

Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x 化合物磁热性能研究

王少博¹⁾ 刘丹敏¹⁾ 肖卫强¹⁾ 张振路¹⁾ 岳明²⁾ 张久兴²⁾

1) 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124

2) 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124

摘要 利用机械合金化 (MA) 结合放电等离子烧结 (SPS) 技术, 成功制备了 Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$) 化合物, 并采用 XRD, DSC, 振动样品磁强计 (VSM) 和磁热效应直接测量仪等手段对其晶体结构、相变过程以及磁热性能进行了研究. 结果表明: 该系化合物均具有六方 Fe₂P 结构. 随着 Se 含量的增加, 晶格常数 a 和 c 都发生了明显的变化, c/a 先减小, 然后保持不变, 最后又增大; 且 c/a 的值与化合物的 T_c 成一定对应关系, c/a 减小会升高 T_c , 反之则降低 T_c . 外加磁场和温度的变化都能引起化合物产生一级磁热相变, 即顺磁相 (PM) \leftrightarrow 铁磁相 (FM). 少量 Se 对 Ge 的置换 ($x \leq 0.015$) 能够提高材料的磁热性能, 使该系化合物的 Curie 温度 T_c 升高, 转变温区 ΔT_{coex} 变窄, 绝热温变 ΔT_{ad} 增大; 而热滞 ΔT_{hys} 和熵变 ΔS_{DSC} 基本不变. 当 $x=0.01$ 时, 化合物的磁热性能最好, 是一种有前景的室温磁制冷材料, 与 $x=0$ 化合物相比, T_c 升高了 5.6 K, ΔT_{coex} 降低了 10.6%, ΔT_{ad} 增加了 10%, 当再增加 Se 含量时, 化合物的磁热性能有所下降.

关键词 MnFePGeSe, 磁热效应, 磁相变

中图分类号 TM271 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2014)×-××-×

RESEARCH OF THE MAGNETOCALORIC PROPERTIES IN Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x COMPOUNDS

WANG Shaobo¹⁾, LIU Danmin¹⁾, XIAO Weiqiang¹⁾, ZHANG Zhenlu¹⁾, YUE Ming²⁾, ZHANG Jiuxing²⁾

1) Institute of Microstructure and Property of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124

2) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124

Correspondent: LIU Danmin, professor, Tel: (010)67391761, E-mail: dmliu@bjut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51071007 and 51171003) and Key Research Project of Beijing Municipal Commission of Education (No.KZ201410005005)

Manuscript received 2014-01-27, in revised form 2014-04-02

ABSTRACT Magnetic refrigeration based on the magnetocaloric effect offers a potential energy saving, atmosphere friendly way to replace vapor-compression refrigeration. In this paper, Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$) compounds were prepared by mechanical milling and subsequent spark plasma sintering (SPS) technique, their crystal structures, phase transition process and magnetocaloric properties were investigated by XRD, DSC, VSM and direct measurement equipment of magnetocaloric effect. The results show that the Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x compounds possess a hexagonal Fe₂P-type crystal structure. With increasing Se concentration, the lattice parameters a and c change significantly. It causes c/a ratio decreases firstly, keeps unchanging and followed by increasing again. And the Curie temperature (T_c) of the compounds is increased with the decrease of the c/a ratio. Either applied magnetic field or temperature change can induce the magnetic transformation between the paramagnetic phase and ferromagnetic phase. Low substitution of Se for Ge (up to $x=0.015$) in the Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x compounds leads to higher Curie temperature (T_c), narrower temperature range of the two-phase coexistence (ΔT_{coex}) and larger adiabatic temperature change (ΔT_{ad}), in addition the thermal hysteresis (ΔT_{hys}) and entropy change (ΔS_{DSC}) remain almost unaffected. 0.01 Se substitution leads to 5.6 K increase in T_c , 10.6% decrease in ΔT_{coex} , and 10% increase in ΔT_{ad} . Our studies reveal that MnFePGeSe

compound can be a very promising material for magnetic refrigeration around room temperature.

