

一级磁结构相变材料 $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ 和 $Ni_{50}Mn_{34}Co_2Sn_{14}$ 的磁热效应与磁场的线性相关性

张虎 邢成芬 龙克文 肖亚宁 陶坤 王利晨 龙毅

Linear dependence of magnetocaloric effect on magnetic field in $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ and $Ni_{50}Mn_{34}Co_2Sn_{14}$ with first-order magnetostructural transformation

Zhang Hu Xing Cheng-Fen Long Ke-Wen Xiao Ya-Ning Tao Kun Wang Li-Chen Long Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207501 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180927

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180927>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

间隙原子 H, B, C 对 $LaFe_{11.5}Al_{1.5}$ 化合物磁性和磁热效应的影响

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in $LaFe_{11.5}Al_{1.5}$ compound

物理学报.2018, 67(7): 077501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

磁热效应材料的研究进展

Research progress in magnetocaloric effect materials

物理学报.2016, 65(21): 217502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502>

$Dy_3Al_5O_{12}$ 磁热性质研究

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of $Dy_3Al_5O_{12}$

物理学报.2015, 64(17): 177502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

一级相变磁制冷材料的基础问题探究

Basic problem in the first-order phase transition magnetic refrigeration material

物理学报.2014, 63(14): 147502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147502>

$Mn_{42}Al_{50-x}Fe_{8+x}$ 合金的磁性和磁热效应

Magnetic properties and magnetocaloric effect in $Mn_{42}Al_{50-x}Fe_{8+x}$ alloys

物理学报.2013, 62(16): 167501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.167501>

一级磁结构相变材料 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ 的磁热效应与磁场的线性相关性*

张虎^{1)†} 邢成芬¹⁾ 龙克文²⁾³⁾ 肖亚宁¹⁾ 陶坤¹⁾ 王利晨⁴⁾ 龙毅¹⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (佛山市程显科技有限公司, 佛山 528513)

3) (佛山市川东磁电股份有限公司, 佛山 528513)

4) (首都师范大学物理系, 北京 100048)

(2018年5月9日收到; 2018年8月9日收到修改稿)

磁熵变 (ΔS_M) 与磁场 ($\mu_0 H$) 的相关性已在很多二级相变材料中被研究并报道, 但一级相变材料的磁热效应与磁场相关性还少有报道. 本文在具有一级磁结构相变的 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 材料中研究发现 ΔS_M 与 $\mu_0 H$ 存在线性相关性, 并通过麦克斯韦关系式的数值分析详细讨论了这一线性相关性的来源. 同时, 进一步发现在低磁场时, ΔS_M 近似正比于 $\mu_0 H$ 的平方. 该线性相关性同样在一级磁结构相变 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ 材料中得到了印证. 但由于一级磁弹相变 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 材料相变温度具有更强的磁场依赖性, 不具有 ΔS_M 的线性相关性, 因此, 本研究表明, 当磁结构相变材料的相变温度具有弱磁场依赖性时, ΔS_M 与 $\mu_0 H$ 具有线性相关性. 进而, 在磁场未达到相变饱和和磁场以下, 利用 ΔS_M 与 $\mu_0 H$ 的线性相关性可以有效推测更高磁场下的 ΔS_M .

关键词: 磁热效应, 磁熵变, 磁结构相变

PACS: 75.30.Sg, 81.30.Kf, 75.30.Kz

DOI: 10.7498/aps.67.20180927

1 引言

与传统的气体压缩制冷技术相比, 基于磁热效应 (magnetocaloric effect, MCE) 的磁制冷技术具有环境友好和节能高效等优点, 因此受到广泛的关注^[1-4]. 磁热效应可以由等温磁熵变 (ΔS_M) 和绝热温变 (ΔT_{ad}) 两种参数来表征^[5]. 通常, 磁制冷材料可以分为一级磁相变材料和二级磁相变材料^[6]. 许多一级磁相变材料表现出大的磁热效应^[7-11], 但其磁热效应的工作温区往往很窄, 且常伴有大的磁滞和热滞, 这会大幅降低材料的制冷效率^[12,13].

相反, 二级磁相变材料虽然磁热效应相对低, 但其工作温区大且没有磁滞和热滞, 使其在宽温区内具有大的磁制冷能力^[14,15]. 因此, 两种磁相变材料各有优缺点, 近年来都被进行了广泛的研究^[1,16].

