

Mn 含量对 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ Heusler 合金磁及磁热性能的影响

缪小吉^{1,2}, 孙斐¹, 胡静^{1,2}

(1. 常州工业职业技术学院 现代装备制造学院, 江苏 常州 213164)

(2. 常州大学 材料科学与工程国家级实验教学示范中心 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 选用 Mn 基 Heusler 合金为研究对象, 通过电弧熔炼和热处理制备样品, 并用甩带法制成薄带形状。采用 X 射线衍射仪和振动样品磁强计等分析仪器测试样品的晶体结构、磁及磁热性能, 分析 Mn 含量对材料晶体结构、磁和磁热性能的影响。结果表明, $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 合金在室温下为六方结构, 在室温附近仅发生一次二阶磁性转变, 无明显磁滞和热滞。居里温度和饱和磁化强度对 Mn 含量非常敏感, 随着 Mn 含量升高, 居里温度和饱和磁化强度均出现下降, 由 $Mn_{1.2}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 的 304 K 和 $64.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别降至 $Mn_2Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 的 262 K 和 $46.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, 这表明合金中的磁矩呈亚铁磁形态分布。由于没有磁滞和热滞, 室温附近具有较大的工作温度区间, 所以该材料在磁制冷领域具有很好的应用前景。

关键词: Heusler 合金; 磁热效应; 磁性能; 晶体结构

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1405-04

磁热效应 (magnetocaloric effect, MCE) 是磁体在磁化和退磁过程中的热反应。磁制冷技术是基于磁热效应的新型制冷技术。传统制冷技术的制冷效应是通过氟氯昂等气体的压缩-膨胀循环实现的, 但氟氯昂的使用会造成臭氧层孔洞和温室效应, 并且气体压缩制冷的效率较低^[1-4]。磁制冷被认为是一种有希望取代传统气体压缩制冷的技术。相比传统技术, 磁制冷设备不使用有害气体, 仅用固体材料, 工作效率更高。对于室温磁制冷设备, 需要磁热材料在室温附近具有较大的磁热效应, 没有磁滞和热滞, 同时组成元素无毒无害^[5-8]。

通常, 磁性材料由一种物相转变为另一种物相, 由于相变前后两相磁性不同, 会导致磁熵出现变化。根据相变性质分为两类: 一阶相变和二阶相变。在一阶相变过程中, 材料的晶体结构发生变化, 不同结构两相的磁性参数, 如居里温度、饱和磁化强度等通常存在较大差异。因此, 一阶相变前后往往伴随材料磁化强度的剧烈变化, 导致系统的磁熵发生突变, 即材料表现出相当大的磁热效应。二阶相变由一相连续地转变为另一相, 相变过程中材料的体积、磁性和磁熵不会发生突变, 没有相变潜热, 即材料表现出较小的磁热效应。由于二阶相变材料磁熵变很小, 通常无法满足实际应用对磁性能的需求^[7-9]。

目前, 广泛研究的磁热材料包括 Gd 及其合金、La-Fe-Si 基化合物、Mn-Fe-P-As 基化合物和 Heusler 合金。稀土 Gd 及其合金在室温附近发生一次二阶相变, 在室温下表现出了优异的磁热性能, 但高昂的价格和易氧化的性质限制了此类材料的商业应用。La-Fe-Si 基化合物、Mn-Fe-P-As 基化合物和 Ni-Mn-Ga 基 Heusler 合金会在其一阶马氏体相变温度附近产生巨大的磁热效应, 但由相变性质导致的高磁滞、热滞极大地影响了材料的工作效率和使用寿命。此外, 较小的工作温度范围、较大的制备难度、含有有毒元素等因素也限制了此类材料的实际应用^[4,10]。因此, 有必要研究开发具有较大磁熵变的新型二阶相变材料, 达到既避免一阶相变材料存在的磁滞和热滞对磁制冷设备寿命和工作效率造成的不利影响, 又克服常用二阶相变材料存在的磁熵变很小导致无法满足实际需求的问题。

Mn_2Ga 基 Heusler 合金的居里温度在室温附近, 此类合金价格相对低廉, 不含有毒元素, 磁性能可以通过改变合金成分进行控制。为此, 本实验制备室温条件下具有较大磁热效应的 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 系列 Heusler 合金材料, 并研究 Mn 含量对合金磁及磁热性能的影响。

1 实验

收稿日期: 2020-05-31

基金项目: 国家自然科学基金 (21978025); 江苏省第三期优势学科建设项目 (PAPD); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (TAPP)

作者简介: 缪小吉, 女, 1981 年生, 硕士, 常州工业职业技术学院现代装备制造学院, 江苏 常州 213164, E-mail: 14564147@qq.com

