

Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn) 化合物的 磁性和磁熵变*

刘喜斌^{1,2)} 沈保根¹⁾

1) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

2) 中国人民武装警察部队学院基础部, 廊坊 065000)

(2005 年 6 月 8 日收到, 2005 年 7 月 29 日收到修改稿)

研究了 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn) 化合物的磁性和磁熵变. x 射线衍射实验表明, 研究的化合物均呈六角 Mn₅Si₃ 型结构. 三种原子对 Ge 原子的替代, 使得平均 Mn 原子磁矩下降, 但居里温度没有明显的变化. 由于磁矩的降低, 导致磁熵变值的下降, 在磁场变化为 $4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 对应于 M = Ga, Al 和 Sn 的样品, 最大磁熵变值 ΔS_M^{max} 分别为 6.1, 6.3 和 5.3 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 但磁熵变峰值的半高宽 ΔT_{FWHM} 有所增加. 另外, Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn) 化合物在高于居里温度的 Arrott 曲线上出现了一个不连续点, 即样品在一定温度下的顺磁磁化率在某一临界磁场下发生了突变, 临界磁场与温度几乎呈正比关系. 这可能是由于样品在加一定磁场时 3d 带的费米能级发生了变化, 使得有效电子数的减少所致.

关键词: 居里温度, 平均 Mn 原子磁矩, 磁熵变, Arrott 图

PACC: 7550B

1. 引 言

新型室温磁致冷材料的探索是磁性材料研究的热点之一, 无论在理论上还是实际应用上都具有重要意义. 根据热力学理论, 铁磁性材料在居里温度附近由于磁化强度随温度的变化曲线较为陡峭, 能够产生大的磁熵变 ΔS_M . 从磁相变性质区分, 磁致冷材料主要有一级相变和二级相变材料两大类. 具有一级相变的磁致冷材料, 其磁熵变值一般较大, 但磁熵变往往集中在相对窄的温区. 具有二级相变的磁致冷材料, 其磁熵变值相对要小, 但磁熵变峰一般较为平坦, 而且磁化强度随温度和磁场的变化往往是可逆的. 由于稀土元素的自旋角动量量子数大, 理论上稀土的磁熵变值应该较高, 所以以往对磁致冷材料的研究主要集中于稀土或它们的合金和化合物, 而对于 3d 金属及其合金的研究相对较少.

Mn₅Ge₃ 化合物为二级相变的铁磁性材料, 具有六角 Mn₅Si₃ 型晶体结构, 空间群为 $P6_3/mcm$, 其晶

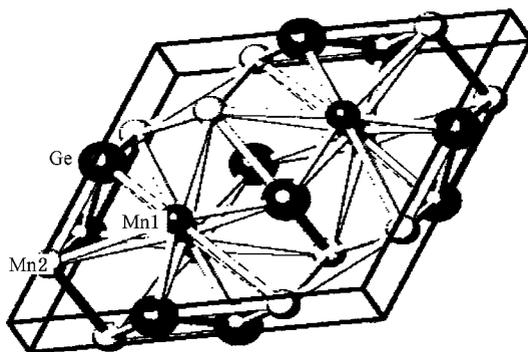


图 1 Mn₅Ge₃ 化合物的晶体结构

体结构如图 1 所示. 由图 1 可见, 在 Mn₅Ge₃ 化合物中, 一个单胞含有两个分子式, Mn 原子占有两个晶位, 即 4 个 Mn1 原子占 4d 晶位, 6 个 Mn2 原子占 6g 晶位, 另外 Ge 原子也占 6g 晶位. 中子衍射实验的研究结果表明^[1,2], Mn1 原子和 Mn2 原子的磁矩并不相同, 每个 Mn 原子的平均磁矩为 $2.6 \mu_B$ ^[3]. 由于 Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 离子磁矩铁磁性耦合, Mn₅Ge₃ 化合物的饱和磁矩可达 $150 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 居里温度为 300

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA3204020)和国家自然科学基金(批准号 50271082)资助的课题.

