

## 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

刘璟芳, 松林\*, 门德, 伊博乐, 伊日勒图, 特古斯

(内蒙古师范大学内蒙古自治区功能材料物理与化学重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010022)

**摘要:** 使用电弧熔炼法制备了La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>合金。研究了用少量的Ge替代Si后, La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>合金的磁性和磁热效应。粉末X射线衍射结果表明: 在1273 K真空退火处理10 d后, 合金La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub>主相为NaZn<sub>13</sub>型立方结构, 存在微量的 $\alpha$ -Fe相。热磁曲线 $M-T$ 与Arrott曲线表明: 在居里温度 $T_c = 205$  K处发生由铁磁性( $T < T_c$ )转变为顺磁性( $T > T_c$ )的二级磁相变。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焓变 $-\Delta S_m^{\max} = 9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。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。

**关键词:** 磁热效应; 磁焓变; 居里温度 $T_c$

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2010.01.026

中图分类号: TF125.8 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2010)01-0133-04

## Magnetocaloric Effect of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> Alloy

Liu Jingfang, Song Lin\*, Men De, Yi Bole, Yiri Yoltu, Tegus O

(Inner Mongolian Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

**Abstract:** The La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy was prepared by arc melting. The effect of Magnetocaloric Effect was investigated in La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy by substituting small amount of Ge. The La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>x</sub>Si<sub>1.6-x</sub> alloy was prepared by annealing in an evacuated quartz tube for 10 d at 1273 K. XRD analysis showed that the alloy could be stabilized with Ge substitution in the NaZn<sub>13</sub>-type structure and minor amount of  $\alpha$ -Fe phase. The curves of  $M-T$  and Arrott indicated that the metamagnetic transformation was a second-phase between ferromagnetism and paramagnetism. On the magnetic field change of 0~1.5 T. Maxwell relation was employed to calculate the maximum magnetic entropy change of  $-\Delta S_m^{\max} = 9 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . The Curie temperature of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy was increased. Both the full width at half maximum of isothermal magnetic entropy change  $-\Delta S_m^{\max}$ , and the relative cooling power  $RCP(s)$  of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy increased.

**Key words:** magnetocaloric effect; magnetic entropy change; Curie temperature

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。又由于该结构具有高对称性, 较大的磁化强度, 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 $Fm\bar{3}c$ 。LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>合金Si含量在 $1.0 \leq x \leq 1.8$ 范围时, 有

很好的铁磁性和高的磁化强度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。Fuji-da等<sup>[1]</sup>在低Si含量的LaFe<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub>( $1.2 \leq x \leq 1.6$ )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, 同时还伴随有巨大的晶格负膨胀<sup>[2-4]</sup>。

收稿日期: 2009-08-10; 修订日期: 2009-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50661004); 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生创新基金项目(CXJJS08022)

作者简介: 刘璟芳(1982-), 女, 山西繁峙人, 硕士; 研究方向: 磁性材料

\* 通讯联系人(E-mail: songlin@imnu.edu.cn)

胡凤霞等<sup>[5]</sup>与李福安等<sup>[6,7]</sup>通过 Co, Mn 替代  $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$  合金中的 Fe, 观察到: Co 的替代部分的 Fe 后, 可将  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$  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,  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}$  合金的  $T_c$  降低,  $|\Delta S_m|$  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,  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金的磁热效应, 发现其磁热效应可与  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  磁热效应相比拟<sup>[8-13]</sup>。

## 1 实验

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  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  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 1273 K 下真空热处理 10 d, 最后快速淬入水中。利用 Philips PW1830 型 X 射线衍射仪 (Cu  $K\alpha$ ) 对制备好的样品粉末进行物相分析; 样品的磁性用 Lakeshore 7407 振动样品磁强计 (VSM) 来测定,  $M-T$  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:

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

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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$ 合金的结构

图 1 给出了  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金的室温粉末 XRD 衍射图。由图可看出  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金主相仍具有  $\text{NaZn}_{13}$  型立方晶体结构, 存在少量的  $\alpha\text{-Fe}$  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— $\text{Fe}^I$  和  $96i(0,y,z)$ — $\text{Fe}^{II}$  位, 比例为 1:12; La 原子占  $8a(1/4,1/4,1/4)$  位在  $\text{Fe}^{II}$  的周围<sup>[14]</sup>; Si, Ge 随机的占  $\text{Fe}^I$  位和  $\text{Fe}^{II}$  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。

### 2.2 $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$ 合金的磁热效应

图 2 为  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  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 10 K 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 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