使用电弧熔炼和真空退火制备 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 合金, 并采用甩带法将样品制成薄带形状, 即将熔炼所得的样品切成小块, 置于甩带炉中再次进行感应熔炼, 然后在线速度为 25 m/s 的铜鼓表面进行快速冷却, 得到成分均匀的薄带样品。

样品晶体结构分析采用 Rigaku MiniFlex600X 射线粉末衍射仪, 使用 Cu K α 射线, 波长为 0.154 nm, 扫描速率为 2°/min, θ 角度设定为 20°~100°。采用 Quantum Design VersaLab 振动样品磁强计测量磁性能和磁热性能。

2 结果与讨论

2.1 Mn 含量对晶体结构的影响

室温下不同 Mn 含量的淬火态 $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) Heusler 合金薄带样品 X 射线衍射图谱如图 1 所示。研究发现, 所有样品的晶体结构均为六方结构, 空间群为 P63/mmc, Mn 原子占据 2a 和 2d 点, Sn 和 Ga 原子共用 2c 点, 其中, 2d 点的占用率对 Mn 含量非常敏感, 随着合金中 Mn 含量的降低而显著降低。同时发现, Mn 含量最低的 $Mn_{1.2}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 存在少量 $MnSn_2$ 型第二相。

2.2 磁性分析

样品先在外场条件下降温至 55 K, 然后在 800 kA/m 外加磁场下缓慢升温至 380 K。图 2 为不同 Mn 含量的淬火态 $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品在 55 到 380 K 范围的热磁曲线, 亦称 $M(T)$ 曲线, 外加磁场为 800 kA/m。可见, 所有样品均表现出平滑的 $M(T)$ 曲线。同时, 测量了由 380 K 冷却至 55 K 过程中样品的 $M(T)$ 曲线, 没有发现明显的热滞。样品的

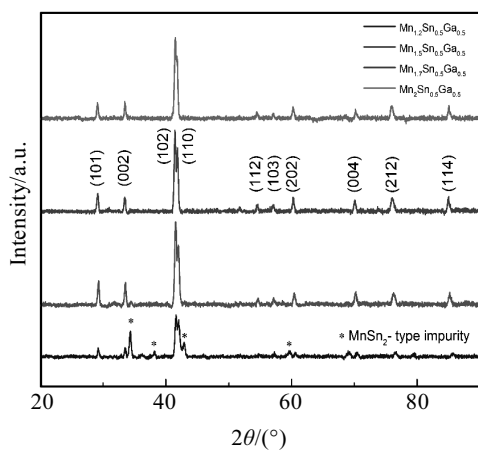


图 1 淬火态 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of rapidly quenched $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) ribbons

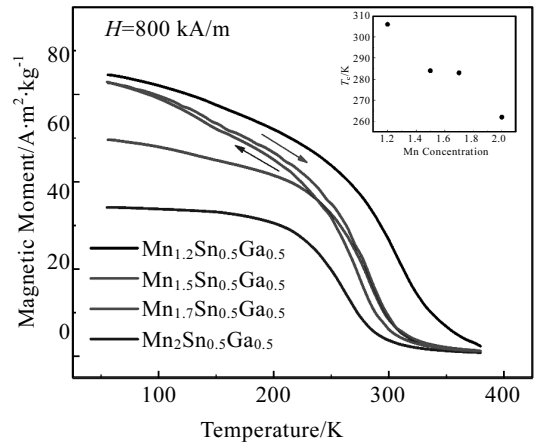


图 2 淬火态 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品的热磁曲线

Fig.2 Thermomagnetic curves of rapidly quenched $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) ribbons

居里温度通过取 $M(T)$ 曲线一阶导数的峰值进行确定^[11], 如图 2 中插图所示, 居里温度与 Mn 含量大致呈线性关系, 磁化强度随 Mn 含量增加而降低。磁化强度和居里温度随 Mn 含量增加而降低的现象表明, 位于六方晶格中不同晶格点上的 Mn 原子磁矩呈亚铁磁形态分布, 即不同点上原子的磁矩反向平行, 彼此相互抵消。

淬火态 $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品在 100 K 下测得的磁场-磁化强度曲线如图 3 所示。可见, 所有样品的磁化曲线在 2400 kA/m 外加磁场下均趋于饱和, 且磁化曲线饱和和所需磁场随 Mn 含量升高