$K^{[4,5]}$. 人们通过元素替代对 Mn_5Ge_3 化合物从理论和实验上进行了大量研究. 例如, 用 Si, Sn, Pb, Sb 等原子部分替代 Ge , Mn_5Ge_3 的磁性发生了较大变化^[6-8]. 对于 Si 替代^[6], 可能由于体积效应导致化合物的居里温度和 Mn 原子的平均磁矩均下降; 对于 Sb 替代^[8], 可导致化合物的居里温度增加, 但平均 Mn 原子磁矩下降; 而对于 Sn 和 Pb 替代^[7], 居里温度和平均 Mn 原子磁矩变化规律比较复杂. 另外, 在 Mn_5Ge_3 化合物中引入间隙原子 $C^{[5]}$, 其电子结构发生明显变化, 使居里温度强烈上升. 这些研究结果表明, Mn_5Ge_3 系列化合物的磁性不仅依赖于体积效应, 也依赖于电子结构的变化. 因此, 继续对 Mn_5Ge_3 系列化合物的结构与磁性, 尤其是对磁热效应进行研究, 无论在理论上还是实际应用上都具有较为重要的意义. 为此, 本文研究了具有六角 Mn_5Si_3 型结构的 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的磁性和磁熵变, 希望获得更多的关于 Mn 基化合物磁热效应的信息.

2. 实验方法

用电弧熔炼的方法制备了 $MnGe_{3-x}M_x$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物及 Mn_5Ge_3 化合物样品. 将纯度超过

99.9% 的原料按化学配比称量后, 在高纯氩气保护下在电弧炉中进行熔炼. 为保证样品的均匀性, 每个样品均反复熔炼三、四次. 对于 $M = Ga$ 和 Sn 的样品, 质量损失在 2%—3% 左右; 对于 $M = Al$ 的样品, 质量损失在 10% 左右. 将熔炼好的样品封在真空石英管中, 在 973 K 温度下热处理 10 d, 然后在冷水中淬火. 晶体结构采用 x 射线衍射仪 (Cu 靶, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$) 进行分析, 然后利用超导量子干涉磁强计进行磁性测量, 磁矩测量的精度为 $3 \times 10^{-10} \text{ Am}^2$.

3. 实验结果及讨论

经 x 射线衍射分析表明, 在 $Mn_5Ge_{3-x}M_x$ 化合物中, 用 Ga, Al 和 Sn 替代 Ge , 以六角 Mn_5Si_3 型晶体结构为主相的成分范围分别为 $0 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq x \leq 0.4$ 和 $0 \leq x \leq 0.6$. 这表明保持六角 Mn_5Si_3 型单相结构的替代范围相对较窄, 因为 Mn 原子与 Ga, Al 和 Sn 原子之间非常容易形成 2:1 相和 3:1 相. 随着替代量的增加, 可以完全转变成六角 Ni_2In 型结构或六角 Ni_3Sn 结构, 例如 Mn_5Sn_3 ^[8] 就是 Ni_2In (hp6) 型晶体结构. 对于 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物, 由于 Ga, Al, Sn 的原子半径都大于 Ge , 它们对 Ge 的替代使晶胞体积略有增加, 如表 1 所示.

表 1 $Mn_5Ge_3, Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn, Sb$) 化合物的晶胞参数、居里温度 T_C 和每个 Mn 原子的平均磁矩 μ_{Mn}

	a/nm	c/nm	c/a	v/nm^3	T_C/K	μ_{Mn}/μ_B
Mn_5Ge_3	0.7184	0.5053	0.703	0.226	300	2.74
$Mn_5Ge_{2.7}Ga_{0.3}$	0.7241	0.5037	0.696	0.229	302	2.39
$Mn_5Ge_{2.7}Al_{0.3}$	0.7207	0.5040	0.699	0.227	303	2.40
$Mn_5Ge_{2.7}Sn_{0.3}$	0.7174	0.5067	0.706	0.226	305	2.07
$Mn_5Ge_{2.7}Sb_{0.3}$	—	—	—	—	312	1.79

注: $Mn_5Ge_{2.7}Sb_{0.3}$ 的数据引自文献 [9].

