ，引入  $\mu_B$ ，则 1.5 式变为：

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar \mu_B \quad 1.6$$

## (2) 电子的自旋磁矩

电子的自旋角动量取决于自旋量子数  $s$ ，自旋角动量的绝对值是：

$$P_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad 1.7$$

自旋角动量在外磁场方向上的分量取决与自旋量子数  $m_s = \pm 1/2$ ，因而

$$(P_s)_H = m_s \hbar \quad 1.8$$

自旋角动量相联系的自旋磁矩  $\mu_s$  在外磁场方向上的投影，刚好一个玻尔磁子，但方向有正、负，即：

$$(\mu_s)_H = \pm \mu_B \quad 1.9$$

所以自旋磁矩在空间有两个可能的量子化方向，但根据 1.8 式和 1.9 式，自旋磁矩在外磁场上的投影与自旋角动量在外磁场上的投影方向相反，可得：

$$\mu_s = -\gamma_s P_S = -\gamma_s \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad 2.0$$

其中  $\gamma_s = \frac{e}{m_e}$  称为自旋磁力比。

### 1.4.3 磁性材料的分类

磁性材料的种类很多，若按材料磁化时的磁化率大小可分为五类，如图 1-4 所示：

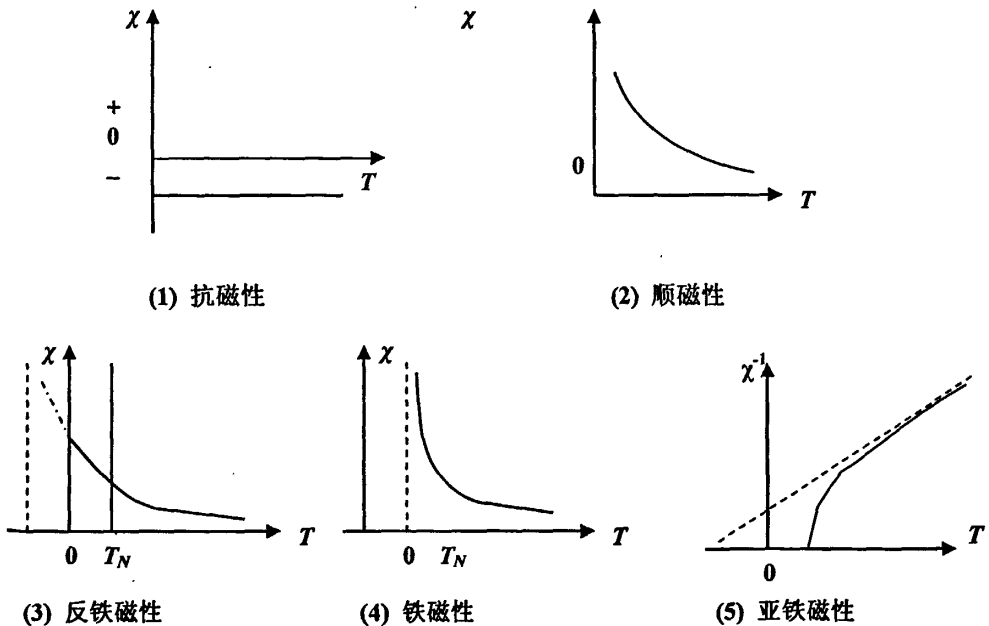


图 1-4 五种磁性的  $\chi-T$  曲线

Fig. 1-4 Temperature dependence of susceptibility of five curves

### (1) 抗磁性

在外磁场的作用下，原子系统获得与外磁场方向反向的感应磁矩的现象。它的磁性非常弱，往往被比它大一两个数量级的正的顺磁磁化率所掩盖，由此。其磁化率  $\chi < 0$  且很小，一般在  $10^{-7} \sim 10^{-6}$  数量级，而且与温度及外场均无关系。

### (2) 顺磁性

一些物质受到外磁场的作用后，与外磁场诱导下感应出相同方向的磁化强度，当外磁场撤除，磁化立即消失。所以，其磁化率  $\chi > 0$ ，磁化率  $\chi$  与温度  $T$  关系为  $\chi \propto T^{-1}$ 。

$$\chi = C / (T - T_p) \quad 2.1$$

式中， $C$  为居里常数， $T$  为绝对温度， $T_p$  为顺磁居里温度。

### (3) 反铁磁性

此类材料在某一温度磁化率存在极大值，该温度就是奈尔温度  $T_N$ 。当  $T < T_N$  时，磁化率降低并趋于定值； $T > T_N$  时，其磁化率与温度有关系类似于正常的顺磁性物质，磁化率与温度的关系满足  $\chi \propto (T + \Theta)^{-1}$ 。

### (4) 铁磁性

这种物质只是在很小的外磁场作用下就能被磁化饱和。这类物质的主要特点是：①  $\chi > 0$  且很大；② 磁化率  $\chi$  不但随  $T$  和  $H$  而变化，还和磁化历史有关③ 存在着磁性变化的临界温度（居里温度）， $T < T_C$  时，呈铁磁性； $T > T_C$  时，呈现顺磁性，磁化率与温度的关系满足  $\chi \propto (T - T_c)^{-1}$ ，服从 Curie-Weiss 定律。

### (5) 亚铁磁性

亚铁磁性物质宏观上类似与铁磁性物质，仅仅磁化率比铁磁性小些。在磁性结构上，又类似于反铁磁性，近邻离子的磁矩取向反向，且大小不同。

## 1.5 磁制冷的关键技术与概述

### 1.5.1 磁制冷的原理

在磁制冷技术中首先应选用一种合适的、性能优良的磁性材料作为工作介质。其

基本的原理就是借助磁性材料的磁卡效应（磁热效应 Magnetocaloric Effects, MCE）。磁热效应是所有磁性材料的固有本质，即磁性材料在变化的外界磁场影响下表现出磁熵变和温度变化的一种物理现象。

磁热效应，或磁卡效应，是磁性材料实现制冷的基础。由磁性粒子构成的固体磁性物质，在受到外磁场的作用磁化时，系统磁矩由无序的混乱排列趋于与外磁场同向平行的有序排列（磁熵减小），对磁工质外放出热量；再将其去磁，则磁矩的有序程度下降（磁熵增大），磁工质又要从外界吸收热量，原理图 1-5 示。

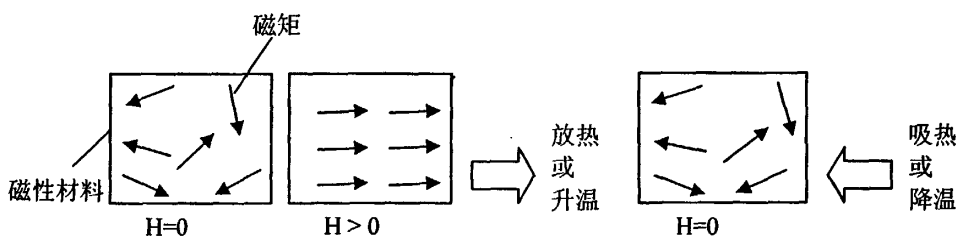


图 1-5 磁制冷原理

Fig.1-5 Principle of magnetic refrigeration

### 1.5.2 磁制冷循环

磁制冷的基本过程是用循环把磁性物质去磁吸热和励磁放热过程连接起来，从而在一端吸热，另一端放热。目前，具有较高效率的循环主要是：Brayton 循环，Carnot 循环，Stirling 循环，Ericsson 循环。



表 1-2 四种循环的特性<sup>[6,39]</sup>Table 1-2 Identity of four cycles<sup>[6,39]</sup>

循环名称	连接两个等温过程构成循环的另两个过程		
	磁系统	优点	缺点
布雷顿循环	两个等磁场过程+ 两个绝热过程	可得到最大温跨,可使用不同大小的磁场	蓄冷器中传热性能要求高,需外部热交换器
卡诺循环	绝热磁化过程+ 绝热去磁过程	无蓄冷器、结构简单、可靠性高、效率高	温跨小,需较高外磁场,存在晶格熵限制,外场操控比较复杂
斯特林循环	两个等温过程+ 两个等磁矩过程	需蓄冷器,可得到中等温跨	要求 B/T 为常数,外场操控复杂(需要计算机控制)
埃克森循环	两个等温过程+ 两个等磁场过程	需蓄冷器,可得到较大温跨,外磁场操控简单,根据需要可以使用各种外场	蓄冷器传热性能要求很高,结构相对复杂,效率低于卡诺循环,需外部热交换器,且与外部热交换间的热接触要求高,操作复杂

这四种循环中,卡诺循环对于磁制冷为基础循环,在制冷温度较低(低于 1K)时,晶格熵可以忽略,卡诺循环适当的;当温度升高时(1K—20K),晶格熵增大到与磁熵比拟,则磁性材料的磁化、退磁过程中状态变化有效熵减小,磁工质必须在较高的外磁化场作用下才能制冷。后来因超导磁化场的应用,使得外磁化场的强度能满足需要。但温度到了 20K 以上,接近室温附近,晶格熵对整个磁熵产生决定性的作用,此时卡诺循环是不适合的<sup>[39]</sup>。因而必须考虑在原有的卡诺循环制冷机上外加蓄冷器,以取出晶格负荷,这时磁制冷循环采用为斯特林、埃里克森或布雷顿循环,且提供了可行的热力学方式。采用斯特林、埃里克森或布雷顿循环使得磁制冷系统不需极高的外磁化场,而且永磁磁化场可用在室温磁制冷。

### 1.5.3 磁制冷循环实现过程

四种基本磁制冷循环的不同之处在于，它们用各不相同的过程来连接等温的放热和吸热过程。

与卡诺循环不同，斯特林循环、埃里克森循环和布雷顿循环都需要伴随着热交换的过程。为了实现这样的热交换过程，制冷机必须具备蓄冷器，这也是斯特林、埃里克森和布雷顿制冷机在结构和操作运行上比卡诺循环制冷复杂的主要原因。

以简单的卡诺循环制冷过程进行说明.如图 1-6 所示卡诺循环制冷机的原理图。

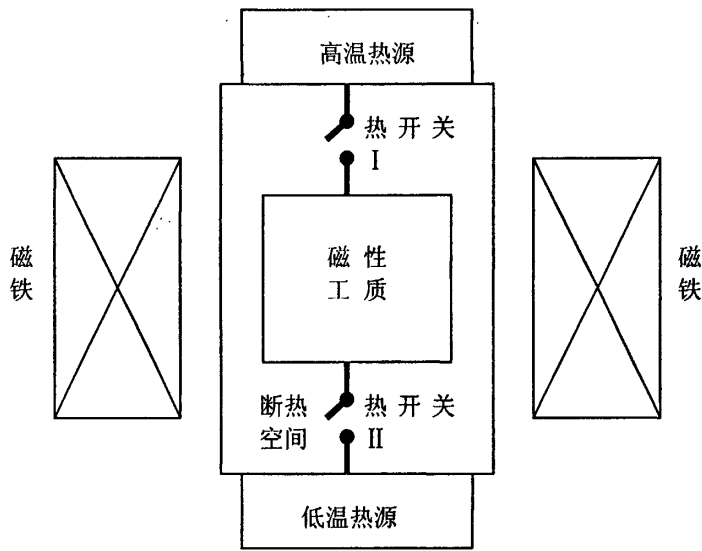


图 1-6 卡诺循环制冷机的原理

Fig.1-6 Principle of Carnot Cycle refrigerator

- (1) 等温磁化过程 热开关 I 闭合，热开关 II 断开，磁场施加于磁工质上，磁矩排列趋于有序，通过热端的连接，磁工质放出的热量向高温热源排出，磁熵减小。
- (2) 绝热去磁过程 热开关 I 断开，热开关 II 断开，逐渐移除磁场，磁工质内的系统磁矩逐渐无序，由于没有热量流入和流出，在退磁过程中消耗内能，使磁工质温度下降到低温热源温度。
- (3) 等温去磁过程 热开关 I 断开，热开关 II 闭合，磁场继续降低，磁工质等温地使熵继续增加，同时通过热开关 II 吸热
- (4) 绝热磁化过程 热开关 I 断开，热开关 II 断开，施加磁场，磁工质的温度逐渐上升到高温热源温度。

1.5.4 磁制冷常见的名词<sup>[40-42]</sup>

- (1)居里温度  $T_c$ :磁性物质在外磁场的作用下,由铁磁转为顺磁时的温度。
- (2)磁熵变  $\Delta S_M$ :指磁致冷材料在磁化或退磁时,由于原子、离子的磁矩的排列趋于高对称性或低对称性引起磁致冷材料的磁熵的变化。
- (3)绝热温度变化  $\Delta T_{ad}$ :指磁致冷材料在绝热磁化或退磁时,材料自身的温度变化。
- (4)磁热效应(MagnetoCalorieEffect, MeE):指磁致冷材料磁化或退磁时产生的热效应。其最直观的表现是磁化时材料温度升高,退磁时温度降低。一般情况下用磁致冷材料的磁熵变  $\Delta S_M$  和绝热温度变化  $\Delta T_{ad}$  来表征。
- (5)巨磁热效应(*Giant MagnetoCalorie Effect, GMCE*):指磁致冷材料的磁热效应比对应温区其它典型磁致冷材料的磁热效应大得多。以室温区间为例,典型的磁致冷材料 La(Fe,Si)<sub>13</sub>合金,LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub>H<sub>1.3</sub>,在外加磁场变化 5 T 时产生的等温磁熵变为  $17.0 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , Gd 产生的等温磁熵变  $9.7 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 当外加磁场变化 2 T 时, LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub>H<sub>1.3</sub> 产生的等温熵变为  $8.4 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , Gd 产生的等温磁熵变  $5 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。<sup>[43]</sup>
- (6)相对制冷能力  $RC$ :也可叫做制冷量,是指在某一制冷循环下,制冷机从低温热源上所吸收的热量。
- (7)制冷温跨  $\Delta T$ :制冷机在一个循环后由高温到低温的温度差距。
- (8)制冷系数:指磁制冷中,从低温热源所吸收的热量  $\Delta Q$  与为获得这个制冷效应所必须投入的功  $W$  的比,即  $\varepsilon = \Delta Q / W$

## 1.6 研究的背景与意义

随着 CFC 或 HCFC (氟利昂) 对人类自然环境的危害,一个国际性的禁用热潮正在掀起,国内外有不少报道和环保机构,建议在冰箱和其他制冷系统中摒弃传统的气体压缩制冷剂。因而磁致冷在空间和技术上成为学术的研究核心。目前,低温区(特别是 20K 以下)磁致冷的研究已经比较成熟并实用化;高温区磁致冷正处在实验的研究开发阶段,尤其是室温磁致冷的研究是当前磁致冷研究的热点

近些年来,由于具有巨磁热效应的室温磁致冷材料不断被发现(特别是 1997 年,美国 Ames Lab 发现了具有巨磁热效应的 GdSiGe 系磁致冷材料及 2002 年中国的特古斯与松林教授对 MnFeP<sub>y</sub>As<sub>1-y</sub> 系列化合物中的巨大磁熵变的研究)以及室温磁制冷样机所取得的突破性进展。但是真正得以广泛应用的,还有待于在材料科学和制冷技术

领域上的进展。所以，研究低成本、高稳定性能的磁致冷材料以便应用到室温磁制冷具有比较大的意义。

## 1.7 选题思路及内容

Palstra 研究了 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ 化合物的磁性,图1-8是实验得到的 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ 化合物磁相图<sup>[44]</sup>。可以看出,在零磁场下,随Fe浓度的变化, $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ 表现出不同的磁有序状态。当 $0.62 < x < 0.86$ ,为铁磁有序;当 $0.86 < x < 0.92$ ,为反铁磁有序。

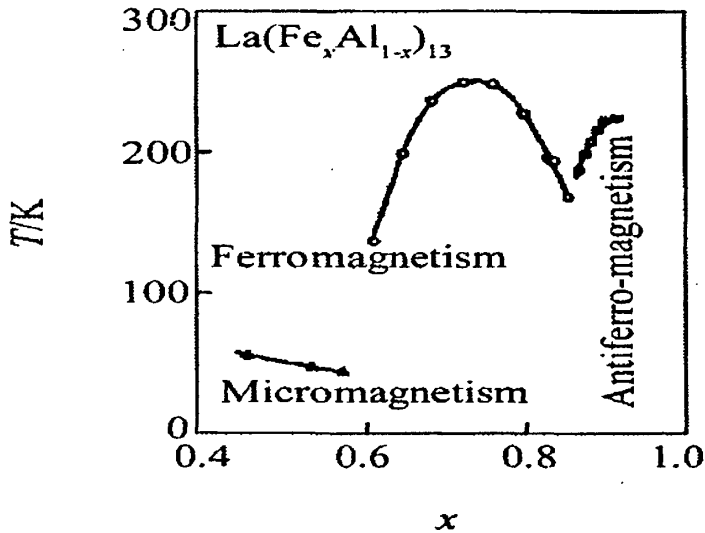


图 1-8  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  化合物磁相图<sup>[41]</sup>

Fig.1-8 Magnetic phase diagram of  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  <sup>[41]</sup>

