



非晶态 $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 合金的制备与磁热性能

彭嘉欣 唐本镇 陈棋鑫 李冬梅 郭小龙 夏雷 余鹏

Preparation and magnetocaloric properties of $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ amorphous alloy

Peng Jia-Xin Tang Ben-Zhen Chen Qi-Xin Li Dong-Mei Guo Xiao-Long Xia Lei Yu Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 026102 (2022) DOI: 10.7498/aps.70.20211530

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$Eu_{0.9}M_{0.1}TiO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm$) 的磁性和磁热效应

Magnetic and magnetocaloric effects of $Eu_{0.9}M_{0.1}TiO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm$) compounds

物理学报. 2018, 67(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181750>

一级磁结构相变材料 $Mn_{0.6}Fe_{0.4}Ni_{0.5}Ge_{0.5}$ 和 $Ni_{50}Mn_{34}Co_{2}Sn_{14}$ 的磁热效应与磁场的线性相关性

Linear dependence of magnetocaloric effect on magnetic field in $Mn_{0.6}Fe_{0.4}Ni_{0.5}Ge_{0.5}$ and $Ni_{50}Mn_{34}Co_{2}Sn_{14}$ with first-order magnetostructural transformation

物理学报. 2018, 67(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180927>

磁制冷材料 $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ 基合金成分与磁相变温度关系的高通量计算

High-throughput computation on relationship between composition and magnetic phase transition temperature of $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ -based magnetic refrigeration materials

物理学报. 2021, 70(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211085>

间隙原子H, B, C对 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in $LaFe_{11.5}Al_{1.5}$ compound

物理学报. 2018, 67(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>

非晶聚苯乙烯和 $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>

非晶态 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的制备与磁热性能*彭嘉欣¹⁾ 唐本镇¹⁾²⁾ 陈棋鑫¹⁾ 李冬梅¹⁾ 郭小龙¹⁾ 夏雷²⁾ 余鹏^{1)†}

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331)

2) (上海大学材料研究所, 上海 200072)

(2021年8月19日收到; 2021年9月14日收到修改稿)

具有优良磁热性能的材料是磁制冷技术应用的关键. 本文设计制备出了一种非晶态四元 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金条带, 系统地研究了该合金的磁热性能. Co 的引入增加了合金的非晶态热稳定性, 扩大了过冷液相区宽度. $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶态合金条带的居里温度和有效磁矩分别为 80 K 和 $7.21\mu_{\text{B}}$, 在 10 K 温度下饱和磁化强度达到 $173 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 矫顽力为 $0.8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 具有优异的软磁性能. 在 5 T 的外加磁场下, $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶态合金的磁熵变峰值和相对制冷能力分别高达 $10.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $918 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 该合金具有典型的二级磁相变特征, 可以在较宽的温度范围内实现磁制冷, 且 Gd 原子含量低于 50%, 成本较低, 表明该合金是一种理想的磁制冷材料.

关键词: 非晶态合金, 磁热效应, 磁熵变, 磁制冷

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 75.50.Kj, 81.05.Kf

DOI: 10.7498/aps.70.20211530

1 引言

能源与环境问题是人类面临的共同挑战, 节能环保技术因此受到了全世界的高度关注. 基于材料磁热效应 (magnetocaloric effect, MCE) 的磁制冷 (magnetic refrigeration, MR) 技术是一种环境友好的绿色技术, 具有良好的发展前景. 相较于目前的主流制冷技术——蒸汽压缩式制冷, MR 具有高效率、低能耗、低噪声、小型化等独特的优势. MR 替代传统制冷技术将产生巨大的经济和环保效益, 因此近年来对宽温区 MR 技术的研究一直是国内外的研究热点^[1-4]. MCE 是磁性材料在绝热条件下由磁场的变化而引起的温度变化效应^[5,6], 是磁性材料的内禀性质; 通常由两个重要参数来评估一个材料的磁制冷性能, 即磁熵变 (magnetic entropy change, $-\Delta S_{\text{m}}$) 和相对制冷能力 (relative cooling

power, RCP).