KEY WORDS MnFePGeSe, magnetocaloric effect, magnetic phase transition

磁制冷是一种以磁制冷材料作为制冷工质的绿色环保的新型制冷技术. 它的产生将有利于改善臭氧层空洞以及温室效应, 保护环境, 保证人类长远发展. 寻找一种无污染、可靠性好、利用效率高的室温磁制冷材料极为重要. 近年来, MnFePGe 系化合物由于具有优异的磁热效应以及潜在的商业价值, 受到了广泛关注^[1-6]. 与其他室温磁制冷材料, 如 GdSiGe^[7], LaFeSi^[8], 类钙钛矿型化合物^[9]以及 MnFeP_{1-x}As_x^[10-12]相比, MnFePGe 系化合物具有原材料丰富、生产成本低和无污染的特点. 可是, 作为一个实际可用的磁制冷材料, 不仅滞后和转变温区要小, 在 2 T 以下外加磁场下的磁热效应要大, 而且它的 Curie 温度在室温附近也要连续可调. 文献^[3,4,13]曾报道, MnFePGe 系化合物的磁熵变、Curie 温度 (T_c)、热滞 (ΔT_{hys}) 以及转变温区 (ΔT_{coex}) 都可通过调节 Mn/Fe 或 P/Ge 比来改变, 从而改善材料的综合性能. 此外, 文献^[14-19]还研究了 Si 替代 Ge; Co, Cr, V, Ti 替代 Fe; 以及添加间隙原子 B 来改善 MnFePGe 系化合物磁热性能, 并取得了一些重要成果. 本课题组对 MnFePGe 系化合物的前期研究^[6,20,21]表明, 通过机械合金化 (MA) 结合放电等离子烧结 (SPS) 技术制备出的化合物具有较大的磁熵变.

本工作利用 MA 和 SPS 技术, 采用原子半径与 Ge 相当, 且价格低于其 2 倍左右的 Se 部分替代 Ge 制备出了 Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$) 化合物, 并对其结构和磁热性能进行了研究, 探讨了 Se 对化合物结构及磁热性能的影响.

1 实验方法

利用 MA 和 SPS 技术, 制备了名义成分为 Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$, 原子比, 下同) 的化合物. 所用原材料分别为: Mn 粉 (纯度 $\geq 99.99\%$)、Fe 粉 (纯度 $\geq 99.99\%$)、赤磷粉 (纯度 $\geq 99.9999\%$)、Ge 粉 (纯度 $\geq 99.9999\%$) 和 Se 粉 (纯度 $\geq 99.99\%$). 其制备过程为: 将上述粉末在 Ar 气保护的条件下按化学计量比配粉后在球磨速度为 640 r/min 的 GN2 型高能球磨机上球磨 1.5 h, 然后将球磨后的粉末装入直径 20 mm 的石墨模具中, 最后在 SPS-5.40-IV/ET 型 SPS 烧结设备上升温至 930 °C, 并保温 10 min, 烧结压力为 30 MPa, 烧结真空度为 6~8 Pa. 烧结完成后随炉冷却至室温获得块体样品.

采用 Bruker D8 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD, CuK α) 测量样品的物相组成、晶体结构以及温度诱导的相转变过程; 采用全谱分析软件 Topas 进行 Rietveld 全谱拟合, 得到化合物在 333 K (化合物完全为顺磁相) 的晶格常数; 并利用 Topas 软件对变温 XRD 谱进行 Rietveld 拟合, 得到了不同温度下铁磁相峰和顺磁相峰的面积, 然后用顺磁相峰的面积比二者峰面积之和计算出了降温过程中化合物中顺磁相的含量 (体积分数). 采用 Netzsch 204 F1 差示扫描量热仪 (DSC) 测量样品的热流对温度变化曲线, 得出磁性转变温度 (即 Curie 温度 T_c), 并计算熵变; 采用 Quantum Design-VersaLab 振动样品磁强计 (VSM) 测定样品的等温磁化曲线 (测量磁场 3 T, 测量方式为升温加磁场, 每隔 3 K 测一条曲线), 并计算熵变; 采用包头稀土研究院研制的磁热效应直接测量仪测量样品的绝热温变 (ΔT_{ad}).