本文以  $\text{NaZn}_{13}$  型— $\text{La}(\text{Fe},\text{Al})_{13}$  研究为基础,对以往的退火工艺进行改良后,对  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  系列合金进行了结构和磁性分析;并在  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  合金中通过替代和添加两种方式来提高  $\text{La}(\text{Fe},\text{Al},\text{Si},\text{Ge})_{13}\text{B}_y$  系列合金的居里温度和磁热效应。

本论文内容分为五部分:第一部分为绪论,在第一章介绍了磁致冷的发展及相关的基础知识;及室温磁致冷的现状。第二部分为是第二章组成,主要介绍磁热效应的基础理论。第三部分是实验方法,单独由第三章构成。第四部分由第四章、第五章,第六章为本论文的主要内容,分别研究了  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  系列合金、 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}\text{B}_y$  系列合金及  $\text{La}(\text{Fe},\text{Ge},\text{Si},\text{Al})_{13}$  系列合金的结构和磁热效应。

## 参考文献:

- [1] Warburg E., Ann. Phys.13, 141(1881)
- [2] Langevin P, Ann.Chim.Phys.5, 70(1905)
- [3] P. Debye. Ann. Phys. 81, 1154(1926).
- [4] Giaque W F, J.Amer.Chem.Soc.49, 1864(1927)
- [5] Tishin A M, Gschneidner Jr K A and Pecharsky V K Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region [J].Physical Review B, 1999,59,503.
- [6] 严密, 彭晓领, 磁学基础与磁性材料 [M] 浙江大学出版社, 2006年
- [7] 邵元智, 等, 中山大学学报 (自然科学版), 1992, 31 (3): 124~127
- [8] Oldeaki M F, Schnelle W., Gmelin E. et al.Comparison of magnetocaloric properties from magnetic and thermal measurements [J].*Journal Applied Physics*,1997,82,309
- [9] Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr *Phys.Rev.Lett.* 1997 78 4494
- [10] Gschneidner K A Jr and Pecharsky V K *Appl.phys.lett.* 1997 70 3299
- [11] Choe W, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Gschneidner K A Jr,Young V G Jr and Miller G J *Phys.Rev.Lett.* 2000 84 4617
- [12] Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr [J]*Journal Of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997,167:L179~184
- [13] 钟伟, 陈伟, 等, 功能材料, 1998, 29, (增刊):350~351
- [14] Dagula W., Tegus O., Li X.W., Song L., Brück E., Cam Thanh D.T., de Boer F.R., and Buschow K.H.J., Magnetic properties and magnetic entropy change of  $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.5-x}\text{Si}_x$  ( $x=0-0.3$ ) compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 08Q105.
- [15] Brück E., Tegus O., Zhang L., Li X.W., de Boer F.R. and Buschow K.H.J.. Magnetic refrigeration near room temperature with  $\text{Fe}_2\text{P}$ -based compounds [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 383, 32.
- [16] Brück E., Tegus O., Li X.W., de Boer F.R. and Buschow K.H.J.. Magnetic refrigeration towards room temperature applications [J]. *Physical B*, 2003, 327, 431.
- [17] Tegus O., Fuquan B., Dagula W., Zhang L., Brück E., Si P. Z., de Boer F.R. and Buschow K. H.J.. Magnetic entropy change in  $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.7}\text{As}_{0.3-x}\text{Ge}_x$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 396, 6.
- [18] Cam Thanh D. T., Brück E., Tegus O., Klaasse J.C.P., Gortenmulder T.J. and Buschow K.H.J.. Magnetocaloric effect in  $\text{MnFe}(\text{P},\text{Si},\text{Ge})$  compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 08Q107.
- [19] Brück E., Ilynb M., Tishin A.M., and Tegus O.. Magnetocaloric effects in  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ -based compounds [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 8, 290.
- [20] Tegus O., Brück E., Dagula W., Li X. W. Zhang L., Buschow K. H. J., and de Boer F. R.. On the first-order phase transition in  $\text{MnFeP}_{0.5}\text{As}_{0.4}\text{Si}_{0.1}$  [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93, 7655
- [21] Tegus O., Brück E., Li X.W., Zhang L., Dagula W., de Boer F. R., Buschow K. H. J.. Tuning of the

- magneto-caloric effects in MnFe(P,As) by substitution of elements [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 2389, 272.
- [22] Zhang L., Moze O., Prokes K., Tegus O. and Brück E.. Neutron diffraction study of history dependence in MnFeP<sub>0.6</sub>Si<sub>0.4</sub> [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 679, 290.
- [23] Ou Z.Q., Wang G.F., Song L., Tegus O., Brück E. and Buschow K.H.J.. Magnetic properties and magnetocaloric effects in Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> compounds [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, 18, 11577.
- [24] Yan A., Müller K.H., Schultz L., and Gutfleisch O.. Magnetic entropy change in melt-spun MnFePGe [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 08K903.
- [25] Tegus E, et al IT ransit ion - metal- based magnetic refrigerants fo r room - temp et rature app licat ions [J] *Nature*, 2002, 415: 15021521
- [26] 胡凤霞, 中国科学院物理研究所博士学位论文 [D], 2002年
- [27] Fujieda S., Fujita A., and Fukamichi K.. Large magnetocaloric effect in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> itinerant-electron metamagnetic compounds [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81, 1276.
- [28] Fujita A., Fujieda S., Hasegawa Y. and Fukamichi K.. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> compounds and their hydrides [J]. *Physics Review B*, 2003, 67, 104416.
- [29] Gutfleisch O., Yan A., and Müller K.H.. Large magnetocaloric effect in melt-spun LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub> [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97, 10M305.
- [30] Fujita A. and Fukamichi K.. Enhancement of isothermal entropy change due to spin fluctuations in itinerant-electron metamagnetic La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> compound [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 62, 408.
- [31] Fujita A., Fujieda S., Fukamichi K. Influence of partial substitution of Ce on the Curie temperature and magnetic entropy change in itinerant-electron metamagnetic La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> compounds [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 08K910.
- [32] Fujieda S., Fujita A., Fukamichi K., Hirano N., and Nagaya S.. Large magnetocaloric effects enhanced by partial substitution of Ce for La in La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> compound [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 1165, 408.
- [33] Hu Fengxia , Shen Baogen , Sun Jirong , et al . Magnetic entropy change in La(Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>)<sub>11</sub>.<sub>7</sub>Al<sub>1.3</sub> [J] . *J. Phys. : Condens. Matter* ,2000 , 12 : L691.
- [34] Hu Fengxia , Shen Baogen , Sun Jirong , et al . Large magnetic entropy change in La (Fe ,Co) <sub>11</sub>.<sub>83</sub>Al<sub>1.17</sub> [J]. *Physical Review B* , 2001 ,64 : 012409 - 1.
- [35] Liu J P,Tang N,de Boer F R,de Chatel P F and Buschow K H J 1995 [J] *Magn. Magn. Mater.* 140 1035
- [36] Moze O, Kochelmann W, Liu J P, de Boer F R, and Buschow K H J 1999 [J] *Magn. Magn. Mater.* 195 391
- [37] Fujita A., Fujieda S., Fukamichi K Yamazaki Y and Iijima Y 2001 [J] *Appl. Phys. Lett.* 79 653
- [38] Wang Fang ,Chen Yuan-Fu ,Wang Guang-Jun , Sun Ji-Rong ,and Shen Bao-Gen [J] 2004

Chin.Phys:(13);3

- [39] 严密, 彭晓领, 《磁学基础与磁性材料》, 浙江大学出版社, 2006年, 244
- [40] 韩鸿兴, 寿卫东.低温工程, 1991, (2):16
- [41] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K *Annu .Rev Mater Sci*,2000;30:387
- [42] 陈国邦等著,最新低温制冷技术.北京:机械工业出版社, 1994:52
- [43] 肖素芬, 陈云贵, 吴金平, 杨 涛, 涂铭旌 La<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>M(M = Al, Si) 化合物磁热性能研究进展 [J]. 中国稀土学报,2003,vol:21(6),621
- [44] Palstra T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, et al. Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in La ( Fe<sub>x</sub> Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> intermetallic compounds [J]. *Physical Review B*, 1985, 31(7): 4622.

## 第二章 理论基础

### 2.1 材料的磁化

磁性材料随外磁场有灵敏的响应特性。主要是可以由磁化曲线和磁滞回线来表示。

#### 2.1.1 磁化曲线

磁化曲线是一种对磁化的宏观描述，即磁性体在外磁场的作用下，磁感应强度（B）、磁化强度（M）与磁场强度（H）之间的非线性联系。一般在理论中以M-H曲线讨论问题，而在工程技术问题用B-H曲线讨论。

B-H磁化曲线可以通过实验测量的方法来画出。

根据 $B=\mu_0(M+H)$ ，可以画出M-H曲线。在M-H曲线中，H伴随着M急剧下降从小变大，M趋于一个确定的 $M_s$ 值， $M_s$ 称之为饱和磁化强度

#### 2.1.2 磁滞回线

在外磁场H从最大值到改变方向后的最大值，再恢复到改变方向前的最大值的过程中，M-H或B-H形成一条闭合的曲线，称为磁滞回线，也是磁性材料的一重要特征。

### 2.2 磁性的热力学描述

对磁场为 $H$ ，温度为 $T$ ，压力为 $P$ 的磁性体系的热力学性质可用Gibbs自由能 $G(T, H, P)$ 来描述<sup>[71-73]</sup>，体系的Gibbs自由能的微分形式可写为：

$$dG = Vdp - SdT - \mu_0 MdH \quad (2.1)$$

由此可得出

熵

$$S(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.2)$$



磁化强度

$$M(T, H, P) = - \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P} \quad (2.3)$$

体积

$$V(T, H, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, H} \quad (2.4)$$

从上式可得到Maxwell关系:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.5)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.6)$$

熵的全微分

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, P} dH + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, H} dP \quad (2.7)$$

在恒定磁场和压力下, 定义系统的比热为 $C_{H, P}$

$$C_{H, P} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, P} \quad (2.8)$$

将式 (2.5), (2.6) 和 (2.8) 带入 (2.7) 可得到

$$dS = \left( \frac{C_{H, P}}{T} \right) dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, P} dH - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H, P} dP \quad (2.9)$$

下面讨论在压力不变 ( $\Delta P = 0$ ) 的情况下的几种情况:

1) 等温条件下,  $\Delta T = 0$

$$dS = -\mu_0 \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (2.10)$$

对上式积分可得磁熵变:

$$\Delta S_M(T, H, P) = S_M(T, H) - S_M(T; H = 0) = -\mu_0 \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.11)$$

实际计算中把积分转变成求和进行计算, 即:

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_i - T_{i+1}} \Delta B_i \quad (2.12)$$

其中  $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$ , 外加磁场为  $B_i$  时的磁化强度,  $\Delta B_i$  为磁场间隔。

2) 绝热条件下  $\Delta S_{\text{总}} = 0$ ,

$$dT = -\mu_0 \frac{T}{C_H} \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.13)$$

等磁场条件下,  $\Delta H = 0$ ,

$$dS = \frac{C_H}{T} dT \quad (2.14)$$

如果通过实验测得  $M(T, H)$  及  $C_H(H, T)$ , 根据方程 (2.11) (2.12) (2.13) 可确定出  $\Delta T_{ad}$ ,

$\Delta S_M$ 。

### 2.3 磁性的统计学描述

如果原子的在外磁场中的某一微观的能量状态是  $E_n$ , 则与相应的简并度为  $g_n$ , 由统计学可知, 该原子系统的分配函数为

$$Z = \sum_n g_n \exp[-E_n / K_B T] \quad (2.15)$$

公式中  $K_B$  为玻尔兹曼常数。根据统计力学和热力学的关系, 热力学势

$$dG = -K_B T \ln Z \quad (2.16)$$

所以磁化强度公式为

$$M = -K_B T \frac{\partial}{\mu_0 \partial H} (\ln Z) = \frac{\sum_n \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_n}{\partial H} g_n e^{-(E_n / K_B T)}}{\sum_n g_n e^{-(E_n / K_B T)}} \quad (2.17)$$

磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{K_B T}{\mu_0 H} \frac{\partial}{\partial H} (\ln Z) = -\frac{1}{H} \frac{\sum_n \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_n}{\partial H} g_n e^{-(E_n / K_B T)}}{\sum_n g_n e^{-(E_n / K_B T)}} \quad (2.18)$$

可见, 计算磁化强度或磁化率的关键在于计算原子系统在外磁场的能量本征值及相应的简并度, 而这一种方法需要量子统计的方法。

### 2.4 朗道相变理论

在相变点上, 两相的热力学势 (吉布斯自由能) 应该相等, 系统的热力学势仍然保持连续, 但作为热力学势的各阶导数 (如熵, 体积, 比热等) 却可以发生不连续的跃变, 在一阶导数上首先出现这种不连续的跃变, 从而确定相变的级。

一级相变的  $G$  的一阶导数在相变点上有不连续的变化, 因而熵和体积的变化是不连

续的，有相变潜热。相变温度滞后现象，或类似的相变压强的滞后，为一级相变的特征。

二级相变中，熵和体积在相变点是连续的，而  $G$  或  $F$  的二阶导数确定一些响应函数，如比热、压缩率和膨胀率等有不连续的跃变。在二级相变中，由于热力学势一阶导数，熵和体积都是连续的，没有相变潜热，但是能看到比热的尖峰，有的时候，在  $T_c$  的比热无限大，这种比热——温度的形状和字母“ $\lambda$ ”相似，所以被称为  $\lambda$  相变， $T_c$  点称之为  $\lambda$  点。至于三级相变或更高级的相变，以此类推。

根据朗道相变原理，自由能  $F$  可展开到磁化强度  $M$  的 6 次方

$$F(M, T) = F_0 + (1/2)a_1(T)M^2 + (1/4)a_3(T)M^4 + (1/6)a_5(T)M^6 + \dots \quad (2.19)$$

平衡态时， $M$  的取值应使热力学势极小，在展开式中，随  $a_1$  有以下要求  $a_1 < 0, T < T_c; a_1 = 0, T = T_c; a_1 > 0, T > T_c$ ，再考虑系统的稳定性，各高次幂系数也为正  $a_3 > 0$ 。

而朗道的理论阐释铁电相变，结构相变，磁相变等，它是一种基于热力学原理的唯像理论，是多种平均场理论的统一描述。朗道主要强调了对称性在相变中的重要性和无序—有序的影响。

### 2.4.1 对称性破缺

当宏观条件变化时，如温度降低或压力增大、或外场的加入，一种或多种对称性可能消失，我们称这种现象为对称性破缺。

在磁学系统中，当温度高于居里温度时，系统在外场的情况下，磁化强度为零；当温度低于居里温度时，无外场时，磁性工质会发生自发磁化，使磁矩取向的对称完全性被破坏。

### 2.4.2 序参量

反应系统内部有序化程度的参量，即序参量。在高对称相（无序）为零，低对称相（有序）不为零，相变也就是序参量从零值到非零值的转变。当系统的对称性仅当序参量变为非零的时候才会发生变化，反之，任何的序参量的非零值，无论多小，对称性降低，；即无序到有序的变化。序参量的变化形式可以定义相变的级数：一类是

一级相变，另一类是二级相变。序参量可以任意作为一个物理量，它可以是标量、矢量或张量。

### 2.4.3 朗道二级相变

根据公式 (2.19)，二级相变中的状态变化的连续性意味着  $M$  的值在相变点可以取任意小，稳定性条件要求， $F$  作为  $M$  的函数应取极小值，满足：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right) = 0, \left(\frac{\partial^2 F}{\partial M^2}\right) > 0 \quad (2.20)$$

在高对称相， $M=0$ ，在  $T_c$  以上，他是稳定相； $T_c$  以下是不稳定相；如果相变点  $T=T_c$  本身是稳定的条件， $a_1=0$   $a_3>0$ 。根据公式 (2.19) 解出  $M$ ，对于  $T \geq T_c$ ， $M=0$  是稳定相，但是  $T < T_c$  时， $M=0$  对应与自由能取最大， $M$  非零解才是稳定的，相应的有序相出现。

## 2.5 交换作用

在绝缘化合物的磁性中，电子都明确地归属某一区域的离子所在处，这种磁性为局域电子的磁性。在金属中，电子的情况各不相同。一般的，金属可以看成是位于格点上的正离子以及这一正离子点阵产生周期位场中运动的准自由离子组成的，它们不具有明显分立的能级，而是连续分布的能带。对于 3d 过渡金属态，3d 电子具有游理性，有一定的几率跑到其他离子上，参与形成能带。对于 4f 元素。由于 4f 壳层深藏在离子的内部，因而即使在金属态任然属于局域电子磁性，不过是通过传导电子的媒介发生的 RKKY 相互作用。3d-4f 合金中，4f 电子是局域的；3d 则构成能带，从而有有许多的复杂情况。

