

文章编号: 0529-6579 (2000) 04-0039-04

纳米磁性体系的增强磁热熵效应^{*}

II. 基于实验测量及分子场理论推导

邵元智, 蓝 图, 何振辉

(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过实验测量不同团簇尺寸下的纳米 Gd 材料的磁热熵效应. 结果表明在纳米尺度下, Gd 材料具有增强的磁热熵效应并对应于最佳纳米尺寸. 实验结果直接证实了用统计力学理论及 Monte Carlo 方法处理模拟结果. 当纳米团簇尺寸减小时, 伴随着磁热熵变 ΔS 的增加, 超铁磁—超顺磁转变温度 t_{SC} 发生下降偏移. 采用分子场理论, 导出了增强磁热熵变 ΔS 与温度偏移因子 $(1-t)^{-1/2}$ 满足很好的标度关系 $\Delta S \sim (1-t)^{-1/2}$.

关键词: 纳米复合体; 磁致冷; 平均场理论

中图分类号: O482.5 **文献标识码:** A

曾报道了针对单粒子/纳米团簇磁性体系的磁热熵变, 分别用统计力学方法及 Monte Carlo 模拟处理经典 Heisenberg 模型得到的理论计算结果^[1]. 结果表明较普通大块状单粒子磁性体系, 纳米团簇系统具有增强的磁热熵, 并在一定的纳米团簇尺寸时磁热熵变达到最大值. 为了证实这一重要的理论计算结果, 我们进行了较为详尽的实验工作, 制备了纳米尺度范围的各种尺寸的 Gd 复合材料, 并直接测量了相应的磁热熵变, 实验结果与理论计算结果能很好的吻合. 此外, 采用分子场理论进一步导出了增强磁热熵变 ΔS 与温度偏移因子 $(1-t)^{-1/2}$ 的标度关系, 并给出了较为全面和深入的讨论.

1 实验内容及结果

本文通过测量不同纳米尺寸 d 下 Gd 样品的磁热熵变 ΔS , 得到 $\Delta S \sim d$ 曲线, 从实验角度验证了本系列文章 I 中所报道的模拟结果^[1]. 具体的材料制备过程如下: 将初始尺寸为 40~60 目的高纯 Gd 粉末真空密封在装有玛瑙球的玛瑙罐中, 玛瑙球与 Gd 粉末的质量比为 10: (1~1.5). Gd 粉末在 150 r/min 转速下球磨 30~150 h 不等. 在氩气保护的样品室中取出球磨后的黑色 Gd 粉末并压制成条状 Gd 试样. X 射线衍射分析表明试样的晶粒尺寸处于 4.1~22.9 nm 范围. 具体的测试过程及数据处理在我们发表的文章中已有详细的描述^[1], 在此就不再重复了.

图 1 给出了实验测量 Gd 样品的纳米磁热熵变与团簇尺寸的关系曲线, 该实验结果部

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59702004)

收稿日期: 1999-09-16; 作者简介: 邵元智 (1963~), 男, 博士, 副教授

分支持本系列文章 I 中由统计力学方法和计算机模拟得到的对应于最大磁热熵变时存在最佳纳米团簇尺寸的理论结果（图 1a、图 1b 和图 4）^[1]，但随温度升高最佳团簇尺寸并未如系列文章 I 中图 1 和图 4 所显示的那样向大尺寸偏移。出现这一差异可能与我们的样品制备有关。

2 讨 论

统计力学和 Monte Carlo 方法对 Heisenberg 模型模拟以及实验测量这三方面的结果都表明相对于纳米团簇系综的最大磁热熵变存在一最佳团簇尺寸。并且模拟结果还直观地显示伴随温度的升高最佳团簇尺寸值有所增加的趋势。事实上在系列文章 I 中图 1 给出的普适性曲线也间接反映了上述变化趋势。以图 1a 为例， $T\Delta S/MoH$ 在 $x = mH/kT = 3.5$ 时达到最大值。在固定外场 H 时，要维持最大值，温度 T 的升高必然导致 m 的增加，也即更大的团簇尺寸。因此统计力学结果也是支持伴随温度的升高最佳团簇尺寸值有所增加这一结论。

