

PrAl₂化合物磁熵变的研究

夏承冉, 时阳光

南京航空航天大学物理学院, 江苏 南京

收稿日期: 2024年3月1日; 录用日期: 2024年4月1日; 发布日期: 2024年4月7日

摘要

我们采用电弧熔炼和真空退火的方式制备了PrAl₂合金, 通过测量该合金的等温磁化曲线, 对其相变类型和磁热效应展开了研究。根据Arrot曲线确定了PrAl₂合金的相变属于二级相变。依据等温磁化曲线计算了合金的磁熵变, 在相同磁场下, 在居里温度附近达到最大值。在50 kOe磁场中, 合金的磁熵变和制冷能力分别为14.61 J/kg·K和175.33 J/kg。表明了PrAl₂作为磁性制冷剂有着潜在的应用前景。

关键词

磁热效应, 磁熵变, 制冷能力

A Study on the Magnetic Entropy Change of PrAl₂ Compounds

Chengran Xia, Yangguang Shi

College of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu

Received: Mar. 1st, 2024; accepted: Apr. 1st, 2024; published: Apr. 7th, 2024

Abstract

PrAl₂ alloy was prepared by arc melting and vacuum annealing, and its phase transition type and magnetocaloric effect were studied by measuring its isothermal magnetization curve. According to the Arrow curve, the phase transition of PrAl₂ alloy belongs to the second order phase transition. The magnetic entropy change of the alloy was calculated based on the isothermal magnetization curve, and reached its maximum value near the Curie temperature under the same magnetic field. In a magnetic field of 50 kOe, the magnetic entropy change and the refrigerant capacity of the alloy are 14.61 J/kg·K and 175.33 J/kg, respectively. This indicates that PrAl₂ has potential application prospects as a magnetic refrigerant.

Keywords

Magnetocaloric Effects, Magnetic Entropy Change, Refrigerant Capacity

Copyright © 2024 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

磁制冷是一种基于磁热效应的创新高效清洁装置新技术[1]。这种系统的最大优点是提高了设备效率,减少了二氧化碳的产生,节省了能源,并且使用一种固体的、不挥发的制冷剂,可以取代温室气体制冷剂[2]。因此,寻找具有巨大磁热效应特性的新型材料对科技进一步发展具有重要的意义。室温下稀土二铝化物以 $MgCu_2$ 型立方 Laves 相晶体结构结晶,过去的几十年,对 RAI_2 ($R =$ 稀土)金属化合物的磁性性质经过了实验和理论的广泛研究[3]-[8],已经观察到十分有意义的磁性行为,并且这类化合物具有巨大的磁热效应[2] [9] [10],因此在磁制冷方面有着广泛的应用前景,有望成为新一代的智能材料。众所周知,与一级相变相比,二级相变具有宽温区、低滞后等优点,因此二级相变材料是较为理想的制冷材料[11] [12] [13] [14]。之前对 RAI_2 化合物的研究表明, $PrAl_2$ 在居里温度以下会经历立方到四方的晶格畸变[15]。因此在本文中,我们对 $PrAl_2$ 化合物进行了磁性测量,来研究化合物的相变类型以及磁熵变。

2. 实验方法

多晶 $PrAl_2$ 合金是在氩气气氛中通过电弧熔化的适当组成金属而成。 Pr 成分纯度为 99.9%, Al 的纯度为 99.99%,由于稀土元素 Pr 在熔炼过程中易挥发,因此在配料过程中将 Pr 过量 5% 以补偿熔炼过程中所造成的损失。将原料放置在氩气氛围的电弧熔炼炉中,为保证材料成分均匀,将样品反复熔炼 3 次以上。然后将熔炼后的锭子用铝箔包裹封闭在石英管中,在温度 $900^\circ C$ 下退火 24 小时。将退火后的样品利用综合物性测量系统 (PPMS) 来测量 100 Oe 外磁场下样品磁化强度 (M) 和温度 (T) 之间的关系。随后测量降温过程中样品在零场冷 (ZFC) 模式下的一系列等温磁化曲线,测量的温度区间在 10~46 K, 磁场范围在 0~5 T。