无论从基础研究还是实际应用的角度, 磁热效应与磁场的相关性都具有非常重要的意义, 因为它不仅能够指导我们更好地理解 and 优化磁热效应, 还能够帮助我们估测更高磁场下的磁热效应^[6,17]. 利用平均场模型, Oesterreicher 和 Parker^[18] 推导出二级磁相变材料居里温度 T_C 附近 ΔS_M 与磁场的相关性可以表达为 $|\Delta S_M^{pk}| \propto H^n$, 其中 $n = 2/3$. 但后来发现, 一些二级磁相变材料中 n 值明显偏离

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671022, 51701130)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0702704)、北京市自然科学基金 (批准号: 2162022) 和佛山市科技计划 (批准号: 2015IT100044) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhanghu@ustb.edu.cn

了2/3^[19-21]. Franco等^[19,22]进一步证明二级磁相变材料中 $n = 1 + (1/\delta)[1 - (1/\beta)]$, 其中 δ 和 β 是临界指数. 并且, 他们提出了一个唯象的“通用曲线”, 可以用来有效地预测磁热效应和判断相变性质^[15,23]. 但另一方面, 由于一级磁相变的复杂性和多样性, 针对一级磁相变材料磁热效应和磁场的关联性研究还相对较少^[17,24].

MM'X (M, M' 为过渡族元素, X 为主族元素) 合金是一种新型磁制冷材料, 因发生顺磁 Ni₂In 型六角相到铁磁 TiNiSi 型正交相的一级磁结构相变, 表现出大磁热效应, 故受到越来越多的关注. 近期, 研究发现 MM'X 合金存在 ΔS_M 和磁场 $\mu_0 H$ 的线性相关性^[25,26], 然而这一线性相关性的内在原因尚不清楚. 本工作以具有一级磁结构相变的 MM'X 合金为基础, 详细研究了一级磁结构相变材料的 ΔS_M 和 $\mu_0 H$ 的关联性, 分析了产生线性相关性的内在机制, 并对比了该线性相关性对其他一级磁结构/磁弹相变材料的适用性.

2 实验

将纯度大于 99.9 wt.% 的组成元素按 Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}, Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄, LaFe_{11.7}Si_{1.3} 的化学成分进行配比, 在氩气保护气氛下进行电弧熔炼. 将熔炼好的铸锭密封在充有高纯氩气的石英管中进行退火处理, 其中 Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} 铸锭在 1123 K 退火 5 d 并炉冷至室温, Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄ 在 1173 K 退火 4 d 并冰水淬火, LaFe_{11.7}Si_{1.3} 在 1373 K 退火 40 d 并冰水淬火. 室温 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 实验确认, 除 LaFe_{11.7}Si_{1.3} 存在少量 α -Fe 第二相外 (约 4.4 wt.%), 所有样品均形成了单相. 采用 MPMS SQUID VSM 磁性测量设备对材料的热磁曲线和等温磁化曲线进行了测试, 为了避免出现“伪巨磁熵变 ΔS_M ”^[27,28], M - $\mu_0 H$ 测量采用 loop 模式, 即每条 M - $\mu_0 H$ 曲线测试前, 先将样品加热至完全顺磁态, 然后降温至目标测试温度^[29,30]. 此外, M - $\mu_0 H$ 曲线还进行了退磁校正, 即 $H_{int} = H_{ext} - N_d M$.

3 结果与讨论

图 1(a) 所示为 Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} 在不同磁场变化下的等温磁熵变 $-\Delta S_M$ 随温度变化的关系. 由图 1(a) 可以看出, Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} 表

现出巨磁热效应, 5 T 磁场下在 315 K 的最大磁熵变 $-\Delta S_M$ 为 38.0 J/(kg·K). 这一巨磁热效应归因于从顺磁 Ni₂In 型六角相到铁磁 TiNiSi 型正交相的一级磁结构相变^[25]. 为进一步研究 $-\Delta S_M$ 的磁场相关性, 图 1(b) 绘出了 $-\Delta S_M$ 峰值与磁场 $\mu_0 H$ 的依赖关系. 可以看出当 $\mu_0 H > 1$ T 时, $-\Delta S_M$ 与磁场存在线性依赖关系:

$$-\Delta S_M = -\Delta S_0 + \kappa \mu_0 H, \quad (1)$$

其中 $-\Delta S_0$ 为零磁场时的截距, κ 是描述 $-\Delta S_M$ 对磁场依赖性的斜率. 线性拟合的校正 R 方因子为 0.99834, 表明 ΔS_M - $\mu_0 H$ 曲线具有很好的线性依赖关系. 但同时发现, 在低场下出现了一定的偏差 (图 1(b) 插图). 下面将通过数值分析详细讨论高场下的线性相关性和低场下偏差出现的原因.