作为磁制冷技术的关键环节, 磁制冷工质的磁热性能直接决定制冷系统的功率与效率, 因此探索和开发具有优良磁热性能的新型磁性材料尤为重要^[7,8]. 不同类型磁性材料具有不同的磁熵变机制且各具优势. 其中, 以 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ^[9], $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ ^[10], $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ ^[11] 和 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ^[12] 为代表的具有一级磁相变特征的合金材料通常会表现出较大的磁熵变峰值 (peak value of the $-\Delta S_{\text{m}}$, $-\Delta S_{\text{m}}^{\text{peak}}$) 和较窄的磁熵变半高宽 (full width at half maximum of the $-\Delta S_{\text{m}}$, ΔT_{FWHM}), 加之难以避免的热滞及磁滞效应会限制该类材料的制冷效果, 使其无法在较宽的温度范围内工作; 相比之下, 具有二级磁相变特征的非晶态合金 (metallic glass, MG) 可以在较宽的工作温区实现磁制冷, 以获得较高的 RCP 值, 从而弥补了 $-\Delta S_{\text{m}}^{\text{peak}}$ 值较低的缺点^[13-15]. 此外, 长程无序的原子结构赋予了非晶态合金独特

* 国家自然科学基金 (批准号: 52071043) 和重庆市教委科学技术研究重点项目 (批准号: KJZD-K201900501) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengyu@cqu.edu.cn

的性能: 几乎为零的磁滞、高电阻率、良好的耐腐蚀性、成分调整范围大以及突出的力学性能, 这些特性使得 MG 作为磁制冷工质具有更大的优势^[16–18].

稀土 Gd 元素的 4f 层电子处于半满状态, 具有较大的理论磁矩, 因此 Gd 基非晶合金通常表现出优异的 MCE, 其 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 高、居里温度 (Curie temperature, T_c) 调制范围大, 非常适合于埃里克森制冷循环^[19]. 近年来, Gd 基非晶态合金的研究受到了广泛关注, 低 Gd 含量的 $\text{Gd}_{34}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{33}$ 体系具有优异的磁热性能, 在 5 T 外加磁场下 38 K 附近的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 高达 $11.06 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[20]; $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{25}(\text{NiCo})_{15}$ 非晶合金在 5 T 外加磁场下的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 和 RCP 值分别为 $6.31 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $890 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[21]; $\text{Gd}_{63}\text{Ni}_{37-x}\text{Co}_x$ ($x = 2, 5, 10, 12$) 系列非晶条带的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 在 125–137 K 温度范围内达到 $9.74 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其 RCP 值在 5 T 外加磁场下可达 $818.8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[22]; $\text{Gd}_{50}\text{Co}_{48}\text{Ni}_2$ 和 $\text{Gd}_{50}\text{Co}_{45}\text{Ni}_5$ 非晶条带在室温附近的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 分别为 $4.97 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $5.34 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[23]; $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$ 非晶条带在 5 T 外加磁场下 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 与 RCP 分别为 $9.25 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $851 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[24]. 稀土 Gd 价格比较昂贵, 不利于其大规模应用. 因此, 本文在 Gd-Ni-Al 三元合金的基础上, 通过 Co 元素替代 Gd 设计了四元 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金, 系统地研究了合金的磁热性能, 该合金在 Gd 基非晶合金家族中具有相对低的成本和优异的磁制冷能力.

2 实验

$\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 母合金铸锭由高纯金属单质原料 Gd (质量含量 99.9%), Ni (质量含量 99.99%), Al (质量含量 99.999%) 和 Co (质量含量 99.99%) 在氩气保护环境下由电弧炉反复熔炼 5 次制得, 接着在感应炉中通过单辊甩带法制备出厚度约为 30 μm 、宽度为 3–5 mm 的条带. 通过 X 射线衍射仪 (XRD, SHIMADZU XRD-6100 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射) 对所制备的条带进行结构表征; 采用 NETZSCH 差示扫描量热仪 (DSC-404C 型) 在氩气氛围中, 在 $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下获得样品的热力学参数; 使用综合性测量系统 (PPMS6000, Quantum Design) 测试样品在外磁场下的磁化强度随温度变化的 ($M-T$) 曲线、不同温度下的磁滞回线以及绝热磁化 ($M-H$) 曲线, 以确定样品的 T_c 、饱和磁化强度 (saturation magnetization, M_s), $-\Delta S_m$ 值以

及其他磁性参数. $M-T$ 曲线测试外加磁场为 0.03 T, 测试温度范围为 10–120 K; 磁滞回线测试外场为 5 T, 测试温度分别为 10 和 160 K; 并在选定温度范围内 (10–160 K) 测试了 5 T 外加磁场下的 $M-H$ 曲线.