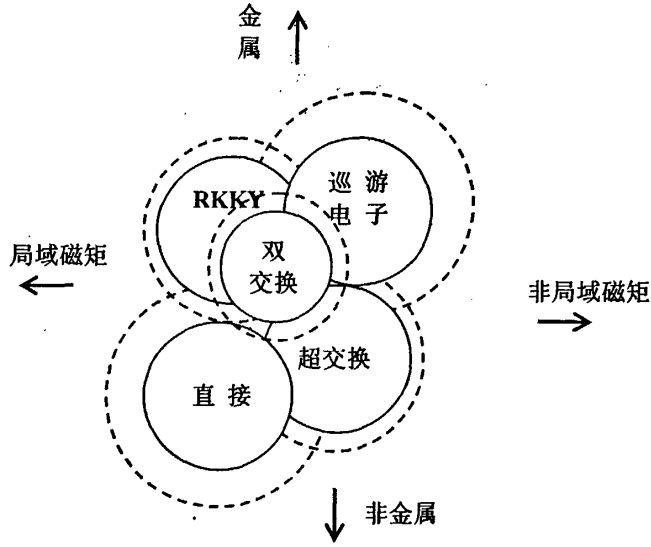


图 2.2 五种相互交换作用的联系

图 2.2 表示五种交换作用的相互关系和适用范围的示意图。图中的实线圆表示的主要适用范围，虚线表示的可能适用的范围。严格说，在实际物质中这几种的交换作用可能同时存在，同时交叉的作用的。

### 2.5.1 直接交换作用

1928 年海森伯提出了交换模型，认为交换作用来自相邻原子的直接相互作用，故称海森伯（Heisenberg）直接交换作用。他把量子力学中电子之间的交换作用（一种量子效应）同电子自旋的相对取向联系起来，揭示了铁磁体内磁有序现象的产生，大家理解到所谓的“分子场”实际是电子之间的交换作用的一种平均场理论的近似。

通常使用磁学语言，Hamilton 量是比较方便的。一种实际可行的模型采用 Heisenberg Hamilton 的量。

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j - H \sum_i S_i^z \quad (2.21)$$

这里的  $J_{ij}$  是交换能（交换能的出现是量子力学的结果，在经典力学中并没有并无类似的情况。从直观上看，交换能来源于电子波函数存在的交叠区。） $H$  是外磁场。当  $x, y, z$  标记直角坐标时，上式可以写成如下形式：

$$H = -J_z \sum_{ij} S_i^z S_j^z - J_x \sum_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - H \sum_i S_i^z \quad (2.22)$$

若  $J_z = 0$ ，它变为 Ising 模型，若  $J_z = 0$ ，则成为 XY 模型。在一些系统中，由于局部的晶场的作用和相互作用的结合，使自旋方向上具有向上或向下的取向，这意味是一维的序参量，即 Ising 模型，对于系统的自旋在一个平面上转动，是二维的序参量，对应于 XY 模型。对于 Heisenberg 模型，是指磁系统的自旋可以指向空间的任意方向，具有三维的序参量。

虽然海森伯原理上解释了自发磁化的来源，指出分子场的本质是交换相互作用。但是这个模型在计算 Fe、Co、Ni 金属中的 3d 电子的直接交换积分理论远小于实验值。

### 2.5.2 超交换作用

局域电子系统中，磁性离子之间被非磁性离子（阴离子）所隔开，因而磁性电子的波函数不可能发生交叠，因此不能用直接交换作用氧离子的媒介发生的解释这类物质的磁有序。而超交换作用是间接交换作用，它是通过阴离子比如二价。

### 2.5.3 RKKY 交换作用

直接交换作用和超交换作用是解释在局域电子之间发生的，解释过渡金属和稀土金属的磁性的发生有困难。50 年代，Ruderman 等人提出的 s-d 电子交换模型指出，金属中的传导电子作为中间媒介，使局域磁矩发生可间接地交换作用，金属中称这种作用称为 RKKY 交换作用。RKKY 交换作用很适用于稀土金属情况。

### 2.5.4 双交换作用

这种磁性离子通过中间的阴离子在相邻的两个磁性离子之间转移，从而使它们的磁性离子的磁矩平行的作用，这种称之为双交换作用。双交换作用主要是解释金属导电和巨磁电阻效应。

### 2.5.5 巡游电子

在过渡金属中产生的 d 电子依次在各原子的轨道上游动，布洛赫称之为巡游电子，实际上公有化的能带电子。所以海森堡模型不成立，必须考虑能带电子的关联的

效应，主要表现在电子的运动由于库伦排斥互相回避，这使得电子的动能增加，库伦能降低，总能量取最小。



## 第三章 实验设备

### 3.1 实验软件及仪器

#### (1) 样品结构分析软件

样品通过铸锭，退火后的步骤；对其进行结构分析，晶格常数拟合等工作。

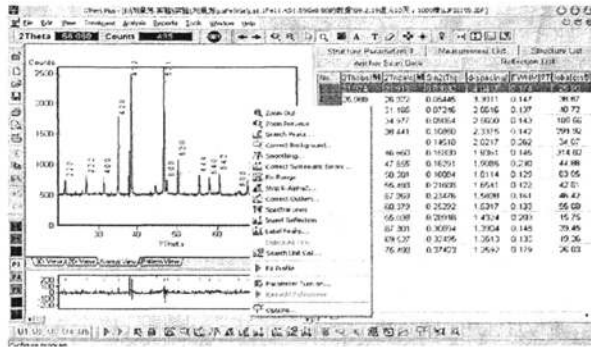


图 3-1 X-Ray 分析软件

Fig.3-1 X'pert Plus

#### (2) 样品磁性处理软件

样品快速淬火后，需要对样品进行磁性分析。可以通过此软件分析得到样品的磁性关键数据，如居里温度， $M-B$  曲线等。

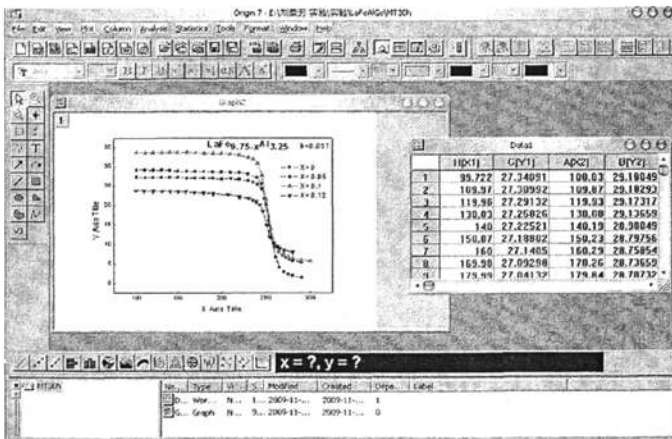
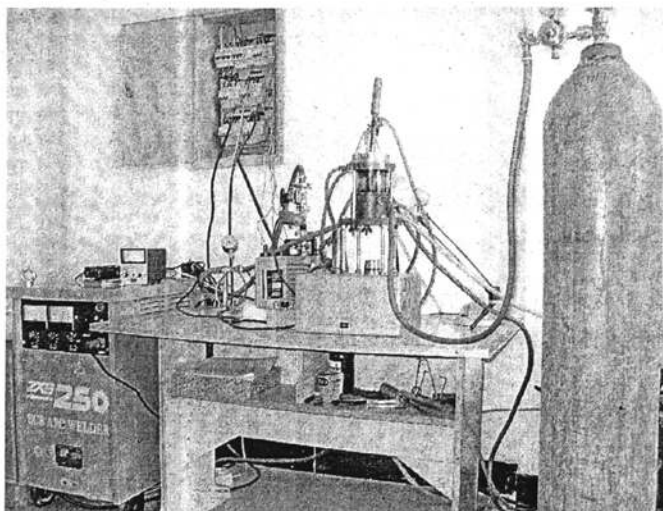


图 3-2 Origin 软件

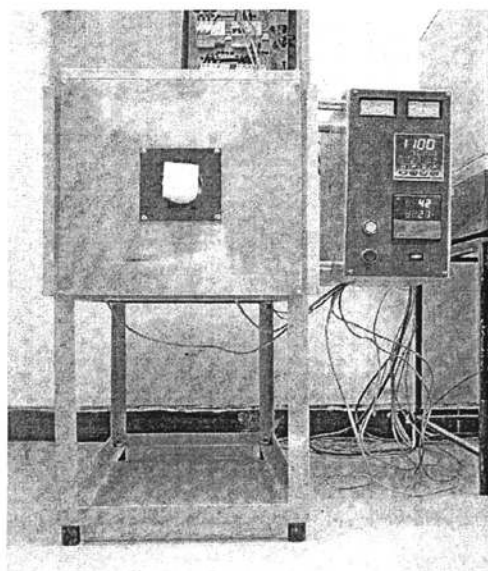
Fig.3-2 Software of Origin

(3) 流动氩气保护真空电弧熔炼炉

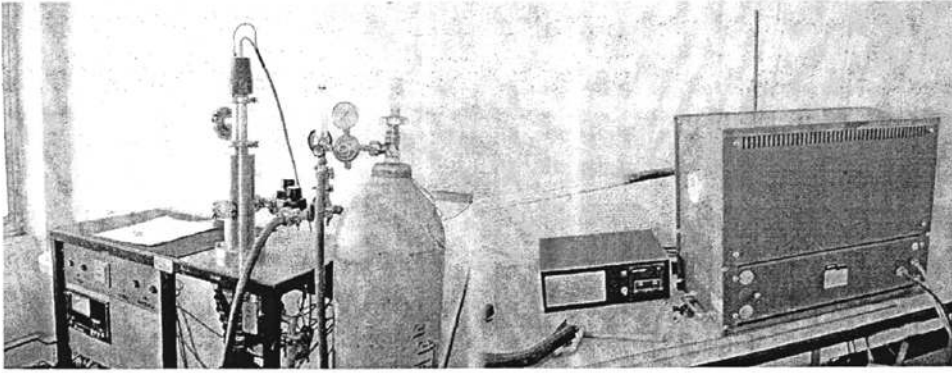


样品配比完成后，各种原料在此仪器高压电弧下熔化，降温后成为铸锭成母样。

(4) 中国包头云捷电炉厂产的管式电阻炉，退火温度范围为0-1300度  
编号：07060



(6) RO 7/50 真空烧结炉



### 3.2 主要原料及其纯度

电弧炉熔炼化合物试样所需要原料:

镧 (La) 的纯度为 99.9%

锗(Ge) 的纯度为 99.999%

铁 (Fe) 的纯度为 99.5%

铁硼 Fe-B 合金 (Fe-B) 的纯度为 99.5%

铝 (Al) 的纯度为 99.9%

### 3.3 样品的制备过程

本论文研究的是近室温材料具有以下步骤, 如图 3-3 所示

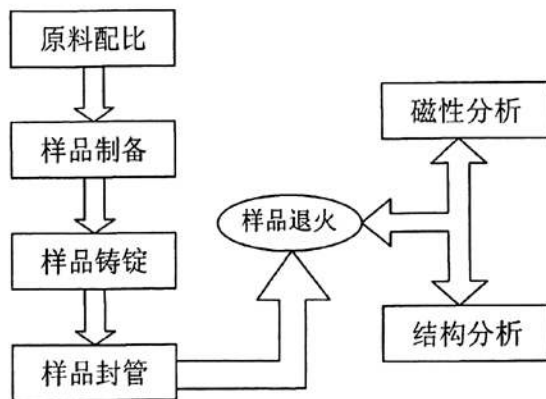
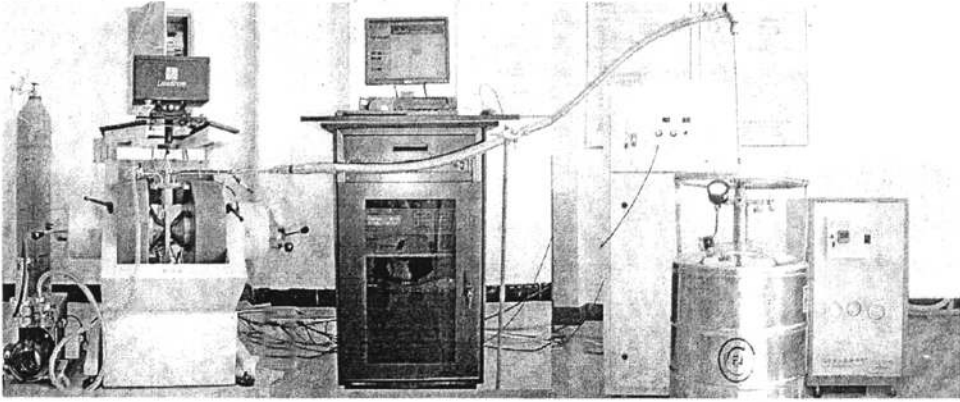


图 3-3 样品制备步骤图

Fig.3-3 The progress of sample preparedness

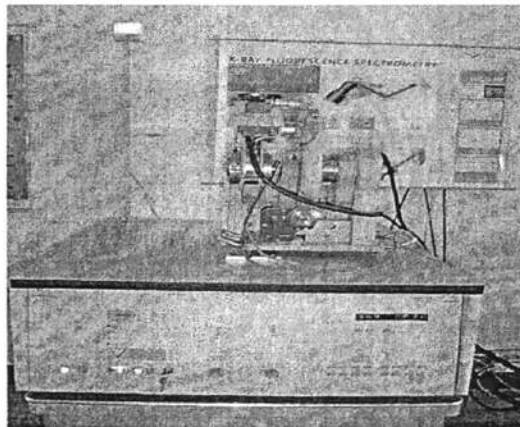
### 3.4 材料结构与性能的测试

#### (1) 美国 LakeShore 7407 振动样品磁强计



振动样品磁强计是基于电磁感应原理制成的一种仪器，它可以分为两种类型：第一种类型是被磁化的样品在包围它的线圈中或在两个串联反接的线圈之间以某一频率往复运动，将探测线圈中的感应电动势积分，得到与磁通量成正比的电压，从而测定样品的磁化强度；第二种类型的振动样品磁强计是采用尺寸较小的样品，它在磁场中被磁化后可以近似看作一个磁矩为  $m$  的磁偶极子，使样品在某一方面向上做小振幅振动，用一探测线圈在样品周围这一偶极场的变化，通过锁相放大器测量的探测线圈的感应电动势直接正比于样品的磁化强度。

#### (3) 荷兰 Philip 公司生产的 PW1830 型(铜靶 $K_{\alpha}$ 射线辐射, 波长为 $\lambda = 0.154184 \text{ nm}$ ) X 射线衍射仪



利用 X 光衍射仪，对粉末样品测量，角度取值范围为  $5^\circ - 90^\circ$ ，在光滑样品上成列排着整齐的原子，这晶面可以看成许多线型光栅的集合，对于不同晶面，光栅常数也不同，样品表面等效于一个反射光栅，其光栅间距  $\alpha$  依赖于晶格常数及样品平面的取向。当满足下列条件时，

$$2\alpha \sin\theta = n\lambda$$

将出现反射波加强，根据入射电子能量可求出反射波的强度峰值。

磁热效应是指磁制冷材料的磁熵变或绝热温变。磁热效应的测量方法主要有三种：1.直接测量绝热温变法；2.通过热容量法间接测得法；3.通过测量磁化强度间接计算法。其中通过容量法和磁化强度测量法为间接测量法，下面分别介绍：

### 1、直接测量法<sup>[1]</sup>

根据所加磁场的特点，直接测量法可分为半静态法和动态法，半静态法采用对试样直接施加磁场或去掉磁场，或是将试样在送入一个匀强磁场或从一个匀强磁场中取出来达到对试样直接加磁或去磁，测试样移入或移出磁场时的绝热温度变化  $\Delta T_{ab}$ ；动态法采用脉冲磁场测试试样的绝热温度变化  $\Delta T_{ab}$ 。

### 2、间接测量法

直接测量法只能测量绝热温度变化  $\Delta T_{ab}$ ，而间接测量法通过计算不仅可以获得  $\Delta T_{ab}$ ，还可以得到  $\Delta S_M$ ，间接测量法最主要的有两种，即由磁化强度  $M$  变化来计算  $\Delta S_M$  的磁化强度法和由材料的比热容  $c$  变化来计算  $\Delta T_{ab}$  和  $\Delta S_M$  的比热容法。

#### (1) 磁化强度法<sup>[2]</sup>

磁化强度法是通过测量一系列等温磁化  $M-H$  曲线，通过 (1-24) 式计算求得磁熵变  $\Delta S_M$ 。

实际上，采用数值微分和积分的方法来计算磁熵变，具体如下：

将(1-24) 式离散化，可以得到如下公式：

$$-\Delta S_m(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i \quad 2-2$$

式中， $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是磁场为  $H_i$ 、温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度。其中  $-\Delta S_m(T, B)$  表示的是在  $T_i$ 、 $T_{i+1}$  温度区间下的平均磁熵变。

这种方法虽然需要带有可控温、恒温装置的超导量子磁强计或振动样品磁强计来

测试不同温度下的等温磁化曲线，但因其可靠性高、可重复性好、操作简便快捷而被广大研究者采纳。

## (2) 比热容测量法<sup>[3]</sup>

这种方法需要在不同磁场 (含零磁场) 下, 分别测量材料从 0K 到室温区间的磁比热, 再通过计算得到的不同磁场下的熵—温曲线而确定  $\Delta S_M$  和  $\Delta T_{ab}$ 。这种方法对磁比热计的测量精度、温度和磁场强度控制的精度要求较高, 故只有少数世界著名的实验室才有能力完成。

本文通过测量材料的磁化强度的方法来确定材料的磁热效应。测量材料的磁热效应测量结果用分析软件 Origin 进行分析处理。该方法是在居里温度附近测一系列等温磁化曲线, 再通过数值计算得出材料的磁熵变。具体的测试过程为:

用电子天平准确称量将要测试的小试样的质量后, 将小试样装入样品杯中并固定在振动样品磁强计的振动头上。首先在低磁场 ( $B=0.05T$ ) 下, 测量小试样的  $M-T$  曲线, 通过控温装置使温度从高温降至低温, 本文中在居里温度附近选取温度间隔较小。对测得的  $M-T$  曲线求导可估计出材料的居里温度  $T_C$ 。然后在材料的居里温度附近取多个温度点, 从低温到高温测量每一温度下样品的等温磁化曲线  $M-H$ , 其中磁场的变化为  $0-1.5T$ , 磁场间隔为  $0.02T$ , 温度间隔为  $3K$  (根据具体要求可以适当的调节)。温度的控制对样品磁化强度的影响很大, 所以对温度控制的要求很高。文中部分性能较好的样品在荷兰阿姆斯特丹大学范德瓦尔斯—塞曼研究所用 MPMS2 型 SQUID 磁性测量仪测量。根据样品的磁化曲线利用根据公式 (2-2) 公式利用 VisulBasic for Application(简称 VBA)编写的计算程序 (程序见附件) 就可以计算出材料的磁熵变。本文利用此方法先测试了稀土 Gd (<99%) 的  $M-T$  曲线以及  $M-H$  曲线, 算出 Gd 在外加磁场变化为  $1.5T$  时的磁熵变, 结果为  $3.3 J/(kgK)$ , 这与文献<sup>[4]</sup>中所给出的 Gd 的磁熵变量据接近, 可以证明本实验中所得的数据和计算结果具有可靠性。

参考文献:

- [1]Pecharsky V. K., Gschneider Jr. K. A., Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , [J], Physics Review Letters, 1997, 78, 4494
- [2] 陈伟, 钟伟, 潘成福,  $La_{0.8-x}Ca_{0.2}MnO_3$  纳米颗粒的居里温度与磁热效应 [J], 物理学报, 2001, 50(2), 319
- [3] 胡风霞, 沈保根, 孙继荣,  $La(Fe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1})$  合金在室温区的巨大磁熵变 [J], 物理, 2002, 31(3), 139
- [4] Tegus O., Brück E., Buschow K. H. J. and de Boer F. R., Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications [J], Nature, 2002, 415, 150

## 第四章 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 系列合金的结构与磁热效应研究

### 4.1 引言

在立方体  $\text{NaZn}_{13}$  型的  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  合金, 随着 Fe 含量限制在  $0.46 < x < 0.92$  之间, 在空间组合呈稳定的对称性。随着不同铁元素含量持续变化, 有一个混磁性规律出现。铁含量的继续增加, 软铁磁性的相变被发现, 这种相变表现在更低的温度下呈现各相异性。最终对于  $x$  大于 0.86 反铁磁性规律呈现出来。然而随着磁性的应用, 铁磁状态下的材料可能被完全应用, 随着空间矫顽力减弱, 低温斜率与磁性规律、反铁磁状态和铁磁状态有关。金属磁性转变大约引起 20% 矫顽力的减少和在低温斜率方面的改变。这种行为目前以主要两个模型的讨论: 热膨胀显示的 Invar 模型特征; 局部区域模型。

早期 Plastra 报道了  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  合金的磁性和磁热效应<sup>[1]</sup>。胡凤霞<sup>[2-3]</sup>等人同样报道了系列合金  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  放入真空石英管中后, 在 1173K 的温度下退火 15 天, 成  $\text{NaZn}_{13}$  型的合金。随着 Fe 含量的降低由反铁磁性、混合磁性、铁磁性直到顺磁性的转变。本实验在以往的实验基础上, 通过改变合金的退火时间和温度, 研究  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  系列合金的磁性。

### 4.2 实验步骤

制备合金所用的原材料 La, Fe 均为纯度 99.9% 的块状工业原料及纯度为 99.99% 块状原料 Al。按  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 化学配比放入电弧炉中, 在流动的氩气保护下反复熔炼 5 遍, 然后将熔炼所得的铸锭样品放入高真空的石英管中, 在 1360K 下退火 30 小时, 最后快速淬如水中。利用 X 射线 (CuK $\alpha$ ) 对制备好的样品进行物相分析; 样品的磁性用 Lakeshore 7407 振动样品磁强计 (VSM) 来测定。



### 4.3 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>系列合金的结构

图 4.1 给出了 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> 系列合金的 XRD 图谱分析。由图所示, 本系列的合金都成 NaZn13 型结构, 且随之 Al 含量的增大,  $\alpha$ -Fe 相逐渐的减小。因为 Al 元素的原子半径 (1.82Å) 大于 Fe 元素的原子半径 (1.72 Å) 通过晶格常数拟合, 晶格体积逐渐增大。x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00 时的晶格数分别为 1.1627nm,1.16188,1.16446nm,1.16659nm,1.16911nm,1.17215nm,1.17303nm

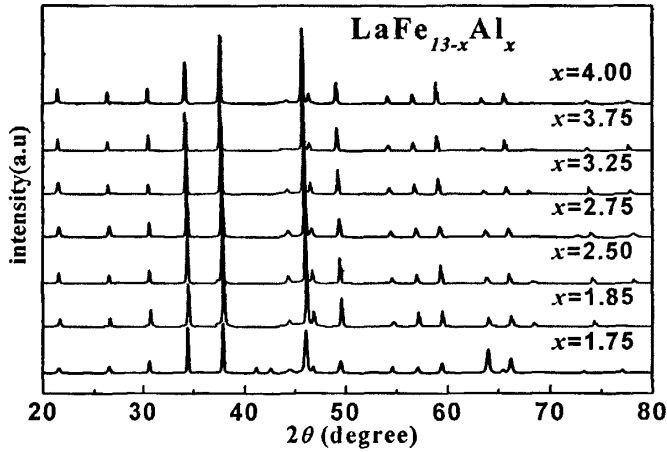


图 4.1 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00)系列合金的 XRD 图

Fig.4.1 XRD patterns of the LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00) alloys, the matrix phase is NaZn13 Structure

### 4.4 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>系列合金磁热效应分析

图 4.2 为 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00)系列合金在外加磁场为 0.05T 下的升温曲线。通过对磁化强度求温度的导数得到了铁磁-顺磁相转变温度  $T_C$ ,如表 4.2 所示。所有合金在居里点附近磁矩变化比较缓慢,表现为二级相变。从图 4.2 可看出随着 Al 含量的增加居里点升高; 随着 Al 含量的继续增大, 居里温度逐渐降低。在一定的范围, 随着 Al 含量增加, Fe—Fe 的交换作用加强<sup>[4]</sup>。

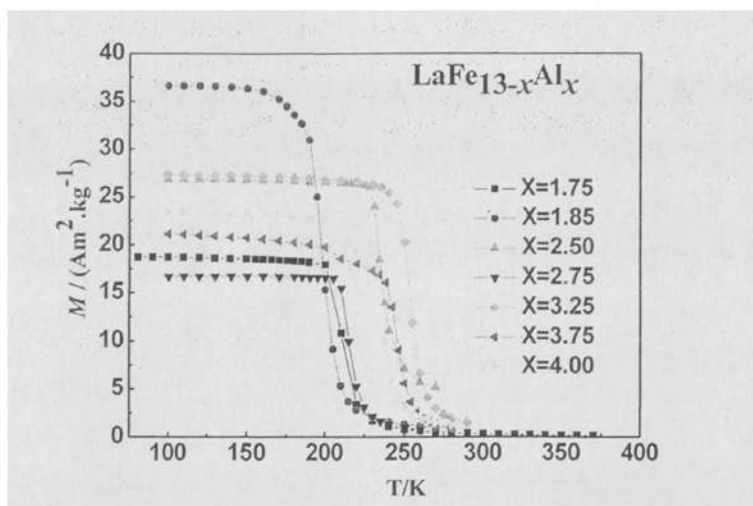
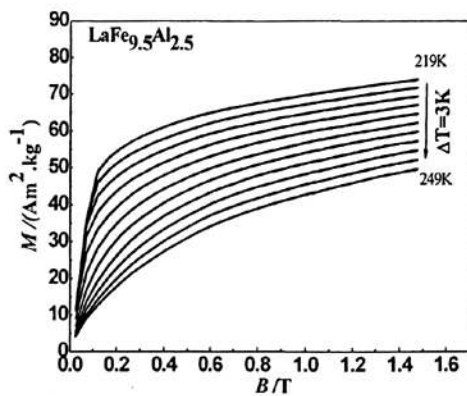
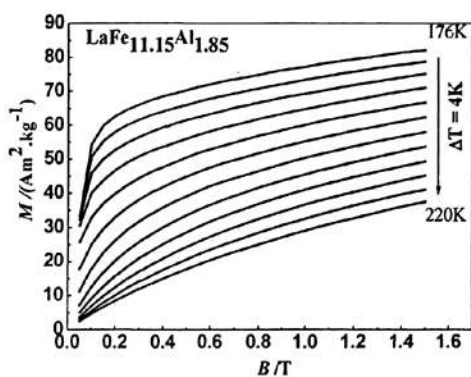
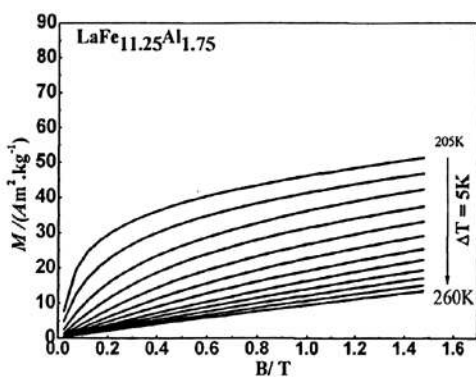


图 4.2  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 系列合金的磁矩随温度变化曲线

Fig. 4.2 Temperature dependence of magnetization of the  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) alloy



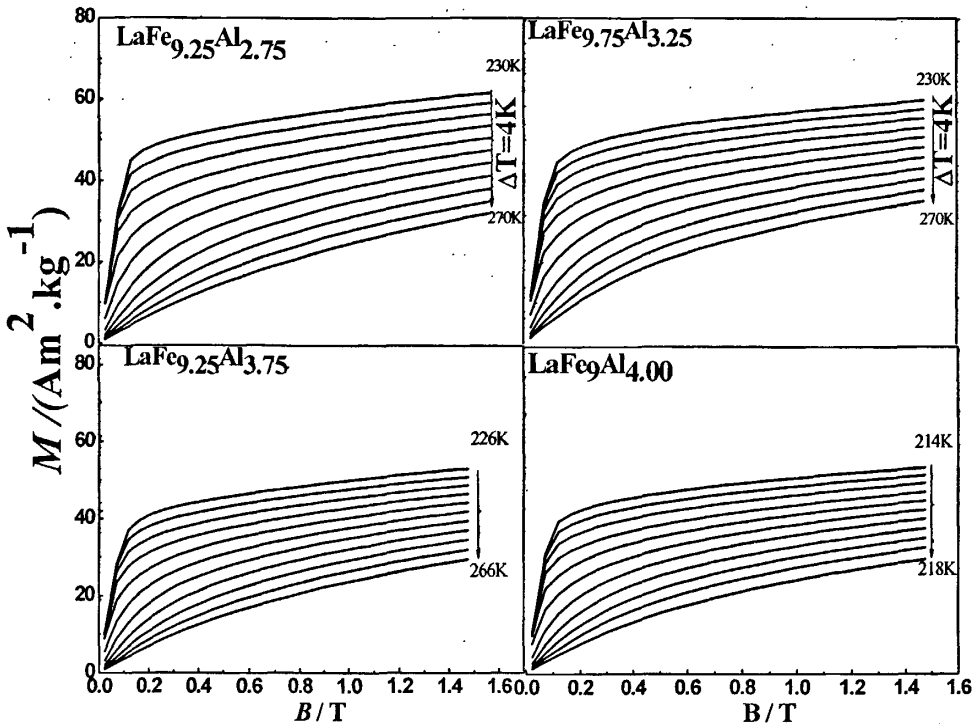


图4.3 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00) 系列合金等温磁化曲线

Fig. 4.3 Magnetization isotherms of alloy LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00)

随着 Al 元素含量的提高, Al 元素在 Fe<sup>II</sup> 位置出现率变大, 晶格体积增大。根据哈特里——福克方程计算得出的原子中电子的能级  $3d > 3p$ ; p 电子在核附近有较大的分布率, 且与核的相互作用较强, 从而使能量降低。Al 元素含量逐渐提高使 p 电子磁矩相对于 Fe 元素含量的 d 电子的固有磁矩减少, 合金内的固有磁矩的正交换作用减弱, 最终使居里温度降低

图 4.3 所示为外磁场为 1.5T 下, 系列合金的等温磁化曲线, 由图所示, 温度间隔为 4 K。x = 3.25 的温度范围为 230-270 K, 其居里温度最高。从图中可看出所有化合物在居里点以下温度范围内随着外磁场的增加迅速达到饱和状态, 表现为铁磁态。高于居里点的范围内磁矩随外加磁场的增加线性增加, 表现为顺磁态。所有化合物中没有发现由外加磁场引起的变磁转变, 且为典型的二级相变

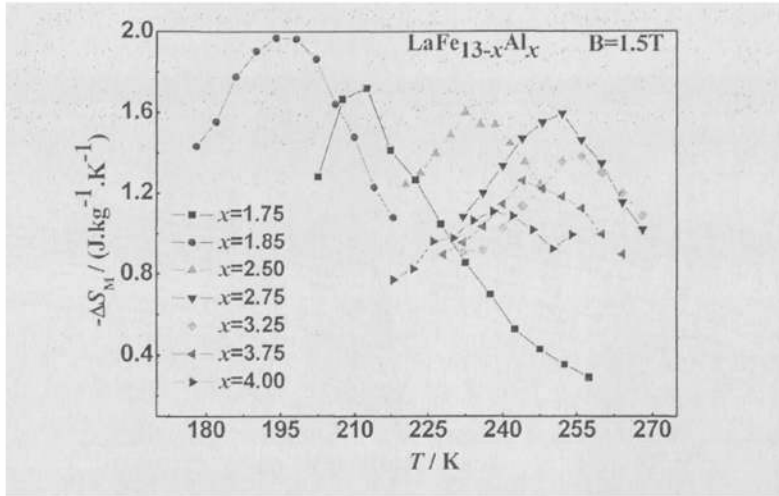


图4.4 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00) 系列合金在外磁场变化为0-1.5 T下的等温磁熵

Fig. 4.4 Temperature dependence of the magnetic entropy change of the LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00) alloys for a magnetic field change of 0-1.5 T.