2 实验结果及分析

图 1 为 Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x 化合物的 XRD 谱. 由图可知, 该系化合物的主相都具有六方 Fe₂P 结构, 空间群为 $P\bar{6}2m$, 杂相主要为 MnO 和 Ge₆Fe₃Mn₄, 且含量非常少, 当 $x \geq 0.015$ 时, 有非常少的杂相 MnSe 生成. Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x 化合物在 333 K 的晶格常数如表 1 所示, 随着 Se 含量的增加晶格常数 a 的变化没有明显规律, c 呈先减小后增大的趋势, 这可能是由铁磁相互作用和原子的尺寸效应共同引起的^[22]; 而 c/a 的值是先减小, 然后保持不变, 最后又增大. 从表 1 中还可以看出, T_c 的变化与 c/a 的值的存在一定的对应关系. c/a 减小, T_c 则增大; 反之, T_c 减小; c/a 不变时, T_c 也不变. 这说明, c/a 的减小会升高 Curie 温度. 本课题组曾通过中子衍射确定了 MnFePGe 系化合物的结构和原子占位, 其晶体结构为六方 Fe₂P 结构, 空间群 $P\bar{6}2m$, 原子占位: Mn: $3g(x, 0, 1/2)$, Fe/Mn: $3f(x, 0, 0)$, P/Ge(1): $1b(0, 0, 1/2)$, P/Ge(2): $2c(1/3, 2/3, 0)$ ^[21]. 文献^[22]通过总结相关文献和密度泛函理论计算得出, 在 Fe₂P 结构化合物中当替代 P 原子的原子半径大于 P 时, 替代原子将优先占据其结构中的 $2c$ 位置. 文献^[23]采用第一性原理计算得出, 在 Fe₂P 结构化合物中当替

代原子占据 2c 或 1b 位置并引起 c/a 减小时, 化合物层间金属的铁磁相互作用将得到加强, Curie 温度升高. 由于 Se 的原子半径大于 P, 所以 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物中的 Se 会优先占据六方 Fe_2P 结构中的 2c 位置, 并通过减小 c/a 提高 Curie 温度.

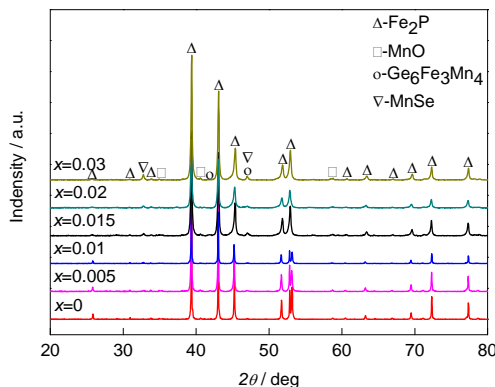


图 1 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物的 XRD 谱
Fig.1 XRD spectra of the $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ compounds

表 1 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物在 333 K 的晶格常数和磁热性能

Table 1 Lattice parameters a and c at 333 K and the magnetocaloric properties of the $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ compounds

x	a / nm	c / nm	c/a	T_c / K	ΔT_{hys} / K	ΔT_{coex} / K	ΔS_{DSC} / J/(kg·K)
0	0.61088	0.34534	0.56531	280.2	2.7	8.5	24.1
0.005	0.61081	0.34527	0.56526	279.4	2.6	9.7	22.7
0.01	0.61123	0.34512	0.56464	285.8	3.2	7.6	24.4
0.015	0.61121	0.34504	0.56452	285.8	2.8	9.6	22.4
0.02	0.61132	0.34496	0.56429	285.8	3.0	12.1	23.1
0.03	0.61080	0.34503	0.56488	282.8	3.2	11.6	21.7

Note: T_c —Curie temperature, ΔT_{hys} —thermal hysteresis, ΔT_{coex} —range of two-phase coexistence, ΔS_{DSC} —entropy change measured by DSC