3 结果与讨论

$\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金条带的 XRD 图谱如图 1 所示, XRD 图并无明显的晶化峰出现, 仅在 $2\theta = 35^\circ$ 附近展现出了无序结构特有的漫散射峰, 初步表明 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金条带为非晶态结构. 进一步结合图 1 插图中样品的 DSC 曲线可以发现, 在 $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下, DSC 曲线在晶化放热峰之前展现出了明显的玻璃转变吸热现象, 这进一步确定了 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的非晶结构特征. 从 DSC 曲线中可以得到合金的玻璃转变温度 T_g 、晶化温度 T_x 、熔化温度 T_m 、液相线温度 T_l 等热力学参数, 由此计算得到合金的过冷液相区 ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), γ 参数 ($\gamma = T_x / (T_g + T_l)$) 等列于表 1 中. 此外, 表 1 中还列出了 $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$ 非晶条带的热力学参数. 从表 1 热力学参数可见, 原子含量 10% 的 Co 元素的替换明显地降低了 $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$ 非晶条带的 T_g 和 T_x , 与 $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$ 合金相比^[22], $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的 ΔT_x 从 44 K 提高到了 80 K, 非晶态结构的热力学稳定性明显增强. Co 原子替换 Gd 原子后, 新的原子对 Gd-Co, Co-Ni, Co-Al 的混合焓分别为 $-22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

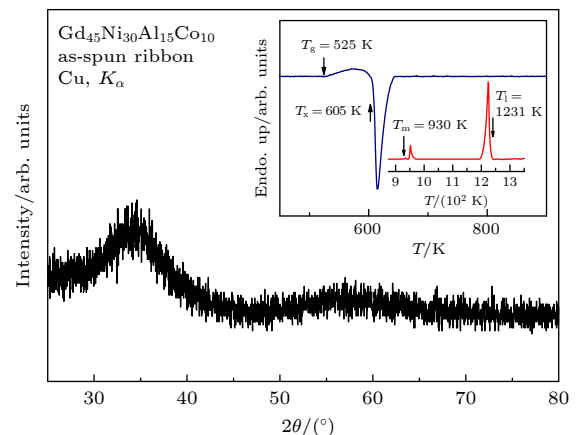


图 1 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金条带的 XRD 图像, 插图为合金条带的 DSC 曲线

Fig. 1. XRD pattern of the $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ alloy ribbon, the inset shows DSC trace of the alloy ribbon.

0 kJ·mol⁻¹ 和 -19 kJ·mol⁻¹, 即引入 Co 元素后合金的混合焓减小, 从而导致亚稳态结构的热力学稳定性提高 [25,26].

表 1 Gd₅₅Ni₃₀Al₁₅ 和 Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带的热力学参数

Table 1. Thermodynamics parameters of the Gd₅₅Ni₃₀Al₁₅ and Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous ribbons.

合金	T_g/K	T_x/K	$\Delta T_x/K$	T_m/K	T_l/K	γ
Gd ₅₅ Ni ₃₀ Al ₁₅	576	620	44	911	962	0.40
Gd ₄₅ Ni ₃₀ Al ₁₅ Co ₁₀	525	605	80	930	1231	0.35

图 2(a) 为 Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带在 0.03 T 外加磁场下的 $M-T$ 曲线, 测试温度范围为 10—120 K, 插图为 $(dM/dT)-T$ 曲线. $M-T$ 曲线中磁化强度变化最为剧烈的点对应合金的居里温度 T_c , 即 $(dM/dT)-T$ 曲线的最低点, 由此得到样品的 T_c 值为 80 K. Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带的 $H/M-T$ 曲线如图 2(b) 所示, 根据居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律计算得到样品的有效磁矩 (effective magnetic