图 2 给出了 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn, Sb$ ^[9]) 和 Mn_5Ge_3 化合物在 5 K 下的磁化曲线. 从图 2 的实验曲线计算出了化合物中每个 Mn 原子的平均磁矩 μ_{Mn} , 其数值列于表 1. 在 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ 化合物中, 用 Ga, Al 和 Sn 部分替代 Ge , 导致了 μ_{Mn} 的降低. 纯 Mn_5Ge_3 化合物的 μ_{Mn} 为 $2.74 \mu_B$, 而 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ 样品当 $M = Ga, Al$ 和 Sn 时的 μ_{Mn} 值分别为 $2.39 \mu_B$, $2.40 \mu_B$ 和 $2.07 \mu_B$. 由表 1 可见 Sb 替代 Ge 也导致了 μ_{Mn} 的降低. $M = Sb$ 样品的 μ_{Mn} 和 T_C 的值引自文献 [9].

在 $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 磁场下测量了 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 和 Mn_5Ge_3 化合物的热磁曲线, 如图 3 所示. 从热磁曲线 $\frac{dM}{dT}$ 的最大值所对应的温度确定了样品的居里温度 (见表 1). 当 $M = Ga, Al$ 和 Sn 时, 其居里温度 T_C 分别为 302, 303 和 305 K. Mn_5Ge_3 的居里温度为 300 K, 与文献 [4, 9] 报道的值基本一致. 为便于比较, 表 1 也列出了 $Mn_5Ge_{2.7}Sb_{0.3}$ 的 T_C 值^[9]. 对于 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物, 居里温度主要是由 Mn - Mn 原子间的交换作用决定的, M 原子

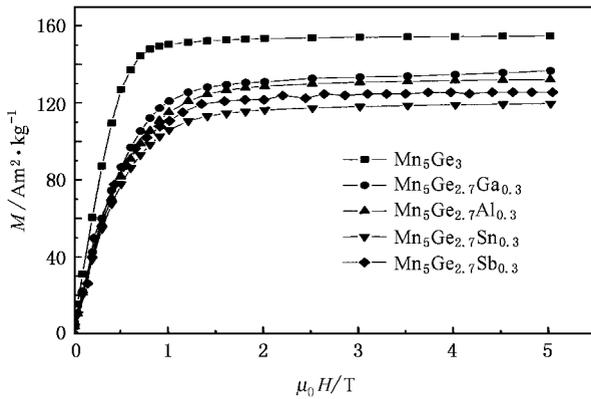


图2 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn, Sb$) 和 Mn_5Ge_3 化合物在 5 K 下的磁化曲线

替代 Ge 使居里温度基本保持不变或略微上升,说明 M 原子的替代基本不改变 Mn-Mn 原子间的交换作用强弱.

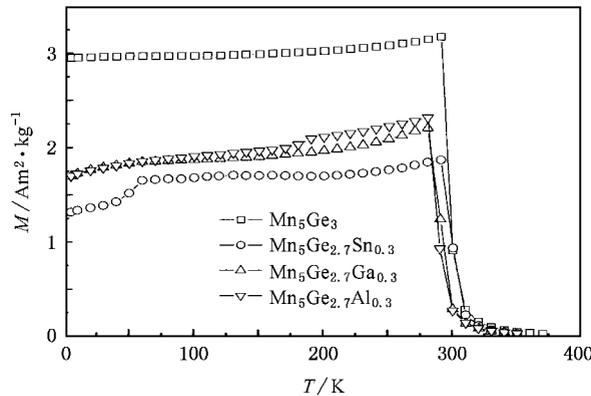


图3 在 $8000 A \cdot m^{-1}$ 磁场下 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 及 Mn_5Ge_3 样品的热磁曲线

在居里温度附近,测量了 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的等温磁化曲线,见图 4. 在 T_C 附近和稍远离 T_C 的温区,测量的升温步长分别为 2 和 5 K. 磁热效应可由在外场 H 的作用下的等温磁熵变 $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 来表征. 根据热力学理论, $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 的数值可以利用麦克斯韦关系计算^[10],

$$\begin{aligned} \Delta S_M(T, \Delta H) &= S_M(T, H) - S_M(T, 0) \\ &= \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \end{aligned} \quad (1)$$

在实验中 $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 的数值一般通过测量不同温度下的磁化曲线,并利用下式进行近似计算:

$$-\Delta S_M = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i, \quad (2)$$

