

文章编号:1673-9981(2010)04-0504-05

熔体快淬 $Gd_{96}V_4$ 合金的磁性能和磁热效应*

郑志刚, 钟喜春, 唐鹏飞, 余红雅, 邱万奇, 刘仲武, 曾德长

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用熔体快淬法制备了 $Gd_{96}V_4$ 合金带材, 利用 X 射线衍射(XRD)分析了熔体快淬带的相结构, 通过综合物性测量系统(PPMS)研究了合金的磁性及磁热效应, 并运用 Landau 理论分析了合金的磁性转变和比热. 研究表明, $Gd_{96}V_4$ 合金完全保持了纯 Gd 的六方相结构, 其居里温度为 294.5 K, 在居里温度附近的磁特性符合二级相变规律; 在 5T 外场下, 最大磁焓变为 9.35 J/(kg·K). 在温度为 294 K 时计算的比热 ΔC_p 为 145.23 J/(kg·K). 自发磁化强度 $M(0,0) = 249.6$ emu/g, 即每个分子式的饱和磁矩 $\mu_{\text{S}} = 6.8 \mu_{\text{B}}$. 与纯 Gd 相比, 含少量 V 的 $Gd_{96}V_4$ 合金具有较大的磁焓变, 是一类有很大应用潜力的室温磁致冷材料.

关键词: $Gd_{96}V_4$ 合金; 磁热效应; 磁焓变

中图分类号: TB 657.5 **文献标识码:** A

近年来, 随着环保和节能减排意识的增强, 在众多制冷技术中室温磁制冷技术以其高效、节能、体积小等优点倍受到人们关注^[1]. 所谓磁制冷就是基于磁制冷工质的磁热效应(MCE; Magneto-Caloric Effect), 它是指磁制冷工质在绝热退磁时从外界吸收热量, 绝热励磁时向外界放出热量的现象, 将这两个过程通过一定的热力学循环方式就可实现制冷.

由于室温磁制冷技术的良好应用前景, 寻找室温区的磁制冷材料具有重要的意义. 近年来, 磁制冷材料的研究是凝聚态物理和材料科学领域中十分活跃的前沿领域, 比如 $Gd_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列合金, La-Fe-Si, NiMnGa 等^[2-7]. 这些化合物的巨大磁焓变来源于具有一级相变特征的磁相变和结构相变, 相变温区窄. 实际上对磁制冷工质的基本要求, 包括居里温度 T_c 应在制冷的工作温度区间内, 在 T_c 附近具有大的磁焓变 $|\Delta S_M|$. 二级磁相变具有温区宽, 磁性一般可逆, 制冷量大等特点, 而且稀土元素本身具有较高的磁矩值, 当它与过渡族元素形成化合物时, 具备高磁矩, 磁化强度高的特性. 冯再等人^[8]报道了,

采用真空电弧熔炼方法制备的 $Gd_{1-x}V_x$ ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$) 系列合金在低场下 ($\Delta H = 2T$) 的磁热效应. S. G. Min 等人^[9]研究了 $Gd_{1-x}B_x$ ($x=0, 0.06, 0.09, 0.12$) 系列合金, 结果表明在 1.5T 磁场下最大磁焓变为 4.08 J/(kg·K). 本文利用熔体快淬方法制备了 $Gd_{96}V_4$ 合金带材并研究了其磁性能和磁热效应.

1 实验

所选用的原料 Gd 和 V 的纯度分别为 99.9% 和 99.5%, 按 $Gd_{96}V_4$ 名义成分进行配料, 样品在高纯氩气保护和铜盘水冷真空非自耗电弧炉中熔炼, 为了得到组织均匀的铸锭, 反复熔炼 4 次. 熔炼成的铸锭碎成小块放入小孔直径为 1 mm 的石英管中, 在高纯氩气保护下, 用高频感应加热到熔化温度, 将熔体从石英管底部吹到高速旋转(转速为 50 m/s)的水冷铜辊上.

采用荷兰 Philips 公司生产 X'Pert 型 X 射线衍

收稿日期: 2010-10-28

* 基金项目: 广东省教育科学项目(2009B090300273); 广东省科技计划项目(2007B010600043); 国家自然科学基金(U0734001, 50874050); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2009ZM0291, 2009ZZ0025, 2009ZM0247)

作者简介: 郑志刚(1975—), 男, 山西人, 博士.