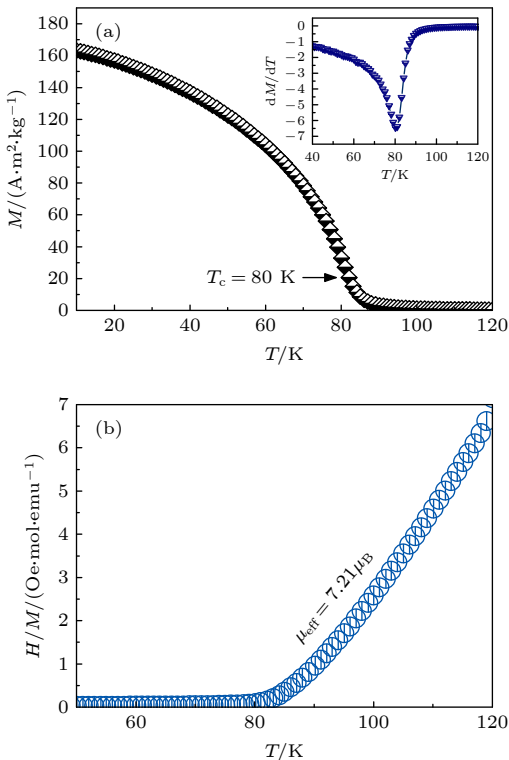


图 2 (a) Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶合金在 0.03 T 外加磁场下的 $M-T$ 曲线, 插图为 $(dM/dT)-T$ 曲线; (b) Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶合金磁场强度/磁化强度的温度依赖 ($H/M-T$) 曲线

Fig. 2. (a) The $M-T$ curve of Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous ribbon under a field of 0.03 T, the inset shows $(dM/dT)-T$ curve; (b) the $H/M-T$ curve for the Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous ribbon.

moment, μ_{eff}) 约为 $7.21\mu_B$, 稀土元素 Gd 的 4f 电子与过渡金属元素 Co 的 3d 电子之间存在较强的磁相互作用, 从而产生较大的磁矩 [27].

在 5 T 外加磁场下, Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶合金在 10 和 160 K 温度下的磁滞回线如图 3 所示. 在 10 K 时, Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶合金展现出良好的软磁性能, 如插图所示, 其矫顽力 (coercivity, H_C) 值极小, 约为 $0.8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, 极小的 H_C 表明该合金易于磁化和退磁, 从而在磁场作用下具有较小的磁滞损耗 (hysteresis loss), 同时合金的 M_s 达到 $173 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$; 当温度为 160 K 时, 磁滞回线则表现为顺磁性特征. 居里温度以下 Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 合金优良的软磁性能以及较高的饱和磁化强度表明该合金具有较好的能量转换效率.

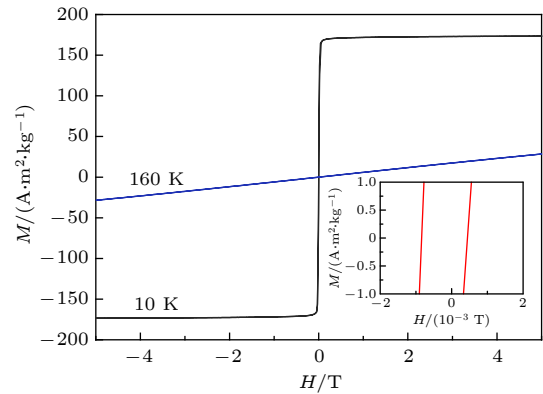


图 3 Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶合金在 5 T 外加磁场下 10 和 160 K 的磁滞回线, 插图为 10 K 温度下磁滞回线的放大部分

Fig. 3. The hysteresis loops of Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous alloy at 10 and 160 K under a field of 5 T, the inset shows the enlarged part of magnetic hysteresis loop at 10 K.

Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带在 5 T 外加磁场下的等温 $M-H$ 曲线如图 4(a) 所示, 测试温度范围为 10—160 K. 从图 4(a) 中可以看出, 合金在 T_c 以下的低温范围内具有较高的磁化率, 磁化强度随外加磁场的增大而迅速增大并达到饱和, 此时样品表现出显著的铁磁性; 在 T_c 附近, 样品的磁化率逐渐减小, 发生了铁磁-顺磁转变; 当温度达到 T_c 以上时, 此时合金完全转变为顺磁性, 磁化强度与外加磁场之间表现出近似线性的关系. 对于 Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带在磁场中发生的磁相变类型, 可进一步通过 Arrott ($H/M-M^2$) 曲线进行验证. 如图 4(b) 所示, Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ 非晶条带的 Arrott 曲线斜率均为正值, 根据 Banerjee 准则 [28], 说明该

合金发生了典型的二级磁相变. 这一相变特征使得该合金在磁热转换时具有较小的磁滞与热滞损耗, 同时其宽的相变区间使得合金具有连续变化的 $-\Delta S_m$, 从而产生相对较大的制冷量 [29].