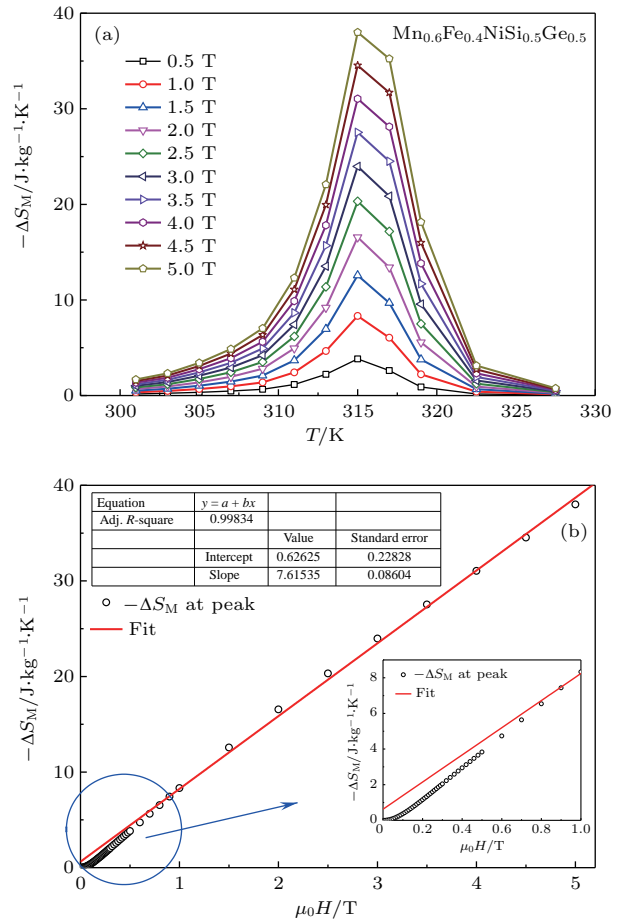


图 1 (a) 不同磁场变化下 Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} 的等温磁熵变 $-\Delta S_M$ 随温度的变化关系; (b) $-\Delta S_M$ 峰值与磁场 $\mu_0 H$ 的依赖关系及线性拟合, 插图为低场部分的线性拟合偏差
Fig. 1. (a) Temperature dependence of $-\Delta S_M$ for Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} compound under different magnetic field changes; (b) $-\Delta S_M$ value at peak as a function of $\mu_0 H$, and the fitting line to $-\Delta S_M$ - $\mu_0 H$ curve (the inset shows the $-\Delta S_M$ - $\mu_0 H$ curve and the fitting line at low fields).

图 2(a) 所示为 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的等温磁化曲线. 在居里温度 $T_C = 312 \text{ K}$ 附近, 磁化曲线在低场时随磁场迅速增加并趋于饱和, 然后当 $\mu_0 H > 1 \text{ T}$ 时出现大的上升, 表明发生了磁场诱导的从顺磁 Ni_2In 型六角相到铁磁 TiNiSi 型正交相的变磁转变. 同时, 大的磁滞说明该相变性质为一级相变. 根据等温磁化曲线, 可以利用麦克斯韦关系式计算等温磁熵变 $\Delta S_M^{[16,31]}$:

$$\Delta S_M(T, H) = \mu_0 \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH. \quad (2)$$

近年来, 由于采用麦克斯韦关系式计算一级磁相变材料的磁熵变常常出现“伪巨磁熵变 ΔS_M ”, 因此, 其是否适用于一级相变磁熵变的计算存在很多争论^[28,32-34]. 近期, Amaral 等^[35,36] 发现麦克斯韦关系式产生“伪巨磁熵变 ΔS_M ”不是一级磁相变性质造成的, 而是由于没有考虑两相共存的非平衡态以及测试过程对不同磁性的影响. 进而, Caron 等^[1,29] 指出, 通过采用 loop 模式测试等温磁化曲线能够避免“伪巨磁熵变 ΔS_M ”的出现, 因此, 麦克斯韦关系式仍适用于一级磁相变. 因为等温磁化曲线是在不连续的温度点下测得, 所以麦克斯韦关系式可以近似为^[12,31]

$$\begin{aligned} & \Delta S_M \left(\frac{T_1 + T_2}{2}, H \right) \\ &= \frac{\mu_0}{T_2 - T_1} \left[\int_0^H M(T_2, H) dH - \int_0^H M(T_1, H) dH \right] \\ &= \mu_0 \sum_i \frac{M(T_2, H_i) - M(T_1, H_i)}{T_2 - T_1} \Delta H_i, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $M(T_1, H_i)$ 和 $M(T_2, H_i)$ 分别为在磁场 H_i 下温度为 T_1 和 T_2 时的磁化强度.