为了研究 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物在温度诱导下的磁热性能, 对化合物进行了 DSC 测量, 如图 2a 所示. 在升降温过程中, 每个样品都存在 1 个明显的吸热峰和放热峰, 且 2 个峰所对应的温度不重合. 这说明, 在温度诱导下此系化合物发生了一级磁相变, 即铁磁相 (FM) \leftrightarrow 顺磁相 (PM). 其中 DSC 曲线的吸热峰对应的温度为化合物的 Curie 温度, 吸热峰与放热峰对应的温度差即为化合物的热滞 ΔT_{hys} . 热滞 ΔT_{hys} 越小, 化合物的热损耗就越小. 化合物熵变 ΔS_{DSC} 的计算公式为:

$$\Delta S_{DSC} = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (1)$$

式中, S_{T_1} 和 S_{T_2} 分别为 T_1 和 T_2 温度下的熵变, c_p 为无磁场时的质量比热容. 将图 2a 中所得到的 DSC 数据代入式 (1) 计算得到 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ ($x=0, 0.01, 0.015$) 化合物的熵变 ΔS_{DSC} 随温度变化曲线, 如图 2b 所示. 图中向下的箭头表示降温过程, 向上的箭头表示升温过程, 标出的温度点为相转变起始温度和结束温度. 可以看出, 随着温度的升高或降低, 化合物开始发生相转变, 熵变缓慢增加, 当温度达到 Curie 温度附近时, 熵变迅速增加; 继续升高温度, 熵变增加较少, 直至相转变完成时熵变达到最大. 此外, 还可以得出化合物的转变温区 ΔT_{coex} , 即两相共存区, 是相转变开始和结束的温度区间. 本课题组的研究结果 (待发表) 表明, ΔT_{coex} 越小, 完成相转变所需的外加磁场就越小, 有利于实际应用.

表 1 中同时给出了衡量化合物磁热性能的 4 个重要参数 Curie 温度 T_c , 转变温区 ΔT_{coex} , 热滞 ΔT_{hys} 和熵变 ΔS_{DSC} 与 Se 含量的关系. 结合图 2 和表 1 可以看出, 随着 Se 含量的增加, $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物的 T_c 先增大, 然后保持不变, 最后又减小, 显然 Se 的加入对 T_c 的提高起到了促进作用, 当 $x=0.01$ 时, T_c 达到最大值 285.8 K, 比 $x=0$ 时的 T_c (280.2 K) 升高了 5.6 K; 化合物的转变温区 ΔT_{coex} 也是先变宽, 然后又变窄, 最后又宽化, 当 $x=0.01$ 时, ΔT_{coex} 最小, 其值为 7.6 K, 与 $x=0$ 时相比降低了 10.6%; 而化合物的热滞 ΔT_{hys} 和熵变 ΔS_{DSC} 并没有较大变化 (表 1), ΔT_{hys} 最大为 3.2 K, 比 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$ ($\Delta T_{hys}=8$ K)^[24] 和 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.75}Ge_{0.25}$ ($\Delta T_{hys}=4$ K)^[25] 化合物小. 当 $x>0.015$ 时, 化合物的磁热性能有所下降. 综合考虑衡量化合物磁热性能的 4 个参数 T_c , ΔT_{coex} , ΔT_{hys} 和 ΔS_{DSC} , 很明显 $x=0$ 和 0.01 的化合物具有较优异的磁热性能. 因此, 对 $x=0$ 和 0.01 的化合物做了进一步研究.

