

Co掺杂对 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 化合物的磁性质、熵变以及磁卡效应的影响*

闫君 孙莹[†] 王聪[‡] 史再兴 邓司浩 史可文 卢会清

(北京航空航天大学物理系, 凝聚态物理与材料物理研究中心, 北京 100191)

(2014年3月25日收到; 2014年4月18日收到修改稿)

利用固态反应法制备了 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2$) 系列化合物, 研究了Co掺杂对其磁性质、相变、熵变的影响. 随着Co掺杂量的增加, 样品的居里温度由283 K先降到212 K ($Mn_3Sn_{0.9}Co_{0.1}C_{1.1}$) 后又升到332 K ($Mn_3Sn_{0.2}Co_{0.8}C_{1.1}$), 相变类型由一级相变逐渐转变为二级相变. 增大Co的掺杂量, $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 化合物的熵变峰值逐渐减小, 磁熵变温区由9 K展宽到300 K. 当Co掺杂量为0.2时, 相对制冷量达到最高, 为103 J/kg (磁场强度为1.6 MA/m). 由于室温附近良好的磁致冷效应, 该类材料在磁制冷领域可能具有重要的应用前景.

关键词: 磁性质, 相变, 磁卡效应, 相对制冷量

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd

DOI: 10.7498/aps.63.167502

1 引言

近年来, 由于能源短缺、环境污染问题的加重, 开发新能源材料已成为社会经济发展的必然需求. 磁制冷技术由于其具有高效、节能、环保的特点, 一直以来是人们研究的热点之一^[1-4]. 然而, 大多数传统的磁制冷材料都含有昂贵的稀有元素, 有些材料里还含有毒性元素^[5-7]. 因此, 研制低成本、无毒、环保的磁卡材料成为磁制冷技术走向实际应用的关键.

在反钙钛矿化合物中, 研究人员最先发现 Mn_3GaC 具有大的磁卡效应^[8,9]. 在磁场强度 $H = 1.6$ MA/m时, 该材料的最大磁熵变达到15 J/kg·K. Mn_3GaC 在165 K附近经历了反铁磁(AFM)-铁磁(FM)的一级相变^[8-11]. 其磁卡效应源于磁场诱发的AFM-FM的转变, 但由于一级相变磁滞损耗较大, 且温区比较窄, 因而不利于实

际应用. 调节 Mn_3GaC 中C的浓度可以改变 Mn_3GaC_x 的磁结构, 进而可调控其磁熵变, 但结果并不理想^[12-14]. 利用Co元素替代 Mn_3GaC 中的Mn可明显扩展 Mn_3GaC 磁卡效应的温区, 进一步调节Co的浓度可以使 $Mn_{3-x}Co_xGaC$ 化合物的磁卡效应所覆盖的温区达到50—165 K^[15]. 虽然 Mn_3GaC 的磁熵变比较大, 但其响应温区却在低温区(165 K以下). 继 Mn_3GaC 后, 研究人员发现反钙钛矿化合物 Mn_3SnC 在室温附近(279 K)有较大的磁卡效应(在 $H = 3.084$ MA/m时, 磁熵变值 $-\Delta S_m = 133$ mJ/cm³·K, 对应于17 J/kg·K)^[16]. 中子衍射研究显示 Mn_3SnC 磁相变是从高温顺磁态(PM)到低温亚铁磁态(FIM)^[12]. 在该磁相变过程中, 晶格和电阻会发生突变, 因此 Mn_3SnC 相变熵中还有来源于晶格和电阻的贡献^[17,18]. 另一方面, 由于相变过程较快, Mn_3SnC 存在磁熵变温区小的缺点. 为了解决这一问题, 研究人员希望通过元素掺杂调整 Mn_3SnC 的相变类型(一级

* 国家自然科学基金(批准号: 91122026, 51172012)和教育部博士点基金(批准号: 20111102110026)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: sunying@buaa.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: congwang@buaa.edu.cn