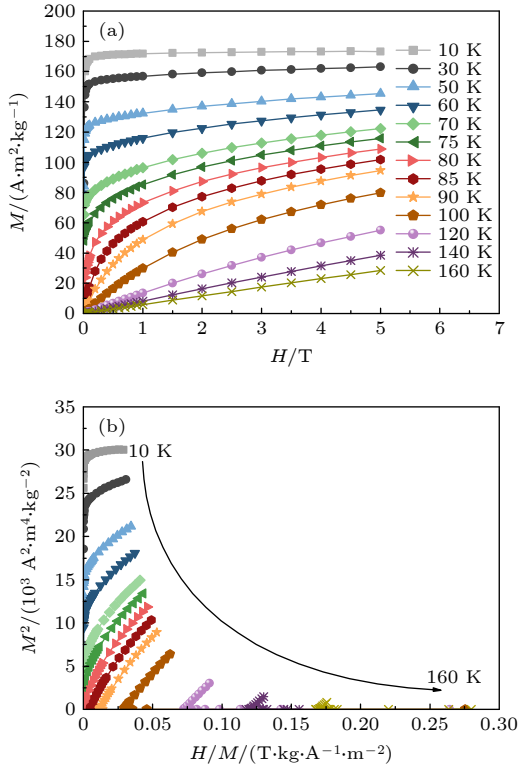


图 4 (a) $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶条带在不同温度下的绝热 M - H 曲线; (b) 合金的 Arrott 曲线
Fig. 4. (a) The adiabatic M - H curves of the $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ amorphous ribbon at different temperatures; (b) arrott curves of the amorphous ribbon.

基于一系列的绝热等温磁化曲线, 样品的 $-\Delta S_m$ 值可通过热力学麦克斯韦方程计算得出:

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

由此得到 $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶条带在 1—5 T 外加磁场下 $-\Delta S_m$ 随温度变化的 ($-\Delta S_m$ - T) 曲线. 如图 5(a) 所示, 所有的 $-\Delta S_m$ - T 曲线均表现出相似的变化趋势, 展现出二级磁相变材料特有的宽磁熵变峰特征. 在同一外加磁场下, 样品的 $-\Delta S_m$ 值随着温度升高均呈现先增大后减小的变化趋势, 并在 T_c 附近达到最大值. 在 5 T 外加磁场下, $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶条带的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 达到了 $10.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 超过稀土单质 Gd [30] 与 $Gd_{55}Ni_{30}Al_{15}$ 非晶态合金 [24], 达到一级磁相变材料 $Gd_5Si_2Ge_2$ [31] 的 55%, 与 Er

基、Ho 基、Dy 基非晶态合金的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 值 [32–35] 相接近.

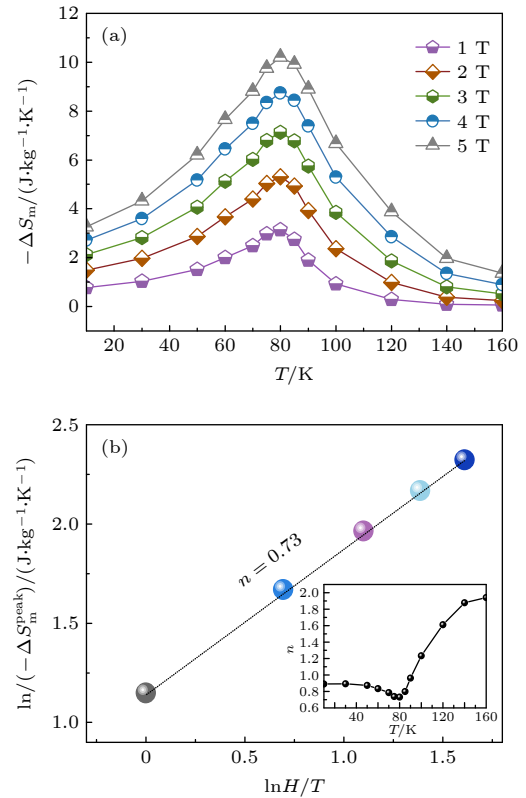


图 5 (a) $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶条带在不同磁场下磁熵变的温度依赖关系; (b) $\ln(-\Delta S_m^{\text{peak}})$ 与 $\ln H$ 的关系图, 插图为指数 n 随温度变化 n - T 曲线

Fig. 5. (a) Temperature dependence of magnetic entropy changes ($-\Delta S_m$) of the $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ amorphous ribbon under different magnetic field; (b) the $\ln(-\Delta S_m^{\text{peak}})$ vs. $\ln H$ plot of the amorphous ribbon, the inset shows the n - T curve of the amorphous ribbon.

