

特约专栏

RPdAl ($R = \text{Gd-Er}$) 的磁性和磁热效应

许志一¹, 沈俊², 沈保根¹

(1. 中国科学院物理研究所 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2. 中国科学院理化技术研究所 低温重点实验室, 北京 100190)

摘要: 低温退火的 LTM-RPdAl 和高温退火的 HTM-RPdAl 分别具有正交 TiNiSi 型和六角 ZrNiAl 型结构。综述了磁场和温度变化对 LTM-RPdAl 和 HTM-RPdAl 化合物磁性和磁热效应的影响。实验结果表明, LTM-RPdAl 化合物均是反铁磁性的, 当 $R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ 时, 奈尔温度 T_N 分别为 31, 45, 21, 10 和 10 K。对于 HTM-RPdAl 化合物, 当 $R = \text{Tb, Ho, Er}$ 时是反铁磁性的, T_N 分别为 43, 12 和 5 K, 而当 $R = \text{Gd, Dy}$ 时是铁磁性的, 其居里温度分别为 $T_C = 49, 25$ K。反铁磁 RPdAl 化合物均呈现磁场诱导的反铁磁-铁磁变磁转变。对 HTM-RPdAl ($R = \text{Ho, Er}$) 化合物, 由于弱的反铁磁耦合, 在低磁场下呈现出高的饱和磁化强度, 从而产生大的磁热效应, 在 0~5 T 磁场变化下的最大磁熵变值和制冷能力分别高达 20.6, 24.3 J/kg·K 和 386, 299 J/kg, 是优异的低温磁制冷材料。

关键词: RPdAl 化合物; 结构; 磁性; 磁熵变; 磁热效应

中图分类号: O482.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)02-0084-10

Magnetic Properties and Magnetocaloric Effects in RPdAl ($R = \text{Gd-Er}$)

XU Zhiyi¹, SHEN Jun², SHEN Baogen¹

(1. State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In this article, the investigation progress is reviewed in magnetic field and temperature dependences of the magnetic properties and magnetocaloric effects (MCEs) for RPdAl compounds with the orthorhombic TiNiSi-type (LTM) and the hexagonal ZrNiAl-type (HTM) structures. The LTM-RPdAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho and Er}$) compounds are found to be antiferromagnet with the Néel temperature $T_N = 31, 45, 21, 10$ and 10 K, respectively. It has been confirmed that the HTM-RPdAl ($R = \text{Tb, Ho and Er}$) compounds undergo the antiferromagnetic (AFM)-to-paramagnetic (PM) transition at $T_N = 43, 12$ and 5 K, while the HTM-RPdAl ($R = \text{Gd and Dy}$) compounds undergo the ferromagnetic (FM)-to-PM transition at their respective Curie temperature, which is $T_C = 49$ K and 25 K, respectively. A field-induced metamagnetic transition from AFM to FM state is observed below T_N in the antiferromagnetic RPdAl. For the HTM-RPdAl ($R = \text{Ho and Er}$) compounds, a small magnetic field can induce an FM-like state due to a weak AFM coupling, which leads to a high saturation magnetization, and gives rise to a large MCE around T_N . The maximum value of magnetic entropy change (ΔS_M) reaches -20.6 and -24.3 J/kg·K with a refrigerant capacity (RC) value of 386 and 299 J/kg around T_N for a field change of 0~5 T, respectively. The large ΔS_M and considerable RC suggest that HTM-RPdAl may be an appropriate candidate for magnetic refrigerant in low temperature ranges.

Key words: RPdAl compounds; structure; magnetic properties; magnetic entropy change; magnetocaloric effect

1 前言

磁热效应是磁性材料的一种固有属性, 是物质内部

由于磁性系统与外界磁场之间存在的交互作用使磁性组态发生改变时伴随的一种热效应^[1], 磁热效应表现为物质在磁化过程中磁有序度增加向外放热而退磁化时则磁有序度减小从外界吸热。这一效应的发现至今已有 130 多年的历史^[2], 已经成为获得极低温的必备手段, 也因此获得过诺贝尔奖^[3]。早期研究主要集中在几开尔文乃至毫开尔文以下温区的顺磁盐^[4,5]。实现磁性材料能在室温区制冷应用归功于美国航天局 Brown 教授的工作^[6], 1976 年, 他建立了第一台室温磁制冷样机, 采用稀土金属 Gd 为磁制冷工质, 系统研究了 Gd 在磁场下的磁热效

收稿日期: 2012-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(11274357, 11004204, 51021061, 51271192); 国家科技部 863 项目(2011AA03A404); 中国科学院重要方向性项目资助

第一作者: 许志一, 男, 1981 年生, 博士研究生

通信作者: 沈保根, 男, 1952 年生, 研究员, 中国科学院院士

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.02.03

应, 在 0 ~ 7 T 磁场变化下实现了 47 K (272 ~ 319 K) 的温度改变。室温磁制冷的进一步突破源于一级相变材料巨磁热效应的发现。1997 年后, $Gd_5Si_2Ge_2$ [7,8], $La(Fe, Si)_{13}$ [9,10], $Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8}$ [11], $MnAs_{1-x}Sb_x$ [12], $Mn-FeP_{0.45}As_{0.55}$ [13], $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ [14] 等具有一级相变室温大磁热效应材料的发现和广泛研究, 极大推动了室温磁制冷技术的进展。与传统气体压缩/膨胀制冷技术相比, 基于磁热效应的磁制冷技术具有系统结构简单、功耗低、效率高和无污染等优点, 有着广泛的潜在应用价值。磁热效应是材料在磁化或退磁过程中所产生的等温熵变或者绝热升温现象, 相变温区磁有序度的改变最剧烈, 磁熵变或者绝热升温也会在相变温度产生极大。一级相变材料一般具有结构相变或磁相变温度附近具有大的晶胞体积变化, 因而产生磁场和温度诱导的变磁转变现象, 往往伴随大的磁热效应。单质稀土 Gd 在 0 ~ 2 T 和 0 ~ 5 T 磁场变化下的室温磁熵变分别为 5.0 和 9.7 J/kg · K [15], 而许多一级相变材料的磁熵变往往是 Gd 的 2 倍, 因此引起了研究者的广泛兴趣, 一级相变材料的磁热效应已成为目前磁学研究的热点课题 [16-21]。

在研究室温磁热效应材料的同时, 低温磁热效应材料的研究最近也受到了极大重视。在众多的磁性材料中, 具有低温相变的稀土过渡族化合物往往具有复杂的磁结构和丰富的磁相变, 已成为磁热效应研究的首选材料。具有两种不同结构和丰富磁相变的 $RPdAl$ (R 为稀土元素) 化合物是研究磁热效应的极好对象之一。已有的研究表明, 经高温熔炼后的铸态样品和高温退火的 $RPdAl$ 样品具有六角 $ZrNiAl$ 型晶体结构, 而较低温下长期退火的 $RPdAl$ 样品为正交 $TiNiSi$ 型结构, 两种不同结构 $RPdAl$ 化合物的磁性具有明显差异 [22-27], 六角结构的 $RPdAl$ ($R = Gd$ 和 Tb) 化合物在磁相变温度以上还产生一个等结构相变。已有研究还表明, 两种不同结构的 $RPdAl$ 化合物对磁热效应也有很大的影响 [28-30]。本文基于已有工作和我们对 $RPdAl$ 磁热效应的研究, 总结了两种不同结构对 $RPdAl$ 化合物磁性和磁热效应的影响。