3. 结果与讨论

图 1 给出了 $PrAl_2$ 化合物在 100 Oe 外加磁场下的磁化强度随温度变化的曲线,根据 Curie-Weiss 定律,在顺磁状态,化合物的磁化率满足 $\chi = C/(T - T_c)$,其中 C 为居里常数, T_c 为居里温度。由此可以得到 $PrAl_2$ 化合物的顺磁态到铁磁态转变温度为 33 K。

图 2 是 $PrAl_2$ 化合物不同温度下的等温磁化曲线,温度变化范围在 10~46 K,其中在 16~46 K 温度范围内,温度间隔为 1 K。从图中知道,在同一温度下,随着磁场的增加磁化强度不断增大。通过等温磁化曲线,计算得到了化合物的 Arrot 曲线,结果如图 3(a)所示。根据 Banerjee 判据,可以通过 Arrot 曲线的斜率来判断相变的类型:一级相变中曲线的斜率为负值;二级相变的曲线斜率为正值[16] [17]。从图中可以知道 Arrot 曲线的斜率皆为正值,也就表明 $PrAl_2$ 化合物相变类型为二级相变。

根据 Landau 理论,材料的 Gibbs 自由能可以表示为:

$$G(T, M) = G_0 + \frac{1}{2} A(T) M^2 + \frac{1}{4} B(T) M^4 + \frac{1}{6} C(T) M^6 - MH \quad (1)$$

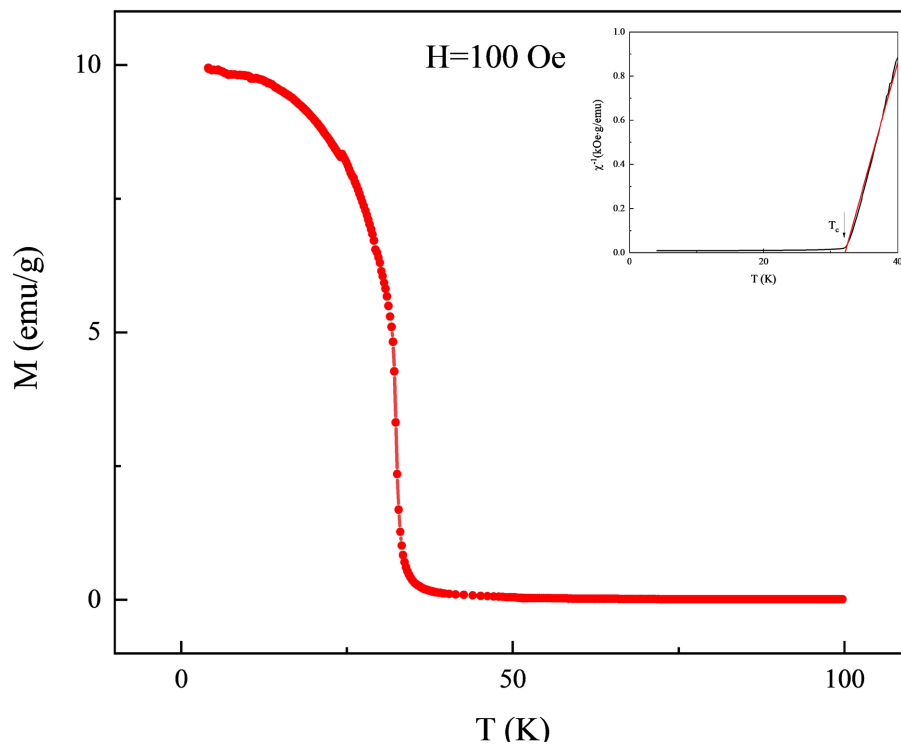


Figure 1. The temperature dependent DC magnetization of PrAl_2 under an external magnetic field of 100 Oe. The illustration shows the curve of the compound's reverse magnetization with temperature, where the red line represents the result of linear fitting of the high-temperature part