相变转变为二级相变),使其相应的磁卡效应温区扩大.使用Fe元素替代 Mn_3SnC 中的Mn元素,可以改变 Mn_3SnC 的磁结构.随着Fe元素含量的增加, $Mn_{3-x}Fe_xSnC$ 的磁相变逐渐从一级相变转变为二级相变,然而磁相变点却一直向低温区移动,这不利于在室温下利用其磁卡效应^[19,20].孙玉平研究组^[21]通过用Mn元素替代 Mn_3SnC 中的Sn元素,制备 $Mn_3Sn_{1-x}Mn_xC$ 化合物,发现调整掺杂Mn元素的含量可以将 $Mn_3Sn_{1-x}Mn_xC$ 的相变温区展宽,使一级相变逐渐转变为二级相变.Mn元素的掺杂可以大幅度提高 $Mn_3Sn_{1-x}Mn_xC$ 材料的相对制冷量(RCP),最大值可以达到75 J/kg ($H = 1.6$ MA/m)和221 J/kg ($H = 3.84$ MA/m).为了进一步提高 Mn_3SnC 材料的RCP,扩展其磁卡效应的工作温区,本文研究了Co掺杂对 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 系列化合物的磁相变、总熵变以及磁卡效应的影响.结果表明,Co掺杂可以有效调控 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC$ 材料熵变的响应温区,提高其RCP.

2 实验方法

以纯度为99.95%的Mn, Sn, Co以及光谱纯的C粉为原料,在真空度为 10^{-5} Pa的条件下,利用固态反应法制备了 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 系列化合物($x = 0.05, 0.1, 0.2$).按化学计量比将各原材料混合研磨、压片,再用铝箔包裹压好的样品,然后将其密封在真空石英管中,在800 °C的条件下热处理100 h,最后冷却到室温,重复以上过程直到获得单一的反钙钛矿结构的相.用X射线衍射(XRD)确

定样品的晶体结构以及常温下的晶格常数.用物理性能综合测量系统测量样品磁化强度随温度的变化、等温磁化曲线以及磁熵的变化.用差示扫描量热仪(DSC)测量样品的相变温区、热流曲线,进而计算得到相变过程中的总熵变.

3 结果分析及讨论

Mn_3SnC 属于立方晶体结构, $Pm\bar{3}m$ 空间群.我们前期研究发现,在制备 Mn_3SnC 的过程中C会有所损失.采用 $Mn : Sn : C = 3 : 1 : 1.1$ 的化学计量比反应制备的样品的真实成分接近 Mn_3SnC ^[17],所以在制备Co掺杂系列 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 样品时增大了C的化学计量比,即 $Mn : Sn : Co : C = 3 : 1 - x : x : 1.1$.图1(a)给出了 $Mn_3Sn_{0.95}Co_{0.05}C_{1.1}$, $Mn_3Sn_{0.9}Co_{0.1}C_{1.1}$ 和 $Mn_3Sn_{0.8}Co_{0.2}C_{1.1}$ 样品的常温XRD谱.XRD指标化结果显示Co掺杂样品的所有衍射峰均为反钙钛矿结构的衍射峰,空间群都是 $Pm\bar{3}m$ 的立方结构,与前期制备的 $Mn_3SnC_{1.1}$ 样品的表征结果一致^[17].图1(b)显示了 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 晶格常数随Co掺杂浓度的变化.Co原子的半径(135 pm)小于Sn原子的半径(145 pm),随着Co掺杂浓度的增加, $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 晶格常数逐渐减小, $Mn_3SnC_{1.1}$, $Mn_3Sn_{0.95}Co_{0.05}C_{1.1}$, $Mn_3Sn_{0.9}Co_{0.1}C_{1.1}$ 和 $Mn_3Sn_{0.8}Co_{0.2}C_{1.1}$ 在室温时的晶格常数 a 分别为3.99379 (9), 3.9891 (1), 3.9725 (9)和3.9637 (1) Å.根据晶胞常数随掺杂量的变化趋势,我们可以初步判断Co原子已成功替代Sn原子,生成了 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 化合物.

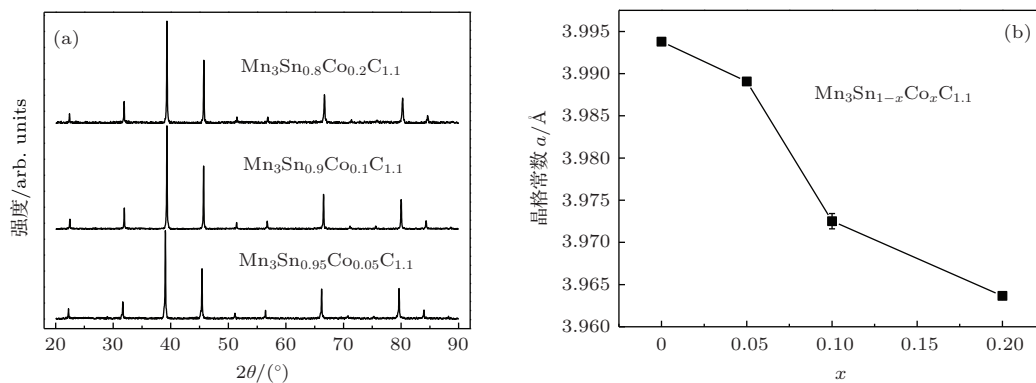


图1 $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 的室温 XRD 谱及其晶格常数 a 随 x 的变化 (a) $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 的室温 XRD 谱; (b) $Mn_3Sn_{1-x}Co_xC_{1.1}$ 晶格常数 a 随 x 的变化