从 $-\Delta S_m$ - T 曲线中还可以看出, 在同一温度下, $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶合金的 $-\Delta S_m$ 值随着磁场增加不断变大. 根据 $-\Delta S_m$ 的磁场依赖关系 $-\Delta S_m \propto H^n$ [36], 计算得到 $\ln(-\Delta S_m^{\text{peak}})$ - $\ln H$ 关系式, 可以对合金的磁熵变行为进行进一步研究. 如图 5(b) 插图所示, 指数 n 随温度的变化 (n - T) 曲线表明, 在低于 T_c 的铁磁温度范围内, n 值接近于 1; 随着温度升高, n 值下降, 在 T_c 附近 n 值约为 0.73; 当温度达到 T_c 以上的顺磁区域时, $n \approx 2$. $Gd_{45}Ni_{30}Al_{15}Co_{10}$ 非晶条带的 n - T 曲线表现出典型的软磁性合金的 MCE 行为, T_c 附近的 n 值略大于平均场理论所预测的值 $2/3$, 这一结果与其他大部分 Fe 基和 Gd 基非晶态合金相一致. 与平均场理论的偏差主要与非晶态合金中的局域不均匀性有关. 非晶态

合金中存在许多中短程有序原子团簇,正是这些异质结构的存在,造成非晶态合金在较宽温度范围内的磁性转变,并导致在 T_c 附近的 n 值略大于平均场的理论预测值^[29].

RCP 作为评估磁性材料 MR 性能的另一个重要指标,它综合考虑了磁熵变大小和温度区间,是衡量材料综合制冷能力的一个关键指标.根据 Gschneidner 方法^[37],基于 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 和 δT_{FWHM} 的数值,RCP 可以表示为

$$\text{RCP} = -\Delta S_m^{\text{peak}} \times \delta T_{\text{FWHM}}. \quad (2)$$

根据 (2) 式计算得到了 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带的 RCP 值.表 2 列出了 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带与已报道的部分 Gd 基晶态和非晶态合金的 T_c , 5 T 外加磁场下的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 及 RCP 值.

表 2 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 和部分 Gd 基非晶态 (A)、晶态 (C) 合金的 T_c , 5 T 磁场下的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 和 RCP 值
Table 2. T_c , $-\Delta S_m^{\text{peak}}$, and RCP under 5 T applied field of the $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous alloy and some other Gd-based amorphous and crystalline alloys.

合金	结构	T_c/K	$-\Delta S_m^{\text{peak}} / (\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	RCP / ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献
$\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$	A	80	10.2	918	本文
$\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$	A	122	6.9	524	[38]
$\text{Gd}_{68}\text{Ni}_{32}$	A	124	8	583	[38]
$\text{Gd}_{71}\text{Ni}_{29}$	A	122	9	724	[38]
$\text{Gd}_{60}\text{Ni}_{37}\text{Co}_3$	A	135	10.42	860	[17]
$\text{Gd}_{34}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{33}$	A	38	11.06	—	[20]
$\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{30}$	A	70	6.12	606	[24]
$\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$	A	71	7.98	782	[24]
$\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{20}$	A	75	8.49	806	[24]
$\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$	A	83	9.25	851	[24]
$\text{Gd}_{34}\text{Ni}_{22}\text{Co}_{11}\text{Al}_{33}$	A	54	9.91	—	[39]
$\text{Gd}_{55}\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_5$	A	105	9.8	615	[40]
$\text{Gd}_{60}\text{Al}_{25}(\text{NiCo})_{15}$	A	91	6.31	890	[21]
Gd	C	293	9.7	556	[30]
$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$	C	276	18.6	305	[31]

相较于三元 $\text{Gd}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}$ 非晶条带, $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 合金的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 值提高了约 10.3%, RCP 值提高了约 7.9%, 因此, Co 元素的加入有效地提高了合金的磁热性能. $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带在 5 T 外加磁场下的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 值达到 $10.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大于已报道的大多数 Gd 基非晶合金. $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}$