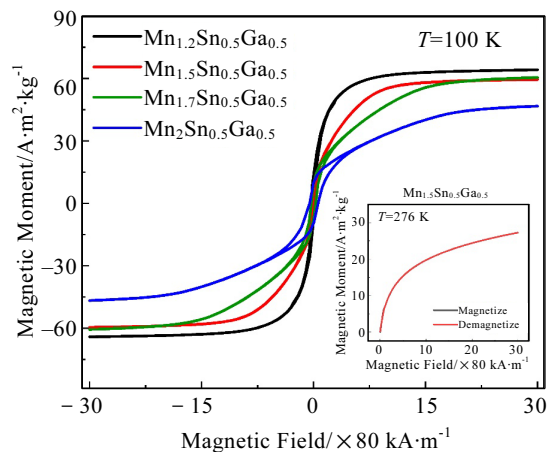


图 3 淬火态 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品的磁场-磁化强度曲线

Fig.3 Magnetic field dependence of magnetization $M(H)$ curves for rapidly quenched $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) ribbons

而升高, 这表明六方结构中, Mn 含量增加导致了反铁磁性的 Mn 原子数量增加。同时发现, 所有样品的矫顽力 (H_c) 都相对较小, 但都属于硬磁性材料^[12], 饱和磁化强度随着 Mn 含量升高而降低。这也从另一方面证明了 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 晶格中, 不同位置上 Mn 原子磁矩呈亚铁磁形态分布。

2.3 磁热性能分析

为研究 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 合金磁热性能, 测量了样品在相变温度附近不同温度下的等温磁化曲线, 靠近相变温度的中心区域每 2 K 测一条磁化曲线, 两端区域每 5 K 测一条。等温条件下外加磁场由 0 连续增至 2400 kA/m。磁化和退磁过程中的磁滞是影响磁热性能的主要问题。图 4a 为 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 在 235 到 335 K 间不同温度下的等温磁化曲线。在其居里温度 276 K 下, 磁化和消磁过程中的等温磁化曲线如图 3 中插图

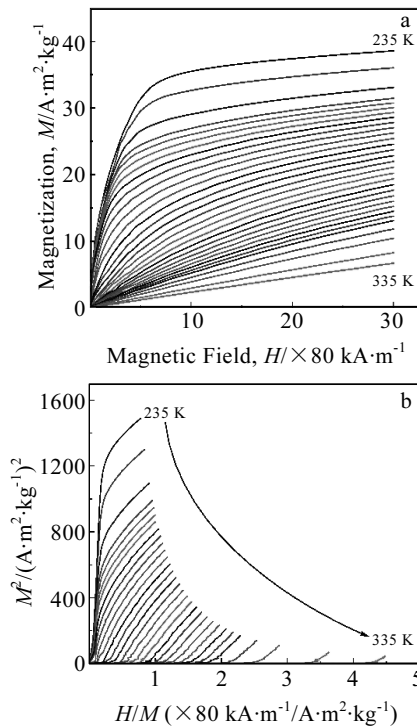


图 4 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 在不同温度下测得的磁化曲线及 Arrott 曲线
Fig.4 $M(H)$ curves (a) and Arrott plots (b) of $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ recorded at various temperatures

所示。可见, 磁化和退磁过程表现出了完美的可逆性, 且没有观察到明显的磁滞。为确认 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 合金中相变种类, 绘制了所有样品的 Arrott 曲线, 即 M^2 vs. H/M 曲线。图 4b 为 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 的 Arrott 曲线。可见, 曲线的斜率为正, 根据 Banerjee 准则^[13,14], 当 Arrott 曲线斜率为正时, 该相变为二阶相变。即 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 合金中的相变为二阶相变。

通过 Maxwell 热力学关系式计算了所有样品在 235 K 到 335 K 间^[15], 外加磁场为 800, 1600, 2400 kA/m 下的磁熵变 $\Delta S_M(T, H)$:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{dM}{dT} \right)_H dH \quad (1)$$

图 5 为 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 在 800, 1600, 2400 kA/m 下的温度-磁熵变曲线。磁熵变峰值对应的温度接近材料的居里温度。

通过如下公式计算材料在外加 2400 kA/m 磁场下的相对制冷能力 RCP,

$$RCP = \left| \Delta S_{M, \max} \right| \cdot \Delta T_{FWHM} \quad (2)$$

式中, $\Delta S_{M, \max}$ 为磁熵变峰值, ΔT_{FWHM} 为磁熵变曲线半峰宽^[16]。 $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品的磁和磁热性能见表 1。

可见, 与一阶相变材料和稀土 Gd 相比 $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 薄带样品的磁熵变相对较低, 但比其他二阶相变 Heusler 合金稍高, 较大的工作温度区间也使得该类材

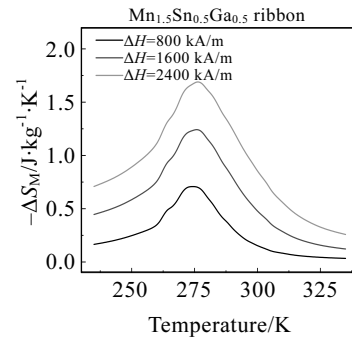


图 5 $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ 的温度-磁熵变曲线
Fig.5 Temperature dependence of magnetic entropy change for $Mn_{1.5}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ ribbons