图 2 显示了在磁场冷却 (FC) 和零磁场冷却 (ZFC) 条件下 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 磁化强度 M 随温度 T 的变化曲线. 中子衍射研究显示 Mn_3SnC 低温时为 FIM, 高温时为 PM^[12]. 随着温度的降低, 在居里温度附近 M - T 曲线发生了突变, 磁化强度迅速增加, 发生 PM-FIM 的相变, 此相变过程往往伴随着晶格、熵和电阻的突变, 具有一级相变的特征^[12,16,17]. 从图 2 (a) 可以看出, $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的居里点是 283 K (居里点可由磁化强度曲线切线的交点得到)^[18]. 由图 2 (b), (c), (d) 可知, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的磁转变点分别是 262, 212, 332 K. 随着 Co 掺杂量的增加, 晶格常数减小, 居里温度先减小后增加. 这一变化规律与文献^[21] 报道的 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 系列化合物的情形相类似. 在 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 中, 随着 Mn 掺杂量的增加, 晶格常数呈线性减小, 居里温度也是先减小后增加. 虽然 Mn 是反铁磁性元素, 但是随着 Mn 掺杂量的增加, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 的铁磁性逐渐增强. 而 Co 是铁磁性元素, Co 掺杂 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}$ 样品的晶格常数、磁性的变化规律与 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 的情形相似. 掺入 Mn 或 Co 对样品晶格常数的影响较大, 相应地磁性原子间距发生了较大的变化, 在这种情况下磁性原子间距的变化对材料的磁性变化可能起到了主要作用. 对比 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 两个系列中居里温度随晶格常数的变化规律, 我们发现在这两个系列中居里温度的最小值所对应的晶格常数均在 3.97 Å 附近, 晶格常数大于 3.97 Å 时居里温度随晶格常数的减小而减小, 小于 3.97 Å 时居里温度随着晶格常数的减小而增加. 一些合金和化合物中磁性原子 (如 Mn-Mn) 间距的变化影响 FM 和 AFM 交换作用的变化可以用 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 理论解释^[22-24]. 反钙钛矿化合物属于金属间化合物, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 的居里温度随晶格常数的变化也可以用 RKKY 理论解释. 从图 2 可以看出, $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 中 FIM-PM 的相变剧烈, 随着 Co 掺杂浓度的增加, 磁转变过程逐渐减缓, 相变温区展宽. 为了进一步证实这一过程, 我们测量了 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 系列样品的热流曲线, 计算其熵变值.

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1}$$

$$\begin{aligned} &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{C_p}{T} \right) dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{d(h \cdot m)}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) \left(\frac{1}{T} \right) dT, \quad (1) \end{aligned}$$

式中, ΔS , S_{T_2} , S_{T_1} , C_p , h , m , t 和 dh/dt 分别为常压下的熵变、 T_2 温度时的熵、 T_1 温度时的熵、定压热容、单位质量的焓、样品质量、时间和热流. 图 3 (a)—(c) 分别给出了加热过程中 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的热流和熵变曲线. 这里 ΔS_{max} 为相变过程中总的熵变. $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的热流曲线显示出尖锐的吸热峰, 对应的总熵变 $\Delta S_{\text{max}} = 38.5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 熵变起始温度为 277 K, 结束温度为 286 K, 熵变的温区 $\Delta T = 9 \text{ K}$ ^[18]. 总熵变的温区与磁熵变的温区基本一致. 相比于 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的吸热峰明显展宽, 其熵变的起始温度和结束温度分别是 255 和 263 K ($\Delta T = 8 \text{ K}$), 总熵变值为 $25.6 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$. 吸热峰的宽化、熵变值的减小表明掺杂使相变的过程减缓. $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的吸热峰进一步展宽, 其总熵变值减小为 $14 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 熵变的起始温度和结束温度分别是 198 和 222 K ($\Delta T = 24 \text{ K}$). 进一步增大 Co 的掺杂浓度 (图 3 (d)), 在整个相变过程中 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 未出现吸热峰. 由图 3 (d) 所示的热流曲线可知, 在磁相变温度 332 K 附近未探测到明显的吸热峰, 这说明相变过程是一个二级相变. DSC 的测量结果显示, Co 元素的掺入使 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 化合物的相变过程逐渐由一级相变转变为二级相变, 相变温区展宽. 该结果为我们实现增大 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 化合物中磁卡效应的 RCP 创造了条件. 基于上述实验结果, 下面研究 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 化合物中的磁卡效应.