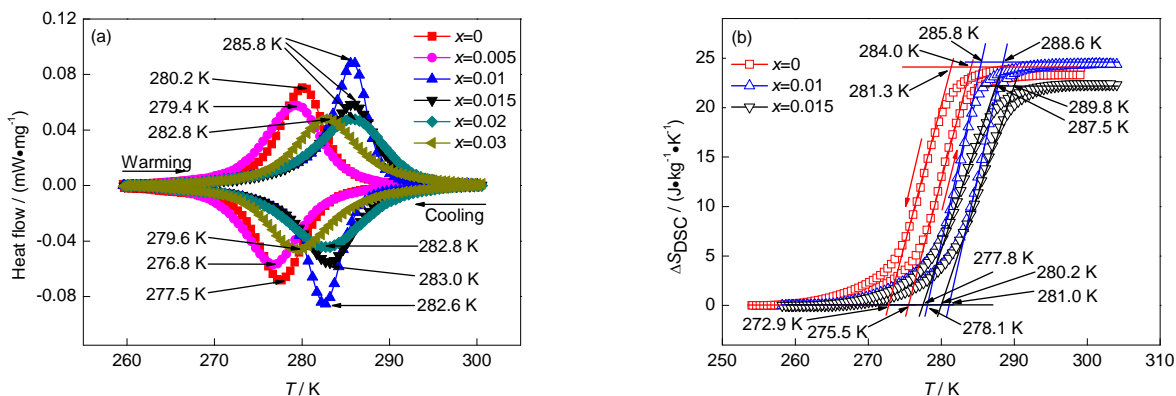


图 2 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ 化合物的 DSC 曲线和熵变曲线

Fig.2 DSC curves (a) and the temperature (T) dependence of the entropy changes (ΔS_{DSC}) (b) of the $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ compounds

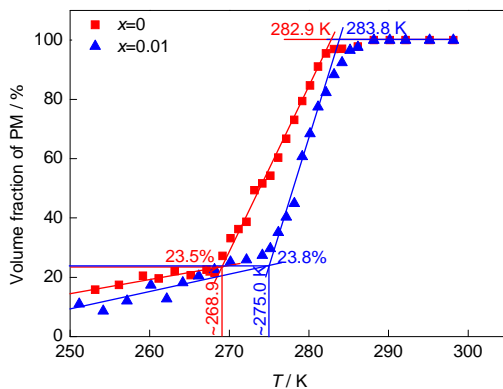


图 3 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在降温过程中的顺磁相含量

Fig.3 Volume fraction of the paramagnetic phase during the paramagnetic (PM) to ferromagnetic (FM) transition for the $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ ($x=0, 0.01$) compounds (The measurements were taken under the cooling process)

本课题组前期的研究^[20,26,27]指出, MnFePGe 系磁制冷材料的熵变与铁磁相或顺磁相的含量直接相关, 高的铁磁相或低的顺磁相含量, 对应的熵变也较高. 因此, 本工作采用变温 XRD 原位研究了 $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在降温过程中的相转变, 温度变化区间为 298~251 K. $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.74}Ge_{0.26-x}Se_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在降温过程中的顺磁相含量变化如图 3 所示. 可以看出, 随着温度的降低, 化合物由顺磁相向铁磁相转变, 顺磁相含量逐渐减少, 铁磁相含量逐渐增加, 且转变速度比较快; 继续降温, 转变变得非常缓慢. 此外, 还可以看到, $x=0.01$ 化合物的快速转变区间为 283.8~275.0 K, 当温度降至 275.0 K 时, 未转变顺磁相的含量为 23.8%; $x=0$ 化合物的快速转变区间为 282.9~268.9 K, 当温度

降至 268.9 K 时, 未转变顺磁相的含量为 23.5%. 由此可知, 化合物的熵变相当, 只是前者的转变温区比后者窄. 这说明, Se 的加入对熵的改变并不明显, 但对 ΔT_{coex} 有所改善, 这与表 1 结果一致.