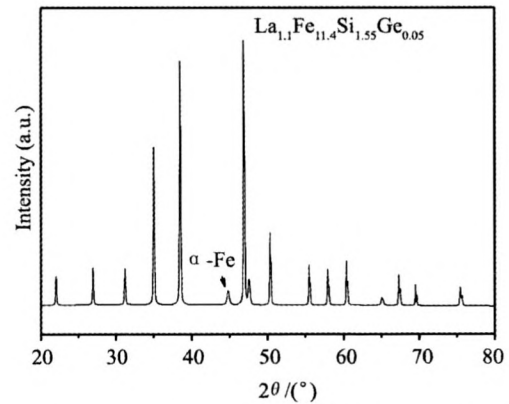


图 1  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  合金的粉末 XRD 衍射图

Fig. 1 Powder XRD patterns of the  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Si}_{1.55}\text{Ge}_{0.05}$  alloy prepared by are melting

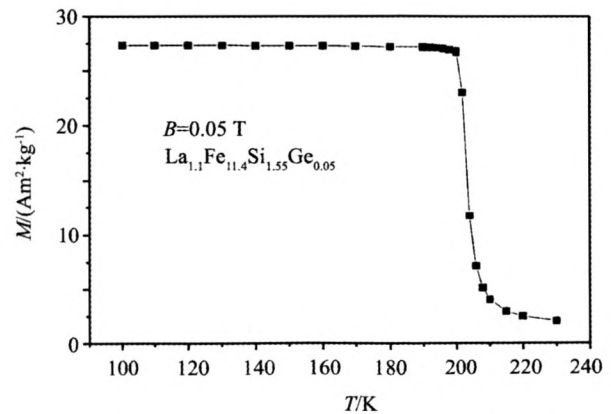


图 2  $\text{La}_{1.1}\text{Fe}_{11.4}\text{Ge}_{0.05}\text{Si}_{1.55}$  合金在 0.05 T 磁场下的  $M-T$  曲线

Fig. 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

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>:

$$A + BM^2 = \mu_0 H/M \quad (2)$$

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 4 给出了 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。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为一级相变。所以 Arrott 曲线的斜率变化可以定性的说明:La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在  $T_c$  附近的磁相变为典型的二级相变。

图 5 为根据公式(1)和图 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 ~ 1.5 T 下等

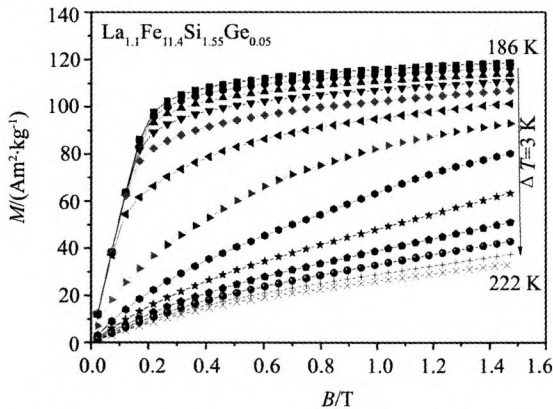


图 3 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在居里温度附近的等温磁化曲线,相邻曲线的间隔为 3 K

Fig. 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 being 3 K

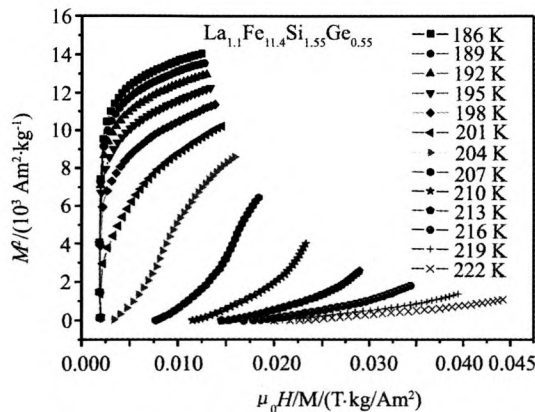


图 4 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> 合金的 Arrott 曲线

Fig. 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

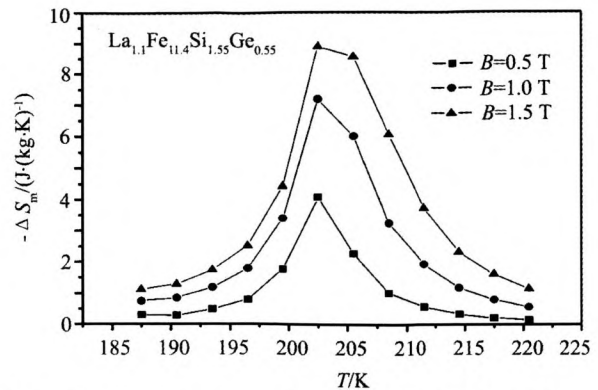


图 5 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> 合金在外场变化为 1.5 T 下的磁熵变随温度的变化关系