图 4 (a) 显示了 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的等温磁化曲线 (M - H 曲线). 在升场和降场的条件 (0 MA/m—1.6 MA/m—0 MA/m) 下循环测量 M - H 曲线. 基于 M - H 曲线, 可以用麦克斯韦方程计算出磁熵变^[25],

$$\begin{aligned} \Delta S^M(T, H) &= S^M(T, H) - S^M(T, 0) \\ &= \int_0^H (\partial M(T, H) / \partial T)_H dH, \quad (2) \end{aligned}$$

式中, $\Delta S^M(T, H)$, $S^M(T, H)$ 和 $S^M(T, 0)$ 分别为磁熵变、磁场为 H 时的熵和磁场为零时的熵. 图 4 (b)

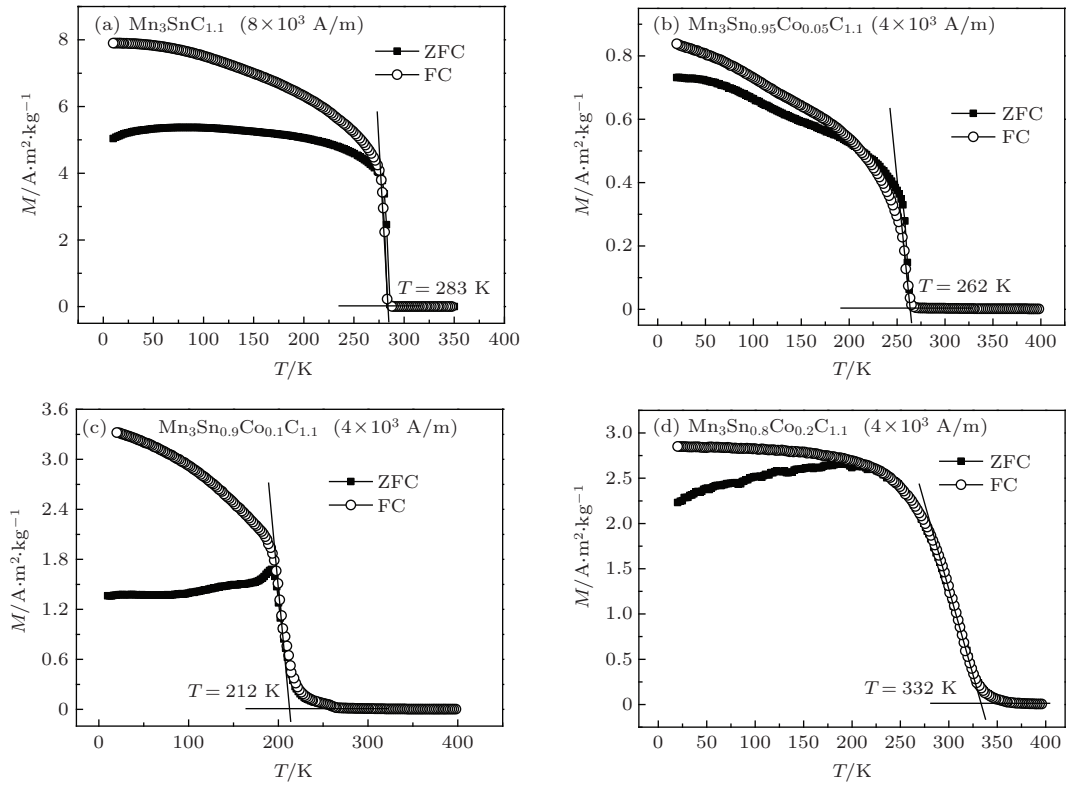


图2 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 磁化强度 M 随温度 T 的变化曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$; (b) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$; (c) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$; (d) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$