以 T_1 和 T_2 分别为 314 K 和 316 K 为例,

$$\frac{M(T_2, H_i) - M(T_1, H_i)}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta M}{2},$$

其中 ΔM 为磁场 H_i 下降场磁化曲线 $M_{316 \text{ K}}$ 和 $M_{314 \text{ K}}$ 之间的差值. 图 2(b) 所示为 $\Delta M/2$ 与磁场的变化关系. 根据 (3) 式, 315 K 时的磁熵变 ΔS_M 应为 $\Delta M/2 - \mu_0 H$ 曲线的面积积分. 由图 2(b) 可知, 低场时由于铁磁相的磁化强度迅速增大导致 $\Delta M/2$ 快速上升, 随后在到达一个峰值后 $\Delta M/2$ 开始缓慢下降. 以该峰值 $\Delta M_{\max}/2$ 为界可将 ΔS_M 分为两部分, 第一部分 ΔS_{M1} 可以近似看为三角形, 特别是在 0.2 T 以下斜率接近为常数. 因此, ΔS_{M1} 可以近似用如下表达式计算:

$$\Delta S_{M1}(T, H) = \frac{1}{2} \times a \times (\mu_0 H)^2, \quad (4)$$

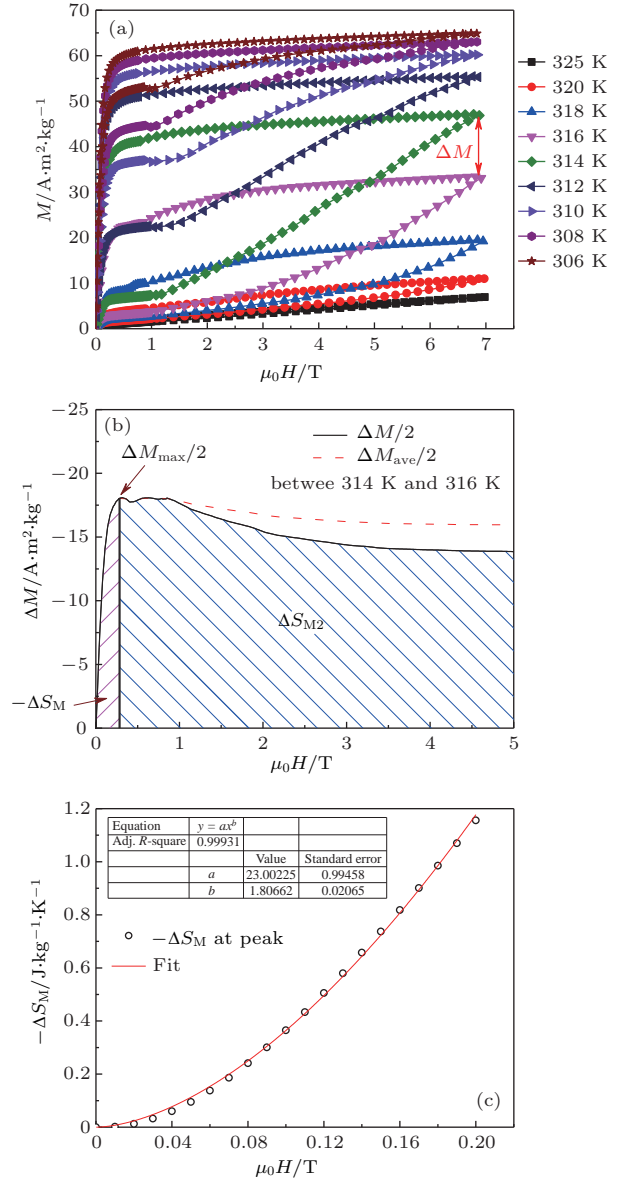


图 2 (a) 不同温度下 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的等温磁化曲线; (b) 314 K 和 316 K 之间 $\Delta M/2$ 与磁场 $\mu_0 H$ 的变化关系; (c) 0.2 T 磁场以下磁熵变 $-\Delta S_M$ 峰值与磁场的依赖关系及指数拟合

Fig. 2. (a) Magnetization isotherms of $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ compound in loop process; (b) $\Delta M/2$ between 314 K and 316 K as a function of magnetic field $\mu_0 H$; (c) magnetic field dependence of $-\Delta S_M$ value at peak and the fitting line at fields below 0.2 T.