单原子自旋排列与超铁磁—超顺磁团簇自旋排列具有很大的差异。图 2 给出了零外场和非零外场情况下两种自旋排列的示意图。

在较低温度时外场作用下，虽然团簇自旋较单原子自旋更容易取得有序排列，但因为团簇内部原有的有序自旋排列对系统整体自旋排列变化无贡献，因此从整体上来看团簇自旋有序排列熵变较单原子态的更小。因此在低温下有 ΔS_s （单原子态） $>$ ΔS_c （团簇态）。在较高温度下，由于热扰动作用，单原子态的自旋有序排列变得十分困难，而超顺磁态的团簇内部自旋有序排列则受温度影响甚微，在相同外场作用下仍然可以获得一定的整体自旋有序排列。因此在较高温度下有 ΔS_s （单原子态） $<$ ΔS_c （团簇态）。有关该方面的分析讨论请参见我们早期工作^[3]。由于 ΔS_s 和 ΔS_c 在不同温度阶段的不同表现，随温度的升高 $\Delta S_s \sim t$ 曲线和 $\Delta S_c \sim t$ 曲线在某一温度下必定发生交叉，正如文献 [1] 中图 1c 和图 3 所示。当温度进一步升高，热扰动可以摧毁超顺磁小团簇中的有序自旋排列，但超顺磁大团簇中的有序自旋排列仍然得以保存。这可以解释大尺寸团簇的 $\Delta S_c \sim t$ 曲线在较高温处相交。事实上正是 $\Delta S_c \sim t$ 曲线的交叉使得纳米团簇系综出现增强磁热熵变成为可能，并且使得不同团簇的最佳尺寸对应于不同温度范围。Bennett 等从总和原则（sum rule）对 $\Delta S_c \sim t$ 曲线的交叉给予了说明^[4,5]。但我们认为本文上述解释的物

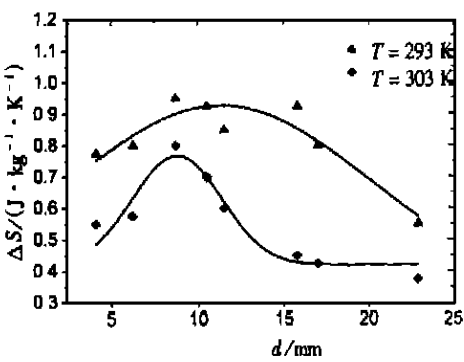


图 1 实验测量的纳米 Gd 材料的磁热熵变对纳米团簇尺寸关系曲线

Fig. 1 The experimentally measured dependence of enhanced magnetic entropy change upon cluster size

以图 1a 为例， $T\Delta S/MoH$ 在 $x = mH/kT = 3.5$ 时达到最大值。在固定外场 H 时，要维持最大值，温度 T 的升高必然导致 m 的增加，也即更大的团簇尺寸。因此统计力学结果也是支持伴随温度的升高最佳团簇尺寸值有所增加这一结论。

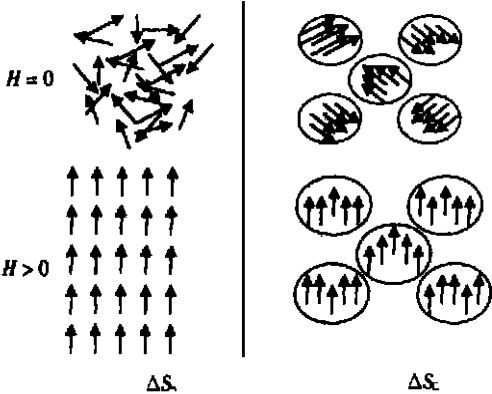


图 2 单原子自旋和团聚自旋在外场作用前后的排队列有序变化示意图

Fig. 2 A schematic illustration of single-atom spins and cluster group spins with and without external applied magnetic field

不同表现，随温度的升高 $\Delta S_s \sim t$ 曲线和 $\Delta S_c \sim t$ 曲线在某一温度下必定发生交叉，正如文献 [1] 中图 1c 和图 3 所示。当温度进一步升高，热扰动可以摧毁超顺磁小团簇中的有序自旋排列，但超顺磁大团簇中的有序自旋排列仍然得以保存。这可以解释大尺寸团簇的 $\Delta S_c \sim t$ 曲线在较高温处相交。事实上正是 $\Delta S_c \sim t$ 曲线的交叉使得纳米团簇系综出现增强磁热熵变成为可能，并且使得不同团簇的最佳尺寸对应于不同温度范围。Bennett 等从总和原则（sum rule）对 $\Delta S_c \sim t$ 曲线的交叉给予了说明^[4,5]。但我们认为本文上述解释的物

理意义更为清楚.

另一值得分析讨论的结果是伴随团簇尺寸的减小超铁磁—超顺磁转变温度 t_{SC} 出现左移 (见参考文献 [1] 的图 3). 当温度达到一定值, 热扰动首先摧毁团簇之间的超铁磁相互作用而成为超顺磁态, 但团簇内的单原子间自旋耦合仍然存在, 局域磁有序被保留. 显然有 $t_{SC} < t_C$, 这里 t_C 是常规铁磁—顺磁居里温度. 相对于大团簇, 小团簇中的自旋耦合首先被热扰动破坏, 由此导致较低的 t_{SC} .