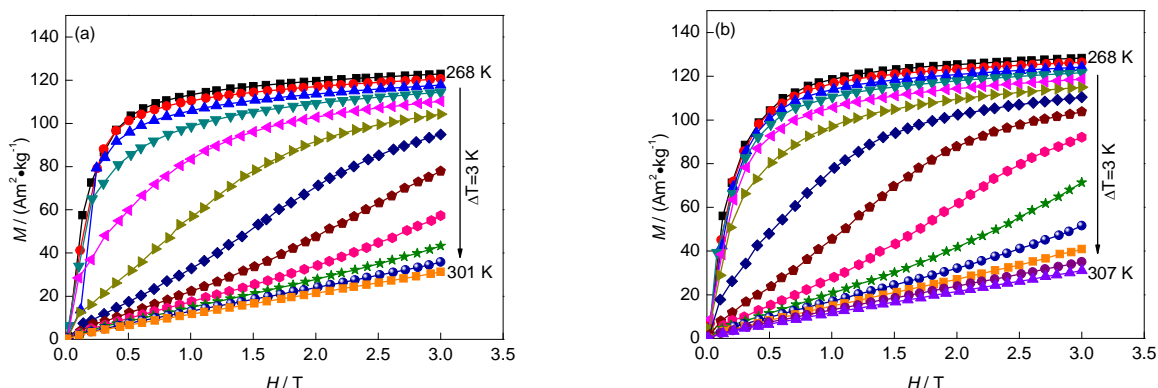


图 4 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ 化合物的等温磁化曲线

Fig.4 Isothermal magnetization curves (increasing magnetic field mode) for $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) compounds with $x=0$ (a) and $x=0.01$ (b) measured in external magnetic field change of 0~3 T (M —magnetization, H —external magnetic field, ΔT —temperature step)

为了进一步研究 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在外加磁场作用下的磁热性能, 采用 VSM 测量了等温磁化曲线, 如图 4 所示. 分析等温磁化曲线可以知道, 随着外加磁场的增大, 其磁化趋于饱和, 且温度越低, 达到饱和所需的磁场也就越小. 这说明, 外加磁场和温度都能诱导化合物发生磁相变. 根据 Maxwell 关系式得出化合物磁熵变 ΔS_M 的计算公式为:

$$\Delta S_M \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_0^H [M(T_2, H) - M(T_1, H)] dH \quad (2)$$

式中, ΔS_M 为磁场下的磁熵变, M 为磁化强度, H 为磁场强度. 将图 4 中所得到的等温磁化曲线数据代入式 (2) 计算得到了化合物的磁熵变曲线, 如图 5 所示. 可以看出, 在 3 T 的外加磁场下, $x=0.01$ 化合物在其 $T_c=285.8$ K 附近存在 1 个最大磁熵变 18.6 J/(kg·K); $x=0$ 化合物在其 $T_c=280.2$ K 附近的最大磁熵变为 17.6 J/(kg·K). 也就是说, Se 的加入使化合物的磁熵变略有增大, 而 T_c 增加明显. 但是, 化合物在 3 T 外加磁场诱导下的磁熵变比温度诱导下的熵变 (表 1) 低一些. 这可能是由于所加磁场不足以使化合物全部完成相变引起的. 而且化合物的磁熵变在 1~2 T 之间增加较多, 在 2~3 T 之间增加较少. 这说明, 在 2 T 以内, 化合物大部分已发生相变, 再增加磁场, 只有少量化合物发生转变, 且相变变得缓慢. 这与在温度诱导下化合物的相转变是一致的. 这可能是由于化合物中的小晶粒难以发生相转变引起的^[28].

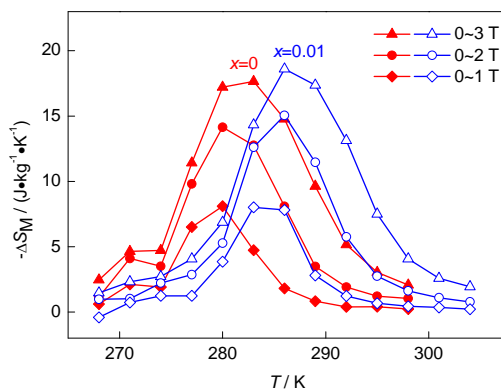


图 5 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在 0 到 1, 2 和 3 T 磁场下的磁熵变曲线

Fig.5 Temperature dependence of the magnetic entropy changes (ΔS_M) of $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$)

compounds measured in a magnetic field change from 0 to 1, 2 and 3 T

此外, 磁制冷材料的磁热效应也可以通过直接测量得到. 直接测量的 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物的绝热温变 (ΔT_{ad}) 曲线如图 6 所示, 测量磁场 1.5 T. 可以看出, 在 T_c 附近, 化合物具有最大绝热温变, 分别为 2.0 和 2.2 K. 可见, Se 的加入使化合物的绝热温变增加了 10%. 这应该是由 Se 的加入使 ΔT_{coex} 减小, 完成相转变所需要的外加磁场降低引起的.