Fig. 5 Temperature dependence of the magnetic entropy change of La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Si<sub>1.55</sub>Ge<sub>0.05</sub> alloy

温磁熵变的绝对值随温度的变化关系,由图 5 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> 合金的半峰宽比 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>:

$$RCP(S) = -\Delta S_m^{\max} \times \delta T_{FWHM} \quad (3)$$

其中,  $-\Delta S_m^{\max} (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  表示等温磁熵变的最大值,  $\delta T_{FWHM} (\text{K})$  表示等温磁熵变随温度变化曲线的半峰宽。由公式(3)得出该合金相对制冷能力约为  $108 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 相对 La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 合金制冷能力为  $72 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  有所增大。

### 3 结 论

1. La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> 合金的研究发现,适量的 Ge 对 Si 替代后,仍形成 NaZn<sub>13</sub> 型体心立方结构;居里温度相对于 La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 有所升高。

2. 适量 Ge 的替代后,形成的 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> 合金可以抵消由 Co 替代形成 La(Fe,Co,Si)<sub>13</sub> 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 ~ 1.5 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 La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 合金制冷能力有所增大。

4. 由于 La<sub>1.1</sub>Fe<sub>11.4</sub>Ge<sub>0.05</sub>Si<sub>1.55</sub> 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。

### 参考文献:

[1] Fujida S, Fujida A, Fukamichi K. Large magnetocaloric effect

- in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  itinerant-electron metamagnetic compounds [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 81(7).
- [2] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, Mitamura H, Goto T. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds [J]. *Phys. Rev. B*, 2002, 65: 014410
- [3] Fukamichi K, Fujita A. Giant volume magnetostriction caused by itinerant electron metamagnetic transition and pronounced invar effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2000, 16: 167.
- [4] Fujita A, Akamatsu Y, Fukamichi K. Itinerant electron metamagnetic transition in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  intermetallic compounds [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85: 4756.
- [5] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong, Wang Guangwei, Cheng Zhaohua. Very large magnetic entropy change near room temperature in  $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 80.
- [6] Li Fuan, Song Lin, Bao Lihong, Hasichaohu, Tegus O, Huan jiaohong. Magnetocaloric effect of  $\text{LaFe}_{11.9-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.1}\text{B}_{0.2}$  ( $x = 0.7, 0.8, 0.9$ ) alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(3): 371.  
(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.)
- [7] Hu Yiga, Song Lin, Yan Huanying, Li Fuan, Tegus O. Magnetic properties and magnetocaloric effect of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}$  [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(3): 369.  
(胡义噶, 松林, 闫换英, 李福安, 特古斯.  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.5}$  合金的磁性和磁热效应 [J]. *中国稀土学报*, 2009, 27(3): 369.
- [8] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(23): 4494.
- [9] Pecharsky V K, Gschneidner K A. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$  [J]. *J. Mag. Mag. Mat.*, 1997, 167: L179.
- [10] Teng Baohua, Tang Dingxiang, Tu Mingjing, Chen Yungui. Magnetism field induce transition of rare earth of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  ( $0.24 < x \leq 0.5$ ) alloys [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2003, 21(1): 40.  
(滕保华, 唐定镶, 涂铭旌, 陈云贵. 稀土合金  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  ( $0.24 < x \leq 0.5$ ) 的场诱导相变 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(1): 40.)
- [11] Levin E M, Gschneidner K A, Pecharsky V K. Magnetic properties of  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{2.5})$  near the temperature and magnetic field induced first order phase transition [J]. *J. Mag. Mag. Mat.*, 2001, 231: 135.
- [12] Morellon L, Algarabel P A, Ibarra M R, Magen C, Ibarra M R, Skorokhod Y. Magnetic field induced structural phase transition in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{2.2})$  [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(22): R14721.
- [13] Hu Fengxia, Shen Baogen, Sun Jirong, Cheng Z H. 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.
- [14] Wang Fangwei, Wang Guangjun, Hu F X, Kurbakov A, Shen Baogen, Cheng Zhaohua. 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.
- [15] Handly R C O. *Modder Magnetic Materials Principles and Application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 92.
- [16] Liu G J, Sun J R, Shen J, Bao B, Zhang H W, Hu F X, 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. Magnetocaloric materials [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30: 387.