

Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂合金磁熵变的研究

邱俊婷*, 戴 键, 时阳光

南京航空航天大学, 理学院, 江苏 南京
Email: *qiu junting@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2021年2月4日; 录用日期: 2021年3月18日; 发布日期: 2021年3月25日

摘 要

我们采用电弧熔炼和真空热处理的方法制备了Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂合金, 通过该合金的等温磁化曲线, 对其相变类型和磁卡效应展开研究。根据Arrott曲线和Inoue-Shimizu模型确定Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂合金的相变属于二级相变。根据等温磁化曲线的数据计算了Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂合金的熵变, 计算结果表明随着磁场的增加熵变值不断增加, 且在外加磁场相同时, 熵变值在居里温度附近达到最大值。在30 kOe的磁场中, Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂磁熵变和制冷系数分别为6.86 J/kg·K和235.78 J/kg。通过与其它文献所报道的Laves相合金相对比, 可以知道Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂的制冷系数要优于大多数Laves相合金。

关键词

Laves相合金, 磁熵变, 磁卡效应

Magnetic Entropy Change of Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂

Junting Qiu*, Jian Dai, Yangguang Shi

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu
Email: *qiu junting@nuaa.edu.cn

Received: Feb. 4th, 2021; accepted: Mar. 18th, 2021; published: Mar. 25th, 2021

Abstract

Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂ alloy was synthesized by arc melting and subsequent annealing. We have studied magnetocaloric effect (MCE) and transition order by isothermal magnetization curves. According to Arrott curve and Inoue-Shimizu model, the phase transition of Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂ alloy belongs to the second-order phase transition. The entropy change of Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂ alloy is calculated based on the data of isothermal magnetization curves. The results show that the entropy change increases with the increase of magnetic field. In the case of the same external magnetic field, the entropy change of Dy(Co_{0.5}Ni_{0.5})₂ reaches the maximum near Curie temperature. The maximum

*通讯作者。

magnetic entropy change and the refrigerant capacity of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ alloy are 6.86 J/kg·K and 235.78 J/kg in a magnetic field of 30 kOe. By comparing with Laves compounds reported in other literatures, it can be seen that the refrigerant capacity of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ is better than that of other compounds.

Keywords

Laves Phase, Magnetic Entropy Change, Magnetocaloric Effect

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

以氟利昂为传统的传统气体制冷技术，对于社会生态环境造成了巨大破坏。而以磁卡效应为原理的新型功能材料，可以有效的解决该问题。磁卡效应(MCE)是通过施加外磁场来改变磁性材料磁矩的有序度，进而引起材料磁熵的变化，最后导致材料的吸放热。其特征通常是在外加磁场强度发生改变时产生等温磁熵变化(ΔS)和绝热温度变化(ΔT_{ad})，同时这两种变化在居里温度 T_C 附近改变最快[1]。

R-M (R 为稀土元素, M 为 3d 过渡族元素)金属化合物因温度或磁场变化而引起多相转变, 正不断吸引着基础科学和应用领域研究人员的兴趣[2] [3] [4] [5] [6]。Laves 相化合物是在已知的 R-M 化合物中最多的。许多 RM_2 化合物在低温下会发生结构相变, 值得注意的是过渡金属 Co 与不同稀土形成的化合物相变类型不同, 例如: 当稀土为 Dy, Ho 和 Er 时为一级相变, 其他镧系元素时为二级相变[7] [8]。因此, RCO_2 (R = 稀土)化合物的磁性机理一直被深入研究[9] [10]。众所周知, 相较于一级相变, 二级相变具有低滞后、宽温域等优势。而之前的研究表明, 对 ErCo_2 掺杂过渡族元素 Fe 可以实现一级相变到二级相变的改变[11]。因此本文通过过渡族元素 Ni 掺杂 DyCo_2 实现: DyCo_2 的一级相变到 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的二级相变的改变, 以及 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的高制冷能力。

