



Er-Fe-In 三元系 773 K 等温截面相图与 Er₁₂Fe₂In₃ 化合物磁性

陈 湘^{1,2}, 倪 超¹, 段宇静¹

(1. 内江师范学院, 物理与电子信息工程学院, 内江 641112;

2. The Ames Laboratory, Department of Energy of the United States,
Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA)

摘 要: 本文以 X 射线粉末衍射谱、等温磁化曲线和等磁场变温曲线为基础, 研究了 Er-Fe-In 三元系 773 K 等温截面相图与 Er₁₂Fe₂In₃ 化合物的磁性。结果表明: 该三元系中只有一个三元化合物 Er₁₂Fe₂In₃ 存在, 且二元化合物与三元化合物均未观察到固溶现象。化合物的磁性研究表明, 低场下 Er₁₂Fe₂In₃ 合金分别在 10 K 出现了一个正常反铁磁-顺磁相变以及在 36 K 出现一个类似反铁磁-顺磁的磁相变。磁化过程中存在磁场诱导反铁磁-铁磁相变, 在 2 T 以上磁场中该合金只在居里温度约 12 K 时存在铁磁-顺磁相变。在 0~5 T 磁场范围内, 合金的最大等温磁熵变(-ΔS_{Max})为 9.9 J/(kg·K), 在等温磁熵变最大值半高宽 ΔT_{cycl}=38.0 K(5.7~43.7 K)范围内, 其相对制冷能力为 278.1 J/kg。

关键词: Er-Fe-In 相图; RE_{3×4}(T₂)_{4-x}X_x 相; 变磁相变; 磁热效应

文章编号: 1004-0609(2021)-06-1559-09

中图分类号: TM271

文献标志码: A

引文格式: 陈 湘, 倪 超, 段宇静. Er-Fe-In 三元系 773 K 等温截面相图与 Er₁₂Fe₂In₃ 化合物磁性[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(6): 1559-1567. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-35754

CHEN Xiang, NI Chao, DUAN Yu-jing. Isothermal section of Er-Fe-In ternary phase diagram at 773 K and magnetic properties of Er₁₂Fe₂In₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(6): 1559-1567. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-35754

多元化合物的发现与结构探索是材料设计的基础, 特殊的晶体结构和元素组成而导致的电子分布与相互作用关系, 往往会引起材料展现出特殊、有趣的物理性能, 如在 RE-T-X(RE 为稀土元素, T 为 Fe、Co、Ni, X 为 IIIA-IVA 族元素)三元系合金中包含多样的电子间相互作用, 部分合金展现出丰富的磁现象, 是稀土永磁、磁热效应等领域的研究热点^[1-5]。就目前已探究的三元化合物来看, RE-T-X 三元系中 RE-T-In 三元化合物比 RE-T-Si、RE-T-Al、RE-T-Ge、RE-T-Ga、RE-T-Sn 等体系中的三元化合物要少得多。而在 RE-T-In 三元系中, RE-Fe-In 系中的三元化合物又要比 RE-Co/Ni-In 中的三元化合

物要少得多。RE-Fe-In 系中有 La₆Co₁₁Ga₃ 结构的 RE₆Fe₁₃In (RE=Pr, Nd)^[6]、Er₁₂Fe₂In₃ 结构的 RE₁₂Fe₂In₃ (RE=Ho, Er, Tm, Lu)^[7]和 Ho₆Co₂Ga 结构的 Dy₆Fe_{1.72}In^[8]等被报道, 而 RE-Co/Ni-In 系中有 RENi₉In₂ (RE=Y, La-Er)、RE₁₀Ni₉In₂₀ (RE=Ho-Tm, Lu)、RE₅Ni₂In₄ (RE=Ho-Tm, Lu)、RE₄Ni₇In₈ (RE=La-Sm)、RE₅Ni₆In₁₁ (RE=La-Pr)、RENi₃In₆ (RE=La-Pr)、LaNi₃In₂ 和 LaNi₂In^[9]等被报道。从相平衡与热力学和合金相图构建的角度来看, RE-Fe-In 系中只有 Dy-Fe-In(870 K)^[8]和富铁区域的 Pr-Fe-In (1050 K)^[10]等温截面相图被研究, 在两个体系中均只有一个三元合金被观察到, 分别是含轻稀土的

基金项目: 四川省科技厅资助项目(2017JY0182)

收稿日期: 2019-04-11; **修订日期:** 2021-06-21

通信作者: 陈 湘, 教授, 博士; 电话: 15828719770; E-mail: gxucx@163.com

$\text{Pr}_6\text{Fe}_{13}\text{In}$ 合金和含重稀土的 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 合金。

虽然 RE-Fe-In 系中三元化合物非常少,但从化合物结构来看 $\text{RE}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ (RE=Ho, Er, Tm, Lu)和 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 非常特殊,它们都是从假想的 Cu_3Au 结构 $\text{RE}_3 \times 4 \text{In}_1 \times 4$ 衍化而来,其分子式可统一写成 $\text{RE}_3 \times 4 (\text{T}_2)_x \text{X}_{4-x}$ 或 $\text{RE}_3 \times x (\text{T}_2)_x + \text{RE}_3 \times 4-x \text{X}_{4-x}$ 。当不同比例的 In 被哑铃状的 T-T 替代时可形成不同的化合物,即这种结构由不同比例的 $\text{RE}_3(\text{T}_2)$ 和 RE_3In 堆砌而成。如在 $\text{Er}_3 \times 4 (\text{T}_2)_x \text{X}_{4-x}$ 中 1 个 In 原子被一个间距为 224 pm 哑铃状的 Fe-Fe 替代时^[7], $\text{Er}_3 \times 4 \text{In}_1 \times 4$ 转变为 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 相;在 $\text{Dy}_3 \times 4 (\text{T}_2)_x \text{X}_{4-x}$ 中,当 2 个 In 原子被 2 个 Fe-Fe 替代时则形成 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 相。实际上,相同的衍化规律也存在于 $\text{RE}_{12}\text{Fe}_2\text{Pb}_3$ (RE=Gd-Lu)^[11]、 $\text{Gd}_{12}\text{Ni}_6\text{Pb}$ ^[12]、 $\text{RE}_{12}\text{Co}_6\text{In}$ (RE=La, Pr, Nd, Sm)^[13]、 $\text{RE}_6\text{Co}_2\text{In}$ (RE=Sm-Lu, Y)^[13]、 $\text{RE}_{12}\text{Ni}_6\text{In}$ (RE=Y, La, Pr-Sm, Gd)^[14]、 $\text{RE}_6\text{Co}_2\text{Sn}$ (RE=Y, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu)^[15]、 $\text{RE}_6\text{Co}_2\text{Pb}$ (RE=Y, Gd-Tm, Lu)^[16]、 $\text{RE}_6\text{Ni}_2\text{Pb}$ (RE=Tb-Tm, Lu)^[16]、 $\text{Er}_6\text{Co}_{2.19}\text{In}_{0.81}$ ^[17]、 $\text{Tb}_6\text{Co}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ ^[18]、 $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ ^[19]、 $\text{Gd}_6\text{Co}_{2.2}\text{In}_{0.8}$ ^[20] 等体系中,它们的区别在于有多少个 In 原子被哑铃状的 T-T 替代。特殊的结构可能引起 $\text{RE}_3 \times 4 (\text{T}_2)_x \text{X}_{4-x}$ 化合物展现出有趣的磁现象,但目前关于 $\text{RE}_3 \times 4 (\text{Fe}_2)_x \text{In}_{4-x}$ 化合物的磁性研究未见报道。