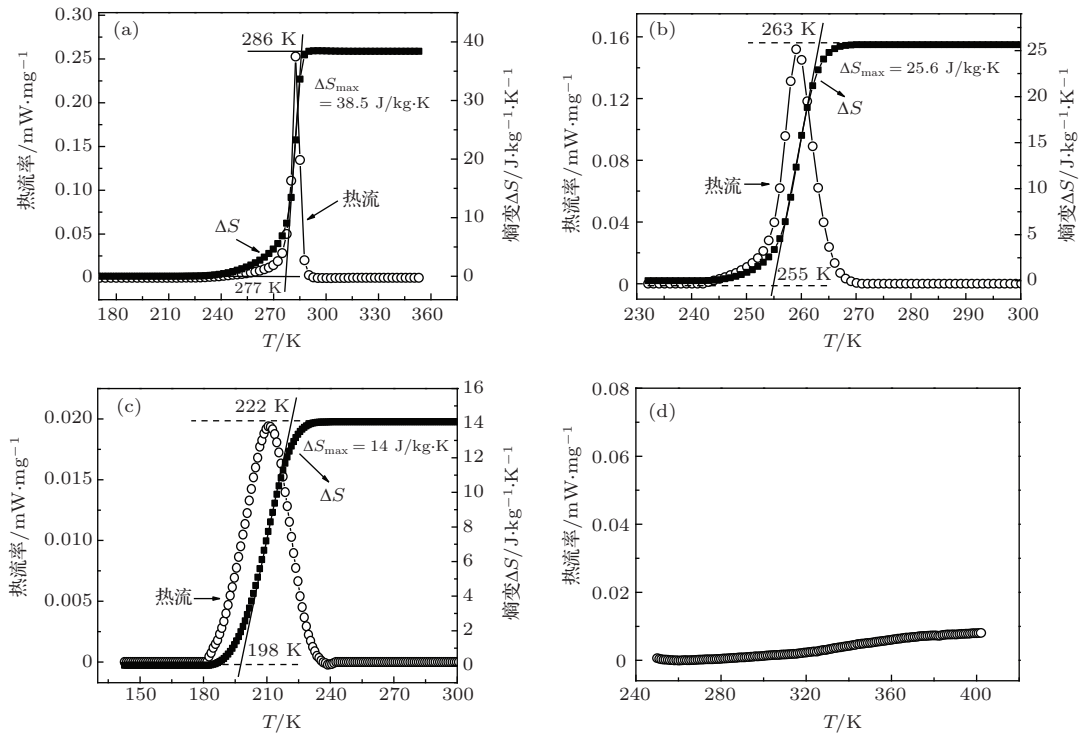


图3 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的热流曲线和熵变曲线及 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的热流曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的热流曲线和熵变曲线; (b) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的热流曲线和熵变曲线; (c) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的热流曲线和熵变曲线; (d) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的热流曲线

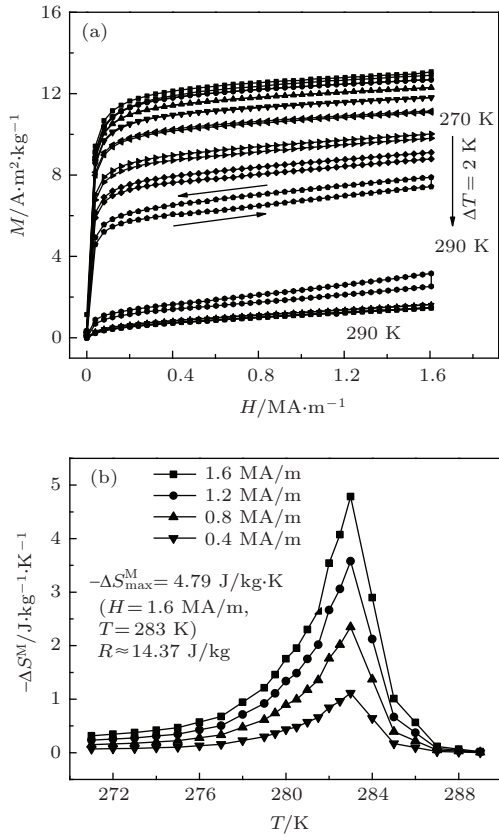


图4 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的等温磁化曲线及不同磁场下其磁熵变随温度的变化曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的等温磁化曲线; (b) 不同磁场下 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的磁熵变随温度的变化曲线