射仪(Cu 靶 K α 射线, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$), 确定样品的晶体结构. 利用 QUANTUM DESIGN 公司生产的综合物性测量系统(PPMS-9) 进行磁性能测量.

2 结果与讨论

图 1 为熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的 X 射线衍射谱. 从 X 射线衍射谱可以看出, 掺入过渡元素 V 并没有改变 Gd 的相结构, 合金完全保持了纯 Gd 的六方相结构. 与标准 Gd 的 JCPDS 卡(No. 65-0372) 相对照, 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的特征衍射峰位置与标准参数一致, 分别对应晶面指数 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (104) 和 (203) 等, 而且没有其他杂质峰出现, 表明 V 已经完全固溶到 Gd 金属中形成了固溶体. 从图 1 中注意到, 虽然衍射峰位置与标准参数一致, 但最强峰的位置发生了变化, 由标准谱线的 (101) 转变为 (002), 这是由于熔体金属由高温快速凝固时产生的择优取向.

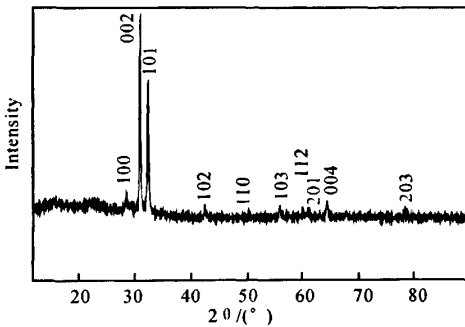


图 1 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的 X 射线衍射图谱

图 2 是熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在 500 Oe 磁场下的 $M-T$ 曲线以及磁化强度随温度的导数关系图. 从图中可以看出样品的居里温度为 294.5 K. 在居里温度 T_c 附近磁化强度随着温度的升高陡然下降, 表明磁有序到无序的快速转变, 预示熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在居里温度附近将产生较大的磁熵变. 从图 2 中还可以看出在 105 K 附近有一个小突起, 这可能是自旋重取向 (spin reorientation transition) 造成的. 自旋重取向转变就是磁有序到有序 (order-order) 的转变, 是易磁化轴进行转动的表现^[10]. 对具有磁各向异性材料来说外加磁场可能与易磁化轴方

向不一致, 此时当加大外场或温度升高时, 磁矩被迫转向另一个方向. 造成该现象的原因可能是材料在 (002) 方向择优取向造成的, 当在外场 H 和温度 T 共同作用下易磁化轴发生了转动.

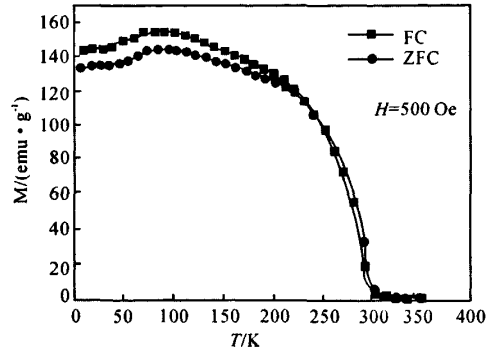


图 2 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的 $M-T$ 曲线

图 3 是熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在不同温度下的 $M-H$ 曲线, 测量的温区为 193~349 K, 在居里温度附近对称区间内, 温度间隔为 2 K, 远离居里温度对称区间, 温度间隔分别为 5 K 和 10 K. 测量过程中升场速度尽量慢以保证样品在测量过程中的热平衡, 还测量了样品在 5 K 下的磁化曲线, 以确定样品的饱和磁化强度.

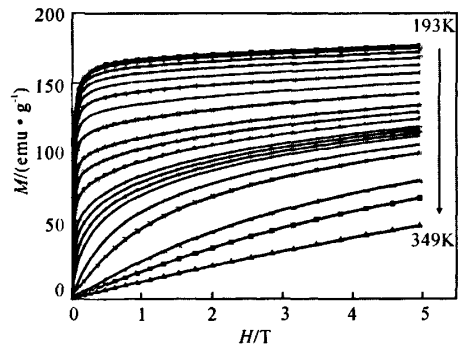


图 3 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的 $M-H$ 曲线

根据等温磁化曲线以及磁性系统的热力学 Maxwell 关系式 $(\partial S / \partial H)_T = (\partial M / \partial T)_H$, 可以计算出熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在不同磁场下的磁熵变 $(-\Delta S_M)$, 图 4 所示即为熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在不同磁场下磁熵变与温度的关系曲线. 在居里温度处, 当 $\Delta H = 1, 2, 3, 4$ 和 5 T 时, 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金