如 4.4 图所示, LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>(x=1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00) 系列合金在外磁场变化为 B=1.5T 下的系列合金的磁熵变.随着 Fe 含量的减少和 Al 含量的增大,越多的 Fe 元素的磁矩减少,因此同时降低了铁磁性或反铁磁性的相互作用最终导致了泡利顺磁性。<sup>[4-5]</sup>

#### 4.5 不同的退火时间、温度对 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> (x = 1.85, 1.90, 2.00) 系列合金结构的影响

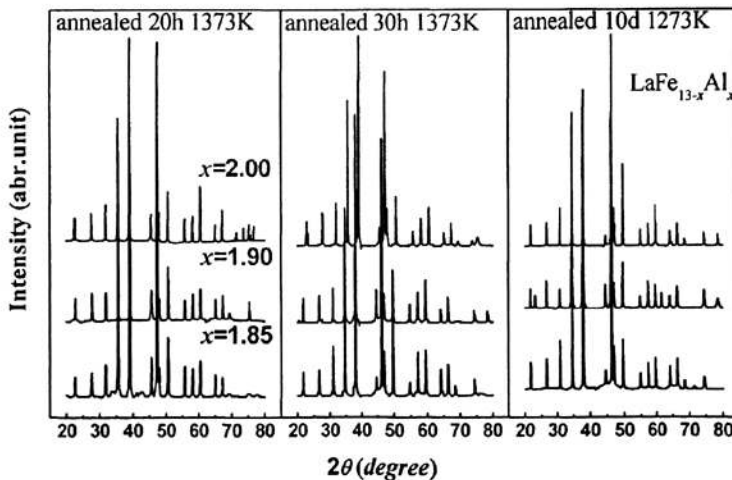


图 4.5  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.85, 1.90, 2.00$ ) 化合物退火 20 小时、30 小时、  
和 10 天室温 X 光衍射图

Fig. 4.55 Room temperature x-ray diffraction patterns of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.85, 1.90, 2.00$ )  
compounds annealed for 20h、30h、10d

室温 X 射线衍射分析表明： $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.85, 1.90, 2.00$ ) 系列合金在 1373K 下退火 20 小时、30 小时；1273K 下退火 10d，样品晶体结构均为 NaZn13 型立方结构（空间群 Fm3c）。退火时间为 20 小时的样品有大量的  $\alpha$ -Fe。当退火时间增加到 30 小时  $\alpha$ -Fe 相逐渐减小。但是在 1273K 下的退火样品的  $\alpha$ -Fe 相逐渐消失。得出结论：对于  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  合金适合低温长时间的退火，虽然高温退火可以缩短时间，但对于低 Al 含量的  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  合金有  $\alpha$ -Fe 相生成。

#### 4.6 本章小结

(1) 使用电弧熔炼合成了  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 系列合金。在 30 小时高温退火后，仍然形成 NaZn13 型体心立方结构。随着 Al 含量的增加， $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 合金  $\alpha$ -Fe 相，逐渐减小。晶胞体积随着 Al 含量的增大也逐渐的增大（Al 半径大于 Fe 半径）。

(2)  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.75, 1.85, 2.50, 2.75, 3.25, 3.75, 4.00$ ) 系列合金居里温度随在  $x$  含量增加逐渐升高后降低。1.75 <  $x$  < 3.25 的范围时，由于 Fe-Fe 的交换作用在这个范围内加强，居里温度逐渐升高； $x > 3.25$  时，居里温度随着 Al 含量的增大 Fe 的磁矩减少，从而居里温度降低。

(3) 通过对  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$  ( $x = 1.85, 1.90, 2.00$ ) 系列合金的制备工艺的退火时间和退火温度的调节发现：当在高温退火 1373K 下，退火时间适宜短时间。

参考文献:

- [1] Plastra T T M , Nieuwenhuys G J, and Myosh J A, Phys. Rev. B 31, 4622 (1985)
- [2] Hu Fengxia , Shen Baogen , Sun Jirong , et al . Magnetic entropy change in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{11.7}\text{Al}_{1.3}$  [J]. J. Phys. : Condens. Matter ,2000 , 12 : L691.
- [3] Hu Fengxia , Shen Baogen , Sun Jirong , et al . Large magnetic entropy change in  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11.83}\text{Al}_{1.17}$  [J]. Physical Review B , 2001 ,64 : 012409 - 1.
- [4] Palstra T T M., Nieuwenhuys G J, Mydosh J A. ,and BuschowK H J Magnetic properties of cubic  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds [J].Appl.Phys,1984,vol:55(6)
- [5] Huffiman G P, J.Appl.Phys.42,1606(1971)

## 第五章 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>y</sub> 系列合金的磁热效应的研究

### 5.1 引言

随着制冷技术的发展，磁制冷技术逐渐取代传统的气体压缩制冷的趋势。磁制冷以熵密度高，体积小，结构简单，噪音小等特点被世人关注。因此磁制冷材料的研究激发了人们的兴趣。

1997年，继稀土金属Gd<sup>[1]</sup>的磁热效应的研究后，室温磁制冷技术广泛关注。实验表明一级相变材料可以成为较好的室温磁性材料，所以近几年主要研究Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub><sup>[2-6]</sup>，La(Fe,Si,Al)<sub>13</sub><sup>[7]</sup>，(Mn,Fe)(P,Si,Ge,As)<sup>[8-18]</sup>等室温制冷材料上。

以Fe为基本原材料的NaZn<sub>13</sub>型立方结构的La(Fe,Co)<sub>13-x</sub>(Si,Al)<sub>13</sub>系列合金其具有巨大的磁热效应和成本廉价的优势备受关注。La(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub><sup>[19]</sup>系列合金，当0.46 < x < 0.62居里温度由100K逐渐降低，且为混磁性的区域。；当0.62 < X < 0.86为铁磁学区域，且居里温度大最高为250K；随着Fe元素含量的提高0.86 < x < 0.92逐渐转为反铁磁性。黄焦宏等<sup>[20]</sup>报道了LaFe<sub>11.17-x</sub>Co<sub>0.78</sub>Si<sub>1.05</sub>B<sub>x</sub> (x = 0~0.5)系列合金在Si含量较低时，通过添加B使该系列合金的晶格常数增加，居里温度提高到室温.Xie等<sup>[21]</sup>也报道了La(Fe<sub>0.9</sub>Si<sub>0.1</sub>)<sub>13</sub>B<sub>x</sub> (x = 0~0.6)系列合金，居里温度从194K升高到207K，晶格常数也随之增加。因此，对于NaZn<sub>13</sub>型系列合金，通过添加B可有效地提高该系列合金结构的单一性和磁热性能。本文通过添加少量的B合成稳定、单一的NaZn<sub>13</sub>型立方结构的LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>y</sub>系列合金，并通过B的含量调节Curie温度使其升高；研究该系列合金的相组成和磁热性能。

### 5.2 实验步骤

LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>y</sub>系列合金制备所需的原材料La、Fe、均为纯度99.9%；Al为纯度99.999%块状工业原料和质量比为4:1的Fe-B合金。按化学式配比进行称量，之后放入在流动氩气保护的电弧炉中，反复熔炼5次。然后将所得铸锭样品在温度1373K下真空热处理30小时，最后快速淬入水中。用Philip公司的PW1830型X射线衍射仪(CuK<sub>α</sub>)测试粉末试样的相组成(20° < θ < 80°)，样品的磁性用Lakeshore7407振动样品磁强计(VSM)来测定，M-T曲线用来确定Curie温度，dM/dT-T曲线中极值点对

应的温度即为 Curie 温度。然后在其附近测数条等温磁化曲线  $M-B$  曲线，测量温度间隔为 5 K，磁场间隔为 0.05 T。样品的等温磁熵变利用 Maxwell 方程计算得出

### 5.3 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )系列合的研究

#### 5.3.1 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )系列合金的结构

图 5.3.1 给出了 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )系列合金试样粉末 X 射线衍射(XRD)图。由 X'pert plus 软件分析表明:样品都是 NaZn13 型相(空间群:  $Fm\bar{3}c$ )组成。晶格通过 B 的添加晶格常数逐渐增大, 根据参考文献[20]和[21],我们认为 B 原子占据了间隙位置使化合物的晶格发生膨胀。图 5.3.1 标有箭头的地方为  $\alpha-Fe$  相。从图上可以看出, 随着 Al 含量的增加,  $\alpha-Fe$  相也逐渐消失。如见表格 5-1 所示, LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )合金的晶格常数和 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )合金的比较。

表 5-1 合金晶格数的比较

Table 5-1 compare to the lattice parameter of alloys

$x$ content	1.75	2.25	2.50	3.00	3.25
LaFe <sub>13-x</sub> Al <sub>x</sub> B <sub>0.01</sub>	1.16968nm	1.16410nm	1.1652nm	1.1662nm	1.1687nm
LaFe <sub>13-x</sub> Al <sub>x</sub>	1.1627nm	1.1623nm	1.16446nm	1.1669nm	1.16911nm

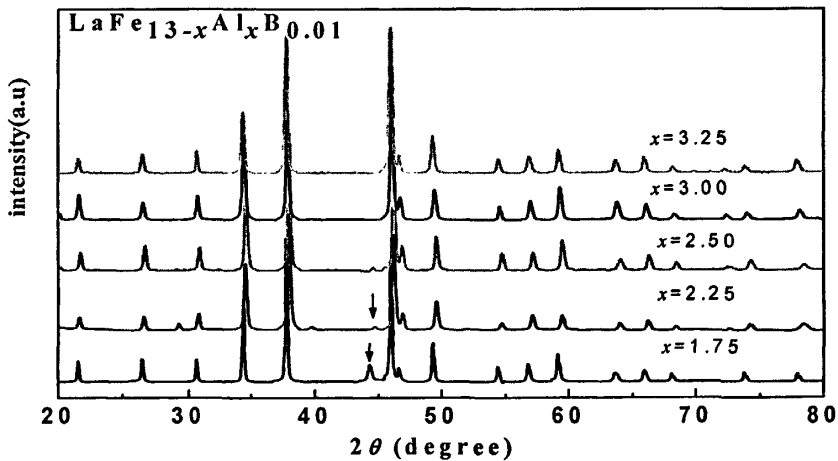


图 5.3.1 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )合金的 XRD 图

Fig. 5.3.11 XRD patterns of the LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ ) alloys, the matrix phase is NaZn13 structure



### 5.3.2 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.25, 2.50, 3.00, 3.25$ )系列合金的磁热效应

磁性材料在低磁场下  $M-T$  曲线测量的一个重要作用就是可以从  $M-T$  曲线获得居里温度的大小(通常 Curie 点出现在斜率最大的处)从图 5.3.2 可以得出合金 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x=1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ )的居里温彼此很接近,  $T_c = 265\text{K}$ ; 除  $x = 2.25$  时居里温度是  $225\text{K}$ 。这是由于 B 的添加没有完全进入间隙位置, 有第二相 Fe<sub>2.12</sub>B<sub>103.36</sub> (空间群: R-3m) 存在。认为 B 成为间隙原子占据了 Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>II</sup>[22]层内的位置, 导致晶格膨胀, 致使居里温度升高。间隙原子的引入不仅导致晶格体积膨胀, 还会产生间隙原子的价电子与 Fe 的 3d 电子之间的轨道杂化[23]。间隙原子 B 与间隙原子 C、N 和 H 对磁性的影响一样, 主要是由于晶胞体积膨胀。本文通过升降温曲线确定系列合金中  $x = 1.75$  时的热滞情况。从图中可以得出, LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ )合金并没有因为 B 的添加产生热滞且为典型的二级相变材料。

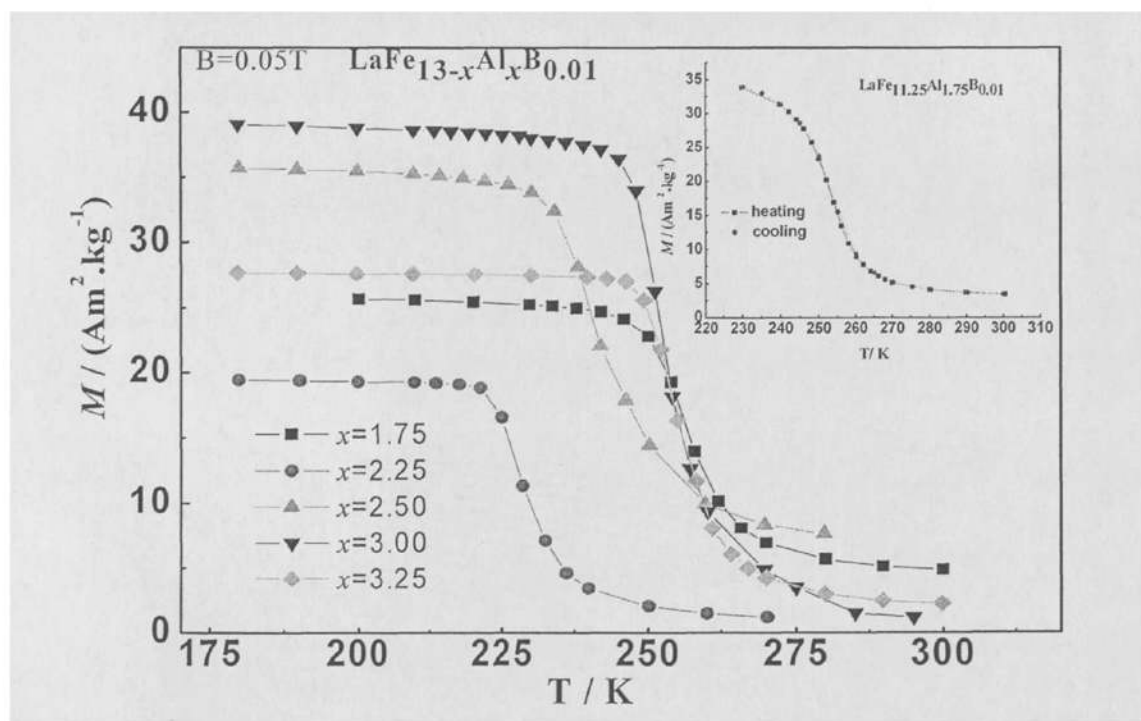


图 5.3.2 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x=1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ )合金的磁化强度随温度变化曲线以及试样

Fig. 5.3.2 Temperature dependence of the magnetization ( $M$ ) of the LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub>( $x=1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) alloys

如图 5.3.4 所示为在外磁场  $B=0.05T$  下,  $LaFe_{13-x}Al_xB_{0.01}(x=1.75, 2.50, 3.00, 3.25)$  系列合金在 Curie 温度附近的等温磁化曲线, 可以看出在 Curie 温度附近都是很平滑的曲线, 合金  $LaFe_{13-x}Al_xB_{0.01}(x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25)$  在温度的影响下, 由铁磁直接转化为顺磁; 即在外场  $B=0.05T$  下没有观察到由外磁场引起的巡游电子变磁转变现象。

但是  $LaFe_{10}Al_3B_{0.01}$  合金的饱和磁化强度升高. 这是由于 B 元素完全进入晶格中, 成为间隙原子: 初步认为 B 元素占晶格 24d 位。(La 占晶格位 8a,  $Fe^I$  占晶位 8b,  $Fe^{II}$  占晶位 96i, Al 占 96i 位)<sup>[24]</sup>。另一种说法是: 每一个 La 原子周围有 6 个间隙空位。如图 5.3.3 所示。

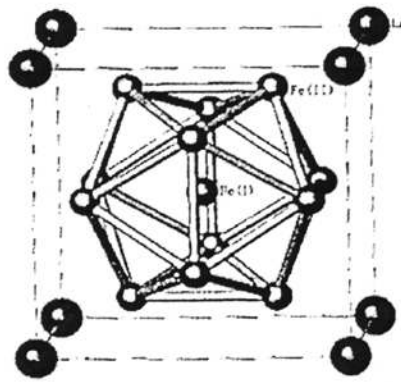
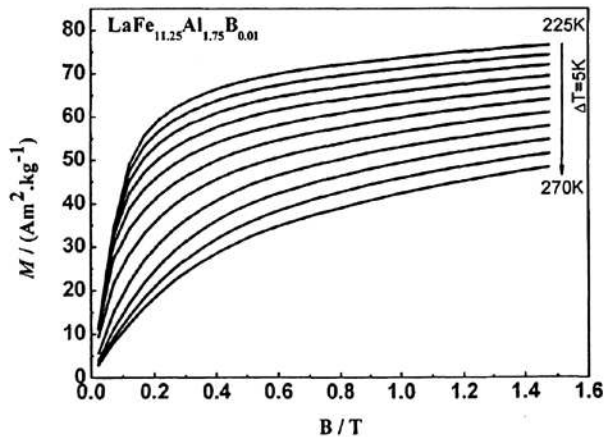


图5.3.3假想的 $LaFe_{13}$ 化合物晶体结构<sup>[24]</sup>

Fig. 5.3.3 The Structure of  $LaFe_{13}$  by hypothesizing



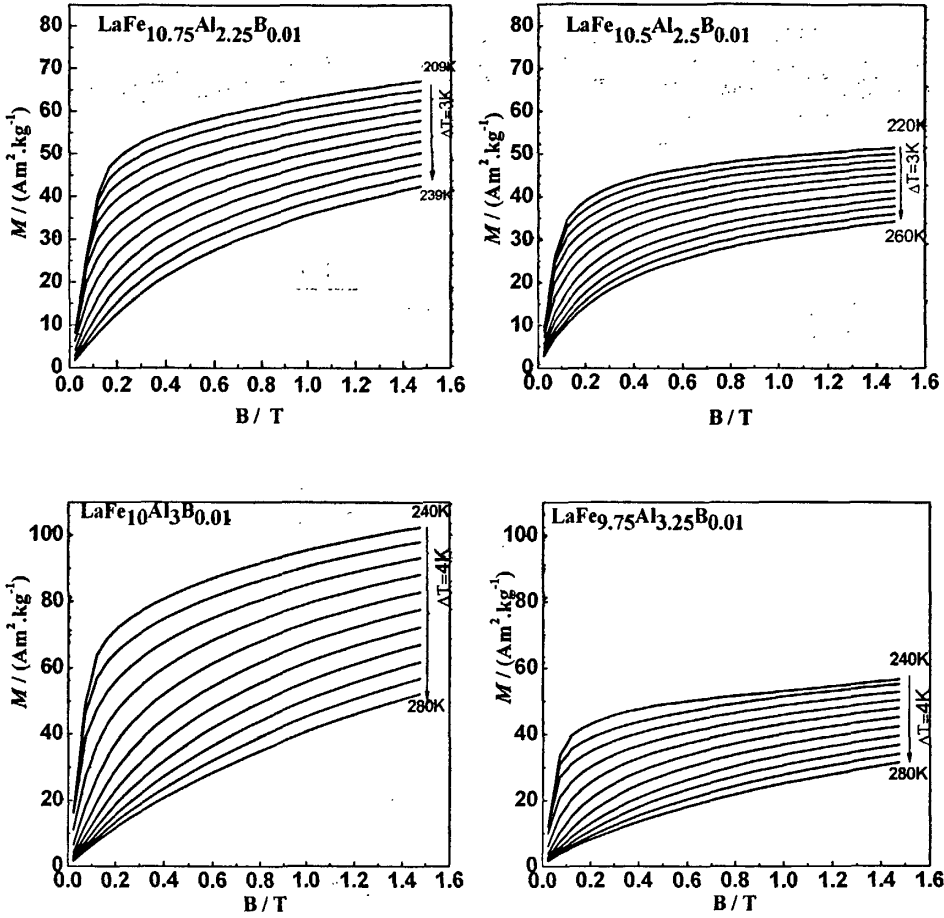


图 5.3.4  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金在不同温度下的磁化强度随外加磁场的变化曲线