下面从分子场近似理论推导 Monte Carlo 方法模拟 Heisenberg 模型得到的纳米团簇系综增强磁热熵变 ΔS 与温度偏移因子 $(1-t)^{-1/2}$ 的标度关系. 根据分子场理论磁化强度 M 可表示为

$$M = \chi(H_e + H_m) \quad (1)$$

χ 、 H_e 和 H_m 分别为磁化率、外场和分子场. 由于 $H_e \ll H_m$, 用自发磁化强度 M_s 近似代替 M .

$$\Delta S = \int_0^{H_e} \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_H dH = \left[\frac{\partial M_s}{\partial T} \right]_H H_e \quad (2)$$

式(2)表明 ΔS 取决于 $\left[\frac{\partial M_s}{\partial T} \right]_H$. 由分子场理论, M_s 可以表示为

$$M_s^2 = \frac{10N^2 g^2 \mu_B^2 S^2 (S+1)^2}{3[S^2 + (S+1)^2]} \cdot \frac{T^2}{T_C^2} \cdot \frac{T_C - T}{T_C} \quad (3)$$

令常数项 $C^2 = \frac{10N^2 g^2 \mu_B^2 S^2 (S+1)^2}{3[S^2 + (S+1)^2]}$ 和约化温度 $t = T/T_C$, 式(3)可简化为

$$M_s = Ct(1-t)^{1/2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial M_s}{\partial t} = C(1-t)^{1/2} - 0.5Ct(1-t)^{-1/2} \quad (5)$$

当 $t \rightarrow 1$ 时, 式(5)右边的第一项和第二项分别为极小量和极大量. 忽略第一项, 式(5)可近似改写为

$$\Delta S = -0.5CtH_e(1-t)^{-1/2} \quad (6)$$

式(6)揭示了纳米团簇系综的增强磁热熵变 ΔS 与温度偏移因子 $(1-t)^{-1/2}$ 的标度关系. 当 $t \rightarrow 1$ 时, 式(6)出现无穷大, 这是分子场理论在临界点异常所致. 但系列文章 I 中图 5 给出的 Heisenberg 模型模拟结果无此异常^[1].

3 结 论

(1) 室温低磁场下实验测量结果证实了纳米稀土材料 Gd 具有增强的磁热熵变, 证实了相应于最大磁热熵变的最佳团簇尺寸的存在以及最佳团簇尺寸随温度升高而增加, 与系列文章 I 中报道的理论计算模拟结果较好地吻合.

(2) 伴随团簇尺寸的减小, 超铁磁—超顺磁转变温度 t_{SC} 作减小偏移但增强磁热熵变 ΔS 则有所增加. 模拟结果表明 ΔS 与温度偏移因子 $(1-t)^{-1/2}$ 之间存在很好的标度关系, 由分子场近似理论也可导出该标度关系.

参考文献:

- [1] 邵元智, 蓝图, 何振辉. 纳米磁性体系的增强磁热熵效应 I [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2000, 39 (3): 30~34
- [2] SHAO Y Z, LAI J K L, SHEK C H. Preparation of nanocomposite working substances for room temperature magnetic refrigeration [J]. J Mag Mater, 1996, 163: 103~108.
- [3] SHAO Y Z, ZHANG J X, LAI J K L. Magnetic entropy in nanocomposite binary gadolinium alloys [J]. J Appl Phys, 1996, 80: 76.
- [4] BENNETT L H, McMICHAEL R D, TANG H C, et al. Monte Carlo simulations of the magneto caloric effect in superferromagnetic clusters daving uniaxial magnetic anisotropy [J]. J Appl Phys 1994, 75: 5493.
- [5] BENNETT L H, McMICHAEL R D, SWARIZENDRUBER L J. Monte carlo and mean-field calculations of the magnetocaloric effect of ferromagnetically interacting clusters [J]. J Magn Magn Mater, 1992, 104~107: 1094.

Enhanced Change of Magnetic Entropy of Nano-Magnetic System

II. Enhanced Magnetic Entropy Change by Experiment and Mean-Field Approach

SHAO Yuan-zhi^{*}, Lan Tu, HE Zhen-hui

Abstract: It is measured experimentally that enhanced magnetic entropy change (MEC) of a nano-cluster spin system, which possesses larger MEC than single spin system, maximizes at an optimal cluster size. When cluster size shrinks, the decline of the transition temperature t_{sc} between superferromagnetic and superparamagnetic state is accompanied by an increase of magnetic entropy change ΔS , which is found to scale with the temperature shift factor $(1-t)^{-1/2}$. The interesting scaling relation is also derivable from molecular field theory. A discussion is given in detail.

Keywords: nano-composite; magnetic refrigeration; mean-field theory

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China