的最大磁熵变 $|\Delta S_M|$ 分别为 3.3, 5.2, 6.8, 8.2 和 9.4 J/(kg·K). 纯 Gd 在 2T 下 $|\Delta S_M| = 5.0$ J/(kg·K)^[8], 在 5T 下为 10.2 J/(kg·K)^[11], 而且冯再等人^[8]的 Gd_{1-x}V_x 系列合金 ($x=0.03, 0.05$) 在 2T 外场下最大磁熵变 $|\Delta S_M|$ 分别为 5.19 J/(kg·K) 和 4.89 J/(kg·K), 其中 Gd_{1-x}V_x 合金 ($x=0.03$) 的最大磁熵变也与本文的研究结果相近.

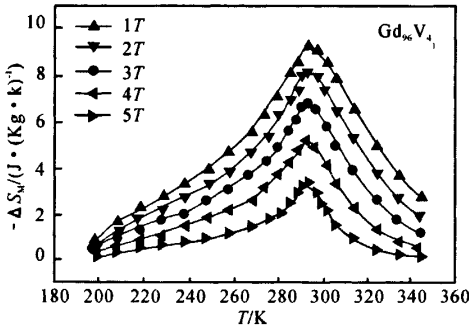


图4 熔体快淬 Gd_{0.96}V_{0.04} 合金的 $-\Delta S_M-T$ 曲线

为了进一步研究该合金的磁相变特性, 采用 Landau 二级相变理论对熔体快淬 Gd_{0.96}V_{0.04} 合金进行分析. 根据 Landau 理论, 磁自由能可表示为磁化强度和磁场的高次函数,

$$F(M, T) = \frac{C_1}{2} M^2 + \frac{C_2}{4} M^4 + \frac{C_3}{6} M^6 + \dots - HM \tag{1}$$

发生相变的时候, 根据能量最小化原理, 进行求导, 并使 $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$, 忽略高次项, 可得 $\alpha M + \beta M^3 = H$, 变形后为:

$$\alpha + \beta M^2 = H/M. \tag{2}$$

式(2)中 α 和 β 为 Landau 系数. 由公式(2)可以作 Arrott 曲线图 ($M^2 - H/M$), 如图 5 所示. 当 Landau 系数 β 为负值时, 表明该材料发生的是一次相变, 当 Landau 系数 β 为正值时, 表明该材料发生的是二次相变. 在图 5 中, 通过拟合高场下的关系曲线发现 β 为正值, 因此表明该合金为二级相变. 通过高场下的线性拟合可以得到不同温度下的 Landau 系数 β 和 α .

在居里温度 T_c 附近, 根据 Landau 二级相变理论, 系数 α 可以表示为 $\alpha = \alpha'(T - \theta)$.

其中 α' 是 α 和 T 之间的系数, θ 是临界居里温度点. 对不同温度 T 时的 Landau 系数 α 线性拟合

后可得到图 6 所示的关系曲线图. 在低场下 $M^2 - \mu_0 H/M$ 关系曲线不是直线是因为实际的材料是多畴结构和各向异性的, 并不是分子场中的理想状态^[12]. 从图 6 中还可以发现当参数 $\alpha = 0$ 时所对应的温度就是居里温度. 经计算得居里温度 $T_c = 299$ K, 与图 2 所得到的 T_c 相差 5 K, 造成这种差别的原因一是测量误差再者就是材料本身存在有一定的热滞, 这一点从图 2 中也可以看出来.

Landau 系数确定之后根据公式(5)可以计算比热 ΔC_p ^[11]:

$$\Delta C_p = \frac{(\alpha')^2 \theta}{2\beta} \tag{3}$$

经计算 Gd_{0.96}V_{0.04} 合金在 $\theta = 294$ K 时, $\Delta C_p = 145.2$ J/(kg·K), 为了便于比较, 采用同样的方法计算了纯 Gd 的比热, 计算结果为 127.8 J·kg⁻¹·K⁻¹, 和文献报道的 124.0 J·kg⁻¹·K⁻¹ 吻合得很好^[13]. 这从另一个方面也验证了计算结果的准确性.