2 材料制备与晶体结构

采用电弧熔炼炉制备了多晶 $RPdAl$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 样品, 熔炼后的样品分别在 750 °C 保温 50 d 和 1 050 ~ 1 080 °C 保温 10 ~ 12 d 后得到两种晶体结构不同的化合物。室温 X 射线衍射 (XRD) 测量表明, 低温退火的 $RPdAl$ 样品为正交 $TiNiSi$ 型结构 (Low Temperature Modification, LTM), 是有序化的 Co_2Si 型结构, 空间群为 62 号 $Pnma$, 原子分居 3 种不同的 4c 位置。而电弧熔炼后随炉快冷的铸态样品和高温退火的 $RPdAl$ 样品

为六角 $ZrNiAl$ 型结构 (High Temperature Modification, HTM), 是有序化的 Fe_2P 型结构, 空间群为 189 号 $P\bar{6}2m$, R 处于 3f 位置, Pd 处于 1a 和 2d 位置, Al 处于 3g 位置 [31]。LTM- $RPdAl$ 和 HTM- $RPdAl$ 化合物的 XRD 图和晶体结构分别如图 1a 和 b 所示。Rietveld 结构精修表明, 低温退火样品 (LTM) 和高温退火样品 (HTM) 分别为很好的 $TiNiSi$ 型和 $ZrNiAl$ 型单相结构, 晶格参数和单胞体积如表 1 所示, 与 Hulliger 报道的结果基本一致 [31]。随着稀土元素从 Gd 到 Er 变化, X 射线衍射峰逐

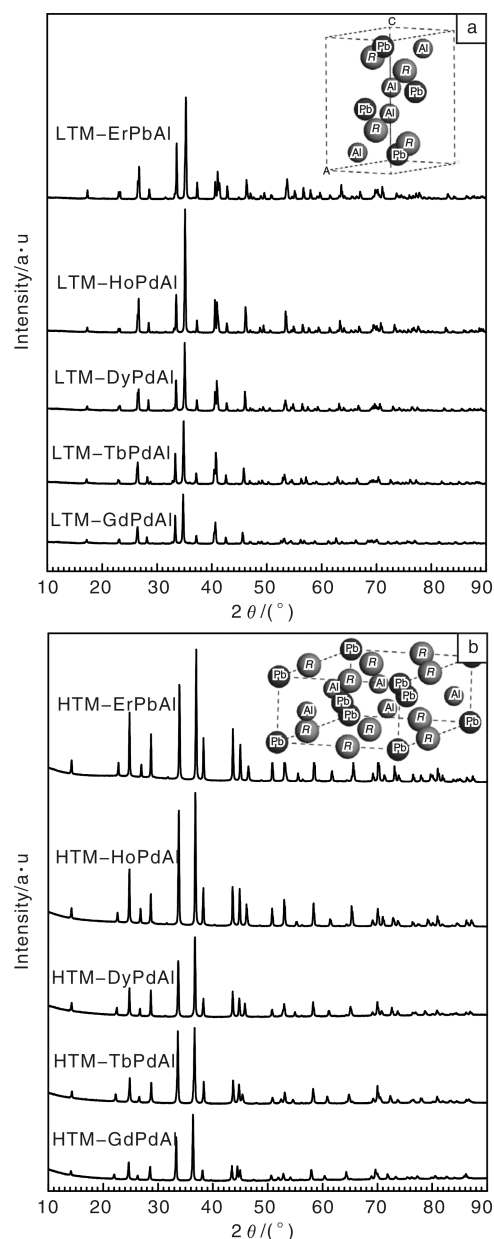


图1 LTM- $RPdAl$ (a) 和 HTM- $RPdAl$ (b) 化合物的室温 XRD 图及正交和六角晶体结构示意图

Fig. 1 XRD patterns and crystal structure of LTM- $RPdAl$ (a) and HTM- $RPdAl$ (b) at room temperature

渐向高角度偏移, 晶格参数和单胞体积随着稀土元素序号的增加而减小, 显示出稀土的镧系收缩效应。

表 1 LTM-RPdAl 和 HTM-RPdAl 的结构精修数据

Table 1 Rietveld refined data of LTM-RPdAl and HTM-RPdAl

RPdAl	<i>a</i> /nm	<i>b</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
<i>R</i> = Gd (LTM)	0.696 68(0)	0.444 77(9)	0.775 86(1)	0.240 4(1)
(HTM)	0.720 02(2)		0.402 65(1)	0.180 7(8)
<i>R</i> = Tb (LTM)	0.691 52(7)	0.442 74(6)	0.774 22(5)	0.237 0(4)
(HTM)	0.718 16(8)		0.399 73(9)	0.178 5(5)
<i>R</i> = Dy (LTM)	0.688 23(5)	0.441 53(4)	0.773 32(8)	0.234 9(9)
(HTM)	0.718 93(4)		0.395 93(1)	0.177 2(2)
<i>R</i> = Ho (LTM)	0.685 27(4)	0.440 37(9)	0.772 42(8)	0.233 1(0)
(HTM)	0.718 57(5)		0.393 20(9)	0.175 8(3)
<i>R</i> = Er (LTM)	0.681 42(7)	0.438 68(5)	0.770 87(9)	0.230 4(4)
(HTM)	0.718 30(0)		0.390 80(4)	0.174 6(2)

3 磁化强度对温度和磁场的依赖性

正交和六角两种不同结构的 RPdAl 化合物其磁性有很大差别并表现出有趣的物理现象。图 2a, b, c, d, e 分别给出了 LTM-RPdAl (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 化合物零场冷却 (ZFC) 和带场冷却 (FCC) 下的热磁曲线, 相应的插图分别为低温下的磁化曲线。由图 2 可见, LTM-RPdAl 化合物的磁化强度随温度的变化关系呈现出典型的反铁磁性, 当 *R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er 时, 奈尔温度 T_N 分别为 31, 45, 21, 10 和 10 K。但 *R* = Gd, Dy, Ho 样品, 随温度增加只出现反铁磁 - 顺磁相变, 而 *R* = Tb, Er 样品在 T_N 以下还存在另一个反铁磁 - 反铁磁相变, 相变温度 T_i 分别为 24 和 4 K。

LTM-RPdAl 化合物在 T_N 以下的低温磁化曲线测量结果表明, 在低场下磁化强度随磁场近似线性变化, 而后在某一临界磁场磁化强度随磁场显著增加, 出现明显的磁场诱导反铁磁 - 铁磁的变磁转变。变磁转变的临界场 H_c 定义为磁化强度对磁场一阶导数极大值对应的磁场, H_c 的大小反映了反铁磁耦合的强弱。LTM-GdPdAl 的磁化曲线在高达 7 T 磁场下依然是线性的 (见图 2a 的插图), 其 H_c 在 7 T 以上, 表现出很强的反铁磁耦合。对 *R* = Tb, Dy, Ho, Er 化合物, 其值分别为 5.0, 3.01, 1.41 和 1.41 T, 随稀土元素序号的增加, LTM-RPdAl 化合物的反铁磁耦合强度明显下降。

图 2f, g, h, i, j 分别给出了 HTM-RPdAl (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) 化合物在零场冷却 (ZFC) 和带场冷却 (FCC) 下的热磁曲线, 实验结果表明, 除了 HTM-ErPdAl 以外, 其余 HTM-RPdAl 的热磁曲线均呈现出两个连

续相变。HTM-RPdAl 化合物的磁性已有详细报道, 对这些化合物磁结构和相变性质有了较为清楚地了解。Talík 等^[23-24,32]研究了 HTM-GdPdAl 的磁性, 得出化合物在温度降低时发生顺磁 - 铁磁和自旋重取向转变, 居里温度 T_C 和自旋重取向温度 T_{SR} 分别为 48 K 和 20 K^[23], 我们测量的结果为 $T_C = 49$ K, $T_{SR} = 16$ K (图 2f), 与文献[23]报道的结果相近。对 HTM-GdPdAl 化合物, 有趣的是在 180 K 还发生从 HTM I 到 HTM II 的等结构转变, 相应地晶格参数、电阻、磁化率等均出现明显变化, 随温度降低从 HTM I 变为 HTM II 的过程中伴随晶格参数 *a* 陡然减小而 *c* 陡然增大, 具有弱的磁体积效应, 晶胞体积收缩约 0.2%。在 T_C 处也有微弱的磁体积效应产生。