Fig. 5.3.4 Magnetic field dependence of the magnetization for the 4  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) alloys at different temperature ( $\Delta T = 5\text{K}, 3\text{K}, 4\text{K}$ )

磁热效应的测量有：直接和间接两种方法。直接测量法简单直观，但是只能测量绝热温变  $\Delta T_{\text{ad}}$ ，同时对观测仪器的绝热性能以及测温仪器本身的精度要求非常高。间接测量法主要的两种方法是磁化强度法和比热容测量法。因此本文采用的磁化强度法，即在测定一系列不同温度下的等温磁化  $M$ - $B$  曲线后，根据 Maxwell 方程，等温磁焓变  $\Delta S$  由下式确定：

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, H = 0) = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

式中， $M$  为磁化强度， $T$  为温度， $H$  为外加磁场强度，在实验中，通过测量不同温度下的磁化曲线得到等温磁熵变。

$$\Delta S_M(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (2)$$

式中， $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是磁场为  $B_i$ 、温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度。

图 5.3.5 利用 (2) 式计算得出的系列样品在磁场  $0 \sim 1.5T$  的等温磁熵变，样品的磁熵变  $-\Delta S_m^{\max}$  可以通过 Maxwell 公式得出 (1)，实验值的计算方法以公式 (2) 得出。样品的磁熵变随着 B 含量的增加导致  $-\Delta S_m^{\max}$  向高的温度区偏移。我们考虑  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  合金居里温度的变化：认为系统中存在很弱的巡游电子铁磁性，作为  $M_S(T=0, H=0)/T_c = F[N^{(n)}(\epsilon_F)]$  的比率依赖于在费米面的  $d$  层电子<sup>[25-26]</sup>； $d$  层的性质受巡游电子磁性影响。另一方面，态密度  $N(\epsilon_F)$  迅速的改变接近于费米面上的电子数，然而这种传导电子的改变导致了  $F[N^{(n)}(\epsilon_F)]$  增大，从而提高了  $T_c$ 。

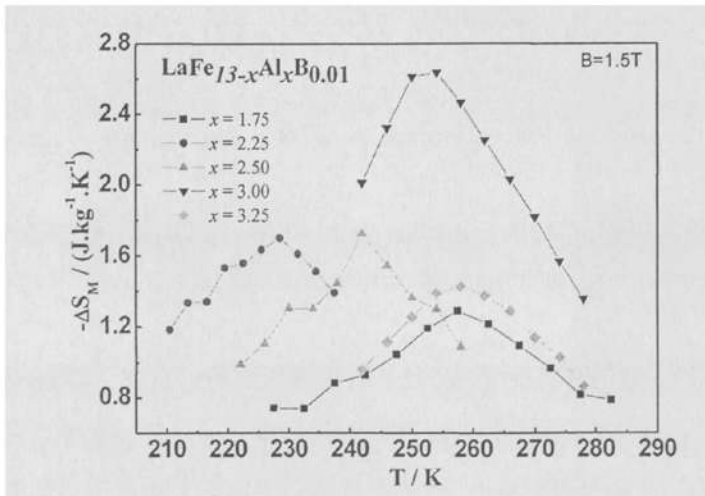


图 5.3.5  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金在外磁场变化为  $B=1.5T$  下的磁熵变随温度变化关系

Fig. 5.3.5 Temperature dependence of the magnetic entropy change  $-\Delta S_m^{\max}$  of  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x\text{B}_{0.01}$  ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) alloys

## 5.3.3 结论

1) LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub> ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金的研究发现, 适量的 B 添加后, 仍形成 NaZn<sub>13</sub> 型体心立方结构。

2) 适量 B 的添加后, 形成 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub> ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金的晶格常数有所增加, 但是有少量的  $\alpha$ -Fe 相, 随着 Al 含量的增大  $\alpha$ -Fe 相消失。

3) LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub> ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金在外场为 0-1.5T 下的磁熵变分别为:  $-\Delta S_m^{\max} = 1.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $1.8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $1.8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $2.7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $1.7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 且居里温度相对于 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub> 合金有所升高。

4) 由于 LaFe<sub>13-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>0.01</sub> ( $x = 1.75, 2.50, 3.00, 3.25$ ) 合金是典型的二级相变材料, 所以磁损耗小; 且较高的 Fe 含量, 性能稳定。因此该合金对于室温磁制冷材料具有一定的参考价值。

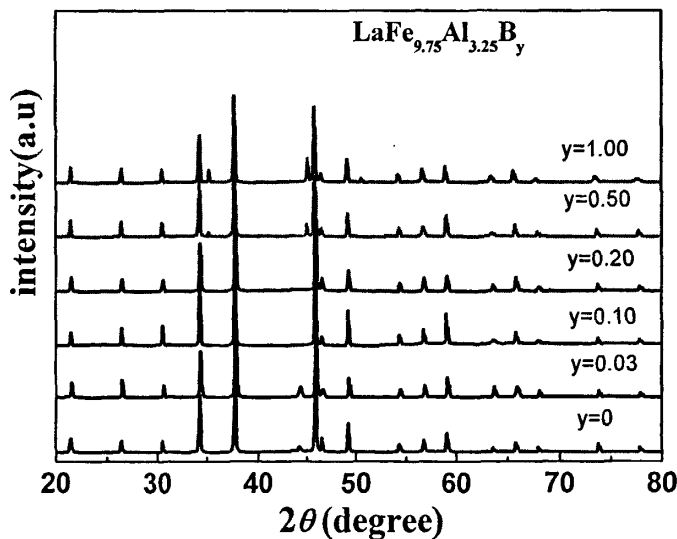
5.4 LaFe<sub>9.75</sub>Al<sub>3.25</sub>B<sub>y</sub> ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金的结构和磁性的研究5.4.1 LaFe<sub>9.75</sub>Al<sub>3.25</sub>B<sub>y</sub> ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金的结构

图 5.4.1 LaFe<sub>9.75</sub>Al<sub>3.25</sub>B<sub>y</sub> ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金粉末样品的室温 XRD 图

Fig 5.4.1 Powder XRD patterns of the  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) compounds collected at room temperature.

图 5.4.1 为  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金的 XRD 图谱。由图分析发现：(1) 间隙化合物的晶体结构和母化合物的晶体结构一致，均由  $\text{NaZn}_{13}$  型结构，但随着 B 含量的增加，出现了少量的  $\alpha\text{-Fe}$  相；(2) 由 X'plus 分析软件分析得到晶格常数随着 B 的增加晶格常数逐渐增加，和 5.3 讨论的结果一致，我们认为 B 原子占据了间隙位置使化合物的晶格发生膨胀。

#### 5.4.2 $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$ ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金的磁性和磁熵变

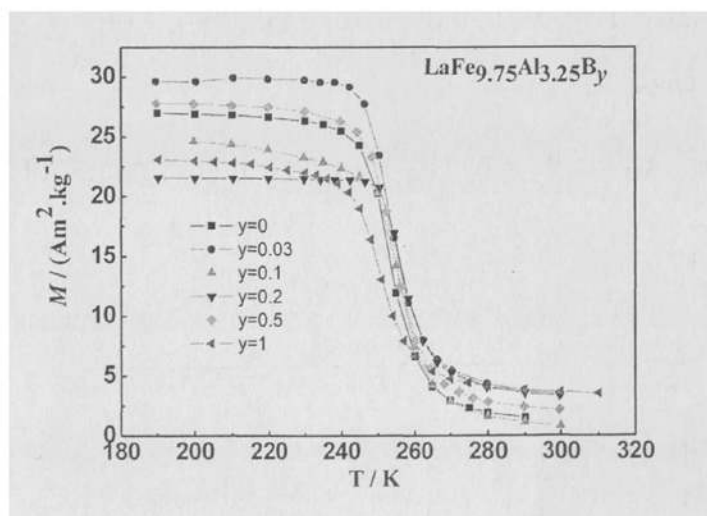


图 5.4.2  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金在 0.05 T 下的  $M$ - $T$  曲线  
Fig 5.8 Temperature dependence of the magnetization of  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) at field of 0.05 T

图 5.4.2 为  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金在 0.05 T 下的  $M$ - $T$  曲线，所有间隙化合物的居里温度都由磁化强度对温度导数的极小值来确定。磁化强度在居里温度附近变化非常陡峭，表明化合物相变在很窄的温度范围内完成。可以看出居里温度值随着 B 的增加有没有明显的变化，进一步说明：在 Al 含量一定

时, B 元素的持续增加对合金的居里温度影响不大。这有可能是由于随着 Al 元素对 Fe 元素的替换的提高, 使 Al、Fe 的间隙距离变小, 减弱了 B 进入间隙原子的几率, 所以  $T_c$  没有明显的变化。

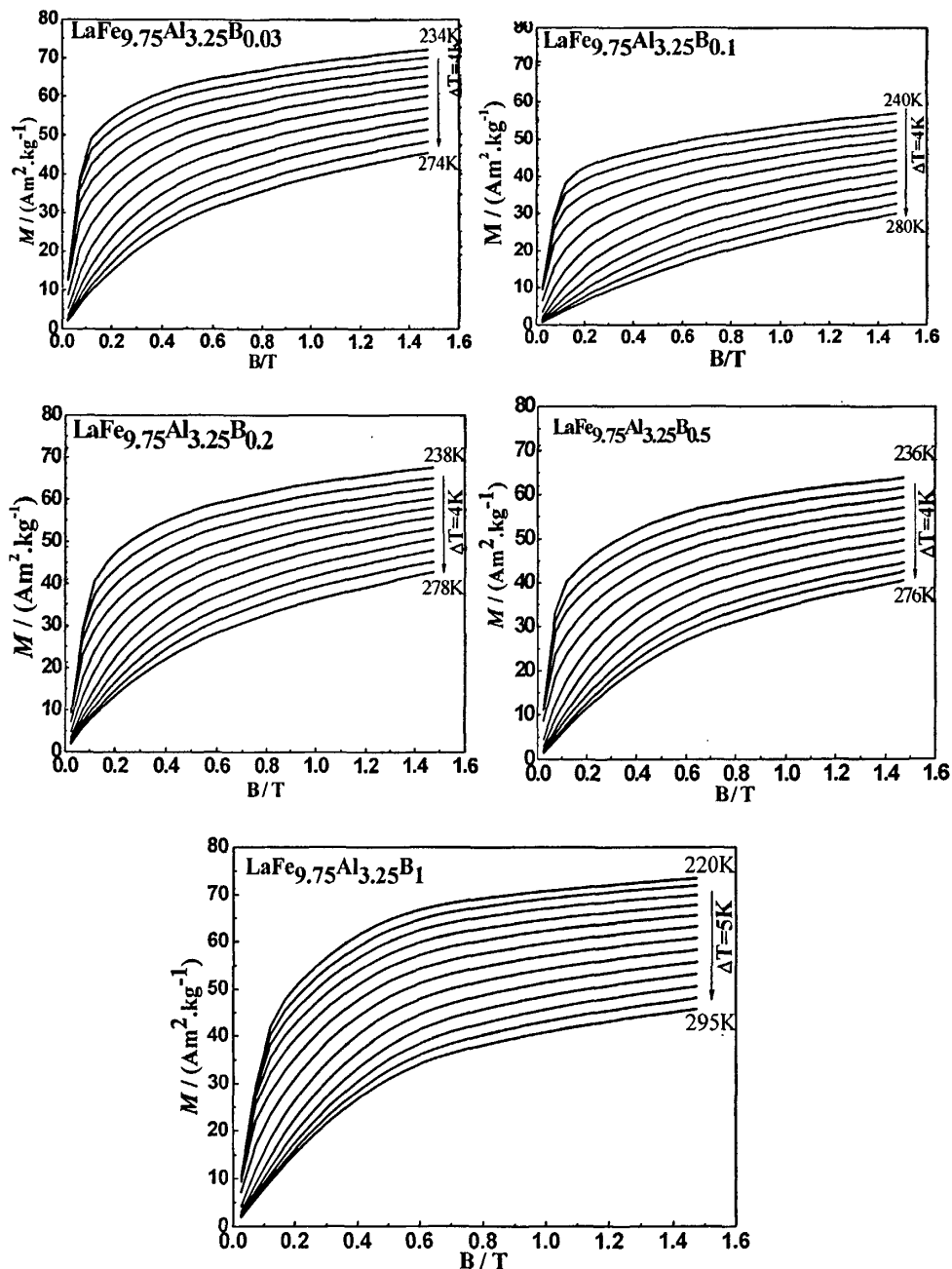


图 5.4.3  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金在 Curie 温度附近的等温磁化曲线, 相邻曲线的温度间隔  $\Delta T=4\text{K}$

Fig 5.4.3 Curves of isothermal magnetization of  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y=0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) near

Curie temperature, the temperature step is  $\Delta T=4K$

图 5.4.3 为  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列间隙合金在居里温度附近升温的等温磁化曲线。每隔 4K 测一条曲线，磁场的间隔为 0.03T。如图所示，在居里温度附近没有出现明显的磁矩突变，即发生由磁场引起的变磁转变的一级相变，而是成为典型的二级相变。

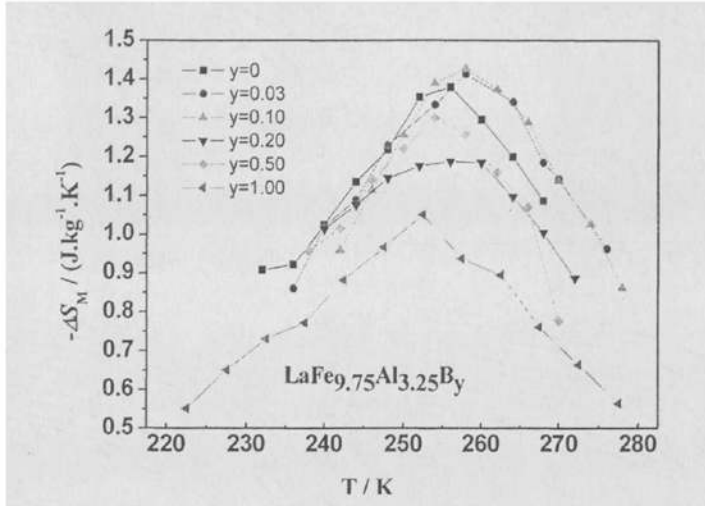


图 5.4.4  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列合金在外磁场变化 1.5 T 下的磁熵变随温度变化关系

Fig 5.4.4 Magnetic entropy change vs temperature of  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) at magnetic field change of 1.5 T.

根据 Maxwell 方程可等温磁熵变，图 5.4.4 分别给出  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 系列间隙合金在外加磁场为 1.5 下的等温磁熵变。在居里温度附近出现峰值，磁熵变最大值分别为：1.4 和 1.45、1.47 和 1.2、1.3 和 1.1 J/kg K。这是因为小原子半径的参杂会导致居里温度的提高。少量参杂，磁矩会变大， $dM/dT$  会升高。熵变大。而大量参杂后，因参杂的不均匀性，会导致样品成分出现偏差，这样磁化强度随温度的变化就会变得平缓，所以熵减小。虽然此系列合金的磁熵变随着 B 的添加没有很大的提高，但是有望通过 Al 含量的调节使其居里温度接近室温。

## 5.5 本章小结

本章运用电弧炉熔炼的方法，成功制备了  $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20,$



0.50, 1.00) 系列间隙合金。通过高温真空退火30小时后, 利用X-射线衍射 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 对母样品进行物相分析, 并利用Lakeshore 7407振动样品磁强计(VSM)来测定样品的磁性。结果表明:

(1) 在母样合金 $\text{LaFe}_{11.25}\text{Al}_{1.75}\text{B}_{0.01}$ 和 $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$ 中少量间隙原子B的添加, 使合金还仍然成 $\text{NaZn}_{13}$ 型立方结构(空间群 $Fm-3c$ ), 随着B元素含量的增加晶格常数逐渐成上升趋势。

(2) 由于 $\text{LaFe}_{9.75}\text{Al}_{3.25}\text{B}_y$  ( $y = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00$ ) 母样合金的间隙位置进入了间隙原子B后, 晶胞体积发生了膨胀, 因此减小了Fe元素的3d电子波函数空间的交叠, 使3d能带变窄, 铁磁相互作用增强, 居里温度升高。

(3) 在高Al含量的 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Al}_x$ 合金中, B的添加对居里温度没有明显的作用, 但使磁熵变随温度变化曲线的半峰宽度增大, 即温跨范围有所升高。

(4) 对该合金在较低外磁场下的升温曲线的研究, 发现该系列合金没有热滞, 且为典型的二级相变。说明该系列合金的热稳定性能很好, 很有望成为新型磁制冷工致之一。

参考文献:

- [1] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K, et al : Magnetic-phase transition and the magnetothermal properties of Gadolinium [J].1998 , 57(6) : 3478.
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [J]. Phys. Rev. Lett. , 1997 , 78(23) : 4494.
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [J]. J .Mag.Mag.Mat . , 1997 ,167 : L179.
- [4] 滕保华, 唐定镶, 涂铭旌, 等. 稀土合金  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  ( $0.24 < x \leq 0.5$ )的场诱导相变[J]. 中国稀土学报, 2003 , 21(1) : 40.
- [5] Levin EM, Gschneidner KA , Pecharsky V K. Magnetic properties of  $Gd_5(Si_{1.5}Ge_{2.5})$  near the temperature and magnetic field induced first order phase transition [J]. J .Mag.Mag.Mat . , 2001 , 231 : 135.
- [6] Morellon L , Algarabel P A , Ibarra M R , et al . Magnetic field induced structural phase transition in  $Gd_5(Si_{1.8}Ge_{2.2})$  [J]. Physical Review B ,1998 ,58(22) : R14721.
- [7] Palstra T TM, Nieuwenhuys GJ ,Mydosh J A , et al . Mictomagnetic , ferromagnetic , and antiferromagnetic transitions in  $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds [J]. Physical Review B , 1985 , 31(7) : 4622
- [8] E.Brück,O.Tegus,L.Zhang et al.Magnetic refrigeration near room temperature with  $Fe_2-P$ -based compounds[J].Journal of alloys and Compounds,2004,99,383,32
- [9] E.Brück,O.Tegus,X.W.Li et al. Magnetic refrigeration towards room temperature applications[J].Physical B,2003,327,431
- [10] Brück E., Tegus O., Li X.W., de Boer F.R., Buschow K. H. J., Magnetic refrigeration-towards room-temperature applications [J], Physica B 2003, 327, 431
- [11] Tegus O., Fuquan B., Dagula W., Zhang L., Brück E., Si P. Z., de Boer F. R. and Buschow K. H. J., Magnetic-entropy change in  $Mn_{1.1}Fe_{0.9}P_{0.7}As_{0.3-x}Ge_x$  [J], Journal of Alloys and Compounds, 2005, 396, 6
- [12] Cam Thanh D. T., Brück E., Tegus O., Klaasse J. C. P., Gortenmulder T. J. and Buschow K. H. J., Magnetocaloric effect in  $MnFe(P,Si,Ge)$  compounds [J], Journal of Applied Physics, 2006, 99, 08Q107
- [13] Brück E., Ilynb M., Tishin A. M., and Tegus O., Magnetocaloric effects in  $MnFeP_{1-x}As_x$ -based compounds [J], Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 290–291, 8
- [14] Tegus O., Brück E., Dagula W., Li X. W. Zhang L., Buschow K. H. J., and de Boer F. R., On the first-order phase transition in  $MnFeP_{0.5}As_{0.4}Si_{0.1}$  [J], Journal of Applied Physics, 2003, 93, 7655
- [15] Tegus O., Brück E., Li X.W., Zhang L., Dagula W., de Boer F. R., Buschow K. H. J., Tuning of the magneto-caloric effects in  $MnFe(P,As)$  by substitution of elements [J], Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 272–276, 2389
- [16] Zhang L., Moze O., Prokes K., Tegus O. and Brück E., Neutron diffraction study of history

- dependence in  $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$  [J], *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 290–291, 679
- [17] Ou Z. Q., Wang G. F., Song Lin, Tegus O., Brück E. and Buschow K. H. J., Magnetic properties and magnetocaloric effects in  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$  compounds [J], *Journal of Physics Condensed Matter*, 2006, 18, 11577
- [18] Yan A., Müller K. H., Schultz L., and Gutfleisch O., Magnetic entropy change in melt-spun  $\text{MnFePGe}$  [J], *Journal of Applied Physics*, 2006, 99, 08K903
- [19] Palstra T M Nieuwenhuys G J., and Mydosh J A., Mictomagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic transitions in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$  intermetallic compounds [J], *Physical Review B*, 1985, 31(7):
- [20] Huang J H, Song L, Jin P Y, Wang G F, Liu J R, Yan H W, Zhang J X, *Funct Mater*, 2006; 37; 1888
- [21] 李福安, 松林, 包黎红, 哈斯朝鲁, 特古斯, 黄焦宏.  $\text{LaFe}_{11.9-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.1}\text{B}_{0.2}$  ( $x=0.7, 0.8, 0.9$ ) 合金的磁热效应 [J]. *金属学报*, 2008, 44(3): 371
- [22] Wang Fangwei, Wang Guangjun, Hu F.X., et al. Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound  $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ : a neutron diffraction study [J]. *JOURNAL OF PHYSICS*, 2003; 15: 5269
- [23] 黄焦宏, 松林, 金培育, 等. [J]. *功能材料*, 2006, (37): 1888-1890.
- [24] O. Moze, W. Kockelmann, J. P. Liu, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow. Structure and preferred site occupation of N in the compound  $\text{LaFe}_{11}\text{Al}_2$  after nitrogenation [J] *J. Magn. Magn. Mater.*, 1991, 195, 391-395
- [25] I. Dubenko, Y. Gaidukova, A. S. Markosyan, M. S. Reis, M. Leonard, and N. Ali, *J. Alloys Compd.* 303-304, 285 (2000)
- [26] M. Shimizu, *Rep. Prog. Phys.* 44.329 (1981)

## 第六章 La(Fe, Ge, Si, Al)<sub>13</sub> 合金的磁性和结构的研究

### 6.1 引言

在已知的稀土-过渡金属合金中，NaZn<sub>13</sub>型立方结构合金3d族金属含量很高，价格低廉且具有很高的结构对称性，有较大的固有磁矩，所以具备了作为磁制冷工质的条件。

铁基稀土La(Fe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>13</sub>(M = Al, Si)合金都具有NaZn<sub>13</sub>型的立方晶体结构，空间群为Fm3c。LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>合金Si含量在1.0≤X≤1.8范围时，有很好的铁磁性和高磁化强度并且在居里点附近存在巨磁热效应，而引人国内外研究者的关注。Fujita<sup>[1]</sup>等人在低Si含量的LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>(1.2≤X≤1.6)合金中观察到：在居里温度以上发生有磁场诱导的从泡利顺磁态(PM)向巡游电子铁磁态(FM)转变的一级磁相变，<sup>[2-4]</sup>同时还伴随有巨大的晶格负膨胀。

胡凤霞<sup>[5][13]</sup>等人与李福安<sup>[6-7]</sup>等人通过Co、Mn替代LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>合金中的Fe，观察到：Co的替代部分的Fe后，可将La(Fe, Co, Si)<sub>13</sub>合金的居里温度调到室温附近，同时可保持了较大的磁熵变。用Mn替代部分的Fe后，合金随着Mn含量的增大，La(Fe, Mn, Si)<sub>13</sub>合金的T<sub>c</sub>降低，|ΔSm|曲线半高宽对应的温度范围变大。本文研究由少量的Ge的替换Si，La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>合金的磁热效应，发现其磁热效应可与Gd<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>磁热效应相比拟。<sup>[8-12]</sup>

### 6.2 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>合金的结构与磁热效应

#### 6.2.1 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>合金的实验方法

选用纯度为99.5%块状工业纯原料La、Fe以及纯度为99.999%的块状原料Ge、Si。按La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>化学配比在流动氩气的保护下，电弧熔炼4-5次，然后将所得铸锭样品在温度1273K下真空热处理10天，灾后快速淬入水中，利用利用Philips PW1830型X射线衍射仪(Cu Kα)对制备好的样品粉末进行物相分析；样品的磁性用Lakeshore7407振动样品磁强计(VSM)来测定，M-T曲线用来确定Curie温度，dM/dT-T曲线中极值点对应的温度即为Curie温度。然后在其附近测数条等温磁化曲

线 M-B 曲线, 测量温度间隔为 3 K, 磁场间隔为 0.05 T。样品的等温磁熵变用下列关系计算:

$$\Delta S_M(T, B) = \sum_i \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, B) - M_i(T_i, B)}{T_{i+1} - T_i} \Delta B \quad (6.1)$$

式中,  $M_i$  和  $M_{i+1}$  分别是磁场为  $B_i$ 、温度为  $T_i$  和  $T_{i+1}$  时的磁化强度。

### 6.2.2 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的结构

图 6.1 给出了 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.45</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的室温粉末 XRD 衍射图。由图可看出 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金主相仍具有 NaZn<sub>13</sub> 型立方晶体结构, 存在少量的  $\alpha$ -Fe 相, 晶格常数  $a=1.1462\text{nm}$ 。研究表明 Fe 原子占有两个不同的位置:  $8b(0,0,0)$  位—Fe<sup>I</sup> 和  $96i(0,y,z)$ —Fe<sup>II</sup> 位, 比例为 1:12; La 原子占  $8a(1/4,1/4,1/4)$  位在 Fe<sup>II</sup> 的周围<sup>[14]</sup>; Si, Ge 随机的占 Fe<sup>I</sup> 位和 Fe<sup>II</sup> 位。因为 Ge 原子的半径小于 Fe 原子的半径, 所以 Ge 的替代导致晶格参数减小。

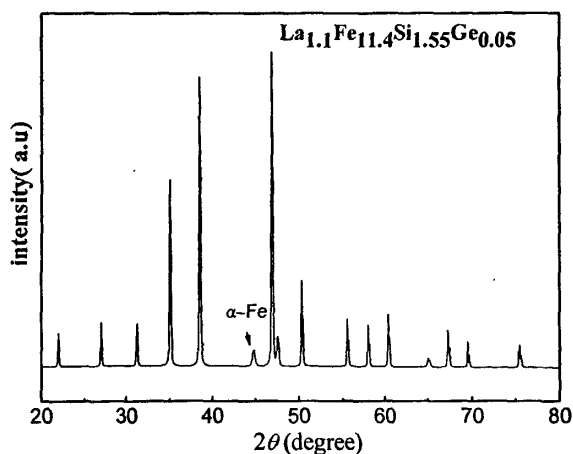


图 6.1 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.45</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的粉末 XRD 衍射图

Fig. 6.1 Powder XRD patterns of the La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy prepared by are melting

### 6.2.3 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的磁热效应

图 6.2 为 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在外磁场  $B=0.05\text{T}$  下的热磁曲线。从图中可以

看出  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金的居里温度  $T_c=205\text{K}$ ，与  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  合金<sup>[1][2]</sup>相比，其  $T_c$  升高约 10K 左右。这由于的 Ge 的半径大于 Si 的半径，Ge 原子替代 Si 原子后，致使晶格体积增大，这可能增强了 Fe-Fe 之间的铁磁耦合交换作用，从而使合金的居里温度升高。

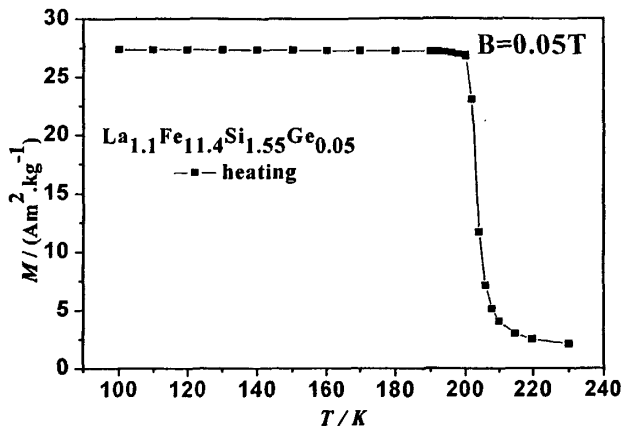


图 6.2  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金在 0.05T 磁场下的 M-T 曲线

Fig.6.2 Temperature dependence of magnetization of  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy at field of 0.05 T.

图 6.3 为  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金在  $T_c$  附近的等温磁化曲线。从图中可以看出合金在温度大约  $T_c$  时曲线很光滑，磁矩没有发生突变。没有出现在  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ <sup>[1][2]</sup>合金中在某一临界磁场发生了从顺磁到铁磁的一级巡游电子变磁转变。根据 Landau 相变理论，在居里温度附近，磁化强度与磁场之间的关系式<sup>[15]</sup>：

$$A + BM^2 = \mu_0 H / M \tag{6.2}$$

其中  $A$  和  $B$  为 Landau 系数，做出样品的  $M^2 - \mu_0 H / M$  曲线，其斜率为  $B$ 。图 6.4 给出了  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金的 Arrott 曲线。根据 Inoue 和 Shimizu 的 s-d 模型<sup>[16]</sup>，斜率符号可以描述磁相转变。若得到斜率全部为正，则发生的相变为为二级相变；若其中有部分曲线有负斜率，表明发生的磁相变为一级相变。所以 Arrott 曲线的斜率变化可以定性的说明： $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金在  $T_c$  附近的磁相变为典型的二级相变。

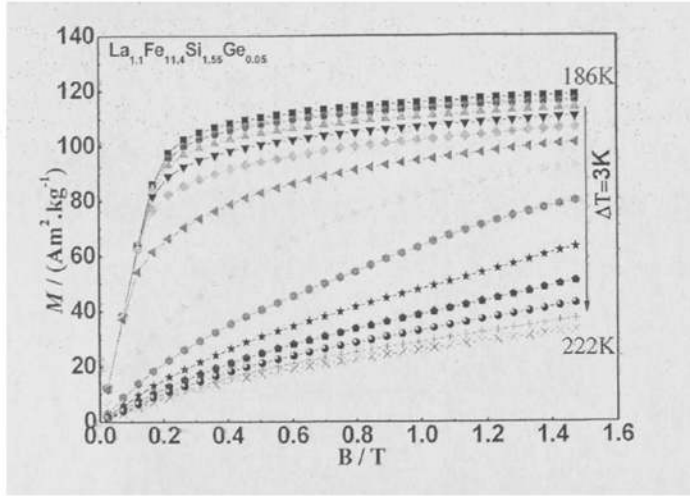


图 6.3 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在居里温度附近的等温磁化曲线，  
相邻曲线的间隔为 3K

Fig.6.3 Curves of isothermal magnetization of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy near Curie temperature, the temperature step between two curves is 3K

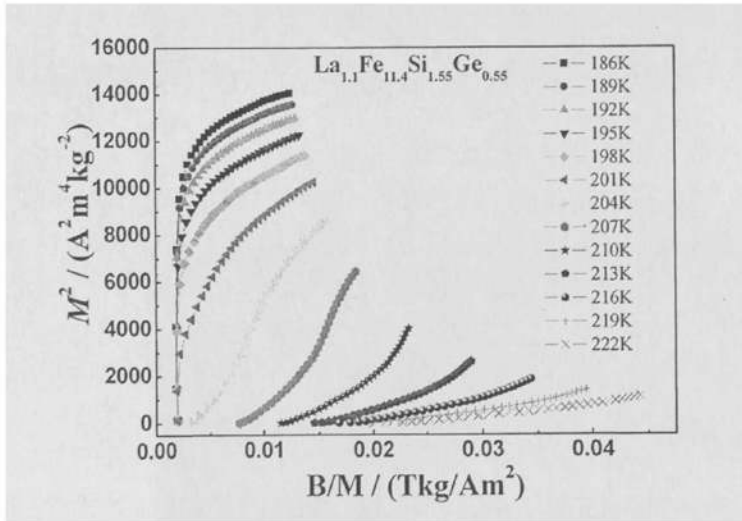


图 6.4 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> 合金的 Arrott 曲线

Fig.6.4 Arrott-plots of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> alloy

图 6.5 为根据公式 (6.1) 和图 6.3 中的数据得出 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在外磁场变化 0-1.5T 下等温磁熵变的绝对值随温度的变化关系，由图可看出等温磁熵变最大值  $-\Delta S_m^{\max} = 9 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的  $-\Delta S_m^{\max}$  半峰宽  $\delta T_{FWHM}$  比 La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub><sup>[1][2]</sup> 的半峰宽大。由相对制冷能力公式<sup>[17]</sup>：

$$RCP(S) = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM} \quad (6.3)$$

其中， $-\Delta S_m^{\max}$  ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ) 表示等温磁熵变的最大值， $\delta T_{FWHM}$  (K) 表示等温磁熵变随温度变化曲线的半峰宽。由公式(6.3)得出该合金相对制冷能力约为  $108 J \cdot kg^{-1}$ ，相对  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  合金制冷能力为  $72 J \cdot kg^{-1}$  有所增大。

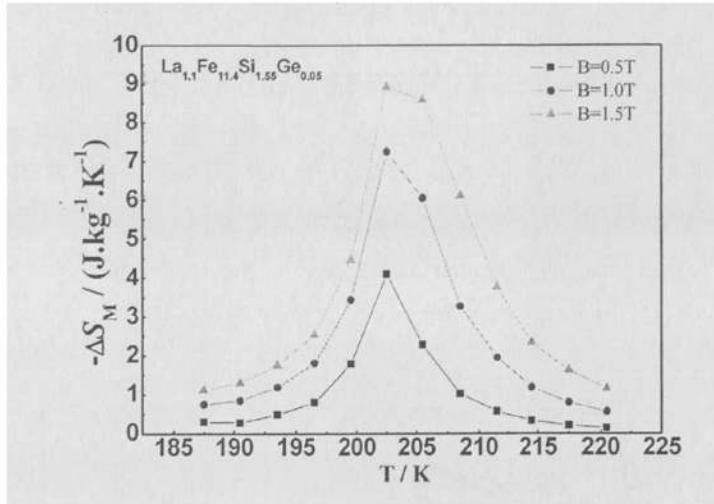


图 6.5  $La_{1.1}Fe_{11.4}Si_{1.55}Ge_{0.05}$  合金在外场变化为 1.5T 下的磁熵变随温度的变化关系

Fig. 6.5 Temperature dependence of the magnetic entropy change  $-\Delta S_m^{\max}$  of  $La_{1.1}Fe_{11.4}Si_{1.55}Ge_{0.05}$  alloy