因此,从探寻新化合物和探究化合物磁性的角度来看,有必要进一步对 RE-Fe-In 三元系的相稳定性、化合物结构和磁性展开深入研究。相图是新材料发现和材料设计的重要方法之一,本文首先通过实验手段构建了 Er-Fe-In 三元系等温截面相图,对其中存在的化合物结构进行了指标化,并系统研究该体系中的三元化合物 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 的磁性和磁热性能。

1 实验

1.1 相图样品

以 Er(99.9%)、Fe(99.9%)、In(99.999%)为原料,按照化学计量比进行样品配制(50 个)。考虑 Er 元素熔炼过程中的烧损,配制样品时 Er 含量(质量分数)在化合物计量比基础上补加 1%。采用充入高纯氩气(99.99%, 体积分数)作为保护气体的 WS-4 型非自耗式电弧炉熔炼合金样品,为保证合金中成分的均匀性,将样品在电弧炉中翻转熔炼 3 次,且电弧

熔化时的质量损失小于总质量的 1%。首先根据 Er-Ni、Er-Si 和 Ni-Si 体系的二元相图,所有样品都密封在真空石英管中进行不同温度(>773 K)的 20 d 扩散热处理,然后以 10 K/h 的速度将其冷却到 773 K 并保温 10 d,最后采用液氮淬火。合金的 XRD 粉末衍射实验均在丹东方圆仪器公司的 DX-2600 衍射仪上进行,测量条件为: Cu-K α 射线, $2\theta=20^\circ\sim60^\circ$, 步进 0.04° , 扫描时间 5 s/步。

1.2 样品磁性测量

采用美国 Ames 实验室材料制备中心制备的稀土 Er(99.9%)、购自于 Alfa Aesar 公司的商业级 Fe(99.95%)和 In(99.999%),以 Er 质量的 1%为熔损按照正常化学计量比进行 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.313}\text{In}_{2.693}$ 合金化学配比。通过充有高纯氩气的钨极非自耗电弧炉进行样品制备(反复熔炼 6 次)。将样品用金属 Ta 片包裹后密封于充有高纯氩气的小石英管中进行热处理,其热处理机制工艺是:在 1073 K 保温 10 d,冰水淬火(不破碎石英管)。XRD 通过 Philips X'Pert Pro 衍射仪(铜靶)完成。合金磁性测量用超导量子干涉磁性测量仪(SQUID, MPMS XL, USA)进行,温度范围为 2 K 到 300 K,磁场范围为 0~7 T。

2 结果与讨论

2.1 Er-Fe-In 相图

Er-Fe-In 三元系中包含的二元系合金已被广泛研究,将本文二元合金 XRD 衍射谱精修的晶体结构参数列于表 1 中。与文献[9]中对应二元合金的晶体结构比较,可发现除 Er_5In_3 与 Er_3In_5 外其他合金参数基本一致。本文观察到的 Er_5In_3 相属于 W_5Si_3 结构($I4/mcm$, 140),同样的结构在 Dy_5In_3 (870 K)^[8]和 Ho_5In_3 ^[9]中也能观察到。在 X 射线衍射实验时, Er_3In_5 样品粉末在空气中极不稳定甚至会出现自燃现象,因此,较难获得其单相样品,导致在晶格常数精修时误差较大。另外,同其他 RE-Fe(RE=Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho)二元合金相比^[9],文献[1]中没有关于 ErFe_5 合金晶体结构信息,本文中也未观察到 ErFe_5 合金在 773 K 下存在, ErFe_5 成分样品由 $\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$ 和 $\text{Er}_6\text{Fe}_{23}$ 组成。对三元合金而言,该体系中没有发现类似于 Dy-Fe-In 三元系中的重稀土 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 相存在,如图 1 所示,其对应成分样品

表 1 Er-Fe-In 三元系中二元合金参数表

Table 1 Parameters of binary alloys in Er-Fe-In system

System	Compound	Space group (number)	Structure type	Lattice constant/ $\text{\AA}$			Ref.
				a	B	c	
Er-In	Er_2In	$P6_3/mmc(194)$	InNi2	5.274(9)		6.653(7)	This work
		$P6_3/mmc(194)$	InNi2	5.298		6.664	[9]
	Er_5In_3	$I4/mcm(140)$	Si_3W_5	12.006(8)		6.002(7)	This work
		$P6_3/mcm(193)$	Mn_5Si_3	8.889		6.558	[9]
	ErIn	$Pm\bar{3}m(221)$	ClCs	3.7218(2)			This work
		$Pm\bar{3}m(221)$	ClCs	3.745(3)			[9]
	Er_3In_5	$Cmcm(63)$	Pd_5Pu_3	9.850(2)	8.240(1)	10.494(3)	This work
		$Cmcm(63)$	Pd_5Pu_3	9.77	7.955	10.25	[9]
	ErIn_3	$Pm\bar{3}m(221)$	AuCu_3	4.5692(9)			This work
		$Pm\bar{3}m(221)$	AuCu_3	4.5644(2)			[9]
Er-Fe	ErFe_2	$Fd\bar{3}m(227)$	Cu_2Mg	7.2781(2)			This work
		$Fd\bar{3}m(227)$	Cu_2Mg	7.316(1)			[9]
		$P6_3/mmc(194)$	MgZn_2	5.33		8.57	[9]
	ErFe_3	$R\bar{3}m(166)$	Be_3Nb	5.092(9)		24.461(0)	This work
		$R\bar{3}m(166)$	Be_3Nb	5.086(5)		24.46(2)	[9]
	$\text{Er}_6\text{Fe}_{23}$	$Fd\bar{3}m(227)$	Cu_2Mg	11.996(1)			This work
		$Fd\bar{3}m(227)$	Cu_2Mg	11.994(1)			[9]
	$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$	$P6_3/mmc(194)$	$\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$	8.505(9)		8.304(7)	This work
		$P6_3/mmc(194)$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	8.4437		8.2678	[9]