给出了 $H = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 \text{ MA/m}$ 下 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的磁熵变随温度的变化曲线. 在 $H = 1.6 \text{ MA/m}$, $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 磁熵变最大值 $-\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}} = 4.79 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, 对应的温度为 283 K , 和磁相变温度 [18] 一致. $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 中磁熵变远小于总的熵变值 ($38.5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$), 剩余的熵变来源于晶格和电阻的突变 [17,18]. 磁制冷材料中 RCP 是衡量材料性能的关键参数, RCP 可以由下式计算得到 [26]:

$$R = \left| \int_{T_1}^{T_2} \Delta S^{\text{M}}(T) dT \right| \approx |\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}} \delta T_{\text{FWHM}}|, \quad (3)$$

式中, R 为 RCP, T_1 为初始温度, T_2 为结束温度, $\Delta S^{\text{M}}(T)$ 为磁熵变关于温度的函数, $\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}}$ 为最大磁熵变, δT_{FWHM} 为 $\Delta S^{\text{M}}(T)-T$ 曲线的半高全宽. 经计算得到, 在 $H = 1.6 \text{ MA/m}$ 情况下 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的 RCP 值为 14.37 J/kg [18]. 图 5 (a) 和 (b) 分别给出了 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线和磁熵变曲线. 根据 (2) 和 (3) 式, 在 $H = 1.6 \text{ MA/m}$ 时, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的最大磁熵变和 RCP 分别为 $1.48 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ (257.5 K) 和 11.84 J/kg . 图 6 (a) 和 (b) 分别给出了 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线和

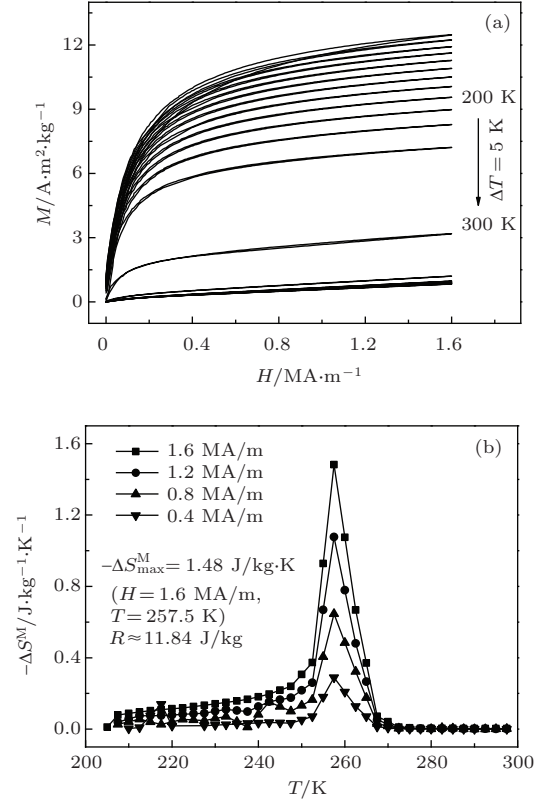


图5 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线及不同磁场下其磁熵变随温度的变化曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线; (b) 不同磁场下 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 的磁熵变随温度的变化曲线

磁熵变曲线. 在 $H = 1.6 \text{ MA/m}$ 情况下, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的最大磁熵变和 RCP 分别为 $0.37 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ($T = 202.5 \text{ K}$) 和 15.91 J/kg . 由 (3) 式可知, 影响 RCP 值大小的两个参量为最大磁熵变值 $-\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}}$ 和 $\Delta S^{\text{M}}(T)-T$ 曲线的半高全宽 δT_{FWHM} . $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的相变是一级相变, 相变区间小, 相应的 δT_{FWHM} 值也比较小. Co 掺杂使得 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的磁相变逐渐转变为二级相变, 相应的相变温区展宽, δT_{FWHM} 值增大, 然而二级相变会导致最大熵变值 $-\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}}$ 减小. 在这两个因素的影响下, 对于掺杂量较小的 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{C}_{1.1}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 样品, 与未掺杂的 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 样品的 RCP 值相比, 其 RCP 值并没有明显的增加. 图 7 (a) 和 (b) 分别给出了 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 样品的等温磁化曲线和磁熵变曲线. 在 $H = 1.6 \text{ MA/m}$ 磁场下和 $275-292.5 \text{ K}$ 温区内, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的最大磁熵变值 $-\Delta S_{\text{max}}^{\text{M}}$ 保持为 $0.5 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, δT_{FWHM} 为 206 K , RCP 为 103 J/kg . $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的 RCP 值与 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{C}$ 化合物中最大的 RCP 值