HTM-TbPdAl 化合物随温度降低发生顺磁 - 反铁磁和反铁磁 - 反铁磁两个相变^[22,26], 相变温度分别为 $T_N = 43$ K 和 $T_i = 22$ K, 但低温反铁磁 - 反铁磁转变在热磁曲线上没有出现明显的相变峰 (图 2g)。中子衍射的研究表明^[25,33], 六角结构的 TbPdAl 中, Tb2 原子的磁矩在 T_i 和 T_N 温度之间产生阻挫, 随温度降低从较高温度下的公度反铁磁结构转变为较低温度下的非公度反铁磁结构, 而 Tb1 和 Tb3 原子在 T_N 以下都是非阻挫的, 呈公度反铁磁有序。由图 2g 还可以看出, 在约 30 K 以下 ZFC 和 FCC 热磁曲线出现分叉, 随温度降低分叉越大, 这可能也与阻挫效应相关。

对 HTM-DyPdAl 的研究表明, 随温度的降低化合物发生顺磁 - 铁磁和自旋重取向转变。由图 2h 的热磁测量得到两个相变温度分别为 $T_C = 22$ K 和 $T_{SR} = 14$ K, 略低于通过交流磁化率和电阻温度关系测量得到的结果 ($T_C = 25$ K 和 $T_{SR} = 17$ K)^[34,35]。在 T_C 温度以上, 热磁曲线符合 Curie-Wiess 定律, 通过拟合得到 HTM-DyPdAl 的有效顺磁磁矩 μ_{eff} 为 $10.7 \mu_B/f.u.$, 与 Dy^{3+} 的理论值接近 ($10.64 \mu_B$)。在 HTM-DyPdAl 中没有观察到如 HTM-GdPdAl 中存在的 HTM 等结构转变, XPS 测试显示 HTM-DyPdAl 的价带谱相对 Pd 变窄并且偏离 Pd 4d 态的费米面, 可能是因为分子场相对较弱的缘故, 不仅仅 d 电子, 还有 sp 电子的数目及其空间分布对杂化过程有重要影响。Talík 等^[35]测量了单晶 HTM-DyPdAl 在 4.2 K 下的磁化曲线, 最高磁场 16 T, 发现单晶样品在 *a* 轴方向有明显的磁滞, 并且磁化过程中有多个变磁性台阶, 对应于不同位的 Dy 原子磁矩的重排, 而在 *c* 轴方向则没有磁滞。因此, HTM-DyPdAl 的铁磁结构很可能是倾斜的, 在 *a* 方向存在一个反铁磁分量。

Talík 等^[27]研究了 HTM-HoPdAl 单晶的电子结构和磁性, 磁化率和电阻测量没有发现等结构相变。XPS 价

带谱显示, 由于临近 Pd 的 4 d 轨道之间的重叠减小, 与 HTM-DyPdAl 类似, HTM-HoPdAl 的价带变窄并远离 Pd 的 4 d 态。单晶磁化曲线显示, a 轴和 c 轴同样存在明显的各向异性, 热磁测量则可以看到随温度降低 a 轴方向有反铁磁特征并伴随晶格参数 a 增大, 而 c 轴方向则为铁磁特征晶格参数 c 收缩, 显示出弱的磁体积效

应。单晶 a 轴方向的热磁测量得出 HTM-HoPdAl 的奈尔温度 $T_N = 16$ K。而我们的研究不仅观察到顺磁 - 反铁磁相变 ($T_N = 12$ K), 而且在 T_N 以下还出现明显的反铁磁 - 反铁磁转变, 相变温度 $T_i = 4$ K, 如图 2i 所示。HTM-ErPdAl 的磁性目前尚无报道, 我们的研究发现 HTM-ErPdAl 存在顺磁 - 反铁磁相变 (图 2j), $T_N = 5$ K。

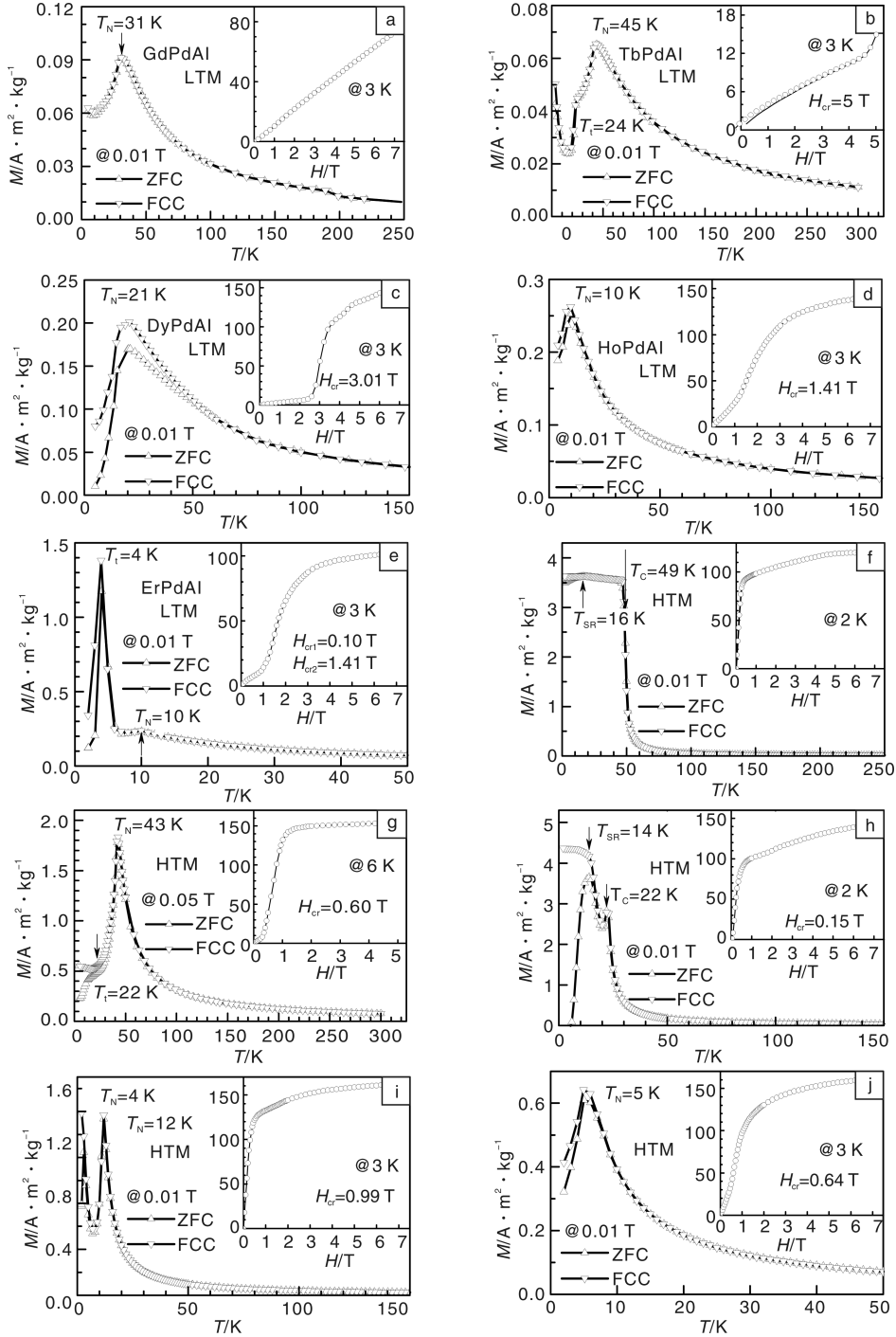


图2 LTM-RPdAl (a) ~ (e) 和 HTM-RPdAl (f) ~ (j) 化合物的磁化强度与温度的关系和低温下的磁化曲线
Fig. 2 Temperature dependences of zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) magnetization and low-temperature magnetization curve for LTM-RPdAl (a) ~ (e) and HTM-RPdAl (f) ~ (j)