$\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带的 RCP 值在 5 T 外加磁场下达到 $918 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是稀土单质 Gd^[30] 的约 1.65 倍, 晶态合金 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ^[31] 的约 3 倍, 几乎是 Gd 基非晶合金中最高的. Wang 等^[20] 的研究结果表明, 在 Gd-TM 二元合金中, 与 Gd-Gd 和 TM-TM 间的交互作用相比, Gd-TM 间的交互作用对合金样品 T_c 的影响可忽略不计; 在 Gd-Co 二元合金中, Gd-Co 二元合金的 T_c 主要由更强的 Co-Co 原子间的交互作用决定^[41]; 而在 Gd-Ni 二元合金中, Gd 元素和 Ni 元素对合金磁性能的影响作用相当^[4]; 在 $\text{Gd}_{50}\text{Co}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0, 5$) 三元非晶态合金中, Al 原子本身可作为一个电子储存库, 为 Co 原子 3d 态填充提供 s, p 电子, 减少其 3d 电子之间的交换行为, 从而降低 Co-Co 间交互作用, 使得合金样品的 T_c 值减小^[41]. 在本文所制备的 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶态合金中, 虽然 Co 原子替换 Gd 原子可引入更强的 Co-Co 原子间的交互作用, 但 Al 元素的存在削弱了此交互作用, 使得合金样品的 T_c 略微减小. Belo 等^[42] 研究表明, 磁性材料的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 与 $T_c^{-2/3}$ 成正比关系, 即 $-\Delta S_m^{\text{peak}} \propto T_c^{-2/3}$, 所以 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶态合金在其 T_c 值略微减小的同时其 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 值增加.

4 结 论

综上所述, 本文通过感应熔炼甩带法成功制备了四元 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶态合金条带, 其中 Gd 元素含量低于 50%, 具有较低的原材料成本, 实验结果表明该合金具有优异的综合磁热性能. $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带的居里温度和有效磁矩分别为 80 K 和 $7.21\mu_B$; 在 10 K 下合金的饱和磁化强度为 $173 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 具有非常小的磁滞, 表现出良好的软磁性能. 居里温度附近的指数 n 值约为 0.73, 与平均场理论预测值 2/3 的偏差主要与非晶合金中的局域团簇有关. 该非晶态条带在 5 T 外加磁场下的 $-\Delta S_m^{\text{peak}}$ 和 RCP 值分别为 $10.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $918 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表明其具有优异的磁熵变性能和制冷能力, 从而证明 $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ 非晶条带是理想的磁制冷工质.

参考文献

- [1] Uporov S A, Ryltsev R E, Bykov V A, Uporova N S, Estemirova S K, Chitchev N M 2021 *J. Alloys Compd.*