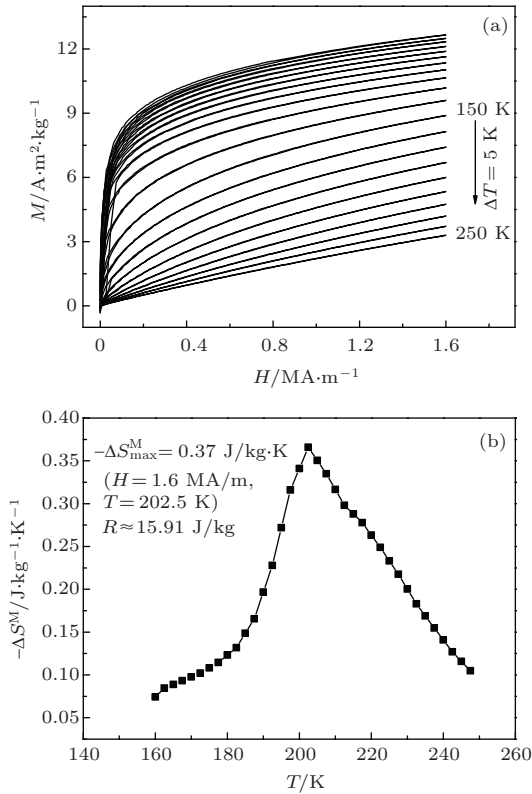


图6 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线及 1.6 MA/m 磁场下其磁熵变随温度的变化曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线; (b) 1.6 MA/m 磁场下 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$ 的磁熵变随温度的变化曲线

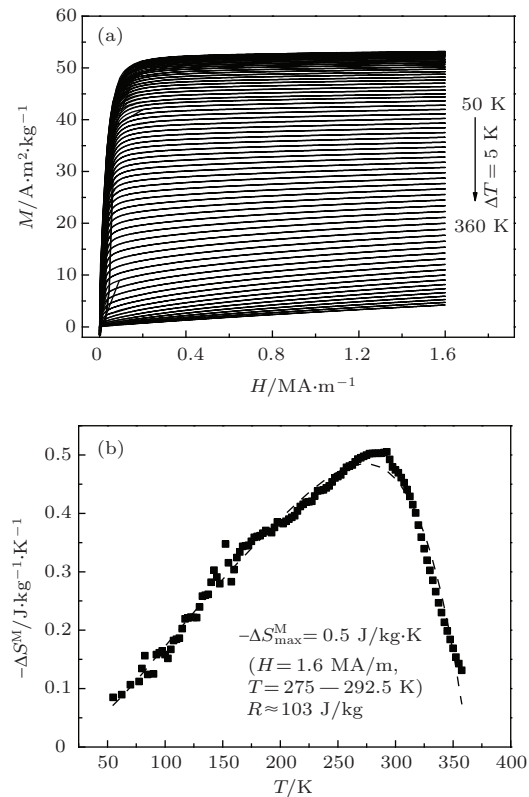


图7 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线及 1.6 MA/m 磁场下其磁熵变随温度的变化曲线 (a) $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的等温磁化曲线; (b) 1.6 MA/m 磁场下 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的磁熵变随温度的变化曲线

(75 J/kg, $H = 1.6 \text{ MA/m}$)相比增大了37%。由图7(b)可知, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的磁熵变温区 $\Delta T = 300 \text{ K}$ (50—350 K), 相比于母体 $\text{Mn}_3\text{SnC}_{1.1}$ 的熵变温区 $\Delta T = 9 \text{ K}$, 磁熵变温区被扩展了292 K。从 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}$ 系列化合物的等温磁化曲线可以看出, 随着Co掺杂浓度的提高, 一级相变带来的磁滞损耗几乎减小到零。 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 化合物具有大的RCP值、小的磁滞损耗、无毒、廉价, 这些特性为其在室温磁制冷领域的应用奠定了良好的基础。

4 结 论

本文研究了Co替代Sn对 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 系列化合物的磁性质、熵变以及磁卡效应的影响。随着Co掺杂量的增加, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 的晶格常数减小, 居里温度先减小后增加。该系列化合物磁相变温度最小值所对应的临界晶格常数约为 3.97 \AA 。DSC测量结果表明, 随着Co掺杂量的增加, $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 化合物的一级相变逐渐转变为二级相变, 相变温区展宽。增大Co掺杂量, 使得 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ 的磁熵变值减小, δT_{FWHM} 增加, 等温磁化曲线显示磁滞损失几乎为零。在50—350 K的温区内 $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$ 的RCP值最大, 达到103 J/kg ($H = 1.6 \text{ MA/m}$), 因此在室温磁制冷领域其可能具有潜在应用价值。