图 2f, g, h, i, j 的插图分别给出了 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) 化合物的低温热磁曲线。实验结果表明, HTM-RPdAl 化合物均呈现出铁磁性磁化曲线, 但不同稀土化合物磁化曲线的饱和趋势有较大差异。HTM-GdPdAl 在 3 K 时的饱和磁化曲线明显有 2 个斜率, 5 T 以后才逐渐趋于磁化饱和, 而 HTM-DyPdAl 的磁化曲线显得难以饱和。对 HTM-RPdAl ($R = \text{Tb, Ho, Er}$) 化合物, 基态是反铁磁的, 在较低的磁场下磁化强度随磁场近似线性变化, 并出现磁场诱导的反铁磁-铁磁变磁转变。变磁转变的临界场 H_{cr} 分别为 0.60, 0.99 和 0.64 T, 表现出较弱的反铁磁耦合强度, 类似的现象也在其他化合物中观察到^[36-37]。对于较强反铁磁耦合的化合物, 即使在较大磁场变化下磁热效应一般都较小并且存在反常的磁熵变^[38-39], 但对于较弱耦合的反铁磁性材料, 如 HTM-RPdAl ($R = \text{Tb, Ho, Er}$) 化合物, 由于低的变磁转

变临界场, 在低场下仍可产生大的磁热效应^[36]。

4 磁热效应

通过测量不同温度下的等温磁化曲线, 利用 Maxwell 关系:

$$\Delta S_M = - \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH$$

可以方便地计算出等温磁熵变 ΔS_M 的数值, 等温磁熵变是衡量材料磁热效应大小的重要参数。实际计算中则往往采用离散积分的方法, 利用下式计算等温磁熵变:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_i$$

其中 M_i 和 M_{i+1} 是实验上在 T_i 和 T_{i+1} 温度在 H_i 磁场下测得的磁化强度值。图 3 给出了 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) 化合物的等温磁化曲线以及相应的等温磁熵变 ΔS_M

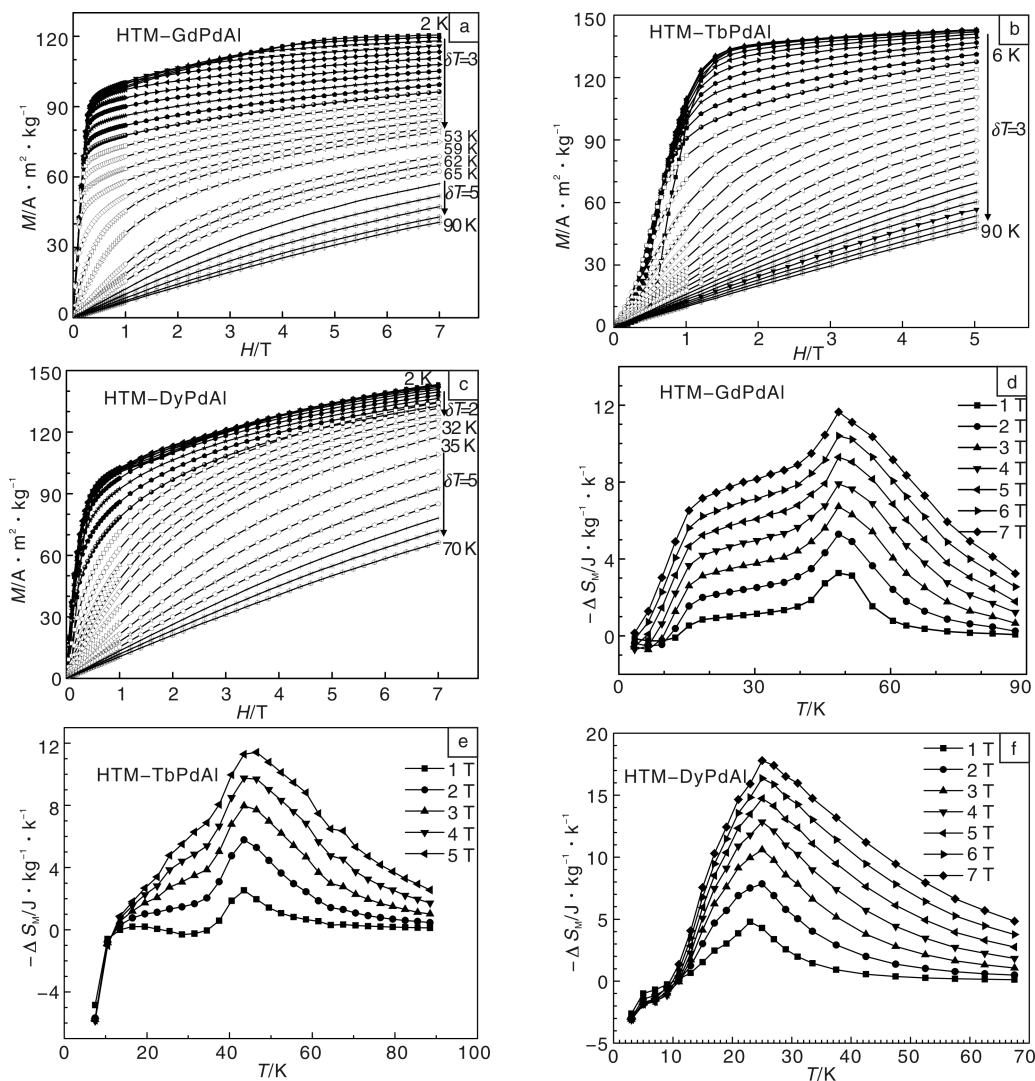


图 3 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$) 等温磁化曲线 (a) ~ (c) 和等温磁熵变随温度的变化关系 (d) ~ (f)
Fig. 3 Isothermal magnetization curves (a) ~ (c) and magnetic entropy change as a function of temperature (d) ~ (f) for HTM-RPdAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy}$)

与温度的关系。HTM-GdPdAl 磁化曲线的测量温度选择在 2 ~ 90 K 之间, 在居里温度 $T_c = 49$ K 附近, 磁熵变出现明显的极大值, 由于自旋重取向转变也产生了大的磁热效应, 两个连续的相变使磁熵变峰明显展宽, 在 T_{sr} 和 T_c 之间形成一个磁熵变随温度变化的近似平台。两个相变引起磁熵变峰展宽的现象在 ErGa 化合物中也观察到^[40], 这有利于埃里克森循环。我们的实验结果得到, HTM-GdPdAl 在 0 ~ 2 T 和 0 ~ 5 T 磁场变化下的最大磁熵变值分别为 5.3 和 9.2 J/kg · K, 与文献[30]报道的实验结果相近。