2. 实验方法

首先利用 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的化学元素比来进行配料, 其中 Dy 的纯度为 99.9%, Co 和 Ni 的纯度为 99.99%。由于稀土金属 Dy 在熔炼过程中容易挥发, 因此, 在配料过程中将 Dy 过量 5% 以补偿挥发所造成的损失, 防止其它杂质相的形成。将原料放置在氩气氛的电弧熔炼炉中反复熔炼五次, 使合金充分熔化混合保证其均匀性, 最后得到 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 铸锭。随后将 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 铸锭密封在石英管中, 并将其放入箱式炉中在 900℃ 的温度下退火 5 天。将退火后的样品使用综合物性测量系统 (PPMS) 测量样品的磁化曲线。以 2 K/min 的速率将样品冷却至 100 K, 由于样品为块体, 在达到指定温度时, 样品内部温度可能并未达到指定温度。因此, 在达到指定温度后维持该温度 20 min 左右再进行测量, 避免因样品温度引起的实验误差。在样品温度稳定之后以 30 Oe/s 的速率增加磁场并记录数据。随后再以 4 K 的温度间隔降温, 在达到指定温度后维持该温度 20 min 之后再增加磁场进行测量, 测量的温度区间为 100 K 至 44 K。最后将测量出的磁化曲线数据使用 Matlab 进行数据处理, 计算出 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的磁熵变值。

3. 结果与讨论

图 1 是不同温度下(44 K 到 100 K 之间)测量的等温磁化曲线, 温度间隔为 4 K, 图中数据均为增加磁

场时所测量出来的数据。从图 1 中能够看出在同一温度下，随着磁场的增加磁矩值不断增加。

通过 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的等温磁化曲线可以绘制出 Arrott 曲线，结果如图 2(a)所示。根据 A. Banerjee 判据，Arrott 曲线的斜率可以用来判断相变的类型：如果曲线的斜率表现为负则是一级相变；如果曲线的斜率表现为正则是一级相变[12] [13]。图中 Arrott 曲线的斜率均为正，也就说明了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的相变类型是二级相变。

根据 Gibbs 自由能和系统处在能量最小的状态时 $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$ ，可以得出：

$$H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (1)$$

所以系数 $A(T)$ 、 $B(T)$ 和 $C(T)$ 可以用 H 和 M 的多项式拟合来获得。 $A(T)$ 和 $B(T)$ 的计算结果如图 2(b)所示。根据 Inoue-Shimizu 模型， $A(T)$ 为反转磁化率，会在 T_C 处达到最小值。而在 T_C 处的 $B(T)$ 决定着样品的相变类型：对于一级相变 $B(T)$ 为负值，对于二级相变 $B(T)$ 为非负值[14] [15] [16]。从图 2(b)中可以看出，当 $T = T_C$ 时 $B(T)$ 为正，这说明了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的相变为二级相变。

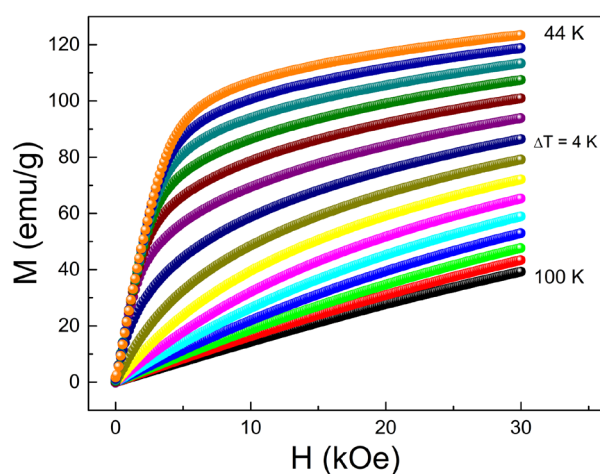


Figure 1. Magnetic field dependence of the magnetization for $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$
图 1. $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的等温磁化曲线