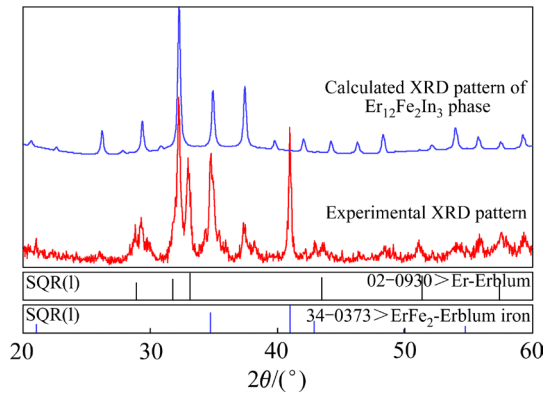


图 1 $\text{Er}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 成分点样品 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Er}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ composition sample

由 Er、 ErFe_2 、 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 相组成。XRD 谱精修结果表明, 在 773 K 体系中只存在 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 三元合金, 但从图 2 可以看出, $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 样品为非单相合金, 其中包含有约 11.5% 的 Er_2In 杂相($\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 相的晶格常数为 $a=b=9.6091(9) \text{ \AA}$ 、 $c=9.6236(1) \text{ \AA}$)。图 3 所示为通过对 50 个样品的 XRD 谱指标化结果分析

而构建的 Er-Fe-In 三元系 773 K 等温截面相图。将图 3 与 Dy-Fe-In 三元系 870 K 等温截面相图相比, 除三元合金 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 相与 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 相有区别外, 均没有观察到 ErFe_5 和 DyFe_5 合金存在于 773 K 和 870 K^[8]下, 其余部分(不含三元合金的区域或 ErFe_2 - Er_2In 连线以下)也具有相同的相关系。

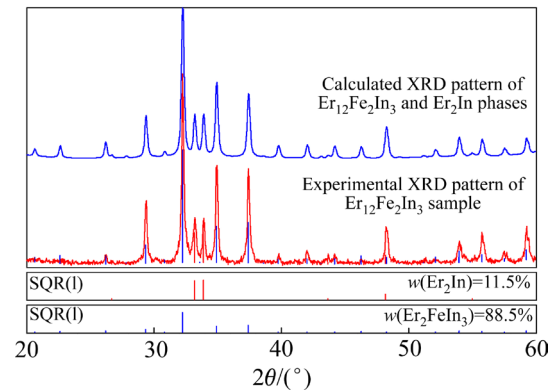


图 2 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 成分点样品 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ composition sample

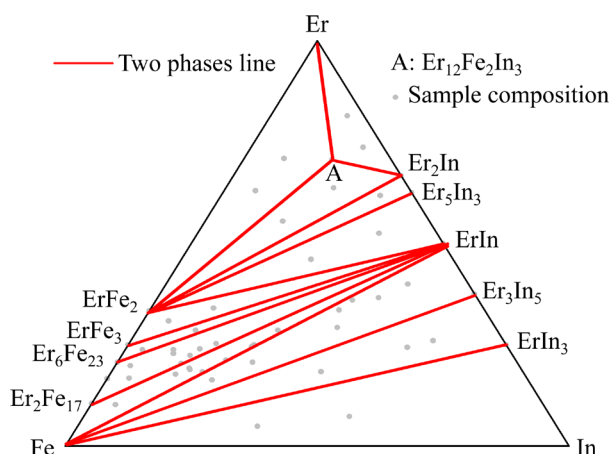


图3 Er-Fe-In三元系 773 K 等温截面相图

Fig. 3 Er-Fe-In ternary isothermal section phase diagram at 773 K

2.2 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 合金磁性

从图 2 中可以看出按照 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 正常化学计量比配置得样品中含有较多的杂相(Er_2In), 基于目前 $\text{RE}_3 \times 4(\text{T}_2)_x\text{X}_{4-x}$ 中 x 通常为非整数, 如 $\text{Gd}_6\text{Co}_{2.2}\text{In}_{0.8}$ ^[20]、 $\text{Ho}_6\text{Co}_{2.135}\text{In}_{0.865}$ ^[13]、 $\text{Sc}_6\text{Co}_{2.18}\text{In}_{0.82}$ ^[21]、 $\text{Tb}_6\text{Co}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ ^[18]、 $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ ^[19]、 $\text{Er}_6\text{Co}_{2.19}\text{In}_{0.81}$ ^[17]、 $\text{Gd}_6\text{Ni}_{2.5}\text{Pb}_{0.5}$ ^[12]、 $\text{Ho}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ ^[7]、 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.31(3)}\text{In}_{2.69(3)}$ ^[7]、 $\text{Tm}_{12}\text{Fe}_{2.54}\text{In}_{2.46}$ ^[7]、 $\text{Lu}_{12}\text{Fe}_{2.57}\text{In}_{2.43}$ ^[7]、 $\text{Tm}_{12}\text{Fe}_{2.55}\text{Pb}_{2.45}$ ^[11]、 $\text{Lu}_{12}\text{Fe}_{2.55}\text{Pb}_{2.45}$ ^[11]等, 并结合因形成热导致不存在而假想的 LaFe_{13} 中加入适量的 Si 后, 便可形成稳定存在的 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金的相形成规律^[22], 可以推测因形成热等原因, 在 $\text{RE}_3 \times 4(\text{T}_2)_x\text{X}_{4-x}$ 中当 x 为整数时不能形成单相或者纯度较高的样品。根据文献[7], 以 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.313}\text{In}_{2.693}$ 化学计量比配比, 并以一定的方法进行热处理, 可以获得单晶样品。为提高样品中 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 相的含量, 本文同样以 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.313}\text{In}_{2.693}$ 化学计量比配置样品, 并按照实验方法 2 中的热处理机制进行热处理。图 4 所示为热处理后样品在室温下的 XRD 谱, 该样品仍为非单相合金。该结果同文献[7]中采用非化学计量比配置的 $\text{Ho}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 、 $\text{Tm}_{12}\text{Fe}_{2.54}\text{In}_{2.46}$ 、 $\text{Lu}_{12}\text{Fe}_{2.57}\text{In}_{2.43}$ 及文献[8]中的 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ 样品相关系一样, 即均含一定量的 RE_2In 杂相。这种现象在 $\text{Tb}_6\text{Co}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ 、 $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ 等合金中也能观察到。XRD 谱精修结果表明, 相比于正常化学计量, $\text{Ho}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 样品中 Er_2In 杂相含