HTM-TbPdAl 在 T_N 温度附近的磁化曲线如图 3b 所示, 在 T_N 以下不同磁场下的磁化曲线在较低磁场均显示出线性增加, 在临界磁场 H_{cr} 处发生磁场诱导的反铁磁 - 铁磁变磁转变, H_{cr} 随温度增加先较慢减小而后在 T_i 和 T_N 之间迅速下降, 在 9 K 时 $H_{cr} = 0.55$ T^[28], 与文献[41]报道的结果一致。较低的 H_{cr} 表明 HTM-TbPdAl 呈弱的反铁磁性, 在较低磁场下就可使磁化强度达到饱和。依据 Landau 的二级相变理论^[42], 磁相变性质常可通过 Arrott 曲线来判断^[43-44], 按照 Banerjee 准则^[45],

Arrott 曲线的斜率为负值或者曲线呈弯曲形状, 相变是一级的, 若 Arrott 曲线的斜率为正值则为二级相变。Shen 等^[28] 给出了 HTM-TbPdAl 的 Arrott 曲线, 发现在 T_N 以下 Arrott 曲线是弯曲的, 与 HTM-TbPdAl 发生磁场诱导的反铁磁 - 铁磁一级相变相一致, 而在 T_N 以上 Arrott 曲线斜率是正值, 表明发生磁场诱导的铁磁 - 顺磁二级相变。图 3e 为 HTM-TbPdAl 的等温磁熵变 ΔS_M 与温度的关系, 在 T_N 以下时低场的 ΔS_M 为正值, 温度升高则变为负值, 这来源于外场作用下的变磁性转变引起的更为有序的自旋构型^[46], 而在反铁磁有序时 ΔS_M 为正值是由于无序的反铁磁亚点阵反平行于外加磁场^[47]。在 T_i 附近还观察到一个小的磁熵变峰值^[28], 这对应于受阻的反铁磁序发生公度 - 非公度相变。当温度达到 T_N 时, 磁场诱发的反铁磁 - 铁磁转变导致最大的磁热效应, ΔS_M 值随磁场增加而单调增加, 0 ~ 5 T 磁场变化时的最大磁熵变值为 11.4 J/kg · K, 与 TbNiAl^[48] 和非晶态的 GdNiAl^[49] 相当。

由图 3c HTM-DyPdAl 的磁化曲线可以看出, 相比 $R = \text{Gd}$ 和 Tb 化合物, $R = \text{Dy}$ 的化合物磁化曲线很难磁

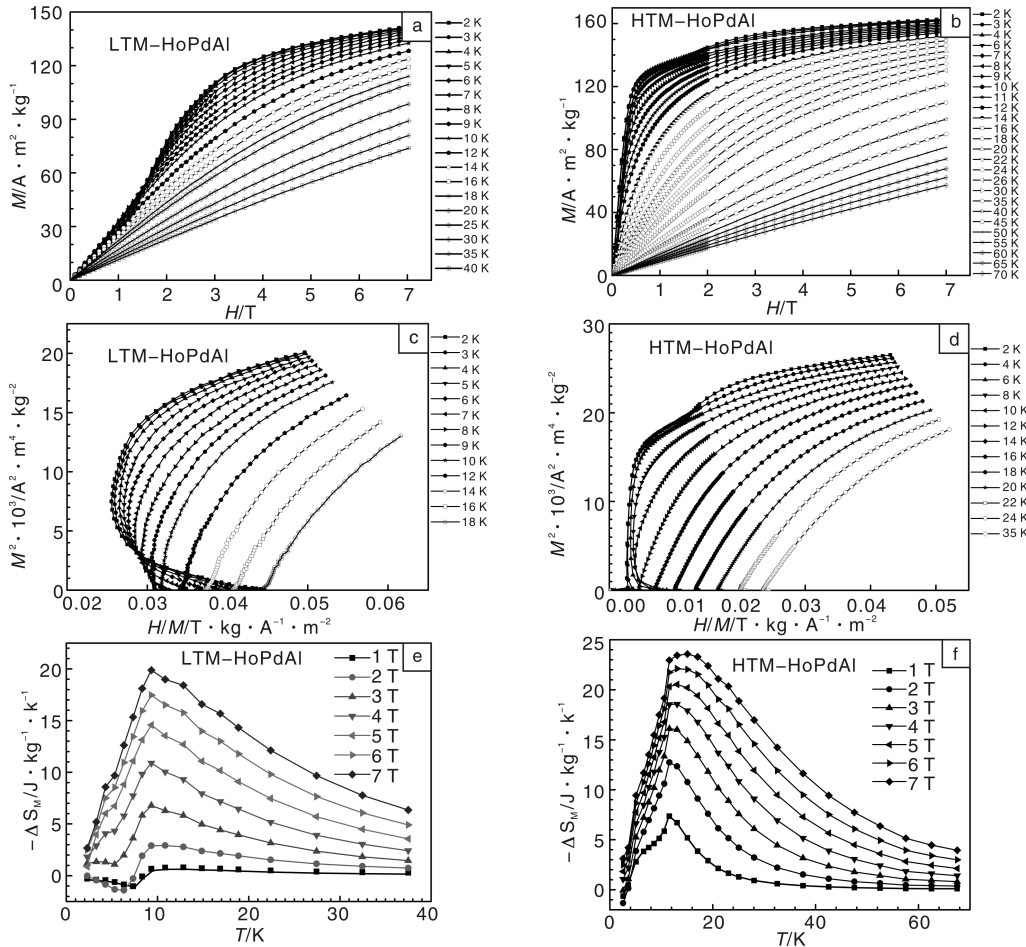


图4 LTM-HoPdAl 和 HTM-HoPdAl 的等温磁化曲线(a) ~ (b), Arrott 曲线(c) ~ (d) 和等温磁熵变随温度的变化关系(e) ~ (f)

Fig. 4 Isothermal magnetization curves (a) ~ (b), arrott plots (c) ~ (d), and magnetic entropy change as a function of temperature (e) ~ (f) for HoPdAl

化到饱和,即使在 14 T 磁场下仍未达到饱和^[35]。HTM-DyPdAl 的等温磁熵变随温度的变化如图 3f 所示,在居里温度附近,磁熵变峰达到极大值,在 0~2 T, 0~5 T 和 0~7 T 磁场变化下的 $-\Delta S_m$ 值分别为 7.8, 14.7 和 17.8 J/kg·K。HTM-DyPdAl 在低温下出现自旋重取向转变,由于 T_{SR} 与 T_C 相距较近, T_{SR} 处的磁熵变峰并不如 ErGa^[40]、HoNi^[50] 那样明显,但依然可以分辨出峰值的存在。随磁场增大磁熵变峰向高温区不对称展宽,这是由于在较高磁场下顺磁态中存在着短程磁有序^[51],磁熵变峰的不对称性展宽使得 T_C 以上的温区也能获得较大的磁热效应。

图 4a, b 和图 5a, b 分别给出了两种不同结构 HoPdAl 和 ErPdAl 化合物的等温磁化曲线。对于 HTM-RPdAl ($R = \text{Ho}$ 和 Er) 化合物, T_N 以下的等温磁化曲线显示出典型的铁磁性质,远高于 T_N 的顺磁区磁化强度随温度为线性关系,但在稍大于 T_N 温区的等温磁化曲线低场下出现明显弯曲,可能与顺磁态存在短程铁磁相互作用