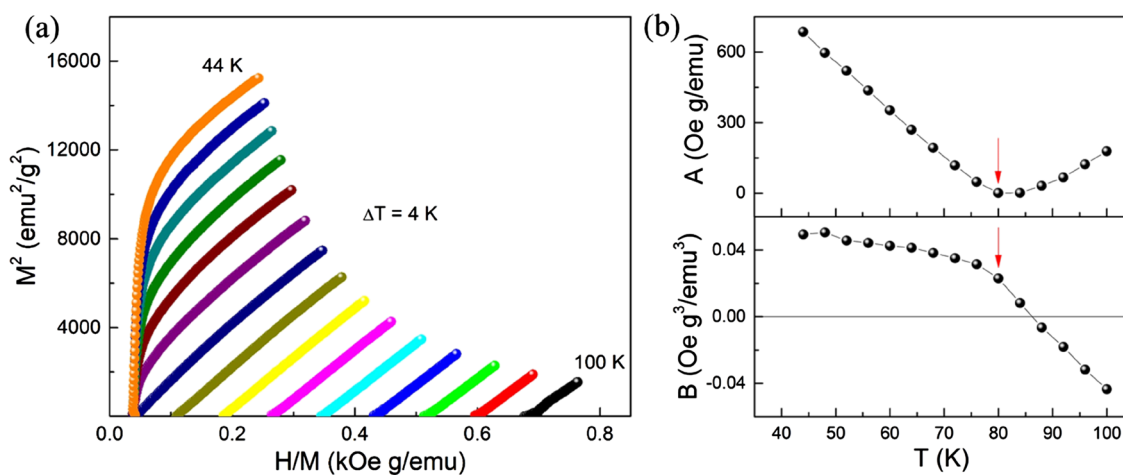


Figure 2. (a) Arrott plots of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ and (b) The fitted parameter $A(T)$ and $B(T)$ as a function of temperature of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$

图 2. (a) $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的 Arrott 曲线和 (b) $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的 $A(T)$ 和 $B(T)$ 与温度的关系图

根据热力学第二定律以及热力学的麦克斯韦关系式可以推导出磁熵变 ΔS 与温度 T 、外加磁场 H 产生的磁化强度 M 之间的关系:

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (2)$$

在本文中我们主要利用分离磁场下温度与磁化强度的关系曲线计算磁熵变, 所以 ΔS 可以近似由以下方程得到[17]:

$$-\Delta S = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (3)$$

通过等温磁化曲线和公式(3)我们能够得到在不同外加磁场下 $-\Delta S$ 随温度变化的曲线, 如图 3 所示。从图中可以看到在 30 kOe 的磁场中 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的磁熵变是最大的, 其最大值为 6.86 J/kg·K。

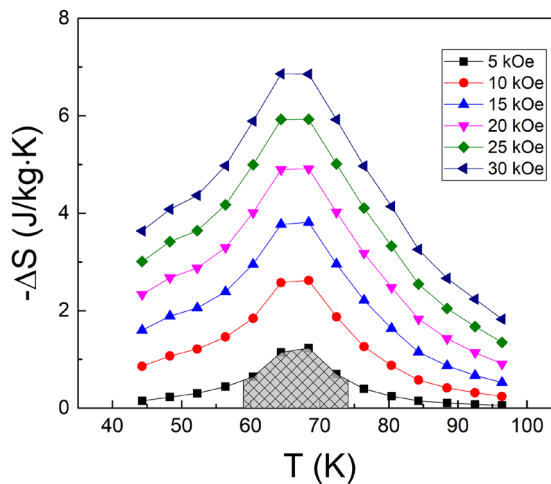


Figure 3. Magnetic entropy change vs temperature of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ at different magnetic field
图 3. $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 在不同外加磁场下的熵变随温度变化关系示意图