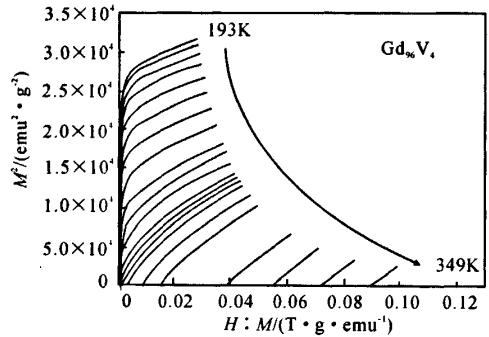


图5 熔体快淬 Gd_{0.96}V_{0.04} 合金的 $M^2 - \mu_0 (H/M)$ 曲线

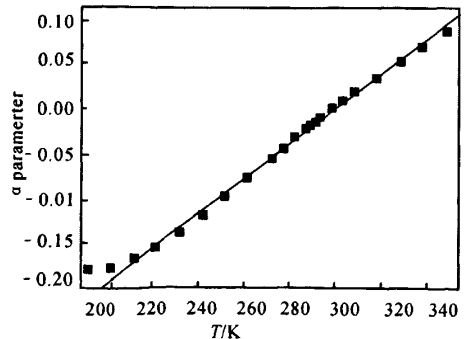


图6 参数 α 与温度 T 的关系

熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在 5K 时的饱和磁化强度如图 7 所示. 从图 7 可见, 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在 5K 时的饱和磁化强度 M_S=214 emu/g, 每个分子式的磁矩 μ_S=5.9 μ_B, 但 5 K 时的饱和磁化强度并不等于样品的自发磁化强度. 由 Wohlfarth theory 理论^[14]可知:

$$M^2(H, T) = M^2(0, 0) \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} + \frac{2\chi(0, 0)H}{M(H, T)} \right) \quad (4)$$

其中 χ 是磁化率. 当 H=0 时, 式(4)变为 M²(0, T) = M²(0, 0) (1 - T²/T_c²). 因此, M²-T² 关系曲线如图 8 所示. 发现在低温部分的数据点偏离线性关系, 其余的数据点具有很好的线性关系, 这与上面所论述的一致. 由图 8 中直线外推到 T²=0 和 M²=0 时, 分别得到样品的自发磁化强度 M(0, 0)=249.6 emu/g (每个分子式的磁矩 μ_S=6.8 μ_B) 和样品的居里温度 T_c=298 K. M(0, 0) 值比 5 K 时的 M_S 大, 这是因为温度越低, 热扰动越小, 磁矩的转向越一致造成的.

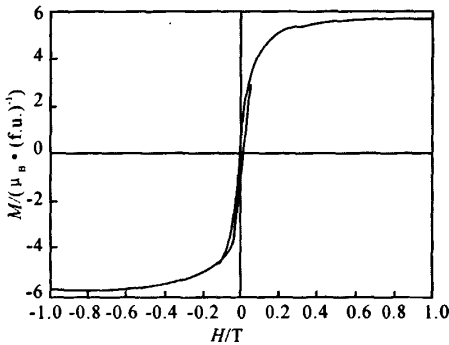


图 7 M²-T² 关系曲线图

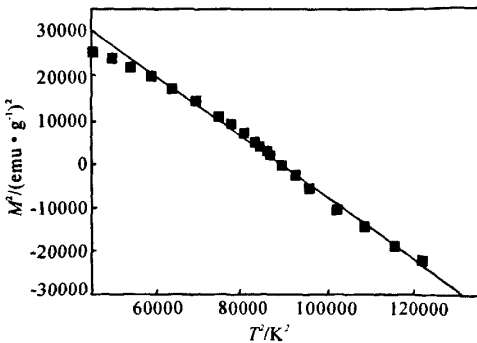


图 8 5 K 时的磁滞回线

4 结 论

(1) 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金保持了 Gd 的六方相晶体结构, 其居里温度为 294.5 K, 在居里温度附近的磁性转变为二级相变. 快淬带在 (002) 方向有一定的择优取向, 而且在 105 K 附近发生自旋重取向.

(2) 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金的在温度 294 K 时的比热 ΔC_p 为 145.23 J/(kg · K).