有关。在 T_N 温度以上, HTM-HoPdAl 的热磁曲线符合 Curie-Wiess 定律,顺磁居里温度为 15.1 K,正值也表明短程铁磁相互作用的存在^[29]。LTM-RPdAl ($R = \text{Ho}$ 和 Er) 化合物的磁化曲线与其他 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd}$, Tb , Dy) 有较大差异,由于 LTM-RPdAl ($R = \text{Gd}$, Tb , Dy) 较强的反铁磁耦合,在 T_N 以下,低场下磁化强度随磁场线性变化十分明显,进一步增加磁场发生磁场诱导的反铁磁-铁磁的变磁转变,然后磁化强度随磁场的增加趋于饱和。变磁转变临界场 H_{cr} 实验结果也表明, LTM-RPdAl ($R = \text{Ho}$ 和 Er) 化合物的反铁磁耦合明显强于 HTM-RPdAl ($R = \text{Ho}$ 和 Er) 化合物,例如 LTM-HoPdAl 在 2 K 时的 H_{cr} 为 1.5 T,而 HTM-HoPdAl 在 2 K 时的 H_{cr} 仅为 0.15 T^[29]。图 4c 和 d 分别为 LTM-HoPdAl 和 HTM-HoPdAl 化合物的 Arrott 曲线,两个化合物在 T_N 以下的 Arrott 曲线都是弯曲的,表现出磁场诱导的反铁磁-铁磁一级相变性质,而 T_N 以上 Arrott 曲线的正斜率,表明了磁场诱导的铁磁-顺磁二级相变性质。Er 化合物的

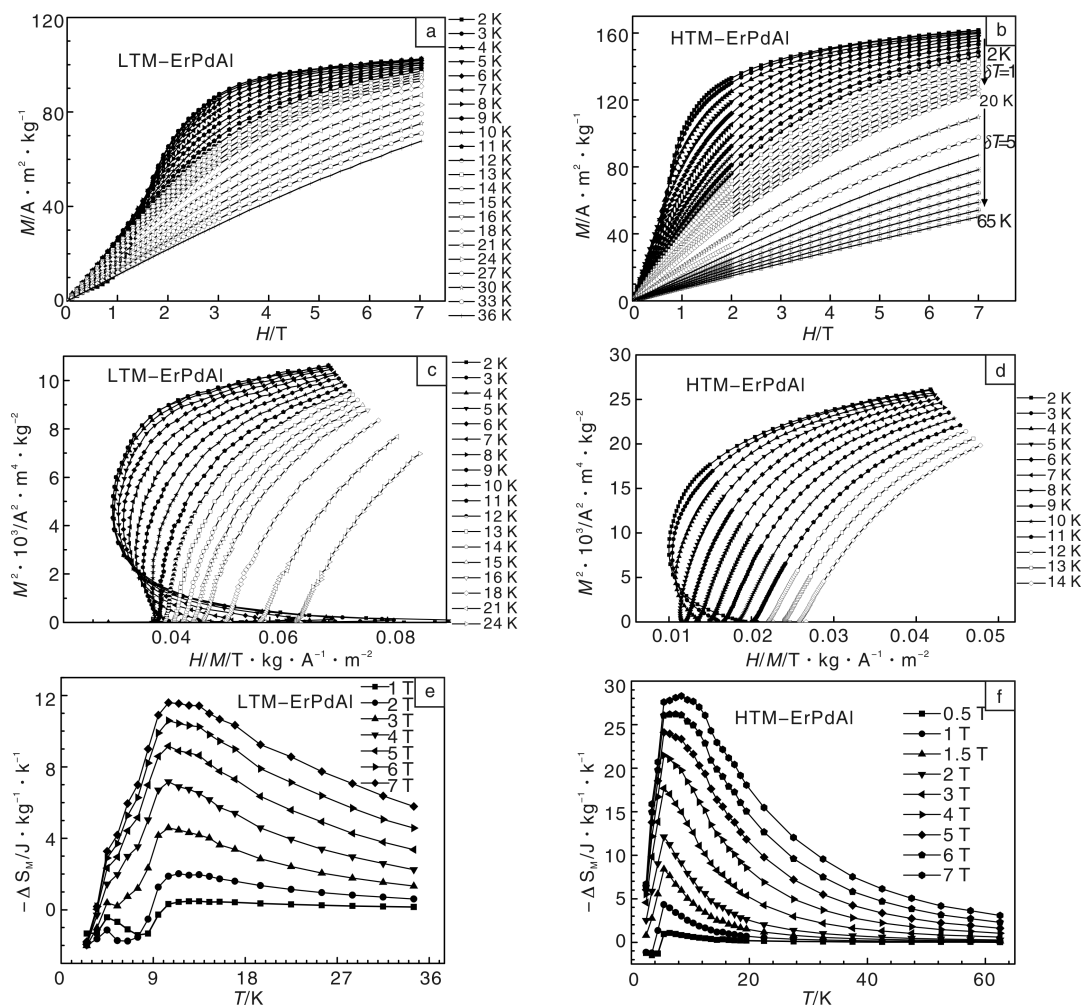


图 5 LTM-ErPdAl 和 HTM-ErPdAl 的等温磁化曲线(a)~(b), Arrott 曲线(c)~(d)和等温磁熵变随温度的变化关系(e)~(f)

Fig. 5 Isothermal magnetization curves (a)~(b), arrott plots (c)~(d), and magnetic entropy change as a function of temperature (e)~(f) for ErPdAl

Arrott 曲线表现出与 Ho 化合物相同的性质, 相应的 Arrott 曲线示于图 5c 和 d。图 4e, f 和图 5e, f 分别给出了 LTM-HoPdAl, HTM-HoPdAl 和 LTM-ErPdAl, HTM-ErPdAl 化合物的磁熵变与温度的关系。由于化合物的反铁磁性, 在低温下都出现了正的磁熵变, 变磁转变的发生使磁熵变由正变为负值。在 T_N 附近, 磁熵变出现了极大值, HTM- $RPdAl$ ($R = Ho$ 和 Er) 在 0 ~ 2, 0 ~ 5 和 0 ~ 7 T 磁场变化下的最大磁熵变值分别为 12.8, 20.6 和 23.6 J/kg · K 和 12.0, 24.3, 28.4 J/kg · K, 与 HoCoAl^[52]、HoNiAl^[53] 和 Er₃Co^[54] 相当, 并且明显比 DySb^[55] 和 ErNi₅^[56] 的要大。而 LTM- $RPdAl$ ($R = Ho$ 和 Er) 在 0 ~ 5 T 磁场变化下的最大等温磁熵变分别为 13.7 和 11.6 J/kg · K, 由于较强的反铁磁耦合, 相同磁场下

磁熵变比 HTM- $RPdAl$ ($R = Ho$ 和 Er) 的要小得多。

除等温磁熵变外, 制冷能力 RC 也是衡量磁制冷材料磁热效应的重要参数。 RC 代表着一次热交换过程中冷热端的换热量, 直接与能量效率相关, RC 的值越大磁热效应越好。在采用埃里克森循环时, 不仅需要有大磁熵变值, 还要求磁熵变温度关系的半峰宽大, 也就是 RC 值要大。依据 Gschneidner 等建议的方法^[57], RC 值的计算可定义为:

$$RC = \int_{T_{cold}}^{T_{hot}} |\Delta S_M| dT$$

式中 T_{cold} 和 T_{hot} 分别对应 ΔS_M 峰半高宽处冷端和热端的温度。表 2 列出了 HTM- $RPdAl$ 的 RC 值、相变温度以及 0 ~ 2 T 和 0 ~ 5 T 磁场变化下的最大等温磁熵变, 为比

表 2 某些磁制冷材料的相变温度、最大磁熵变和制冷能力值

Table 2 Magnetic transition temperature, maximal magnetic entropy change and refrigerant capacity for HTM- $RPdAl$ and some magnetocaloric materials