图 1. 在 100 Oe 外磁场下的 PrAl_2 化合物的温度依赖性直流磁化强度, 插图表示化合物的反转磁化率随温度变化的曲线, 其中红线为对高温部分进行线性拟合的结果

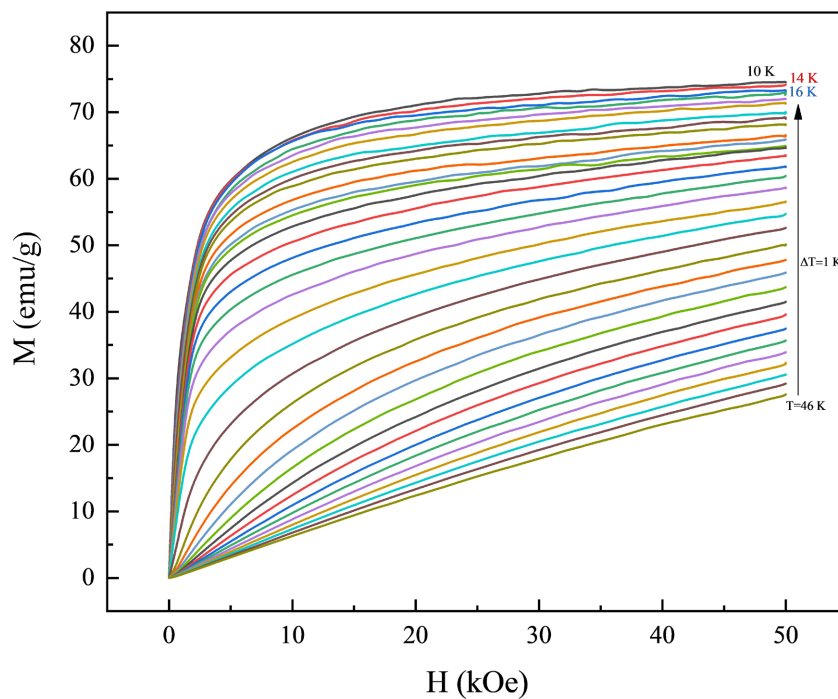


Figure 2. Isothermal magnetization curve of PrAl_2 compound

图 2. PrAl_2 化合物的等温磁化曲线

其中 $A(T)$ 、 $B(T)$ 和 $C(T)$ 分别是与温度有关的系数。为了维持体系能量最小, 即 $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$, 可以得到:

$$H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (2)$$

因此 $A(T)$ 、 $B(T)$ 和 $C(T)$ 可以通过 H 和 M 的多项式拟合来获得, 其计算结果如图 3(b) 所示。根据 Inoue-Shimizu 模型, $A(T)$ 为材料的反转磁化率, 并且在居里温度时为最小值; $B(T)$ 决定材料的相变类型, 在居里温度时, 如果 $B(T)$ 为负值则为一级相变, 如果为非负值则为二级相变[18] [19] [20]。从图 3(b) 可以知道, 在居里温度处, $B(T)$ 为正, 表明 PrAl_2 的相变为二级相变。