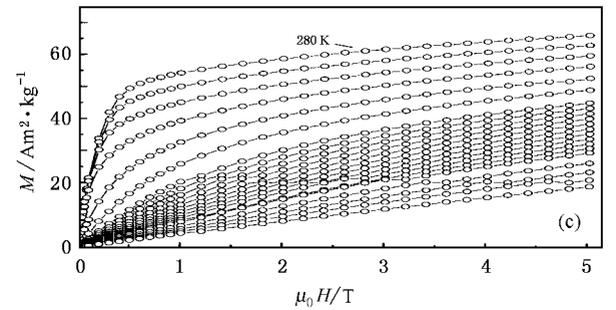
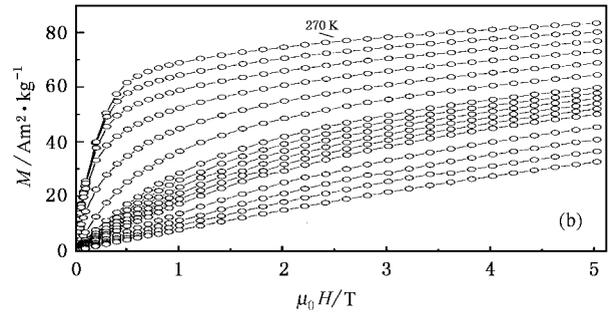
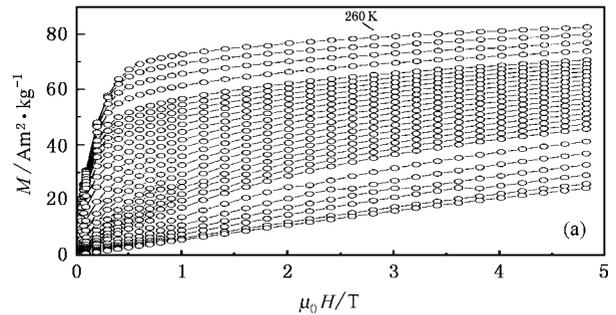


图4 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的等温磁化曲线
(a) $M = Ga$, (b) $M = Al$, (c) $M = Sn$

式中 M_i 和 M_{i+1} 分别为在磁场 H 下且温度分别为 T_i 和 T_{i+1} 时的磁化强度. 根据(2)式,我们计算了 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 样品在不同温度和磁场变化时的磁熵变. 对于室温磁制冷材料,不仅要求其相变点在室温附近,而且要有较强的制冷能力. 表征磁制冷能力的大小主要有两个参数:一是 $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 曲线的峰值,即最大磁熵变值 $\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H)$;二是 $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 曲线上对应峰值一半高时温区的大小,即 $\Delta S_M(T, \Delta H)$ 曲线半高宽值 δT_{FWHM} . 从图 4 的测量结果计算了 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 样品的磁熵变值 $\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H)$ 和半高宽值 δT_{FWHM} , 数值见表 3. 图 5 给出了样品在磁场变化为 1.6×10^6 和 $4.0 \times 10^6 A \cdot m^{-1}$ 的磁熵变与温度关系曲线,其中 Mn_5Ge_3 化合物的磁熵变与温度的关

系曲线引自文献 [9]。由图 5 可见, Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)样品的 $\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H)$ 值比 Mn₅Ge₃ 样品要小, 在磁场变化为 $4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 分别为 6.1, 6.3 和 $5.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; 在磁场变化为 $1.6 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 分别为 3.2, 3.3 和 $2.8 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。 $\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H)$ 的减小是由于 Ga, Al, Sn 对 Ge 的替代使磁矩降低所致。同时从表 3 也可以看到, M 原子替代 Ge 原子可使 δT_{FWHM} 值有所增加, 在磁场变化 $\Delta H = 4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 的情况下 δT_{FWHM} 值增加比较明显。

表 3 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物的最大磁熵变值 $\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H)$ 和峰值半高宽 δT_{FWHM}

M	$\Delta S_M^{\max}(T, \Delta H) / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$		$\delta T_{\text{FWHM}} / \text{K}$	
	$\Delta H = 1.6 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H = 4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H = 1.6 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H = 4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$
Ga	-3.2	-6.1	35	56
Al	-3.3	-6.3	33	51
Sn	-2.8	-5.3	32	53