量大幅降低(约 5.0%)。考虑到该系列合金单相制备的困难性和磁性测量中样品杂质含量的允许范围, 本文以 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.313}\text{In}_{2.693}$ 化学计量比配制的样品为磁性测量样品。该样品中主相 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ 的晶体结构参数为 $a=b=9.588(1)$ Å、 $c=9.578(1)$ Å, 同文献[7]中 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 的晶格常数($a=b=9.599(5)$ Å、 $c=9.556(9)$ Å)基本一致, 但比图 2 中采用 x 为整数进行配置的样品中其主相合金晶格常数小, 这表明该相的晶格常数对成分具有较强的敏感性。

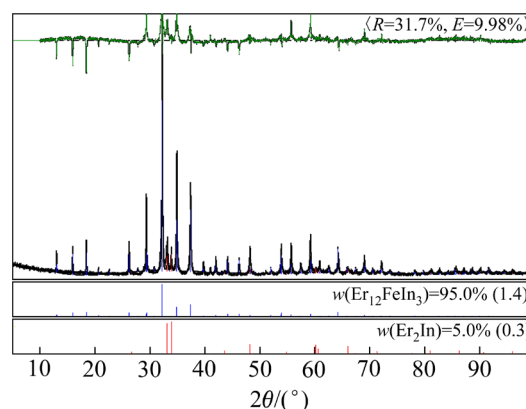


图4 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 样品在室温下的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ sample at room temperature

图 5 所示为 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金零场冷却后再加场升温过程中测试(ZFC)和加场冷却过程中测试(FC)的磁化强度随温度变化($M-T$)曲线。如图 5(a)所示, 在 $\mu_0 H=0.01$ T 磁场下分别在 10 K 和 36 K 温度时存在磁化强度的突变(磁相变, 其中 μ_0 为真空磁导率)。该曲线同 0.01 T 磁场下 $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金 $M-T$ 曲线具有几乎相同的磁相变行为^[19], 这种特殊的磁相变行为可能源于 $\text{RE}_3 \times 4(\text{T}_2)_x\text{X}_{4-x}$ 合金有趣的晶体结构。根据 $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ 合金在 42 K 处磁相变为 AFM-PM 的结论, 并结合 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金在 0.01 T 磁场下 $M-T$ (FC)曲线的特点, 可以判断图 5(a)中 10 K 所对应的磁相变是 AFM-PM 相变。因为 Er_2In 相的含量较少, 且该相的磁相变为 $T_C=46$ K 的铁磁-顺磁相变^[23], 因此, 36 K 的磁相变不是由 Er_2In 杂相引起的。通过比较 0.01 T、0.5 T、1 T 磁场下 FC 测量模式下的 $M-T$ 曲线与 Dy_5Si_3 合金在 0.1 T 和 0.5 T 磁场下的 FC 模式 $M-T$ 曲线, 可以发

现二者有类似的磁相变行为。依据比热容和电阻测量, FALKOWSKI 等^[24]认为在 Dy_5Si_3 合金中 137 K 处(与 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中 36 K 处相对应的磁相变)也为 AFM-PM 相变, 因此, 可合理推断 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中 36 K 处的磁相变为 AFM-PM 相变, 即 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中存在两种奈尔温度不同的反铁磁态。这可能由于 Er 粒子在晶胞中的不同占位(8i 和 16n)或者特殊的 $\text{RE}_{3 \times x}(\text{T}_2)_x + \text{RE}_{3 \times 4-x}\text{X}_{4-x}$ 堆积结构。如图 5(b)所示, 随着外场的增加, 反铁磁态可以被诱导成铁磁态, 当外场达到 2 T 时, 反铁磁态消失, 合金只表现为居里温度为 13 K 的 FM-PM 磁相变。

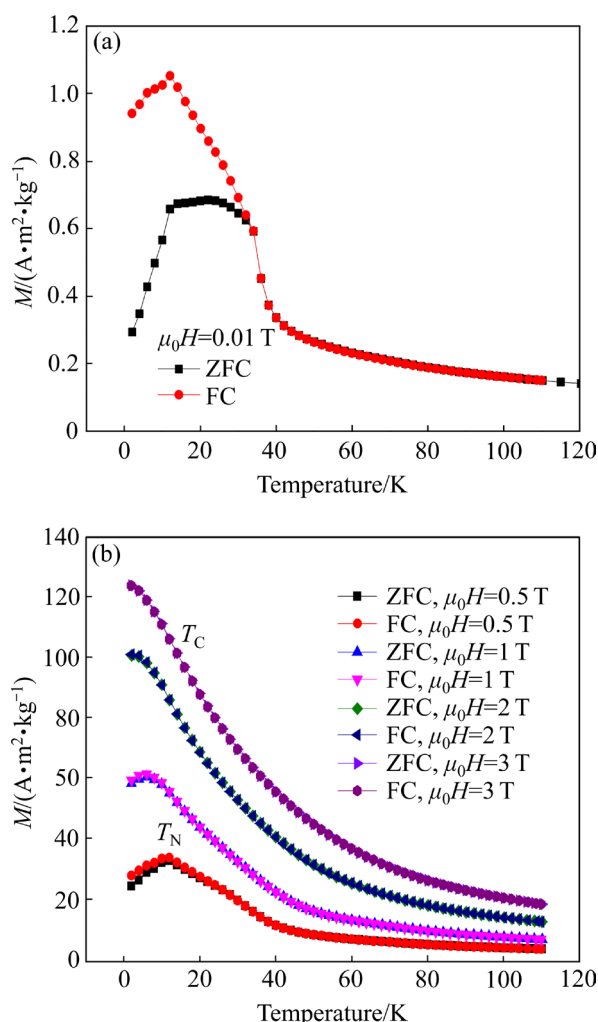


图5 不同磁场 $\mu_0 H$ 下 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金的 ZFC/FC 测量模式 $M-T$ 曲线