Materials	T_t or T_{SR}/K	T_C or T_N/K	$(-\Delta S_M)_{max}/$ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$		$RC/J \cdot kg^{-1}$ (0 ~ 5 T)	Ref.
			0 ~ 2 T	0 ~ 5 T		
HTM-GdPdAl	16	49	5.3	9.2	362	This work
HTM-GdPdAl	20	46	5.6	10.4	—	[30]
HTM-TbPdAl	22	43	5.8	11.4	350	This work, [28]
HTM-DyPdAl	14	22	7.8	14.7	304	This work
HTM-HoPdAl	4	12	12.8	20.6	386	This work, [29]
HTM-ErPdAl	—	5	12.0	24.3	299	This work
TbNiAl	23	48	7.1	13.8	494	[48]
c-GdNiAl	15	30.4	5.41	10.91	~532 *	[49]
a-GdNiAl	40	68	6.67	12.04	~524 *	[49]
HoCoAl	—	10	12.5	21.5	~448	[52]
HoNiAl	5	14	12.3	23.6	~435 *	[53]
Er ₃ Co	—	13	12.5	24.5	476	[54]
DySb	—	9	~6	15.8	~82 *	[55]
ErNi ₅	—	9	—	15	230	[56]
ErNi	—	10	15	29.2	379 *	[50]
ErCo ₂	—	35	—	33	270	[58]
HoCuSi	—	7	16.7	33.1	385	[36]

较相变温度分别与 HTM- $RPdAl$ 相近的某些材料的磁热参数也列于表 2 (为根据相应参考文献磁熵变与温度关系数据的计算值, c - 和 a - 分别代表晶态和非晶态)。由此表可以看出, HTM- $RPdAl$ 的磁热性能也具有一定的优势, 例如: HTM-TbPdAl 和 HTM-DyPdAl 的磁熵变都比 ErCo₂^[58] 要小, 但 RC 值却明显比 ErCo₂ 的大; HTM-HoPdAl 的磁熵变虽然不如 ErNi 和 HoCuSi 大, 但其 RC 值却与之相当。因此, $RPdAl$ 化合物可作为性能

优异的低温实用性磁制冷材料之一。

5 结 语

$RPdAl$ 化合物具有两种不同的晶体结构, 低温退火的 LTM- $RPdAl$ 样品为正交的 TiNiSi 型结构, 而电弧熔炼后随炉快冷的铸态样品和高温退火的 HTM- $RPdAl$ 样品为六角形的 ZrNiAl 型结构。随着稀土元素从 Gd 到 Er 变化, 晶格常参数和单胞体积逐渐减小, 符合稀土的镧系

收缩规律。六角结构的 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd}$ 和 Tb) 化合物在磁相变温度以上还产生从 HTM I 到 HTM II 的等结构相变。RPdAl 化合物的两种不同晶体结构, 对它们的磁性和磁热效应产生了重要影响。

实验结果表明, LTM-RPdAl 化合物均为反铁磁性的, 当 $R = \text{Gd}$, Tb , Dy , Ho , Er 时, 奈尔温度 T_N 分别为 31, 45, 21, 10 和 10 K。对于 HTM-RPdAl 化合物, 当 $R = \text{Tb}$, Ho , Er 时是反铁磁性的, T_N 分别为 43, 12 和 5 K, 而当 $R = \text{Gd}$, Dy 时是铁磁性的, 它们的居里温度分别为 $T_C = 49$, 25 K。LTM-RPdAl ($R = \text{Tb}$, Er) 和 HTM-RPdAl ($R = \text{Tb}$, Ho) 化合物在 T_N 以下还存在另一个反铁磁-反铁磁相变, 而 HTM-RPdAl ($R = \text{Gd}$, Dy) 化合物在 T_C 以下呈现出自旋重取向转变。

反铁磁 RPdAl 化合物均呈现出磁场诱导的反铁磁-铁磁变磁转变, 但发生变磁转变的临界磁场 H_{cr} 随化合物的不同出现非常大的差别, 反映了不同化合物之间反铁磁耦合的强弱。实验发现, LTM-RPdAl (Tb , Dy , Ho , Er) 化合物在 3 K 时的 H_{cr} 分别为 5.0, 3.01, 1.41 和 1.41 T, 但 LTM-GdPdAl 的 H_{cr} 在 7 T 以上, 表现出很强的反铁磁耦合。对于 HTM-RPdAl (Tb , Ho , Er) 化合物, 其 H_{cr} 分别仅为 0.60 T (6 K), 0.99 T (3 K) 和 0.64 T (3 K), 表现出较弱的反铁磁耦合强度。弱的反铁磁耦合使化合物在低场下产生高的饱和磁化强度, 从而导致了大的磁热效应。

RPdAl 化合物在相变温度处的等温磁熵变达到极大值, HTM-RPdAl (Gd , Tb , Dy , Ho , Er) 在 0 ~ 5 T 磁场变化下的最大磁熵变值分别为 9.2, 11.4, 14.7, 20.6 和 24.3 J/kg · K, 而 LTM-RPdAl (Ho , Er) 的最大磁熵变值分别仅为 13.7 和 11.6 J/kg · K, 由于 LTM-RPdAl 较强的反铁磁耦合, 相同磁场下的磁熵变要比 HTM-RPdAl 的明显要小。HTM-RPdAl (Gd , Tb , Dy , Ho , Er) 在 0 ~ 5 T 磁场变化下的制冷能力 RC 分别为 362, 350, 304, 386 和 299 J/kg。HTM-RPdAl (Ho , Er) 化合物不仅磁熵变值超过 20 J/kg · K, 而且具有大的制冷能力, 是优异的低温磁制冷材料。

参考文献 References

- [1] Vonsovskii S V. *Magnetism* [M]. Translated by Hardin R. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [2] Warburg E. Magnetische Untersuchungen über Einige Wirkungen der Koerzitivkraft [J]. *Ann Phys*, 1881, 13: 141 - 164.
- [3] Giaque W F. Some Consequences of Low Temperature Research in Chemical Thermodynamics [J]. *Low Temperature Research*, 1949: 227 - 250.
- [4] Gaarett C G B. *Magnetic Cooling* [M]. Cambridge: Harvard University Press, 1954.
- [5] Hudson R P. *Principles and Application of Magnetic Cooling* [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972.
- [6] Brown G V. Magnetic Heat Pumping near Room Temperature [J]. *J Appl Phys*, 1976, 47: 3 673 - 3 680.
- [7] Pecharsky V K, Gschneider Jr K A. Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4 494 - 4 497.
- [8] Pecharsky V K, Gschneider Jr K A. Effect of Alloying on the Giant Magnetocaloric Effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 1997, 167: L179 - L184.
- [9] Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. Great Magnetic Entropy Change in $\text{La}(\text{Fe}, \text{M})_{13}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$) with Co Doping [J]. *Chin Phys*, 2000(9): 0 550 - 0 553.
- [10] Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3 675 - 3 677.
- [11] Hu F X, Shen B G, Sun J R. Magnetic Entropy Change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ Alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3 460 - 3 462.
- [12] Wada H, Tanabe Y. Giant Magnetocaloric Effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3 302 - 3 304.
- [13] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications [J]. *Nature (London)*, 2002, 415: 150 - 152.
- [14] Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, et al. Large Magnetic Entropy Change in Perovskite-Type Manganese Oxides [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1 142 - 1 145.
- [15] Lee J S. Evaluation of the Magnetocaloric Effect from Magnetization and Heat Capacity Data [J]. *Phys Stat Sol (B)*, 2004, 241: 1 765 - 1 768.
- [16] Shen B G, Sun J R, Hu F X, et al. Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 4 545 - 4 564.
- [17] Gschneider Jr K A, Pecharsky V K. Magnetocaloric Materials [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 2000, 30: 387 - 429.
- [18] Gschneider Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. Recent Developments in Magnetocaloric Materials [J]. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 1 479 - 1 539.
- [19] de Oliveira N A, von Ranke P J. Theoretical Aspects of the Magnetocaloric Effect [J]. *Phys Rep*, 2010, 489: 89 - 159.
- [20] Franco V, Blázquez J S, Ingale B, et al. Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature [J]. *Annu Rev Mater Sci*, 2012, 42: 305 - 342.
- [21] Tishin A M, Spichkin Y I. *The Magnetocaloric Effect and Its Applications* [M]. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics, 2003.
- [22] Dönni A, Kitazawa H, Fischer P, et al. Evidence for an Isostructural Phase Transition in the Metastable High-Temperature Modification of TbPdAl [J]. *J Alloys Compd*, 1999, 289: 11 - 17.
- [23] Talik E, Skutecka M, Kusz J, et al. Magnetic Properties of GdPdAl Single Crystals [J]. *J Alloys Compd*, 2001, 325: 42 - 49.
- [24] Kusz J, Böhm H, Talik E, et al. Isostructural Phase Transition in the GdPdAl Single Crystals [J]. *J Alloys Compd*, 2003, 348: 65 - 71.