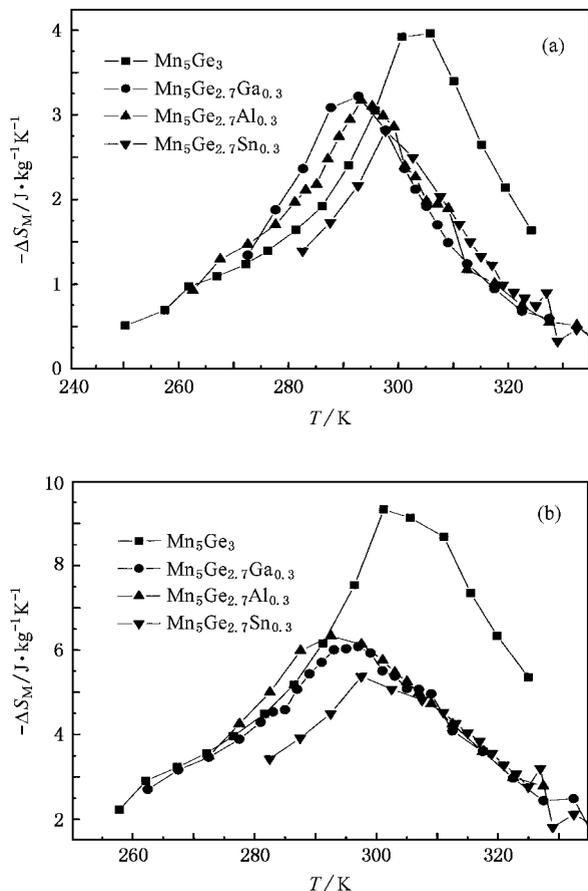


图 5 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn) 和 Mn₅Ge₃ 化合物^[9]在磁场变化为 $1.6 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (a) 和 $4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ (b) 时磁熵变与温度的关系

根据平均场理论, 铁磁体在居里温度 T_C 附近磁熵变值 ΔS_M 与外加磁场 H 的关系为^[10]

$$\Delta S_M = -1.07 gR \left(\frac{gJ\mu_B JH}{k_B T_C} \right)^{2/3} \quad (3)$$

由(3)式可以看出铁磁体在居里温度附近的磁熵变值 ΔS_M 与 $H^{2/3}$ 成正比, 这就是磁热效应的 $H^{2/3}$ 定律。图 6 和图 7 分别给出了 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物在居里温度附近的 ΔS_M-H 和 $\Delta S_M-H^{2/3}$ 的关系曲线。从图 7 可以看到, ΔS_M 与 $H^{2/3}$ 呈线性关系, 这表明在 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物中 Mn 原子的磁矩具有很强的局域特征。

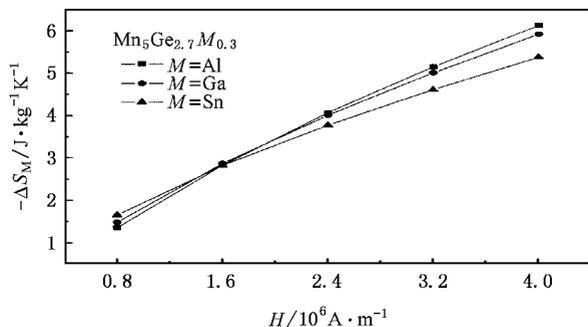


图 6 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物在居里温度附近磁熵变 $-\Delta S_M$ 与外磁场 H 之间的关系

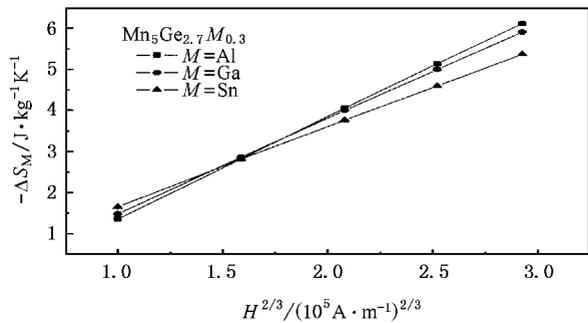


图 7 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物在居里温度附近磁熵变 $-\Delta S_M$ 与 $H^{2/3}$ 之间的关系