Fig. 5 Temperature dependence of zero-field-cooled (ZFC) heating and field-cooled cooling (FC) magnetization of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ in different magnetic field $\mu_0 H$: (a) 0.01 T; (b) 0.5 T, 1 T, 2 T and 3 T

图 6 所示为 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金在 3 T 磁场下 ZFC 测量模式 $M-T$ 曲线计算与拟合的磁化率及其倒数随温度变化图。在居里温度以上遵循居里-外斯定律, 通过高温直线部分拟合可得居里外斯温度 θ_p 等于 7.21 和 7.73 K。根据 $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}/\text{f.u.} = 2.83\sqrt{C}\mu_B/\text{f.u.}$, 并假定合金中 Fe 粒子呈非磁性, 则 Er^{3+} 的有效磁矩为 $10.00\mu_B$ 和 $9.95\mu_B$, 比理论值 ($\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)} = 9.59\mu_B$) 要略高一些, 这可能源于 Fe 粒子在 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中呈现一定的弱磁性。

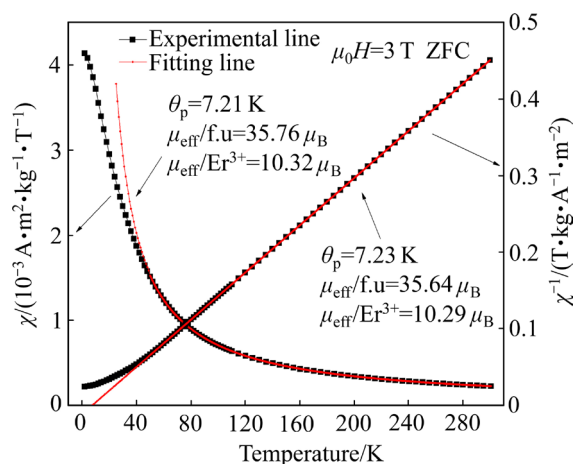


图6 在 3 T 外场下磁化率及其倒数随温度变化图

Fig. 6 Molar susceptibility and its inverse of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ alloy under 3 T field

图 7 所示为 2 K 温度下, $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金的磁化强度随外场变化的磁滞曲线($M-H$ 曲线)。为保证在测量前合金处于完全退磁状态, 样品先被加热至室温, 然后零场冷却至 2 K, 再进行加场等温磁化强度测量。从图中可以看出, 两个合金的磁滞是非常小的, 这表明应磁畴钉扎效应而引起的矫顽力非常弱。根据 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金在 7 T 外场下的最大磁化强度为 $160.3\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, 可计算出该合金分子有效磁矩为 $70.71\mu_B/\text{f.u.}$ 。假定 Fe 为非磁性粒子, 则 Er^{3+} 的磁矩只有 $5.89\mu_B$, 这表明该合金磁场响应较差, 从某种程度上决定了 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金即使在 7 T 磁场下也不会有很大的磁熵变。

图 8(a)~(b)和图 9(a)~(b)是 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金在 2~75 K 温度范围内的等温磁化曲线($M-\mu_0 H$)和对应的 Arrott 图($M^2-\mu_0 H/M$)。反铁磁态磁化特性可以在低场下奈尔温度附近被观察到, 如图 8(a)所示, 但随磁场增加时, 会产生场诱导 AFM-FM 磁相变。

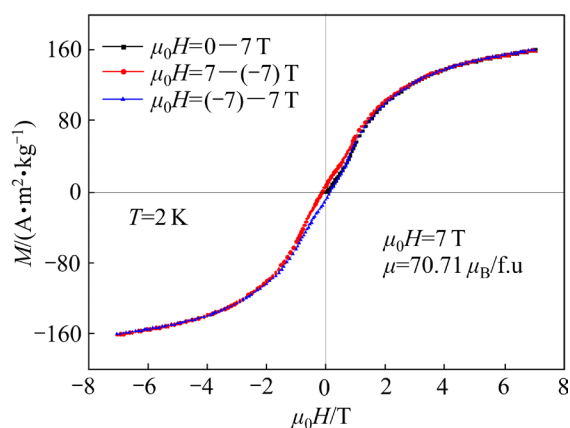


图7 2 K 温度下、(-7) T~7 T 磁场范围内 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金磁滞回线

Fig. 7 Magnetization as a function of applied magnetic field from (-7) T to 7 T at 2 K

当磁场达到 2 T 后, 该合金的磁化过程表现为正常铁磁态的磁化特性, 如图 8(b)所示。根据 FM-PM

磁相变温度附近的 Arrott 应呈“S”型(负曲率)或直线型(正曲率), 可判断磁相变属于一级相变或者二级相变^[25]。从图 9(b)可以观察到, 在居里温度附近 Arrott 图呈现正斜率, 这说明 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中 FM-PM 相变为二级磁相变。从图 9(a)中可以看出, 在磁场诱导 AFM-FM 对应的 Arrott 图中出现了负曲率的现象, 但不能简单地判断该相变就是一级相变, 因为实际上在很多反铁磁合金的 Arrott 图中均观察到负曲率的现象, 如 ErRu_2Si_2 ^[26]、 DySb ^[27]、 GdCo_2B_2 ^[28]、 HoCuSi ^[29]、 $\text{ErNi}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Al}$ ^[30]等。

在 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金中, 拥有大磁矩的 Er 粒子占 70.58%(摩尔分数), 因此期望该合金呈现出良好的磁热性能。合金的磁热性能通常用等温磁熵变 (ΔS_M)和相对制冷量(RCP)来评价, 其中 ΔS_M 可通过离散化麦克斯韦方程计算:

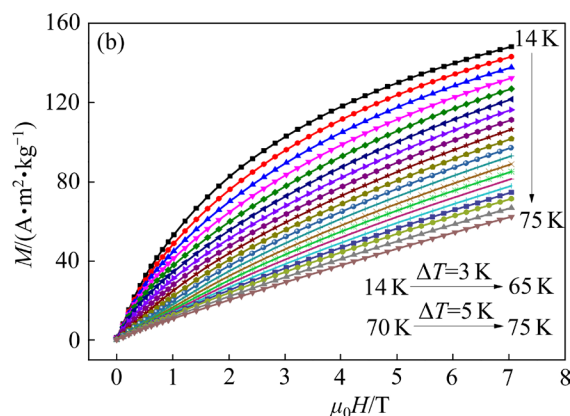
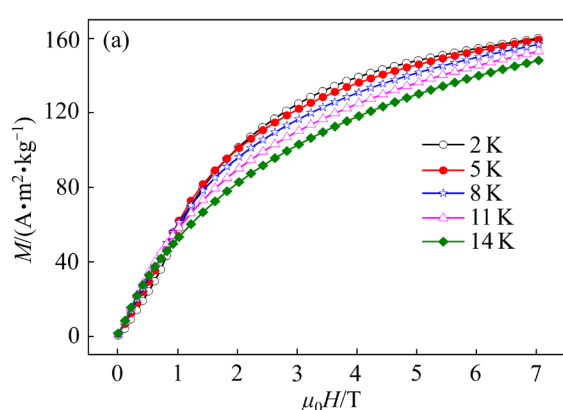


图8 不同温度下 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金的等温磁化曲线

Fig. 8 Isothermal magnetization curves of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ alloy from 2 K to 14 K (a) and from 14 K to 75 K (b)

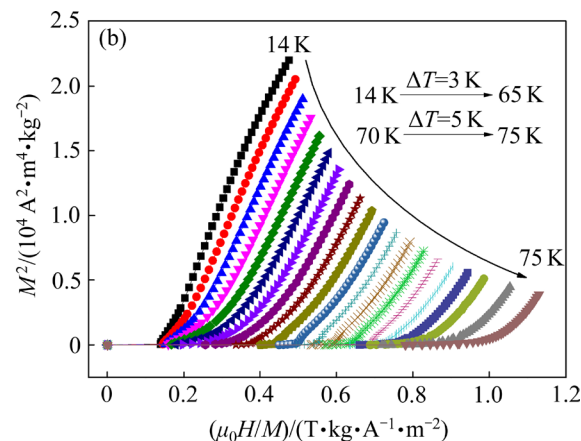
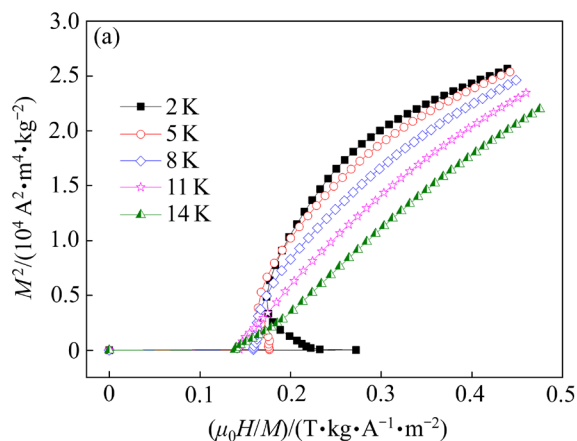


图9 不同温度下 $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ 合金的 Arrott 图

Fig. 9 Arrott plots of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_{2.08}\text{In}_{2.92}$ alloy from 2 K to 14 K (a) and from 14 K to 75 K (b)

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \approx$$

$$\int_{H_1}^{H_2} \frac{(M_2 - M_1)}{(T_2 - T_1)} dH = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{H_1}^{H_2} (M_2 - M_1) dH$$

而 $RCP = -\Delta S_{\text{Max}} \times \delta T_{\text{FWHM}}$, 其中 δT_{FWHM} 为最大磁熵变温度半高宽。图 10 所示为 Er₁₂Fe_{2.08}In_{2.92} 合金在不同磁场下的等温磁熵变($\Delta S_M(T)$)图。由于合金的基态为反铁磁态, 低温、低场时合金表现出正的磁熵变, 如 2 T 磁场下在 3.5 K 对应的磁熵变值为 2.05 J/(kg·K)。但随磁场的增加, 合金的负磁熵变逐渐由负值转变为正值, 这与合金发生温度诱导 AFM-FM 磁相变过程对应。由于合金磁场响应性低(7 T 磁场下没有技术饱和特征)以及二级相变特性, 在 5 T 和

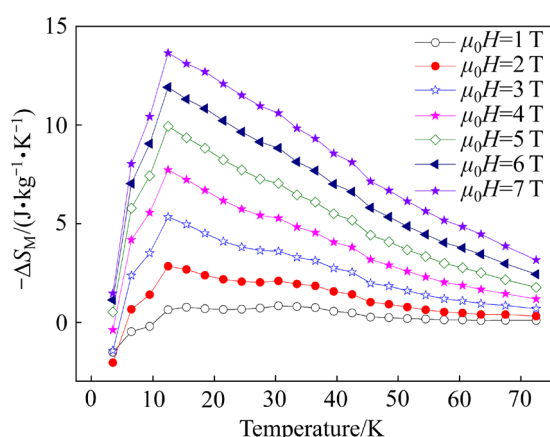


图 10 Er₁₂Fe_{2.08}In_{2.92} 合金在不同磁场下的 $-\Delta S_M-T$ 曲线

Fig. 10 Temperature dependence of magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) of Er₁₂Fe₂In₃

表 2 Er₁₂Fe₂In₃ 合金与部分相变温度为 10 K 附近的 RE-T-X 三元合金磁热性能比较

Table 2 Comparison of main parameters of Er₁₂Fe₂In₃ with corresponding data of representative refrigerant materials with magnetic transition temperature around 10 K

Material	T_M/K	$-\Delta S_M (0-5 \text{ T})/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$RCP (0-5 \text{ T})/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$	Working span/K	Ref.
Er ₁₂ Fe ₂ In ₃	13	9.9	278.1	5.7–43.7	This work
Ho ₂ CoGa ₃	10	13.8	287	7–32	[31]
Dy ₂ CoGa ₃	17	10.8	252	10–40	[31]
GdPd ₂ Si	17	6.0*	240	7.6–29.0*	[32]
ErNiIn	9	15.1	229	3.2–24.3*	[33]
HoNiGa	10	22.0	279	6.3–23.4*	[34]
DyNi _{0.67} Si _{1.34}	10.5	13.3	309.8	5.2–28.5	[35]

* Values are estimated from temperature dependence of $-\Delta S_M$ in references.