表 1 $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 薄带样品的磁和磁热性能

Table 1 Magnetic and magnetocaloric properties of $Mn_{2-x}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) ribbons

Sample	Curie Temperature/K	$-\Delta S_M / J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$			RCP (at 2400 kA·m ⁻¹)/J·K ⁻¹
		$\Delta H=800$ kA/m	$\Delta H=1600$ kA/m	$\Delta H=2400$ kA/m	
$Mn_{1.2}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$	306	0.57	1.05	1.47	121.13
$Mn_{1.5}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$	284	0.70	1.25	1.70	89.54
$Mn_{1.7}Ga_{0.5}Sn_{0.5}$	283	0.70	1.25	1.70	89.69
$Mn_2Ga_{0.5}Sn_{0.5}$	262	0.50	0.90	1.23	72.74

料拥有较为可观的相对制冷能力。

3 结 论

1) 电弧熔炼和甩带法制得的 $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 在室温下为六方结构, 晶格常数随 Mn 含量升高而增大。

2) 随 Mn 含量降低, $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 合金中出现 MnSn_2 型第二相。

3) $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 合金的居里温度和饱和磁化强度对 Mn 含量非常敏感, 随着 Mn 含量升高, 居里温度和饱和磁化强度均出现下降, 表现出亚铁磁性特征。

4) $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8$) 合金中的相变均为二阶相变, 没有磁滞和热滞, 在室温附近拥有较大的工作温度区间, 通过控制合金成分或元素掺杂, 在室温磁制冷领域拥有良好的开发应用前景。

参考文献 References

- [1] Pearson S F. *International Institute of Refrigeration*[J], 2003, 84: 16
- [2] Molina M J, Rowland F S. *Nature*[J], 1974, 249: 810
- [3] Balli M, Jandl S, Fournier P *et al.* *Applied Physics Reviews*[J], 2017(4): 021 305
- [4] Sari O, Balli M. *International Journal of Refrigeration*[J], 2014, 37: 8
- [5] Gschneidner K A, Pecharsky V K. *International Journal of Refrigeration*[J], 2008, 31: 945
- [6] Brown G V, Papell S S. *Physics*[J], 2014(2): 3343
- [7] Kinnari S Damania, Waghai G P, Rajendra J Patel *et al.* *International Journal for Scientific Research & Development* [J], 2015(3): 34
- [8] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O. *Reports on Progress in Physics*[J], 2005, 68: 1479
- [9] Tishin A M, Spichkin Y I. *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*[M]. Bristol: IOP Publication, 2003: 276
- [10] Graf T, Felser C, Parkin S S P. *Progress in Solid State Chemistry*[J], 2011, 39: 1
- [11] Zhang L, Bao M, Zheng Q *et al.* *AIP Advances*[J], 2016(6): 035 220
- [12] Jiles D C. *Acta Materialia*[J], 2003, 51: 5907
- [13] Hu F X, Chen L, Wang J *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2012, 100: 072 403
- [14] Banerjee B K. *Physics Letters*[J], 1964, 12: 16
- [15] Brown G V. *Journal of Applied Physics*[J], 1974, 47: 3673
- [16] Feng Y, Sui J H, Gao Z Y *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2009, 507: 174

Effect of Mn Concentration on the Magnetic and Magnetocaloric Properties for $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ Heusler alloys

Miao Xiaoji^{1,2}, Sun Fei¹, Hu Jing^{1,2}

(1. Institute of Modern Equipment Manufacturing, Changzhou Institute of Industry Technology, Changzhou 213164, China)

(2. National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Mn-based Heusler alloys were selected as testing materials in this research, and the samples were prepared by arc-melting, subsequent heat treatment, and made in ribbon form by melt-spinning. The effects of Mn concentration on the crystal structures, magnetic and magnetocaloric properties were studied. It was found that $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ crystallizes in hexagonal structure at the room temperature. All samples undergo only second order phase transition at their Curie temperature near room temperature with nearly zero hysteresis. The Curie temperature and the saturation magnetization of the $\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ are very sensitive to Mn concentration where both Curie temperature and saturation magnetization decrease with the increase of Mn concentration, from 304 K and $64.1 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ to 262 K and $46.7 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ for $\text{Mn}_{1.2}\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ and $\text{Mn}_2\text{Sn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$, respectively, which indicates the ferrimagnetic order in these materials. Mn-based Heusler alloys will have a large application prospect in the field of magnetic refrigeration because of the absence of hysteresis and thermal hysteresis and with wide operating temperature range near room temperature.

Key words: Heusler alloys; magnetocaloric effect; magnetic properties; crystal structures

Corresponding author: Hu Jing, Ph. D., Professor, National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, P. R. China, E-mail: jinghoo@126.com