(3) 根据 Wohlfarth 理论, 熔体快淬 Gd₉₆V₄ 合金在外场 H=0 T, T=0 K 时, 自发磁化强度 M(0, 0)=249.6 emu/g (即每个分子式的磁矩 μ_S=6.8 μ_B) 比 5 K 时的 M_S (214 emu/g) 大 17%.

(4) 含少量 V 的 Gd₉₆V₄ 合金具有大的磁热效应, 在 5T 外场下最大磁焓变为 9.35 J/(kg · K), 是一种较好的室温磁致冷材料.

参考文献:

- [1] PHAN M H, YU S C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, 308: 325-340.
- [2] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER K A. Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂) [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(23): 4494-4497.
- [3] 徐超, 李国栋, 王利刚. La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{13-x}Si_x 金属间化合物的晶体结构和磁焓变研究[J]. 功能材料, 2005, 36(6): 841-843.
- [4] KRENKE T, DUMAN E, MEHMET A, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys [J]. Nature Materials, 2005, 4(6): 450-454.
- [5] 钟喜春, 刘正义, 曾德长, 等. Er_{2-x}Pr_xFe₁₇ 磁致冷合金在室温区的磁焓变[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1065-1068.
- [6] KLIMCZAK M, TALIK E. Magnetocaloric effect of GdTX (T=Mn, Fe, Ni, Pd; X=Al, In) and GdFe₆Al₆ ternary compounds [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2010, 200: 092009-092013.
- [7] 沈俊, 李养贤, 胡凤霞, 等. Ce₂Fe₁₆Al 化合物在居里温度附近的磁性和磁焓变[J]. 物理学报, 2003, 52(5): 1250-1254.
- [8] 冯再, 吴卫, 赵辉, 等. Gd_{1-x}V_x 系列合金的磁热效应研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(8): 1378-1341.
- [9] MIN S G, KIM K S, YU S C, et al. Magnetocaloric properties of Gd_{1-x}B_x (x=0, 0.06, 0.09, 0.12) alloys [J].

- Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 303: e440-e442.
- [10] CHEN J, SHEN B G, DONG Q Y, et al. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in ErGa compound[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95: 132504-132505.
- [11] HE Wei, ZHANG Jiliang, ZENG Lingmin, et al. Thermomagnetic properties near transitions of Tb_6FeX_2 ($X=Sb, Bi$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 443: 15-19.
- [12] AHARONI A. Introduction to the theory of ferromagnetism[M]. New York: Oxford Science Publications, 2000, 57
- [13] FÖLDEÁKI M, CHAHINE R, BOSE T K. Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 77: 3528-3537.
- [14] WOHLFARTH E P. Very weak itinerant ferromagnets: application to $ZrZn_2$ [J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39: 1061-1066.

The magnetic properties and magnetocaloric effect of melt-spinning $Gd_{96}V_4$ alloy

ZHENG Zhi-gang, ZHONG Xi-chun, TANG Peng-fei, YU hong-ya, QIU Wan-qi, LIU Zhong-wu, ZENG De-chang
(School of Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The $Gd_{96}V_4$ alloy was prepared by arc melt-spinning technique. The phase structure, magnetic properties and magnetocaloric effect (MCE) of the alloy were investigated by means of X-ray diffraction pattern (XRD) and the physical property measurement system (PPMS), respectively. The magnetic phase transition and specific heat were analyzed based on Landau theory. The results shown that the sample maintains crystal hexagonal structure of pure Gd and the Curie temperature T_C of the alloy is 294.5 K. The characteristic of magnetic properties of $Gd_{96}V_4$ alloy near its Curie temperature is the second order type. The magnetic entropy change of $Gd_{96}V_4$ alloy reaches the maximum of 9.35 J/(kg · K) with a magnetic field change of 0–5 T near its Curie temperature. The calculated specific heat $\Delta C_p = 145.23$ J/kg · K at $T = 294$ K is obtained and the spontaneous magnetization $M(0,0)$ is 249.6 emu/g ($\mu_B = 6.8 \mu_B$ per $Gd_{96}V_4$ formula). Compared with Gd, the $Gd_{96}V_4$ alloy can be potentially used as magnetocaloric materials for room temperature applications due to its relatively high MCE effect.

Key words: $Gd_{96}V_4$ alloy; magnetocaloric effect; magnetic entropy change