7 T 磁场下居里温度附近的最大磁熵变分别只有 -9.9 和 -13.65 J/(kg·K), 与之对应的相对制冷量分别为 278.1 J/kg 和 577.4 J/kg, 同其他磁相变温度在 10 K 附近的 RE-T-X 三元合金的磁热性能比较, Er₁₂Fe_{2.08}In_{2.92} 合金并没有因其大磁矩 Er 粒子占的比例高而表现优异的磁热性能, 如表 2 所示。目前关于 RE_{3×4}(Fe₂)_xIn_{4-x} 化合物的磁热性能几乎未见报道, 是否在其他稀土元素 RE_{3×4}(Fe₂)_xIn_{4-x} 合金中也存在类似的磁热现象尚需进一步研究。

3 结论

1) 在 Er-Fe-In 三元系 773 K 等温截面相图中只观察到一个三元合金 Er₁₂Fe₂In₃, 并没观察到 La₆Co₁₁Ga₃ 结构的 Er₆Fe₁₃In 相和 Ho₆Co₂Ga 结构的 Er₆Fe_{1.72}In 相, 以及期望的新三元化合物。

2) 可能源于 Er₁₂Fe₂In₃ 晶胞由 1 个 Er₃Fe₂ 和 3 个 Er₃In 晶胞堆垛而成, 合金在 10 K 和 36 K 处存在两个均为反铁磁态-顺磁态的磁相变。

3) 在等温磁化过程中, 在 10 K 附近发生磁场诱导基态中的反铁磁态向铁磁态相变, 高场下 Er₁₂Fe₂In₃ 合金只存在一个居里温度为 12 K 左右的 FM-PM 二级磁相变。

4) Er₁₂Fe₂In₃ 合金表现出较差的低场响应性, 在 7 T 磁场下远未达到技术饱和, 因此并没有因大磁矩 Er 粒子占的比例高而表现优异的磁热性能。在 5 T 和 7 T 磁场下居里温度附近的最大磁熵变分别只有 -9.9 和 -13.65 J/(kg·K), 与之对应的相对制冷量分别为 278.1 J/kg 和 577.4 J/kg。

REFERENCES

- [1] 曹玉杰, 刘友好, 徐光青, 等. Ho-Nd-Fe-B 磁体的性能与结构[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 938–944.
CAO Yu-jie, LIU You-hao, XU Guang-qing, et al. Properties and structure of Ho-Nd-Fe-B magnets[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 938–944.
- [2] 马志攀, 张振乾, 李领伟. 稀土 RE_2X_2 材料的磁性与磁热效研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51(6): 83–93.
MA Zhi-pan, ZHANG Zhen-qian, LI Ling-wei. Magnetism and magnetocaloric effect of rare earth RE_2X_2 compounds[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2021, 51(6): 83–93.
- [3] 胡义嘎, 张 睿, 特古斯. 稀土合金 $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiGe}$ 的制备及结构和磁热效应[J]. 稀土, 2020, 41(5): 106–113.
HU Yi-ga, ZHANG Rui, TEGUS O. Preparation, structure and magnetocaloric effects of rare earth alloy $\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiGe}$ [J]. Chinese Rare Earths, 2020, 41(5): 106–113.
- [4] 张红国, 石晋豪, Hidayah Andi Ima, 等. 稀土元素 La 在 MnCoGe 体系中的掺杂效应[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51(6): 127–134.
ZHANG Hong-guo, SHI Jin-hao, HIDAYAH Andi Imam, et al. Effect of doping with rare-earth element La in MnCoGe system[J]. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica, 2021, 51(6): 127–134.
- [5] 陈 湘, 倪 超, 赵明骅. Tb_3NiSi_2 合金磁相变与磁热性能研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(2): 169–176.
CHEN Xiang, NI Chao, ZHAO Ming-hua. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect of Tb_3NiSi_2 alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(2): 169–176.
- [6] XIAO Q F, ZHAO T, ZHANG Z D, YU M H, et al. Magnetic properties of $\text{R}_6\text{Fe}_{13}\text{Sn}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Pr}$) compounds[J]. J Magn Magn Mater, 1998, 184: 330–336.
- [7] DZEVENKO M V, ZAREMBAC R I, HLUKHT V H, et al. Fe_2 pairs as structural units in the indides $\text{RE}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ ($\text{RE}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)[J]. Inorg Chem, 2007, 46(5): 724–728.
- [8] DEMCHYNA M, BELAN B, MANYAKO M, et al. Phase equilibria in the Dy-Fe-In system and crystal structure of $\text{Dy}_6\text{Fe}_{1.72}\text{In}$ [J]. Intermetallics, 2013, 37: 22–26.
- [9] VILLARS P. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases[M]. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 1998: 1645–1660.
- [10] WEITZER F, ROGL P. Phase relations in the ternary systems Pr-Fe-M ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$)[J]. J Less-Com Met, 1990, 167: 135–142.
- [11] BIGUN I, KALYCHAK Y. Crystal structure of $\text{RE}_{12}\text{Fe}_{2+x}\text{Pb}_{3-x}$ ($\text{RE}=\text{Tm}, \text{Lu}$) compounds[J]. J Alloys Compd, 2010, 502(2): 300–303.
- [12] GULAY L D. Investigation of the phase diagrams of the Gd-Ni-Pb and Gd-Cu-Pb systems[J]. J Alloys Compd, 2003, 349(1/2): 201–205.
- [13] KAKYCHAK Y M. Composition and crystal structure of rare-earths-Co-In compounds[J]. J Alloys Compd, 1999, 291(1/2): 80–88.
- [14] KAKYCHAK Y M. Peculiarities of the composition and structure of the compounds of the rare-earth-Ni-In system[J]. J Alloys Compd, 1997, 262/263: 341–345.
- [15] GLADYSHEVSKY R E, GRYN Y, YARMOLIUK Y P. Crystal structure of $\text{R}_6\text{Co}_2\text{Sn}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$) compounds[J]. Dopov of Ukrainian Academy of Sciences, 1983, 2: 67–67.
- [16] GULAY L D, WOŁCYRZ M. Crystal structure of $\text{R}_6\text{Co}_{2+x}\text{Pb}_{1-y}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) and $\text{R}_6\text{Ni}_{2+x}\text{Pb}_{1-y}$ ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) compounds[J]. J Alloys Compd, 2001, 315(1/2): 164–168.
- [17] ZAREMBA V I, KALYCHAK Y M, DZEVENKO M V, et al. Syntheses and Structure of $\text{Er}_6\text{Co}_{2.19(1)}\text{In}_{0.81(1)}$ [J]. Monatshefte für Chemie, 2007, 138: 101–105.
- [18] KOLOMIETS A V, MUDRYK Y, STADNYK Y, et al. Crystal structure and magnetic properties of $\text{Tb}_6\text{Co}_{2.35}\text{Sn}_{0.65}$ [J]. J Alloys Compd, 2002, 333(1/2): 34–40.
- [19] MOROZKIN A V, NIRMALA R, MALIK S K. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ -type $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$ compound[J]. J Magn Magn Mater, 2015, 378: 174–177.
- [20] CANEPA F, NAPOLETANO M, MANFRINETTI P, et al. $\text{Gd}_6\text{Co}_{2.2}\text{In}_{0.8}$: An intermetallic compound with complex magnetic behavior[J]. J Alloys Compd, 2002, 334(1/2): 34–39.
- [21] ZAREMBA R I, KALYCHAK Y M, RODEWALD U C, et al. New indides $\text{Sc}_6\text{Co}_{2.18}\text{In}_{0.82}$, $\text{Sc}_{10}\text{Ni}_9\text{In}_{19.44}$ and ScCu_4In —Synthesis, structure, and crystal chemistry[J]. Z Naturforsch, 2006, 61b: 942–948.
- [22] CHEN Xiang, CHEN Yun-gui, TANB Yong-bai, et al. Effects of solidification rate and excessive Fe on phase formation and magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{11.6x}\text{Si}_{1.4}$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27: 2015–2021.
- [23] ZHANG H, SHEN B G, XU Z Y, et al. Large reversible magnetocaloric effect in Er_2In compound[J]. J Alloys Compd,