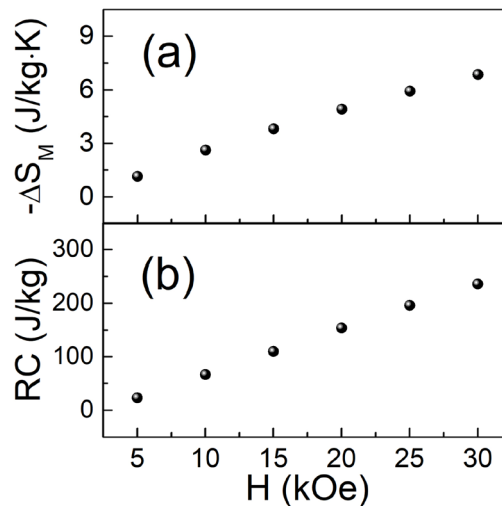


Figure 4. (a) Maximum magnetic entropy change and (b) Refrigerant capacity vs magnetic field of $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$
图 4. $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的(a)最大磁熵变($-\Delta S_M$)和(b)制冷系数(RC)与磁场的关系图

除了磁熵变, 制冷系数(RC)同样也是磁卡效应中的重要性质。制冷系数(RC)为

$$RC = \int_{T_{\text{hot}}}^{T_{\text{cold}}} \Delta S_M dT \quad (4)$$

式中 T_{hot} 和 T_{cold} 为 $\Delta S = \Delta S_M/2$ 时的温度。RC 即为曲线和横轴所围成的面积，如图 3 中阴影部分所示。图 4(a)和图 4(b)分别是最大磁熵变(ΔS_M)和 RC 随外加磁场变化的关系图。

通过文献调研，我们得到了其它 Laves 相合金在 10 kOe 下的制冷系数[18] [19] [20]。由图 5 可知， $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的制冷系数是这些合金中最高的，它远远大于 T_C 较高的其它合金，略高于 T_C 较低的合金，这使它有着更好的应用前景。

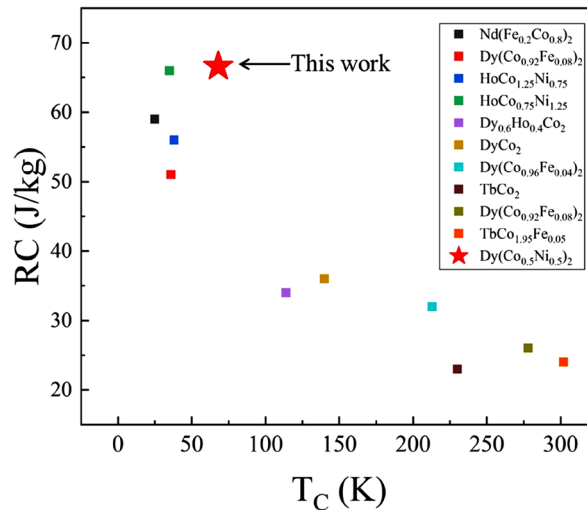


Figure 5. Refrigeration coefficients of different Laves phase compounds
图 5. 不同 Laves 相化合物的制冷系数

4. 结论

采用电弧熔炼和真空热处理的方法制备了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 合金，测量了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 合金的等温磁化曲线。依据 Arrott 曲线的斜率为正以及在 T_C 处 $B(T)$ 的值为正确定了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 合金的相变类型为二级相变。通过等温磁化曲线计算出了 $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的磁熵变，并且在 30 kOe 的磁场中其磁熵变最大值为 6.86 J/kg·K，制冷系数为 235.78 J/kg。与其它 Laves 相合金对比可以看出在 10 kOe 的磁场中， $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 的制冷系数高于其它合金，这使它有着较好的应用前景。

基金项目

本研究受到了国家自然科学基金 No.11475086 项目的资助。

参考文献

- [1] Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr.K.A. (1997) Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Physical Review Letters*, **78**, 4494-4997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
- [2] Sagawa, M., Fujimura, S., Yamamoto, H., Matsuura, Y. and Hiraga, K. (1984) Permanent Magnet Materials Based on the Rare Earth-Iron-Boron Tetragonal Compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, **20**, 1584-1589. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1984.1063214>
- [3] Buschow, K.H.J., Naastepad, P.A. and Westendorp, F.F. (1969) Preparation of SmCo_5 Permanent Magnets. *Journal of Applied Physics*, **40**, 4029-4032. <https://doi.org/10.1063/1.1657138>
- [4] Clark, A.E. and Belson, H.S. (1971) Giant Room-Temperature Magnetostrictions in TbFe_2 and DyFe_2 . *Physical Review B*, **5**, 3642-3644. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3642>