854 157170

- [2] Fang Y K, Lai C H, Hsieh C C, Zhao X G, Chang H W, Chang W C, Li W 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A901
- [3] Yu P, Zhang J Z, Xia L 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 13948
- [4] Wang Y T, Liu Z D, Yi J, Xue Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056102 (in Chinese) [王永田, 刘宗德, 易军, 薛志勇 2012 物理学报 **61** 056102]
- [5] Warburg E 1881 *Ann. Phys.* **13** 141
- [6] Zhao X G, Lai J H, Hsieh C C, Fang Y K, Chang W C, Zhang Z D 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A911
- [7] Tang B Z, Liu X P, Li D M, Yu P, Xia L 2020 *Chin. Phys. B* **29** 056401
- [8] Huang L W, Tang B Z, Ding D, Wang X, Xia L 2019 *J. Alloys Compd.* **811** 152003
- [9] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [10] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [11] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, De Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [12] De Medeiros Jr L G, De Oliveira N A, Troper A 2010 *J. Alloys Compd.* **501** 177
- [13] Zhong X C, Tang P F, Gao B B, Min J X, Liu Z W, Zheng Z G, Zeng D C, Yu H Y, Qiu W Q 2013 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **56** 1096
- [14] Tang B Z, Huang L W, Song M N, Ding D, Wang X, Xia L 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **522** 119589
- [15] Yu P, Chen L S, Xia L 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **493** 82
- [16] Zhong X C, Tang P F, Liu Z W, Zeng D C, Zheng Z G, Yu H Y, Qiu W Q, Zhang H, Ramanujan R V 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A919
- [17] Ma Y F, Tang B Z, Xia L, Ding D 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 126101
- [18] Huo J T, Sheng W, Wang J Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176409 (in Chinese) [霍军涛, 盛威, 王军强 2017 物理学报 **66** 176409]
- [19] Wang X, Tang B Z, Wang Q, Yu P, Ding D, Xia L 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **554** 120146
- [20] Wang X, Wang Q, Tang B Z, Yu P, Xia L, Ding D 2021 *J. Rare Earths* **39** 998
- [21] Uporov S, Bykov V, Uporova N 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **521** 119506
- [22] Song M N, Huang L W, Tang B Z, Ding D, Wang X, Xia L 2019 *Intermetallics* **115** 106614
- [23] Song M N, Huang L W, Tang B Z, Ding D, Zhou Q, Xia L 2020 *Mod. Phys. Lett. B* **34** 2050050
- [24] Yuan F, Du J, Shen B L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 032405
- [25] Ma L Q, Inoue A 1999 *Mater. Lett.* **38** 58
- [26] Takeuchi A, Inoue A 2000 *Mater. Trans.* **41** 1372
- [27] Ding D, Tang M B, Xia L 2013 *J. Alloys Compd.* **581** 828
- [28] Banerjee S K 1964 *Phys. Lett.* **12** 16
- [29] Zhang H Y, Ouyang J T, Ding D, Li H L, Wang J G, Li W H 2018 *J. Alloys Compd.* **769** 186
- [30] Shen J, Wu J F, Sun J R 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 083902
- [31] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D 2004 *Nature* **429** 853
- [32] Feng J Q, Li F M, Wang G, Wang J Q, Huo J T 2020 *J. Non-Cryst. Solids* **536** 120004
- [33] Gao W L, Wang X J, Wang L J, Zhang Y K, Cui J Z 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **484** 36
- [34] Zhang H Y, Li R, Zhang L L, Zhang T 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 133903
- [35] Luo Q, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 211903
- [36] Franco V, Blázquez J S, Conde A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 222512
- [37] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565
- [38] Zhong X C, Tang P F, Liu Z W, Zeng D C, Zheng Z G, Yu H Y, Qiu W Q, Zou M 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 6889
- [39] Yu P, Wu C, Cui Y T, Xia L 2016 *Mater. Lett.* **173** 239
- [40] Xia L, Tang M B, Chan K C, Dong Y D 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 223904
- [41] Wu C, Ding D, Xia L 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 016102
- [42] Belo J H, Amaral J S, Pereira A M, Amara V S, Araújo J P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 242407

Preparation and magnetocaloric properties of $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous alloy*

Peng Jia-Xin¹⁾ Tang Ben-Zhen¹⁾²⁾ Chen Qi-Xin¹⁾ Li Dong-Mei¹⁾
Guo Xiao-Long¹⁾ Xia Lei²⁾ Yu Peng^{1)†}

1) (*Chongqing Key Laboratory of Photo-Electric Functional Materials, College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China*)

2) (*Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

(Received 19 August 2021; revised manuscript received 14 September 2021)

Abstract

Materials with excellent magnetocaloric properties are a key factor for the application of magnetic refrigeration technology. In this work, an amorphous ribbon of quaternary $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ alloy is designed and prepared, and the magnetocaloric properties of the alloy are systematically studied. The introduction of Co can improve the thermal stability of the amorphous structure. The Curie temperature and effective magnetic moment of $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous ribbon are 80 K and $7.21 \mu_{\text{B}}$, respectively. At 10 K temperature, the saturation magnetization and the coercivity of the alloy reach $173 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ and $0.8 \text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, respectively, which indicates excellent soft magnetic properties. At 5 T magnetic field, the peak value of magnetic entropy change and relative cooling capacity of $\text{Gd}_{45}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{10}$ amorphous alloy are as high as $10.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ and $918 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. The amorphous alloy has typical secondary magnetic phase transition characteristics, and the magnetic refrigeration can be realized in a wide temperature range. The Gd atomic content is less than 50% with low cost, which means that the alloy is an ideal magnetic refrigeration material.

Keywords: amorphous alloy, magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic refrigeration

PACS: 61.43.Dq, 64.70.pe, 75.50.Kj, 81.05.Kf

DOI: 10.7498/aps.70.20211530

* Project supported by the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 52071043) and the Key Project of Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission of China (Grant No. KJZD-K201900501).

† Corresponding author. E-mail: pengyu@cqu.edu.cn