其中 a 是该三角形的斜率. 由 (4) 式可以看出, 当 a 是常数时, $|\Delta S_{M1}| \propto H^2$. 图 2(c) 为 0.2 T 磁场以下磁熵变 $-\Delta S_M$ 峰值与磁场的依赖关系及指数拟合. 该曲线符合非线性指数拟合条件, 磁场 $\mu_0 H$ 的指数拟合为 1.81, 接近 2, 证明了以上数值分析的合理性.

当磁场大于峰值 $\Delta M_{\max}/2$ 的临界场 $\mu_0 H_{\Delta M_{\max}/2}$ 时, $\Delta S_M = \Delta S_{M1\max} + \Delta S_{M2}$, 其中

ΔS_{M1max} 是 $\Delta M_{max}/2$ 以下的面积, 为一个定值; 而 ΔS_{M2} 是 $\mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}$ 和最终磁场 $\mu_0 H$ 之间的积分面积. 由图 2(b) 可见, ΔS_{M2} 可近似看为梯形, 因此, 可用如下表达式计算:

$$\begin{aligned} \Delta S_{M2}(T, H) &= \frac{1}{2} \times (\Delta M_{max}/2 + \Delta M/2) \\ &\quad \times (\mu_0 H - \mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}) \\ &= \Delta M_{ave}/2 \times (\mu_0 H - \mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}) \\ &= (-\Delta M_{ave}/2 \times \mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}) \\ &\quad + (\Delta M_{ave}/2 \times \mu_0 H), \end{aligned} \quad (5)$$

其中 $\Delta M_{ave}/2$ 是 $(\Delta M_{max}/2 + \Delta M/2)$ 的平均值. 根据 (5) 式, 当磁场大于 $\mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}$ 时, 总的磁熵变 ΔS_M 为

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= \Delta S_{M1max} + \Delta S_{M2} \\ &= (\Delta S_{M1max} - \Delta M_{ave}/2 \times \mu_0 H_{\Delta M_{max}/2}) \\ &\quad + (\Delta M_{ave}/2 \times \mu_0 H). \end{aligned} \quad (6)$$

从图 2(b) 可以看出, 当 $\mu_0 H > 1$ T 时 $\Delta M_{ave}/2$ 近似为恒定值. 通过对比 (1) 式和 (6) 式, (6) 式中的第一个括号可看成 (1) 式中的 $-\Delta S_0$, (6) 式中的第二个括号相当于 (1) 式中的 $\kappa\mu_0 H$. 因此, 当 $\mu_0 H > 1$ T 时, $-\Delta S_M$ 与磁场存在线性相关性.

通过以上数值分析和讨论, 阐明了具有一级磁结构相变的 $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ 的 $\Delta S_M-\mu_0 H$ 曲线在高场下的线性相关性和低场下偏差出现的原因. 进一步, 利用类似的数值分析, 我们发现除了 ΔS_M 峰值外, 其他温度的 ΔS_M 值与磁场

也存在线性相关性, 如图 3 所示.

因此, 可以通过线性拟合的方式推测高场下的 ΔS_M 值. 例如, 通过插图中的线性拟合可以获得 7 T 磁场下不同温度的 ΔS_M 值. 图 3 所示为 7 T 磁场变化下 $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ 的实验 ΔS_M 及拟合 ΔS_M 曲线. 由图 3 可见, 拟合 ΔS_M 曲线与实验曲线完全重叠, 这一结果证实, 可以利用 ΔS_M 值与磁场的线性相关性来预测更高磁场下的磁熵变值. 需要指出的是, 磁熵变来自于磁场诱导的相变, 当磁场达到一定值后, 相变完全, 则磁熵变达到饱和, 不再随磁场增加, 线性相关性将不再存在. 因此, 该 ΔS_M 值与磁场的线性相关性只在磁场未达到相变饱和磁场以下成立.