- 2011, 509: 2602–2605.
- [24] FALKOWSKIA M, KOWALXZYK, TOLIŃSKI T. Magnetic, thermodynamic and transport properties at the first and second order magnetic phase transitions in Dy_5Si_3 compound[J]. *J Magn. Magn Mater*, 2013, 331: 144–150.
- [25] YAMADA H, FUKAMICHI K, GOTO T. Itinerant-electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature[J]. *Phys Rev B*, 2001, 65: 024413-6.
- [26] SAMANTA T, DAS I, BANERJEE S. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic ErRu_2Si_2 compound[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 152506-3.
- [27] HU W J, DU J, LI B, et al. Giant magnetocaloric effect in the Ising antiferromagnet DySb [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 192505-3.
- [28] LI Ling-wei, NISHIMURA, KATSUHIKO, et al. Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo_2B_2 compound[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 102509-3.
- [29] CHEN J, SHEN B G, DONG Q Y, et al. Giant reversible magnetocaloric effect in metamagnetic HoCuSi compound[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 152501-3.
- [30] WANG L C, DONG Q Y, XU Z Y, et al. Low-temperature large magnetocaloric effect in the antiferromagnetic $\text{ErNi}_{0.6}\text{-Cu}_{0.4}\text{Al}$ compound[J]. *J Appl Phys*, 2013, 113: 023916-5.
- [31] WANG L C, CUI L, DONG Q Y, et al. Large magnetocaloric effect with a wide working temperature span in the R_2CoGa_3 ($\text{R}=\text{Gd}$, Dy , and Ho) compounds[J]. *J Appl Phys*, 2014, 115(23): 233913-5.
- [32] RAWAT R, DAS I. Magnetocaloric and magnetoresistance studies of GdPd_2Si [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2001, 13(3): L57–L63.
- [33] ZHANG H, XU Z Y, ZHENG X Q, et al. Magnetocaloric effects in RNiIn ($\text{R}=\text{Gd-Er}$) intermetallic compounds[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(12): 123926-6.
- [34] WANG Yi-xu, ZHANG Hu, WU Mei-ling, et al. Large reversible magnetocaloric effect induced by metamagnetic transition in antiferromagnetic HoNiGa compound[J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(12): 127104-5.
- [35] CHEN X, MUDRKY Y, PATHAK A K, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of spin-glass material $\text{DyNi}_{0.67}\text{Si}_{1.34}$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 2017, 436: 91–96.

Isothermal section of Er-Fe-In ternary phase diagram at 773 K and magnetic properties of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$

CHEN Xiang^{1,2}, NI Chao¹, DUAN Yu-jing¹

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering,
Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;

2. The Ames Laboratory, Department of Energy of the United States,
Iowa State University, Ames, Iowa 50011-2416, USA)

Abstract: The isothermal section of the Er-Fe-In system at 773 K was constructed by X-ray powder diffraction (XRD) in this paper. One known ternary compound, $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ has been confirmed. At the same time, Solid solutions were not detected in Er-Fe-In system at 773 K. The magnetic transition and magnetocaloric effect of $\text{Er}_{12}\text{Fe}_2\text{In}_3$ alloy were investigated by magnetic susceptibility and isothermal magnetization measurements. One normal antiferromagnetic-paramagnetic transition and another abnormal one occur at 10 K and 36 K in ground state, respectively. Due to the field-induced antiferromagnetic-ferromagnetic states at/below the Néel, there is only a second order ferromagnetic- paramagnetic with $T_C=12$ K in a high field. The maximum entropy change ($-\Delta S_{\text{Max}}$) values are -9.9 J/(kg·K) near T_C . In the magnetic field range of 0–5 T, the reversible RCP corresponding to negative entropy change is 278.1 J/kg in an wide operating temperature region $\Delta T_{\text{cycl}}=38$ K, from 5.7 K to 43.7 K.

Key words: Er-Fe-In ternary phase diagram; $\text{RE}_{3(x+y)}(\text{T}_2)_x\text{X}_y$ phase; metamagnetic transition; magnetothermal properties

Foundation item: Project(2017JY0182) supported by Science & Technology Department of Sichuan Province, China

Received date: 2019-04-11; **Accepted date:** 2021-06-21

Corresponding author: CHEN Xiang; Tel: +86-15828719770; E-mail: gxucx@163.com

(编辑 何学锋)