- [5] Gutfliesch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G. and Liu, J.P. (2011) Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advance Materials*, **23**, 821-842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
- [6] Pecharskya, V.K., Gschneidner, Jr.K.A., Mudryka, Y. and Paudyal, D. (2009) Making the Most of the Magnetic and Lattice Entropy Changes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 3541-3547. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.013>
- [7] Mudryk, Y., Paudyal, D., Pathak, A.K., Pecharsky, V.K. and Gschneidner, Jr.K.A. (2016) Balancing Structural Distortions via Competing 4f and Itinerant Interactions: A Case of Polymorphism in Magnetocaloric HoCo₂. *Journal of Materials Chemistry C*, **4**, 4521-4531. <https://doi.org/10.1039/C6TC00867D>
- [8] Khmelevskiy, S. and Mohn, P. (2000) The Order of the Magnetic Phase Transitions in RCo₂ (R = Rare Earth) Intermetallic Compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **12**, 9453-9464. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/45/308>
- [9] Yamada, H., Inoue, J., Terao, K., Kanda, S. and Shimizu, M. (1984) Electronic Structure and Magnetic Properties of YM₂ Compounds (M = Mn, Fe, Co and Ni). *Journal of Physics F: Metal Physics*, **14**, 1943-1960. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/8/023>
- [10] Bloch, D., Edwards, D.M., Shimizu, M. and Voiron, J. (1975) First Order Transitions in ACo₂ Compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**, 1217-1926. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/6/022>
- [11] 刘懿德, 时阳光. 亚铁磁 Er(Co_{1-x}Fe_x)₂ 的宽温域磁热效应[J]. 应用物理, 2019, 9(12): 511-517.
- [12] Zheng T.F., Shi Y.G., Hu C.C., Fan, J.Y., Shi, D.N., Tang, S.L. and Du, Y.W. (2012) Magnetocaloric Effect and Transition Order of Mn₅Ge₃ Ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 4102-4105. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.07.031>
- [13] Wood, M.E. and Potter, W.H. (1985) General Analysis of Magnetic Refrigeration and Its Optimization Using a New Concept: Maximization of Refrigerant Capacity. *Cryogenics*, **25**, 667-683. [https://doi.org/10.1016/0011-2275\(85\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90187-0)
- [14] Inoue, J. and Shimizu, M. (1988) First- and Second-Order Magnetic Phase Transitions in (RY)Co₂ and R(Co-Al)₂ (R = Heavy Rare-Earth Element) Compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **18**, 2487. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/11/020>
- [15] Brommer, P.E. (1989) A Generalization of the Inoue-Shimizu Model. *Physica B: Condensed Matter*, **154**, 197-202. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(89\)90068-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90068-9)
- [16] Inoue, J. and Shimizu, M. (1982) Volume Dependence of the First-Order Transition Temperature for RCo₂ Compounds. *Metal Physics*, **12**, 1811. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/8/021>
- [17] Gschneidner, K.A. and Pecharsky, V.K. (2000) Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*, **30**, 387. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>
- [18] Halder, M., Yusuf, S.M., Mukadam, M.D. and Shashikala, K. (2010) Magnetocaloric Effect and Critical Behavior near the Paramagnetic to Ferrimagnetic Phase Transition Temperature in TbCo_{2-x}Fe_x. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 174402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174402>
- [19] Han, Z.D., Hua, Z.H., Wang, D., Zhang, C., Gu, B. and Du, Y. (2006) Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in Dy(Co_{1-x}Fe_x)₂ Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **302**, 109-112. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.08.013>
- [20] Zheng, W.G., Cui, Y., Chen, F.H., Shi, Y.G. and Shi, D.N. (2018) Magnetocaloric Effect in Nd(Co_{0.8}Fe_{0.2})₂ Laves Compound with Wide Operating Temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **460**, 137-140. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.059>