- [25] Döni A, Kitazawa H, Keller L, *et al.* Determination of Frustrated and Non-Frustrated Magnetic Structures of Hexagonal and Orthorhombic TbPdAl [J]. *J Alloys Compd*, 2009, 477: 16–22.
- [26] Kitazawa H, Döni A, Kido G. Magnetic Properties of Field Oriented Hexagonal TbPdAl [J]. *Phys B*, 2000, 281 & 282: 165–166.
- [27] Talik E, Skutecka M, Kusz J, *et al.* Electronic Structure and Magnetic Properties of a HoPdAl Single Crystal [J]. *J Alloys Compd*, 2003, 359: 103–108.
- [28] Shen J, Xu Z Y, Zhang H, *et al.* Metamagnetic Transition and Magnetocaloric Effect in Antiferromagnetic TbPdAl Compound [J]. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 2 949–2 952.
- [29] Xu Z Y, Shen B G. Large Magnetocaloric Effect in Metamagnetic HoPdAl [J]. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 445–450.
- [30] Klimczak M, Talik E. Magnetocaloric Effect of GdTX ($T = \text{Mn, Fe, Ni, Pd, X = Al, In}$) and GdFe_6Al_6 Ternary Compounds [J]. *J Phys-Conf Ser*, 2010, 200: 092 009.
- [31] Hulliger F. On the Rare-Earth Palladium Aluminides LnPdAl [J]. *J Alloys Compd*, 1995, 218: 44–46.
- [32] Talik E, Kusz J, Hofmeister W, *et al.* Properties of the GdPdX ($X = \text{Al, Si, Ga, Ge, In, Sn}$) Intermetallics [J]. *J Alloys Compd*, 2006, 423: 47–51.
- [33] Javorský P, Proklšská J, Isnard O, *et al.* Crystal and Magnetic Structures in the $\text{Tb}(\text{Pd, Ni})\text{Al}$ Series [J]. *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 104 223.
- [34] Talik E, Skutecka M, Kusz J, *et al.* Magnetic Properties of DyPdAl [J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272–276: 767–768.
- [35] Talik E, Skutecka M, Mydlarz T, *et al.* Role of Hybridization in Magnetic Properties of DyPdAl [J]. *J Alloys Compd*, 2005, 391: 1–7.
- [36] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, *et al.* Giant Reversible Magnetocaloric Effect in Metamagnetic HoCuSi Compound [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 152 501.
- [37] Xu Z Y, Shen J, Zheng X Q, *et al.* Magnetocaloric Effect in Er-Si Compound [J]. *IEEE Magn Trans*, 2011, 47: 2 470–2 473.
- [38] Siouris I M, Kremer R K, Hoelzel M. Antiferromagnetic Order and Spin Glass Behavior in Dy_2CuIn_3 [J]. *J Magn Magn Mater*, 2011, 323: 2 903–2 911.
- [39] Emre B, Aksoy S, Posth O, *et al.* Antiferromagnetic-Ferromagnetic Crossover in $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ and Its Consequences on Magnetoelastic and Magnetocaloric Properties [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 144 408.
- [40] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, *et al.* Large Reversible Magnetocaloric Effect Caused by Two Successive Magnetic Transitions in ErGa Compound [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 132 504.
- [41] Kitazawa H, Eguchi S, Kido G. Metamagnetic Transition in Geometrically Frustrated System $\text{TbPd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ [J]. *Phys B-Condens Matter*, 2005, 359–361: 223–225.
- [42] Landau L D, Lifshitz E M. *Statistical Physics, Part I* [M]. Translated by Sykes J B, Kearsley M J. New York: Pergamon Press, 1980.
- [43] Arrott A, Noakes J E. Approximate Equation of State for Nickel near Its Critical Temperature [J]. *Phys Rev Lett*, 1967, 19: 786–789.
- [44] Belov K P. *Magnetic Transitions* [M]. Translated by Furry W H. Cambridge: Boston Technical Publishers, 1965.
- [45] Banerjee S K. On a Generalised Approach to First and Second Order Magnetic Transitions [J]. *Phys Lett*, 1964, 12: 16–17.
- [46] Samanta T, Das I, Negligible Influence of Domain Walls on the Magnetocaloric Effect in GdPt_2 [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74: 132 405.
- [47] Samanta T, Das I, Banerjee S. Giant Magnetocaloric Effect in Antiferromagnetic ErRu_2Si_2 Compound [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 152 506.
- [48] Singh N K, Suresh K G, Nirmala R, *et al.* Magnetic and Magnetocaloric Properties of the Intermetallic Compound TbNiAl [J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 302: 302–305.
- [49] Si L, Ding J, Li Y, *et al.* Magnetic Properties and Magnetic Entropy Change of Amorphous and Crystalline GdNiAl Ribbons [J]. *Appl Phys A*, 2002, 75: 535–539.
- [50] Kumar Pramod, Suresh K G, Nigam A K, *et al.* Large Reversible Magnetocaloric Effect in RNi Compounds [J]. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 245 006.
- [51] Liu G J, Sun J R, Wang J Z, *et al.* A Comparison Study of the Entropy Changes in Materials with and without Short-Range Magnetic Order [J]. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 466 215.
- [52] Zhang X X, Wang F W, Wen G H. Magnetic Entropy Change in RCoAl ($R = \text{Gd, Tb, Dy, and Ho}$) Compounds: Candidate Materials for Providing Magnetic Refrigeration in the Temperature Range 10 K to 100 K [J]. *J Phys-Condens Matter*, 2001, 13: L747–L752.
- [53] Singh N K, Suresh K G, Nirmala R, *et al.* Effect of Magnetic Polarons on the Magnetic, Magnetocaloric, and Magnetoresistance Properties of the Intermetallic Compound HoNiAl [J]. *J Appl Phys*, 2007, 101: 093 904.
- [54] Shen J, Zhao J L, Hu F X, *et al.* Order of Magnetic Transition and Large Magnetocaloric Effect in Er_3Co [J]. *Chin Phys B*, 2010, 19: 047 502–047 502.
- [55] Hu W J, Du J, Li B, *et al.* Giant Magnetocaloric Effect in the Ising Antiferromagnet DySb [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 192 505.
- [56] von Ranke P J, Mota M A, Grangeia D F, *et al.* Magnetocaloric Effect in the RNi_5 ($R = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$) Series [J]. *Phys Rev B*, 1998, 70: 134 428.
- [57] Gschneider Jr K A, Pecharsky V K, Pecharsky A O, *et al.* Recent Developments in Magnetic Refrigeration [J]. *Mater Sci Forum*, 1999, 315–317: 69–76.
- [58] Singh N K, Kumar P, Suresh K G, *et al.* Measurement of Pressure Effects on the Magnetic and the Magnetocaloric Properties of the Intermetallic Compounds DyCo_2 and $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$ [J]. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 036 213.