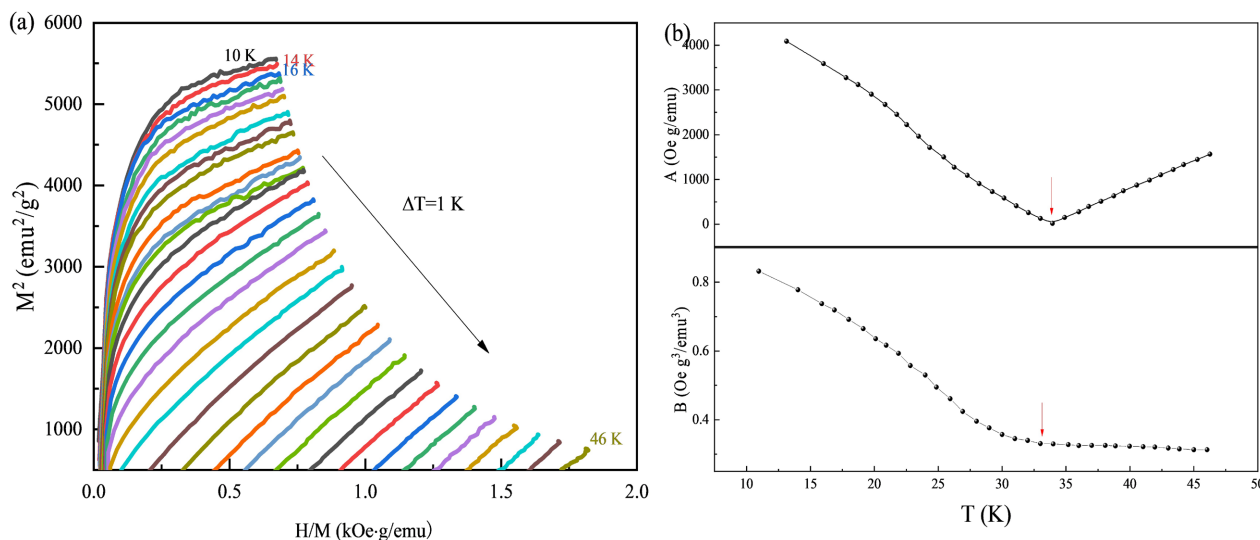


Figure 3. (a) Arrot curve of PrAl_2 compound, (b) The fitted parameter $A(T)$ and $B(T)$ as a function of temperature of PrAl_2 compound
图 3. (a) PrAl_2 化合物的 Arrot 曲线, (b) PrAl_2 化合物的 $A(T)$ 和 $B(T)$ 随温度的变化关系

PrAl_2 化合物的磁熵变 (ΔS) 作为温度和磁场的函数可以通过使用麦克斯韦关系从等温磁化曲线计算得到:

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (3)$$

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来计算磁熵变, 所以 ΔS 可以近似由以下方程得到[21]:

$$-\Delta S = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (4)$$

根据等温磁化曲线和关系式(3)可以得到不同外加磁场下 $-\Delta S$ 随温度变化的曲线, 如图 4 所示。从图中可以得到, 在 50 kOe 的磁场下, PrAl_2 的熵变值达到最大, 为 14.61 J/kg·K。

除磁熵变以外, 制冷能力(RC)也是磁热效应中的重要性质。制冷能力(RC)为:

$$RC = \int_{T_{\text{hot}}}^{T_{\text{cold}}} \Delta S_M dT \quad (5)$$

式中 T_{hot} 和 T_{cold} 分别是 $\Delta S = \Delta S_M/2$ 时的温度。 ΔS_M 和 RC 随磁场的变化关系如图 5 所示, 由图可以知道在 50 kOe 时, RC 值达到最大, 为 175.33 J/kg, 由此可以知道 PrAl_2 作为磁性制冷剂有着潜在的应用前景。

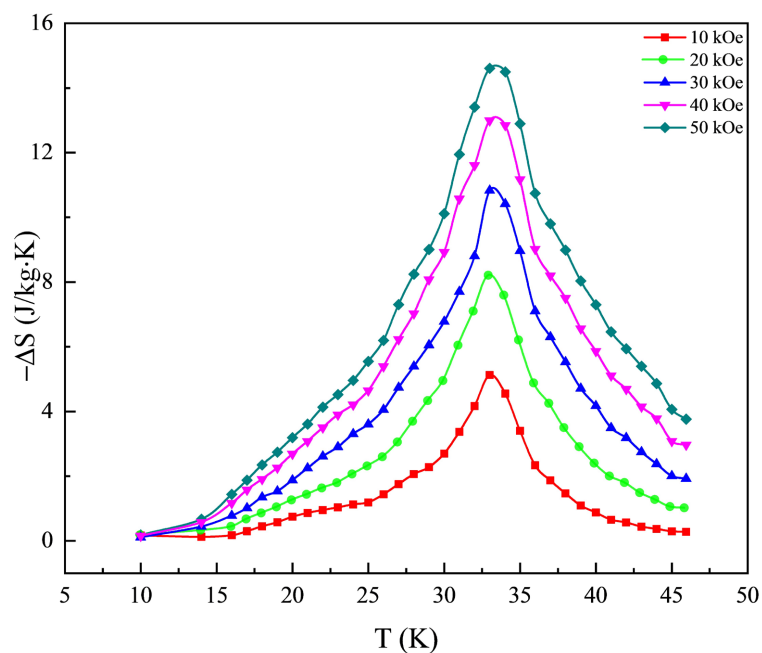


Figure 4. Temperature dependent changes in magnetic entropy of PrAl₂ compounds at different magnetic fields
图 4. PrAl₂ 化合物在不同外加磁场下的磁熵变随温度的变化