ΔS_M 与磁场 $\mu_0 H$ 的线性相关性在其他具有一级磁结构相变的 MM'X 合金中也被发现报道 [25], 本文工作进一步验证了该线性相关性在一级磁结构相变的 MM'X 合金中具有普适性. 为了进一步验证 ΔS_M 值与磁场的线性相关性是否也适用于其他一级磁相变体系, 我们进一步研究了 $Ni_{50}Mn_{34}Co_2Sn_{14}$ 和 $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ 的 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 的依赖关系 (图 4). 需要指出的是, $Ni_{50}Mn_{34}Co_2Sn_{14}$ 经历的是一级马氏体磁结构相变, 而 $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ 则为一级磁弹相变. 由图 4 可知, $Ni_{50}Mn_{34}Co_2Sn_{14}$ 的 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 具有很好的线性相关性, 但 $LaFe_{11.7}Si_{1.3}$ 的 $\Delta S_M-\mu_0 H$ 曲线不符合线性相关性, 这表明 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 的线性相关性不适用于非磁结构相变体系.

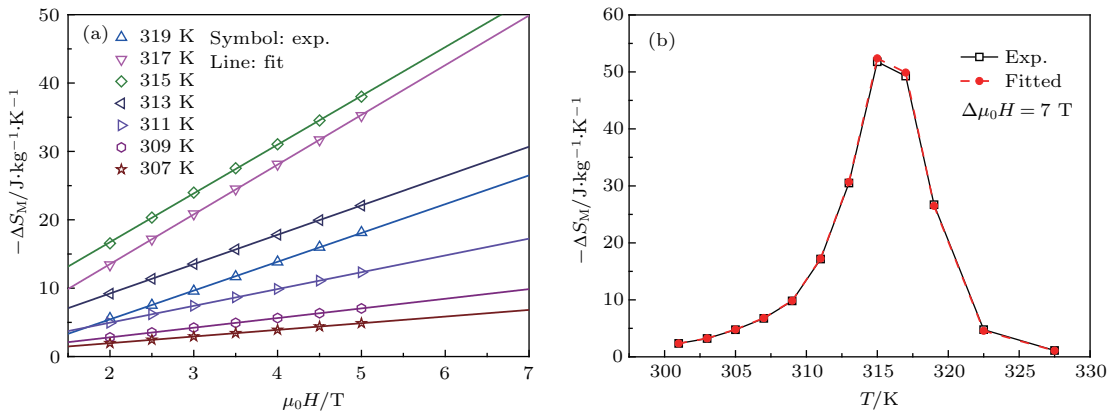


图 3 (a) $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ 在不同温度下 $-\Delta S_M$ 与磁场 $\mu_0 H$ 的依赖关系及线性拟合; (b) 7 T 磁场变化下 $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ 的实验 ΔS_M 及拟合 ΔS_M 曲线

Fig. 3. (a) $-\Delta S_M$ values at different temperatures around T_C as a function of $\mu_0 H$ and the fitting lines to $-\Delta S_M-\Delta\mu_0 H$ curves for $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ compound; (b) temperature dependences of experimental and fitted ΔS_M for under magnetic field change of 7 T for $Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}$ compound.

由 (6) 式可知, 只有当 ΔM 随磁场变化近似为恒定值时才会出现 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 的线性相关性. 图 5 (a) 和图 5 (b) 对比给出了 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 和

$\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 在不同磁场下的热磁曲线. 可以看出, 两个样品都在居里温度 T_C 附近发生了铁磁-顺磁相变.