图 8 为 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M = Ga, Al, Sn)化合物的 Arrott 图。由图 8 可以看到, Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}化合物具备典型的二级相变特征。值得注意的是, 在高于居里温度时, Arrott 曲线上出现了不连续点, 而且温度越高越明显, 即当磁场增加到某一数值时, 样品的顺磁磁化率在一定温度下有一个突然减小的过程。若将该磁场值称为临界磁场 H_c , 那么可以看到, 温度越高临界磁场 H_c 越高。图 9 给出了 Mn₅Ge_{2.7}M_{0.3}(M

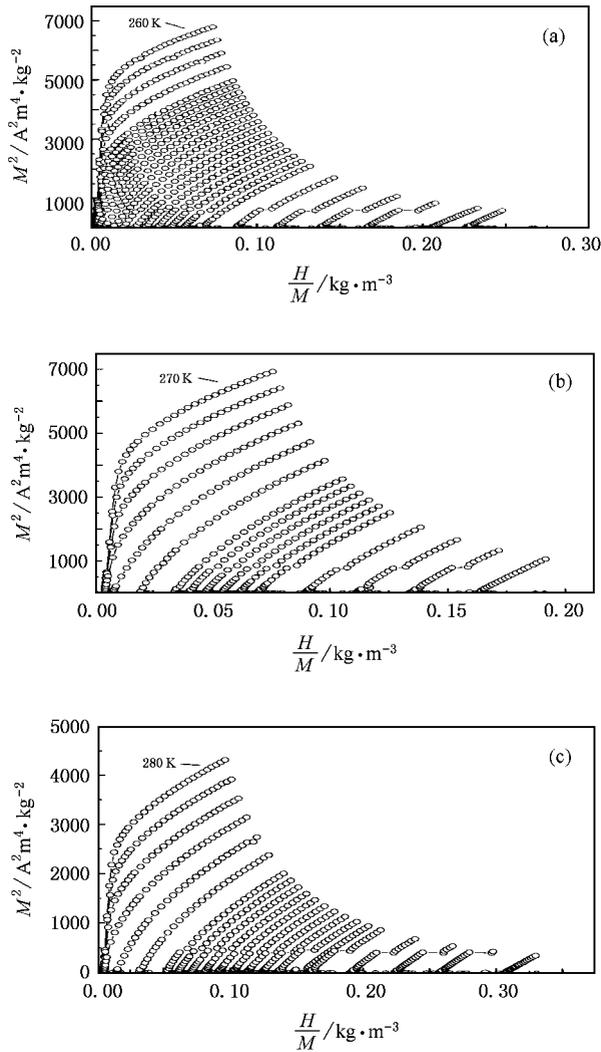


图 8 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的 Arrott 图 (a) $M = Ga$ (b) $M = Al$ (c) $M = Sn$

$Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的临界磁场 H_c 与温度 T 的关系. 从图 9 可以看到临界磁场 H_c 随温度 T 的增加而单调增加. 按照经典理论, 金属中电子的顺磁磁化率可以表示为^[11]

$$\chi = \frac{3n\mu_B^2}{2E_0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_0} \right)^2 \right], \quad (4)$$

式中 k_B 为玻耳兹曼常数, n 为正负两种取向的电

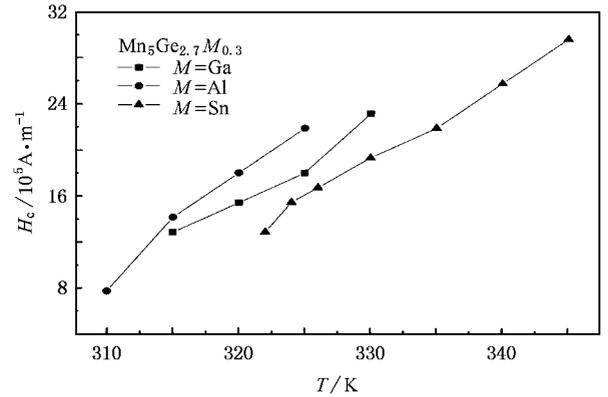


图 9 $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物的临界场 H_c 与温度 T 的关系

子数的差额, 即有效电子数, E_0 为 $T = 0 K$ 时的费米能量. 因此当温度一定时, 顺磁磁化率的突然变化可以解释为当外加磁场增加到一定程度时, 费米面的能量发生了突变, 从而使得 n 值减小, 顺磁磁化率降低. 温度越高电子的能量越高, 改变费米面能量所需要的外加磁场也就越高.