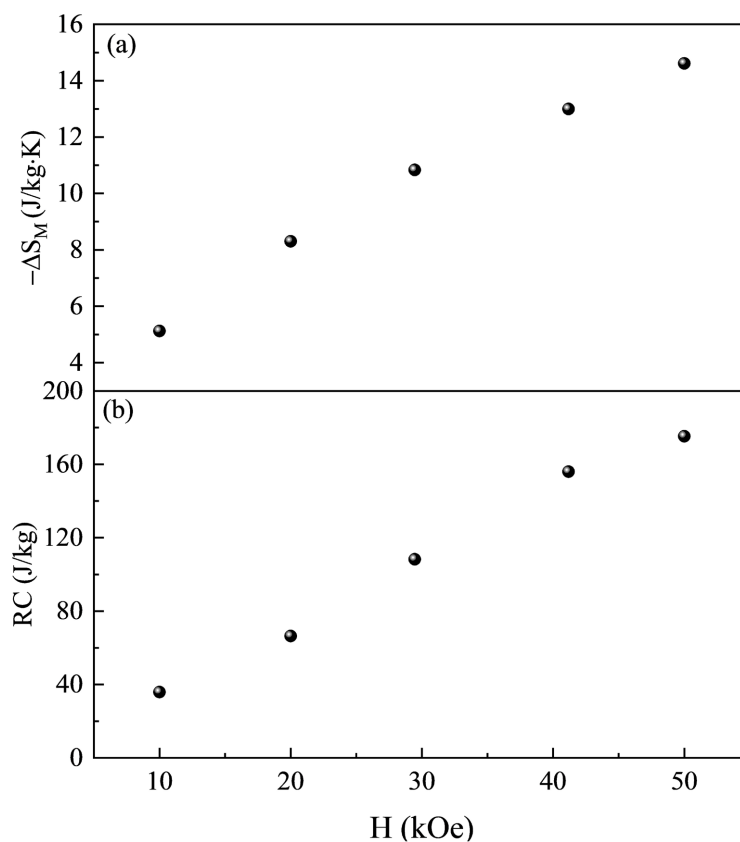


Figure 5. (a) The relationship between maximum magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) and (b) refrigeration capacity (RC) of PrAl₂ compound and magnetic field

图 5. PrAl₂ 化合物的(a) 最大磁熵变($-\Delta S_M$)和(b) 制冷能力(RC)与磁场的关系

4. 结论

本文通过电弧熔炼和真空退火的方法制备了 PrAl_2 合金, 测量了合金的直流磁化强度和等温磁化曲线, 并由磁化曲线得到了 Arrot 曲线。根据曲线的斜率得到了 PrAl_2 合金的形变类型为二级相变。通过等温磁化曲线计算得到的磁熵变, 在 50 kOe 磁场下达到最大为 14.61 J/kg·K, 此时的制冷能力为 175.33 J/kg, 表明了 PrAl_2 合金具有潜在的应用前景。