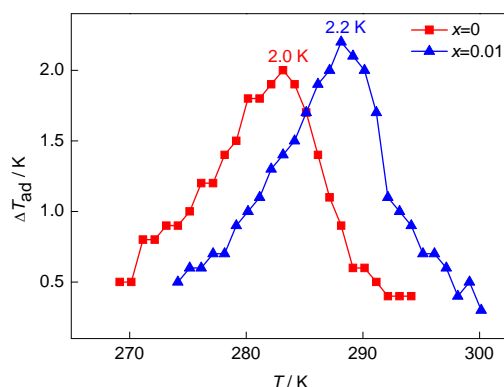


图 6 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) 化合物在 0~1.5 T 的外加磁场下的绝热温变曲线
Fig.6 Temperature dependences of adiabatic temperature change of $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.01$) compounds with a field change of 0~1.5 T

3 结论

(1) 通过机械合金化结合放电等离子烧结技术, 快速合成了 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$) 化合物, 化合物均为六方 Fe_2P 结构, 空间群 $P\bar{6}2m$, 杂相非常少. 随着 Se 含量的增加, 晶格常数 a 和 c 都发生了明显的变化, c/a 先减小, 然后保持不变, 最后又增大; 且 c/a 的值与化合物的 T_c 成一定对应关系, c/a 减小会升高 T_c , 反之则降低 T_c .

(2) 温度和外加磁场的变化都能使 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ 化合物发生一级磁相变, 即顺磁相 (PM) \leftrightarrow 铁磁相 (FM), 而且随着温度的降低或者磁场的增大, 相变由快变慢.

(3) 少量 Se 对 Ge 的置换能够提高 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.74}\text{Ge}_{0.26-x}\text{Se}_x$ 化合物的磁热性能, 使 Curie 温度 T_c 升高, 转变温区 ΔT_{coex} 变窄, 绝热温变 ΔT_{ad} 增大, 而热滞 ΔT_{hys} 和熵变 ΔS_{DSC} 基本不变. 当 $x=0.01$ 时, 化合物的磁热性能最好, 与 $x=0$ 化合物相比, T_c 升高了 5.6 K, ΔT_{coex} 降低了 10.6%, ΔT_{ad} 增加了 10%, 非常有利于材料的实际应用. 当 Se 含量超过 0.015 时, 化合物的磁热性能有所下降.

参考文献

- [1] Cam Thanh D T, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Gortenmulder T J, Buschow K H J. *J Appl Phys*, 2006; 99: 08Q107
- [2] Yan A, Müller K H, Schultz L, Gutfleisch O. *J Appl Phys*, 2006; 99: 08K903
- [3] Dagula W, Tegus O, Fuquan B, Zhang L, Si P Z, Zhang M, Zhang W S, Brück E, de Boer F R, Buschow K H J. *IEEE Trans Magn*, 2005; 41: 2778
- [4] Ou Z Q, Wang G F, Lin S, Tegus O, Brück E, Buschow K H J. *J Phys: Condens Matter*, 2006; 18: 11577
- [5] Tegus O, Fuquan B, Dagula W, Zhang L, Brück E, Si P Z, de Boer F R, Buschow K H J. *J Alloys Compd*, 2005; 396: 6
- [6] Yue M, Li Z Q, Wang X L, Liu D M, Zhang J X, Liu X B. *J Appl Phys*, 2009; 105: 07A915
- [7] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Phys Rev Lett*, 1997; 78: 4494
- [8] Hu F X, Shen B G, Sun J R. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 3675