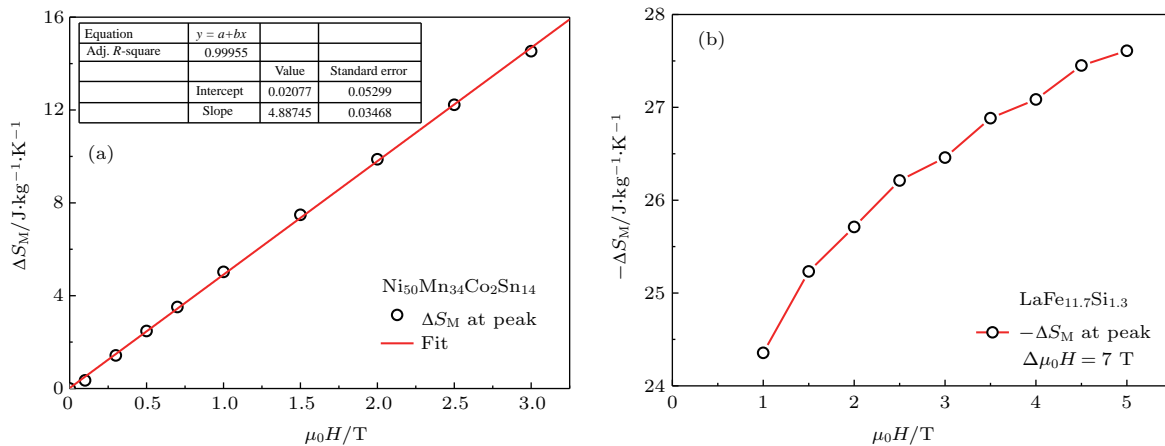


图 4 (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ 和 (b) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 的 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 的依赖关系

Fig. 4. The magnetic field dependences of ΔS_M at peak for (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ and (b) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compounds, respectively.

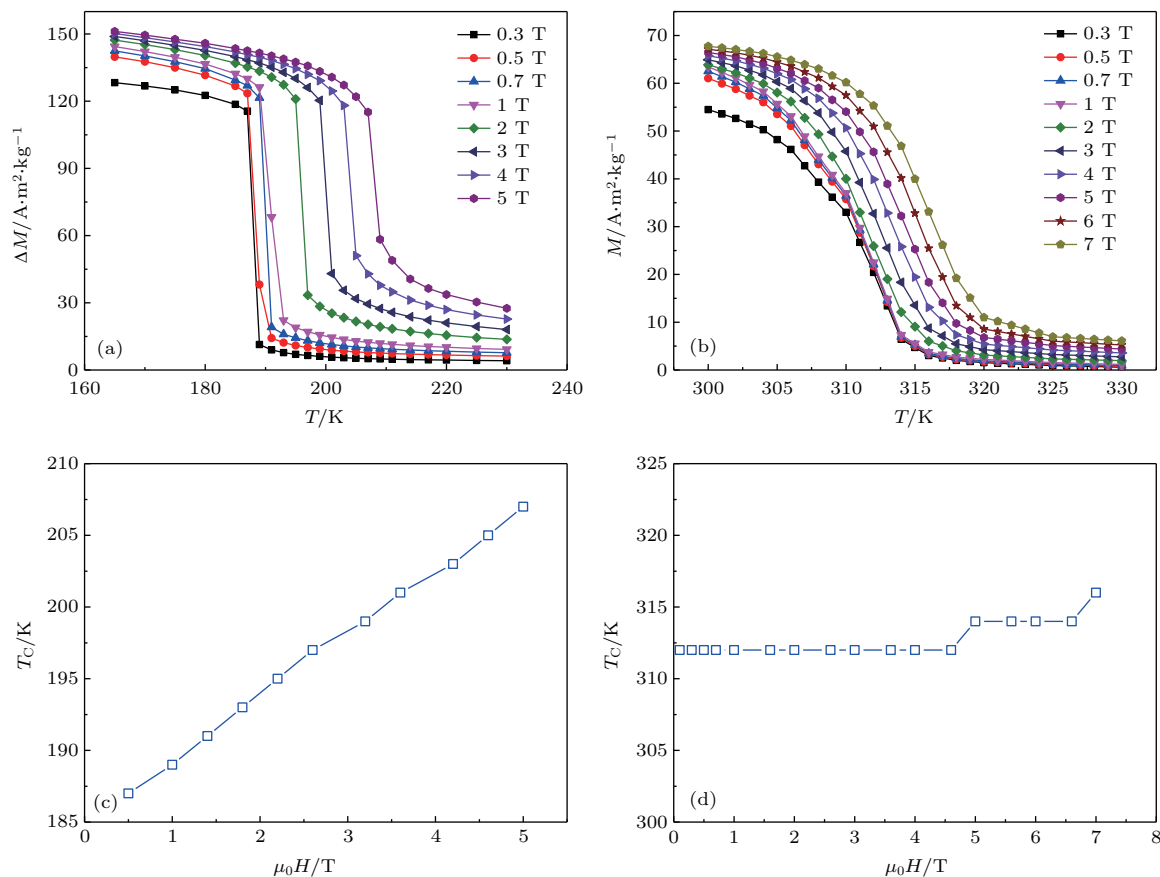


图 5 (a) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 和 (b) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 在不同磁场下的热磁曲线; (c) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 和 (d) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的 T_C 随磁场的变化关系

Fig. 5. Temperature dependences of magnetization in various magnetic fields for (a) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ and (b) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$; magnetic field dependence of T_C for (c) $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ and (d) $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, respectively.