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] Tishin, A.M. and Spichkin, Y.I. (2014) Recent Progress in Magnetocaloric Effect: Mechanisms and Potential Applications. *International Journal of Refrigeration*, **37**, 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.jrefrig.2013.09.012>
- [2] De Sousa, V.S.R., Carvalho, A.M.G., Plaza, E.J.R., Alho, B.P., Tedesco, J.C.G., Coelho, A.A. and Von Ranke, P.J. (2011) Investigation on the Magnetocaloric Effect in (Gd, Pr) Al_2 Solid Solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 794-798. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.10.046>
- [3] Llamazares, J.S., Zamora, J., Sánchez-Valdés, C.F. and Álvarez-Alonso, P. (2020) Design and Fabrication of a Cryogenic Magnetocaloric Composite by Spark Plasma Sintering Based on the RAl_2 Laves Phases (R= Ho, Er). *Journal of Alloys and Compounds*, **831**, Article ID: 154779. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154779>
- [4] Jesla, P.K., Chelvane, J.A., Morozkin, A.V., Nigam, A.K. and Nirmala, R. (2021) Magnetic and Transport Properties of Multicomponent Laves Phase Intermetallic Compound $\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Al}_2$. *IEEE Transactions on Magnetics*, **58**, 1-4. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2021.3088470>
- [5] Ohashi, M., Nagare, M., Adachi, Y., Kobayashi, K., Miyagawa, H., Oomi, G. and Shirasaki, K. (2020) Effect of Pressure on the Electrical Resistivity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_2$ Spin Glass. *Journal of the Physical Society of Japan*, **89**, Article ID: 074708. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.074708>
- [6] Ślebarnski, A. and Deniszczyk, J. (2022) Experimental Evidence for Fractional Valence of La in LaAl_2 : Electronic Structure from X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Band Structure Calculations. *Physical Review B*, **105**, Article ID: 245154. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.245154>
- [7] Hill, R.W. and Da Silva, J.M. (1969) The Low Temperature Heat Capacity of CeAl_2 . *Physics Letters A*, **30**, 13-14. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(69\)90010-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(69)90010-3)
- [8] Abell, J.S., Del Moral, A., Ibarra, R.M. and Lee, E.W. (1983) The Magnetostriction of PrAl_2 and TbAl_2 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16**, 769. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/4/020>
- [9] Gschneidner, K.A., Takeya, H., Moorman, J.O. and Pecharsky, V.K. (1994) $(\text{Dy}_{0.5}\text{Er}_{0.5})\text{Al}_2$: A Large Magnetocaloric Effect Material for Low-Temperature Magnetic Refrigeration. *Applied Physics Letters*, **64**, 253-255. <https://doi.org/10.1063/1.111520>
- [10] Tedesco, J.C., Carvalho, A.M.G., Christensen, N.B., Kockelmann, W., Telling, M.T., Yokaichiya, F. and Bordallo, H.N. (2015) Analysis of the Crystallographic and Magnetic Structures of the $\text{Tb}_{0.1}\text{Pr}_{0.9}\text{Al}_2$ and $\text{Tb}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}\text{Al}_2$ Magnetocaloric Compounds by Means of Neutron Scattering. *Journal of Materials Science*, **50**, 2884-2892. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8851-1>
- [11] Yamada, H., Inoue, J., Terao, K., Kanda, S. and Shimizu, M. (1984) Electronic Structure and Magnetic Properties of YM_2 Compounds (M = Mn, Fe, Co and Ni). *Journal of Physics F: Metal Physics*, **14**, 1943. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/8/023>
- [12] Bloch, D., Edwards, D.M., Shimizu, M. and Voiron, J. (1975) First Order Transitions in ACo_2 Compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**, 1217. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/6/022>
- [13] 刘懿德, 时阳光. 亚铁磁 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 的宽温域磁热效应[J]. *应用物理*, 2019, 9(12): 511-517.
- [14] 邱俊婷, 戴键, 时阳光. $\text{Dy}(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ 合金磁熵变的研究[J]. *应用物理*, 2021, 11(3): 166-171.
- [15] Olsen, C.E., Arnold, G. and Nereson, N. (1967) Magnetic Properties of PrAl_2 . *Journal of Applied Physics*, **38**, 1395-1396. <https://doi.org/10.1063/1.1709636>
- [16] 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 Mn_5Ge_3 Ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 4102-4105. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.07.031>

- [17] 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)
- [18] 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>
- [19] 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)
- [20] 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>
- [21] Gschneidner, K.A. and Pecharsky, V.K. (2000) Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*, **30**, 387-429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>