

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭФФЕКТА ТЕПЛА МАГНИТА MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> СПЛОВ

У Вэньбинь

Белорусский государственный университет

E-mail: [358526697@qq.com](mailto:358526697@qq.com)

**Summary:** MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys with  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$  were prepared by arc melting under the fluid argon gas. The structural and magnetocaloric Effects of no-magnetization Si doping in MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge alloy were studied. The powder X-ray diffraction shows as follows: when the content of Si is  $0 \leq x \leq 0.1$ , the alloys are crystalized in Ni<sub>2</sub>In-type hexagonal structure. Then, as the value of  $x$  is  $0.2 < x \leq 0.7$ , the alloys show TiNiSi-type orthorhombic structure. The magnetic measurements results about  $M-T$  and  $M-B$  curves of MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> alloys show that the  $T_c$  increases and but the maximum of magnetic entropy change decreases when the content of Si is increased.

**Key words:** Magnetocaloric effect, Crystal structure, Curie temperature, Magnetic entropy change

## 1 引言

MnCoGe 基合金做为新型磁致冷料, 广泛受到磁性材料研究者们的关注。对于 MnCoGe 合金的室温磁共结构相变行为早在 20 世纪 70 年代中期就被 V.Johnson 发现了<sup>[1]</sup>。根据特古斯研究组报道, MnCoGe 基合金的  $T_c=355K$ <sup>[2]</sup>。之后, 人们做大量的实验来降低 MnCoGe 基合金的结构相变温度, 提高磁热效应。如何降低材料的相变温度至室温, 获得理想的磁相变材料, 通过人们的大量研究有以下几类方法<sup>[3]</sup>: (1) 过渡族金属空位。K.Koyama 采用 Co 原子空位浓度的改变, 把 MnCoGe 合金的居里温度调节到 275K 以下<sup>[4]</sup>。(2) 施加等静压。L.Caron 等人对 Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe 合金施加等静压, 有效降低了居里温度<sup>[5]</sup>。(3) 化学元素替代。王敦辉研究组采用调节 Mn / Co 比率, 也很好的调控了相变温度<sup>[6]</sup>。内蒙古师范大学的特古斯研究组针对性的研究了 MnCoGe 体系。用化学元素替代法, 制备出一系列 MnCo<sub>1-x</sub>Z<sub>x</sub>Ge (Z=Fe<sup>[2]</sup>, Ni<sup>[7]</sup>, Al<sup>[8,11]</sup>, V<sup>[9]</sup>)、(Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>65</sub>Ge<sub>35</sub> 合金<sup>[10]</sup>, 用 Ni, Al, V 替代化学元素替代 Co 还是用 Co 替代 Mn 均相应的降低了相变温度。基于以上研究成果, 本文用 Si 替代 Ge 进一步研究了 MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> 合金的磁性和磁热效应。

## 2 实验方法

通过 Weight Windows 软件, 按 1:1:1 的化学计量比计算 Mn, Fe, Co, Ge, Si 原料比重。总重量为 5 克。将纯度分别为 99.9%的 Mn, 99.9%的 Fe, 99.9%的 Co, 99.99%的 Ge 和 99.99%的 Si 按计算好的比重称量好后, 用高纯流动氩气保护下真空电弧熔炼方法, 制备 MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 系列合金。将熔炼好的铸锭合金样品, 密封在氩气保护下的石英管中, 之后在箱式退火炉里 1173K 下均匀化处理 168 h, 从而获得高度原子有序<sup>[12]</sup>, 最后使铸锭样品在炉子里自然冷却到室温。样品的物相结构用 Philips P W 1830 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD)进行, 采用 Cu 靶, Ka 射线, 波长为 0.15418 nm。用美国 Lakeshore 7407 型振动样品磁强计 (VSM) 来测定化合物的恒磁场磁化曲线 (M - T) 和等温磁化曲线 (M - B)。振动样品磁强计的最大磁场为 1.5T, 测量精度为  $10^{-7} A \cdot m^2$ 。

## 3 MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> 系列合金的结构分析

图 1 为 MnFe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub>Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 系列化合物的 X 射线衍射图。通过定性分析 XRD 图可以知道, 随着 Si 替代量  $x$  的增加, 化合物的结构从单相的 Ni<sub>2</sub>In 型六角结构 (空间群为 P 63/m m c) 逐渐过渡到单相的 TiNiSi 型正交结构 (空间群为 pnma)。 $x=0.2$  到  $x=0.4$  分别存在第二相 (箭头所指),

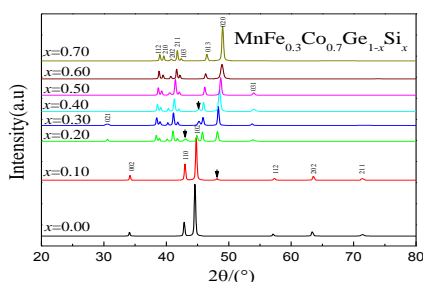


Fig. 1 X-ray diffractometer (XRD) of  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  series of compounds