参考文献

- [1] Zhong W, Au C T, Du Y W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057501
- [2] Ge H, Zhang X Q, Ke Y J, Jin J L, Liao Z X, Cheng Z H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057502
- [3] Shen B G, Hu F X, Dong Q Y, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017502
- [4] Geng Y X, Tegus O, Bi L G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 037504
- [5] Wang Y T, Liu Z D, Yi J, Xue Z Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056102 (in Chinese) [王永田, 刘宗德, 易军, 薛志勇 2012 物理学报 **61** 056102]
- [6] Zhang L G, Chen J, Zhu B Q, Li Y W, Wang R W, Li Y B, Zhang G H, Li Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5506 (in Chinese) [张立刚, 陈静, 朱伯铨, 李亚伟, 汪汝武, 李云宝, 张国宏, 李钰 2006 物理学报 **55** 5506]
- [7] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545

- [8] Tohei T, Wada H, Kanomata T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1800
- [9] Yu M H, Lewis L H, Moodenbaugh A R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 10128
- [10] Kaneko T, Kanomata T, Miura S, Kido G, Nakagawa Y 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **70** 261
- [11] Kanomata T, Kikuchi M, Kaneko T, Kamishima K, Bartashevich M I, Katori H A, Goto T 1997 *Solid State Commun.* **101** 811
- [12] Fruchart D, Bertaut E F 1978 *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** 781
- [13] Yu M H, Lewis L H, Moodenbaugh A R 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **299** 317
- [14] Lewis L H, Yoder D, Moodenbaugh A R, Fischer D A, Yu M H 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1677
- [15] Tohei T, Wada H, Kanomata T 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** e585
- [16] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Luo X, Zhu X B, Li G, Zhu X D, Zhang S B, Yang Z R, Song W H, Dai J M 2009 *Europhys. Lett.* **85** 47004
- [17] Wen Y C, Wang C, Nie M, Sun Y, Chu L H, Dong C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 041903
- [18] Yan J, Sun Y, Wen Y C, Chu L H, Wu M M, Huang Q Z, Wang C, Lynn J W, Chen Y L 2014 *Inorg. Chem.* **53** 2317
- [19] Nie M, Wang C, Wen Y C, Sun Y, Na Y Y, Chu L H, Tang M 2011 *Solid State Commun.* **151** 377
- [20] Wang B S, Tong P, Sun Y P, Tang W, Li L J, Zhu X B, Yang Z R, Song W H 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 163
- [21] Wang B S, Lu W J, Lin S, Lin J C, Tong P, Zhao B C, Song W H, Sun Y P 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 773
- [22] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [23] Kasuya T 1956 *Prog. Theor. Phys.* **16** 45
- [24] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **106** 893
- [25] Phan M H, Yu S C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 325
- [26] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Zimm C B 1999 *Mater. Sci. Forum* **315–317** 69

Effects of Co doping on the magnetic properties, entropy change, and magnetocaloric effect in $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ compounds*

Yan Jun Sun Ying[†] Wang Cong[‡] Shi Zai-Xing Deng Si-Hao
Shi Ke-Wen Lu Hui-Qing

(Center for Condensed Matter and Materials Physics, Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 25 March 2014; revised manuscript received 18 April 2014)

Abstract

The $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ compounds are synthesized by a solid-state reaction method. The effects of Co doping on the magnetic properties, phase transition and entropy change are investigated in $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ compounds. The Curie temperature first decreases from 283 K to 212 K ($\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$) with increasing the Co concentration, and then increases to 332 K ($\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{C}_{1.1}$) with further increasing the Co concentration in $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$. The first-order transition of $\text{Mn}_3\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{C}_{1.1}$ gradually changes into the second-order transition, in the mean time, the entropy change decreases and the phase transition region broadens from 9 K to 300 K with increasing the Co content. Both the magnetic entropy change and broadening the transition temperature span can influence the relative cooling power R . Finally we obtain the large $R = 103$ J/kg ($H = 1.6$ MA/m) in $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{C}_{1.1}$, which could be used as the room-temperature magnetic refrigerant materials.

Keywords: magnetic properties, phase transition, magnetocaloric effect, relative cooling power

PACS: 75.30.Sg, 65.40.gd

DOI: 10.7498/aps.63.167502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91122026, 51172012) and the Doctoral Foundation of Ministry of Education, China (Grant No. 20111102110026).

[†] Corresponding author. E-mail: sunying@buaa.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: congwang@buaa.edu.cn