- [9] Chen W, Zhong W. *J Funct Mater*, 1998; 29: 236
(陈伟, 钟伟. 功能材料, 1998; 29: 236)
- [10] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *Nature*, 2002; 415: 150
- [11] Tegus O, Brück E, Li X W, Zhang L, Dagula W, de Boer F R, Buschow K H J. *J Magn Magn Mater*, 2004; 272: 2389
- [12] Brück E, Kamarad J, Sechovsky V, Arnold Z, Tegus O, de Boer F R. *J Magn Magn Mater*, 2007; 310: e1008
- [13] Trung N T, Qu Z Q, Gortenmulder T J, Tegus O, Buschow K H J, Brück E. *Appl Phys Lett*, 2009; 94: 102513
- [14] Wang G F, Song L, Li F A, Ha S C L, Li X W, Tegus O. *Acta Metall Sin*, 2008; 43: 889
(王高峰, 松林, 李福安, 哈斯朝鲁, 李新文, 特古斯. 金属学报, 2008; 43: 889)
- [15] Geng Y X, Tegus O. *J Magn Mater Devices*, 2011; 42: 17
(耿遥祥, 特古斯. 磁性材料及器件, 2011; 42: 17)
- [16] Ha S C L, Ning J, He X L, Yi R L T, Song L, Tegus O, Huang J H. *J Magn Mater Devices*, 2010; 41: 24
(哈斯朝鲁, 宁君, 何小龙, 伊日勒图, 松林, 特古斯, 黄焦宏. 磁性材料及器件, 2010; 41: 24)
- [17] Liu Y J, Geng Y X, Tegus O, Ha S C L, Song Z Q, Hai S, Li S. *J Inner Mongolia Normal Univ*, 2012; 41: 368
(刘雨江, 耿遥祥, 特古斯, 哈斯朝鲁, 宋志强, 海山, 利胜. 内蒙古师范大学学报, 2012; 41: 368)
- [18] Wang D M, Song L, Wang Y H, Zhang W, Geng Y X, Tegus O. *Rare Met*, 2012; 36: 87
(王冬梅, 松林, 王耀辉, 张伟, 耿遥祥, 特古斯. 稀有金属, 2012; 36: 87)
- [19] Wang D M, Song L, Wang Y H, Zhang W, Bi L G, Tegus O. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 344
(王冬梅, 松林, 王耀辉, 张伟, 毕力格, 特古斯. 金属学报, 2011; 47: 344)
- [20] Liu D M, Huang Q Z, Yue M, Lynn J W, Liu L J, Chen Y, Wu Z H, Zhang J X. *Phys Rev*, 2009; 80B: 174415
- [21] Liu D M, Yue M, Zhang J X, McQueen T M, Lynn J W, Wang X L, Chen Y, Li J Y, Cava R J, Liu X B, Altounian Z, Huang Q. *Phys Rev*, 2009; 79B: 014435
- [22] Gercsi Z, Delczeg-Czirjak E K, Vitos L, Wills A S, Daoud-Aladine A, Sandeman K G. *Phys Rev*, 2013; 88B: 024417
- [23] Delczeg-Czirjak E K, Gercsi Z, Bergqvist L, Eriksson O, Szunyogh L, Nordblad P, Johansson B, Vitos L. *Phys Rev*, 2012; 85B: 224435
- [24] Xu H, Yue M, Zhao C, Zhang D T, Zhang J X. *Rare Met*, 2012; 31: 336
- [25] Zhang L, Liu D M, Deng X J, Yue M, Zhang J X. *J Funct Mater*, 2011; 42: 1951
(张雷, 刘丹敏, 邓晓军, 岳明, 张久兴. 功能材料, 2011; 42: 1951)
- [26] Yue M, Liu D M, Huang Q Z, Wang T, Hu F X, Li J B, Rao G H, Shen B G, Lynn J W, Zhang J X. *J Appl Phys*, 2013; 113: 043925
- [27] Zhang M, Liu D M, Liu C X, Huang Q Z, Wang S B, Zhang H, Yue M. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 783
(张孟, 刘丹敏, 刘翠秀, 黄清镇, 王少博, 张虎, 岳明. 金属学报, 2013; 49: 783)
- [28] Liu L J. *Master Thesis*, Beijing University of Technology, 2009
(刘立江. 北京工业大学硕士学位论文, 2009)

* 国家自然科学基金项目 51071007 和 51171003 以及北京市教委科研计划重点项目 KZ201410005005 资助

收到初稿日期: 2014-01-27, 收到修改稿日期: 2014-04-02

作者简介: 王少博, 男, 1986 年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00059