$x=0.1$  时主相为  $\text{Ni}_2\text{In}$ , 并且有少量的第二相 ( $\text{TiNiSi}$ ),  $x=0.2, x=0.3, x=0.4$  时主相为  $\text{TiNiSi}$ , 第二相为  $\text{Ni}_2\text{In}$  相, 分别为  $43.1^\circ$  和  $45.2^\circ$  所对应的两个峰 (箭头所标)。随着替代量的增加每个特征峰都往高角度移动 (向右), 这说明随着 Si 的替代晶胞体积逐渐减小, 这跟数据非常吻合。可能是由于 Si 的原子半径比 Ge 原子半径小而导致的。从 XRD 图上我们还可以看到随着 Si

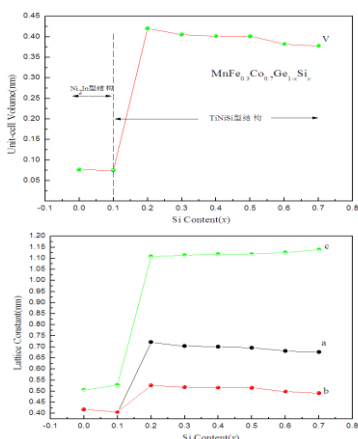


Fig.2  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  series of compounds the lattice constants, the unit cell volume

替代量的增加 (205) 衍射峰强度变大, 特别是  $x=0.6, x=0.7$  时候明显高于主峰 (204) 衍射峰。从表格得知随着替代量 Si 的增加, 晶格常数 a 和 b 在逐渐的减小, 而 c 却缓慢的增加。如图 2 所示。

#### 4 $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 系列合金的磁热效应分析

图 3 为  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70$ ) 系列化合物的升温恒磁场磁化曲线 (M-T), 所加磁场为 1.5T。

从图 3 我们可以看出, 随着温度的降低材料从铁磁向顺磁之间转变。从图 1 我们可以看到随着 Si=0.2 到 0.5 的增加  $\Delta M$  依次变高, 可能是随着 Si 的增加晶格常数 c 变大, Mn 原子间距也就增大, 而体系中 Mn 原子是磁矩

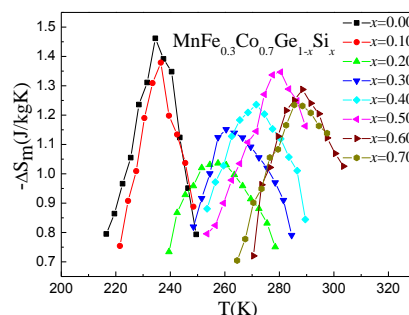


Fig.3 Temperature dependence of the  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ , measured in a field of 0.05T

的主要承载者, 因此电子相互作用也随之增强, 导致马氏体 ( $\text{TiNiSi}$ ) 中磁性原子的磁矩增大<sup>[3]</sup>。图 4 是  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  系列化合物在 1.5T 的外加磁场下根据 M-B 曲线利用 Maxwell 方程:

$$\Delta S_m(T, B) = \int_0^B \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right) dB \quad (1)$$

计算出的化合磁物的等温熵变。图中可以看出随着 Si 含量在  $x=0\sim 0.6$  时居里温度明显升高, 而  $x=0.7$  时居里温度却略微降低, 最大等温磁熵变却减小, 半峰宽变宽。这跟前面分析的如出一辙。在 1.5T 的外加磁场下  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 系列合金的最大磁熵变分别为 1.46, 1.38, 1.03, 1.15, 1.23, 1.34, 1.28 和 1.23J / (kg·K)。如表 4-1 所示, 没有发生巨磁热效应。如要做为室温磁致冷材料, 有待进一步研究。

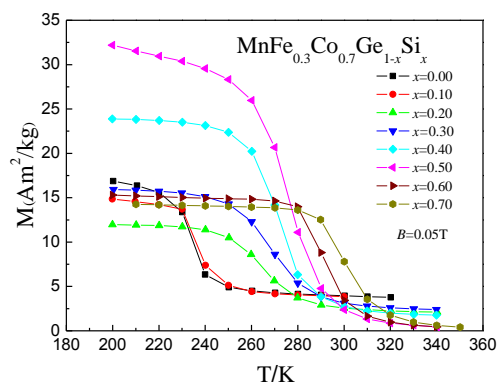


Fig.4 Isothermal magnetic-entropy changes of  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  Compounds measured in a field of 0~1.5T

## 5 本章小结

1、通过零磁矩的 Si 替代 Ge。研究了  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$ ) 系列化合物的磁热效应。随着替代量的增加居里温度提高，最大磁熵变减小，0~1.5T 下最大磁熵变为  $1.46 \text{ J / (kg}\cdot\text{K)}$ ，半峰宽变宽。

2、电弧熔炼法成功制备了  $\text{MnFe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  合金， $x=0, 0.1$  时化合物为  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角结构； $x=0.2, 0.3, 0.4$  时化合物呈现出  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角结构和  $\text{TiNiSi}$  型正交结构双相并存现象。而  $x=0.5, 0.6, 0.7$  时化合物为  $\text{TiNiSi}$  单相结构。

3、大量替代 Ge，降低材料的价格，虽然熵变略有降低，但是还有研究的前景。