### 6.2.4 结论

1)  $La_{1.1}Fe_{11.4}Ge_{0.05}Si_{1.55}$  合金的研究发现，适量的 Ge 对 Si 替代后，仍形成 NaZn13 型体心立方结构；居里温度相对于  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  有所升高。

2) 适量 Ge 的替代后，形成的  $La_{1.1}Fe_{11.4}Ge_{0.05}Si_{1.55}$  合金可以抵消由 Co 替代形成  $La(Fe,Co,Si)_{13}$  合金后，磁熵变降低的缺陷。

3) 该合金有很大的磁熵变，在外场为 0-1.5T 下，该合金的磁熵变  $-\Delta S_m^{\max} = 9 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ，相对  $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$  合金制冷能力有所增大。

4) 由于  $La_{1.1}Fe_{11.4}Ge_{0.05}Si_{1.55}$  合金是典型的二级相变材料，所以磁损耗小；且较高的 Fe 含量，性能稳定。因此该合金对于室温磁制冷材料具有一定的参考价值。



6.3 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>(*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.12)系列合金的研究6.3.1 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>(*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.12)系列合金的实验操作

纯度分别为 99% 的 La, Fe; 99.9% 的 Al 元素; 99.999% 的 Ge 元素, 通过配比称量后放入熔炼炉, 以流通的氩气作为保护防止氧化。通过电弧熔炼五至六次后, 放入真空的石英管中, 在 1373K 下退火 30 小时后, 快速淬火。

6.3.2 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>(*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.12)系列合金的结构

由 XRD 图可知 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub> 系列合金仍成 NaZn<sub>13</sub> 型立方结构。随着 Ge 含量的增多, XRD 的峰值逐渐向高角度偏移, 这是由根据公式:

$$d \sin \theta = j\lambda \quad (6.1)$$

由于 Ge 的半径小于 Fe 的半径, 当 *x* = 0, 0.05, 0.1, 0.12 时, 半径没有明显的区别, 为 1.6911nm, 1.16970nm, 1.16930nm, 1.16920nm。如 6.6 图所示, 标有箭头的位置是第二项杂相 Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> 的生成相。

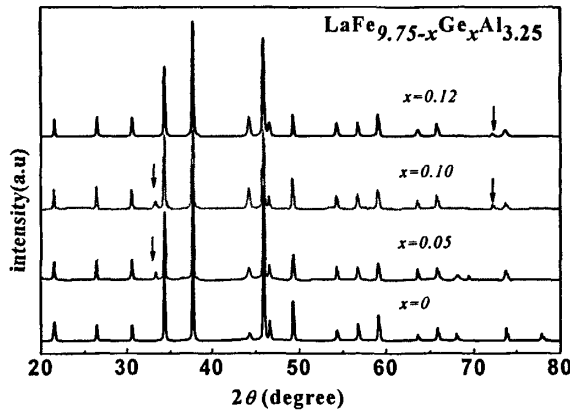


图 6.6 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>(*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.12)系列合金的粉末 XRD 衍射图

Fig. 6.6 Powder XRD patterns of the LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>(*x* = 0, 0.05, 0.10, 0.12) alloys prepared by arc melting

### 6.3.3 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub> 系列合金的磁热效应

图 6.7 为磁化强度随温度变化曲线。随着 Ge 含量的增大, 饱和磁化强度  $M_s$  先增大后减小, 同时伴有第二相得生成。由晶格常数的没有明显的改变;  $M-T$  曲线观察出可得出结论: Ge 没有完全进入晶格中

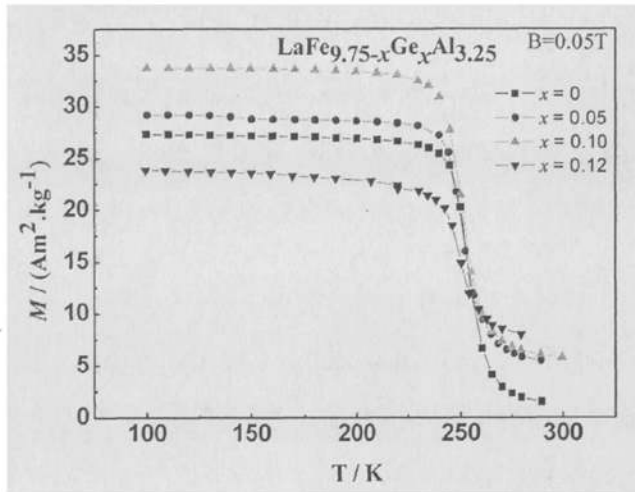
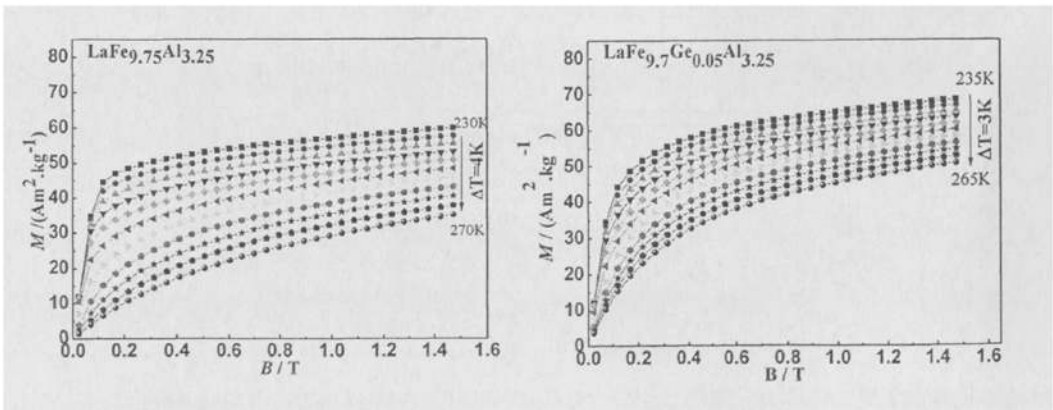


图 6.7 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x=0, 0.05, 0.10, 0.12$ )合金在 0.05T 磁场下的 M-T 曲线

Fig.6.7 Temperature dependence of magnetization of LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x=0, 0.05, 0.10, 0.12$ ) alloy at field of 0.05 T.

如图 6.7 所示, 由于 Ge 没有替换 Fe 位的原子 (96i, 8a), 所以伴随着 Ge 含量的增加, 第二相逐渐增大。



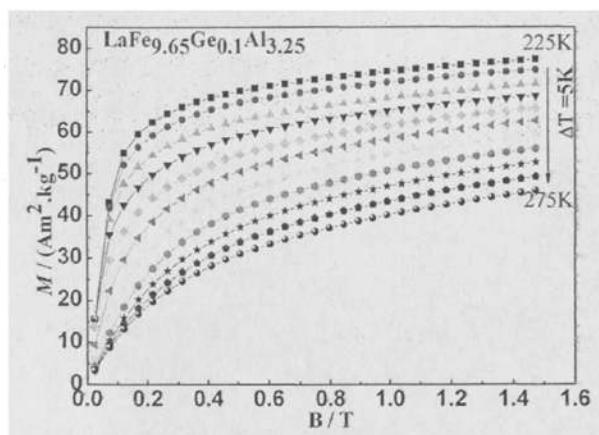


图 6.8 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.12$ )合金在居里温度附近的等温磁化曲线, 相邻曲线的间隔为 3K

Fig.6.8 Curves of isothermal magnetization of LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.12$ ) alloy near Curie temperature, the temperature step between two curves is 4K, 3K and 5K

图 6.8 所示为 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.12$ )系列合金的等温磁化曲线, 合金在变化的外磁场作用下, 从铁磁磁性直接转变为顺磁磁性, 居里温度没有突出的变化; 更没有因为外磁场影响造成的巡游电子转变。

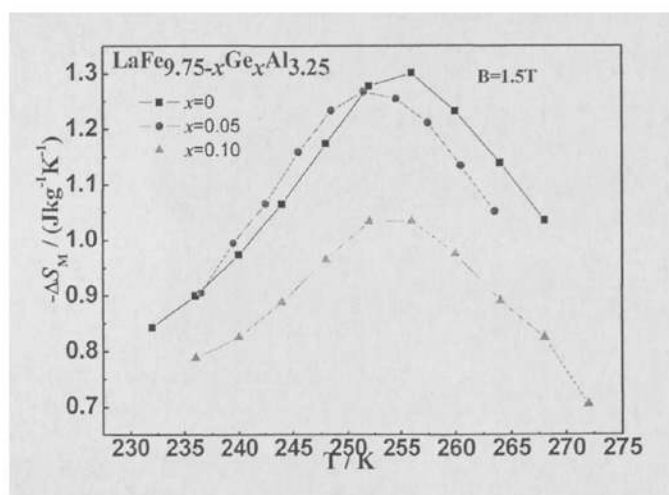


图 6.9 LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub>( $x = 0, 0.05, 0.10$ )合金在外场变化为 1.5T 下的磁熵变随温度的变化关系

Fig. 6.9 Temperature dependence of the magnetic entropy change  $-\Delta S_M^{\max}$  of LaFe<sub>9.75-x</sub>Ge<sub>x</sub>Al<sub>3.25</sub> ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) alloys

图 6.9 所示为  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10$ ) 合金的磁熵变随温度变化曲线。当  $x=0$  时, 居里温度  $T_c = 255\text{K}$ , 磁熵变的  $\Delta S_M = 1.3\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 但当  $x = 0.05, 0.1$  时, 居里温度突出的变化, 磁熵变却降低, 相对温度控制范围有所增大。

## 6.4 本章小结

本章主要研究是 Ge 元素对  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Al})_{13}$  合金的影响。利用电弧熔炼的方法成功制备了  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Al})_{13}$  合金。放入真空石英管中, 在温度为  $1373\text{K}$  下保持 30 小时后快速淬火。利用 X-射线衍射 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 对母样品进行结构分析, 并利用 Lakeshore 7407 振动样品磁强计 (VSM) 来测定样品的磁性。结果表明:

(1) 在母样合金  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  中少量 Ge 元素的替代, 使合金还仍然成  $\text{NaZn}_{13}$  型立方结构 (空间群  $Fm-3c$ ); 适量 Ge 的替代后, 形成的  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金可以抵消由 Co 替代形成  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$  合金后, 磁熵变降低的缺陷。

2)  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金有很大的磁熵变, 在外场为  $0-1.5\text{T}$  下, 该合金的磁熵变  $-\Delta S_M^{\max} = 9\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 相对  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  合金制冷能力有所增大。由于  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金是典型的二级相变材料, 所以磁损耗小; 且较高的 Fe 含量, 性能稳定。因此该合金对于室温磁制冷材料具有一定的参考价值。

(3) 参照  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金的成功制备和研究, 对  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.12$ ) 合金进行磁热效应的研究。发现该合金的居里温度并没有因为 Ge 的替代而升高, 同时磁熵变有所降低, 所以  $\text{LaFe}_{9.75-x}\text{Ge}_x\text{Al}_{3.25}$  合金不是理想的室温材料, 需要进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] Fujida S., Fujida A., and Fukamichi K Large magnetocaloric effect in La (Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> itinerant-electron metamagnetic compounds, Appl.Phys.Lett., Vol:81(7); (2000)
- [2] Fujita A, Fujieda, S., Fukamichi K, Mitamura H., and Goto T., Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> compounds [J]. Phys. Rev.B Vol: 65, 014410 (2002)
- [3] Fukamichi K. and Fujita A., Giant volume magnetostriction caused by itinerant electron metamagnetic transition and pronounced invar effects in La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> compounds [J]. J. Mater. Sci Technol. 16,167 (2000).
- [4] Fujita A, Akamatsu Y, and Fukamichi K, Itinerant electron metamagnetic transition in La (Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub> intermetallic compounds [J]. J. Appl. Phys. 85, 4756 (1999).
- [5] Hu Feng-xia, Shen Bao-gen, Sun Ji-rong, Wang guang-wei and Cheng zhao-hua, Very Large magnetic entropy change near room temperature in LaFe<sub>11.2</sub>Co<sub>0.7</sub>Si<sub>1.1</sub> [J]. APPLIED PHYSICS LETTERS, VOL: 80; (2002)
- [6] 李福安, 松林, 包黎红, 哈斯朝鲁, 特古斯, 黄焦宏. LaFe<sub>11.9-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>1.1</sub>B<sub>0.2</sub> (x=0.7, 0.8, 0.9)合金的磁热效应 [J]. 金属学报, 2008, 44(3): 371
- [7] 胡义嘎, 松林, 闫换英, 李福安, 特古斯, La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.5</sub>Fe<sub>11.5-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>1.5</sub>合金的磁性和磁热效应[J]. 中国稀土学报, 2009, 27
- [8] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Giant magnetocaloric effect in Gd<sub>5</sub> (Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) [J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(23):4494.
- [9] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of Gd<sub>5</sub> (Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) [J]. J. Mag. Mag. Mat., 1997, 167:L179.
- [10] 滕保华, 唐定镗, 涂铭旌, 陈云贵. 稀土合金 Gd<sub>5</sub> (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> (0.24 < x ≤ 0.5)的场诱导相变[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(1): 40.
- [11] Levin EM, Gschneidner KA, Pecharsky V K. Magnetic properties of Gd<sub>5</sub> (Si<sub>1.5</sub>Ge<sub>2.5</sub>) near the temperature and magnetic field induced first order phase transition [J]. J. Mag. Mag. Mat., 2001, 231:135.
- [12] Morellon L, Arnod Z, Algarabel P A, Magen C, Ibarra M R and Skorokhod Y, Magnetic field induced structural phase transition in Gd<sub>5</sub> (Si<sub>1.8</sub>Ge<sub>2.2</sub>) [J]. Physical Review B, 1998, 58(22): R14721.
- [13] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong, Cheng ZH. Large magnetic entropy change in La (Fe, Co)<sub>11</sub>. 83A11. 17 [J]. Physical Review B, 2001, 64: 012409 - 1.
- [14] Wang Fangwei, Wang Guangjun, Hu F.X., Kurbakov A, Shen Bao-gen and Cheng Zhao-hua. Strong interplay between structure and magnetism in the giant magnetocaloric intermetallic compound

- LaFe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.6</sub>: a neutron diffraction study [J], JOURNAL OF PHYSICS, 2003;15:5269
- [15] Handly R C O. Modder magnetic Materials Principles and Application (现代磁性材料原理与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:92
- [16] Liu G J, Sun J R, Shen J, Bao B, Zhang H W, Hu F X and Shen B G. Determination of the entropy changes in compounds with a first-order magnetic transition [J] Appl phys Lett, 2007, 90:032507
- [17] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K Annu. Rev Mater Sci, 2000;30:387

## 致谢

本论文是在导师松林教授的悉心指导下完成的。首先由衷地感谢松老师三年来在学习和生活上无微不至的关怀和指导。感谢导师提供了良好的实验条件和宽松的学术环境。松老师渊博的学术知识，敏锐的思想，严谨的工作作风，忘我的工作精神和对学生生活上无微不至的关怀，不仅教会学生学术知识，更教会学生为人处事的道理。让学生在今后的学习和工作中受益无穷。感谢师母诺敏老师在生活上的关怀和帮助。

特别感谢特古斯教授在样品测量，理论知识等方面给予的指导和帮助。特老师一丝不苟的作风，严谨的治学态度，敏锐的学术洞察力，使我终生受益无穷。

感谢内蒙古师范大学对我的培养，感谢物理与电子信息学院与功能材料物理与化学自治区重点实验室的各位领导和老师对我的培养和教育。感谢实验室的李新文老师、富泉老师、哈斯朝鲁老师、宁军老师等对我的帮助。。感谢物理系的周培勤教授、郭子政教授等在学习上的帮助。感谢在一起学习和工作的所有研究生同学们的帮助。

感谢国家自然科学基金项目（50661004），锰铁基磁制冷材料的磁制冷性能和热滞机理研究；内蒙古自治区高等学校科学研究项目（CXJJS08022），实用型 MnFe 基磁制冷材料研究和校研究生基金项目（YJS06046）， $\text{NaZn}_{13}$  型化合物的磁性和磁热效应等的支持。

读硕士期间取得的科研成果:

- [1]刘璟芳, 松林, 门德, 伊博乐, 伊日勒图, 特古斯 《La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金的磁热效应》稀有金属 2010,34:133(SCI)
- [2] 伊博乐, 松林, 门德, 刘璟芳, 伊日勒图,特古斯 《LaGd<sub>0.1</sub>Fe<sub>11.4-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>1.6</sub> (x=0.1,0.3,0.5,0.7,0.9) 合金的磁热效应》稀有金属 2010,34:128(SCI)
- [3] 门德, 松林,伊博乐,刘璟芳, 伊日勒图, 特古斯 《MnP<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>》稀有金属 2010,34:138(SCI)

参加项目:

- [1]国家自然科学基金资助(50661004)
- [2]内蒙古自治区自然科学基金重大项目(20080404ZD09)
- [内蒙古师范大学研究创新基金项目(CXJJS080022)]