4. 结 论

$Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物均呈六角 Mn_5Si_3 型结构. 三种原子对 Ge 原子的替代, 使得平均 Mn 原子磁矩下降, 但居里温度没有明显变化. 由于磁矩的降低, 导致磁熵变值的下降. 在磁场变化为 $4.0 \times 10^6 A \cdot m^{-1}$ 时, 最大磁熵变值分别为 6.1, 6.3 和 5.3 $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$; 在磁场变化为 $1.6 \times 10^6 A \cdot m^{-1}$ 时, 分别为 3.2, 3.3 和 2.8 $J \cdot kg^{-1} K^{-1}$, 但磁熵变峰值的半高宽 δT_{FWHM} 有所增加. 研究发现, $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) 化合物在高于居里温度的 Arrott 曲线上出现了一个不连续点, 即样品在一定温度下的顺磁磁化率在某一临界磁场下发生了突变, 临界磁场与温度几乎呈正比关系, 这可能是由于样品在加一定磁场时 3d 带的费米能级发生了变化, 使得有效电子数减小所致.

[1] Ciszewski R 1963 *Phys. Stat. Sol.* **3** 1999
 [2] Forsyth J B, Brown P J 1990 *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 713
 [3] Kappel G, Fischer G, Jaegle A 1973 *Phys. Lett. A* **45** 267
 [4] Beckman O, Lundgren L 1991 *Handbook of Magnetic Materials* Vol. 6 Buschow K H J ed (Amsterdam : North Holland) p271
 [5] Gajdzik M, Stürgeß C, Kelemen M T et al 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **221** 252
 [6] Kappel G, Fischer G, Jaegle A 1976 *Phys. Stat. Sol. (a)* **34** 691
 [7] Zhang Y, Runge A P, Shan Z S et al 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 701
 [8] Songlin, Dagula, Tegus O et al 2002 *J. Alloys Compd.* **337** 269

- [9] Panissod P , Qachaou A , Kappel G 1984 *J. Phys. C* **17** 5799 p60 (in Chinese) [戴道生、钱昆明 2000 铁磁学(上册)北京 : 科学出版社 第 60 页]
- [10] Oesterreicher H , Parker F T 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [11] Dai D S , Qian K M 2000 *Ferromagnetism* (Beijing Science Press)

Magnetic properties and magnetocaloric effects of $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) compounds *

Liu Xi-Bin^{1,2)} Shen Bao-Gen¹⁾

1 *State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

2 *Fundamental Department, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China*

(Received 8 June 2005 ; revised manuscript received 29 July 2005)

Abstract

The magnetic properties and magnetocaloric effects of $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) compounds have been studied. All samples crystallize in the hexagonal Mn_5Si_3 -type structure with space group $P6_3/mcm$. The average Mn magnetic moment decreases and the Curie temperature remains almost unchanged by the substitution of M for Ge. The magnetic entropy changes in these compounds are determined from the temperature and field dependence of the magnetization using the thermodynamic Maxwell relation. The substitution of M for Ge reduces the magnitude of the magnetic entropy change owing to the decrease of the magnetic moment but broadens the magnetic entropy change peak. The maximum magnetic entropy changes for a field changes of $4.0 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ are 6.1, 6.3, and $5.3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for $M = Ga, Al$, and Sn , respectively. In addition, anomalies are found in the Arrott curves of $Mn_5Ge_{2.7}M_{0.3}$ ($M = Ga, Al, Sn$) compounds under a critical field H_c when the temperature is higher than the Curie temperature T_C , which indicates that the paramagnetic susceptibilities of these compounds change sharply. The value of H_c increases almost linearly with increasing temperature. This phenomenon is probably due to the change of Fermi energy by the applied magnetic field, which reduces the number of the effective charges.

Keywords : Curie temperature, average Mn magnetic moment, magnetic entropy change, Arrott curves

PACC : 7550B

* Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2001AA3204020) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271082).