居里温度 T_C 是由 $dM/dT-T$ 曲线的极小值所确定. 图 5 (c) 和图 5 (d) 对比给出了 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 和 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的 T_C 随磁场的变化关系. 可以看出二者的区别在于, $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 的 T_C 随磁场增加显著向高温移动, 导致 T_1 和 T_2 间的 ΔM 随磁场变化而大幅变化, 从而不具备线性相关性. 相反, $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 的 T_C 很难被磁场驱动, 从而 ΔM 不随磁场明显变化, 因此满足 (6) 式的条件, 出现 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 的线性相关性. 类似地, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ 也同样具有 T_C 难以被磁场驱动的情况. 基于以上分析, 表明当磁结构相变的转变温度具有弱磁场依赖性时, ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 表现出线性相关性.

4 结 论

我们发现一级磁结构相变 $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 材料的 ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 在高磁场时具有线性相关性, 而在低场下出现偏差. 通过麦克斯韦关系式的数值分析详细讨论了这一线性相关性以及低场偏差的来源, 并发现低磁场时, ΔS_M 近似正比于 $\mu_0 H$ 的平方. 进一步在一级磁结构相变 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ 材料中也印证了 ΔS_M 与 $\mu_0 H$ 的线性相关性, 但一级磁弹相变 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 材料不具有该线性相关性. 深入分析发现, 当磁结构相变的转变温度具有弱磁场依赖性时, ΔS_M 值与磁场 $\mu_0 H$ 表现出线性相关性. 在磁场未达到相变饱和和磁场以下时, 利用 ΔS_M 与 $\mu_0 H$ 的线性相关性能够帮助我们有效地预测高磁场下的 ΔS_M 值, 可以作为很好的实验预测手段.

感谢西班牙塞利维亚大学物理系的 Victorino Franco 教授的讨论.

参考文献

- [1] Smith A, Bahl C R H, Bjørk R, Engelbrecht K, Nielsen K K, Pryds N 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 1288
- [2] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D 2014 *Nat. Mater.* **13** 439
- [3] Shen B G, Hu F X, Dong Q Y, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017502
- [4] Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 217502 (in Chinese) [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 孙继荣, 沈保根 2016 物理学报 **65** 217502]
- [5] Zhang H, Shen B G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 127504
- [6] Franco V, Conde A 2010 *Int. J. Refrig.* **33** 465
- [7] Zhang D K, Zhao J L, Zhang H G, Yue M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197501 (in Chinese) [张登魁, 赵金良, 张红国, 岳明 2014 物理学报 **63** 197501]
- [8] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [9] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nat. Mater.* **11** 620
- [10] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [11] Liu E K, Wang W H, Feng L, Zhu W, Li G J, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Jiang C B, Xu H B, de Boer F 2012 *Nat. Commun.* **3** 873
- [12] Shen J, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2058
- [13] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Zheng X Q, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A909
- [14] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 092401
- [15] Franco V, Blázquez J S, Ingale B, Conde A 2012 *Annu. Rev. Mater. Res.* **42** 305
- [16] Zheng X Q, Shen B G 2017 *Chin. Phys. B* **26** 027501
- [17] Wang Y X, Zhang H, Wu M L, Tao K, Li Y W, Yan T, Long K W, Long T, Pang Z, Long Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 127104
- [18] Oesterreicher H, Parker F T 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [19] Franco V, Blázquez J S, Conde A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 222512
- [20] Patra M, Majumdar S, Giri S, Iles G N, Chatterji T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 076101
- [21] Franco V, Blázquez J S, Conde A 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 064307
- [22] Franco V, Blázquez J S, Millán M, Borrego J M, Conde C F, Conde A 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 09C503
- [23] Bonilla C M, Herrero-Albillos J, Bartolomé F, García L M, Parra-Borderías M, Franco V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224424
- [24] Casanova F, Batlle X, Labarta A, Marcos J, Mañosa L, Planes A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 212402
- [25] Wei Z Y, Liu E K, Li Y, Xu G Z, Zhang X M, Liu G D, Xi X K, Zhang H W, Wang W H, Wu G H, Zhang X X 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1500076
- [26] Tao K, Zhang H, Long K W, Wang Y X, Wu M L, Xiao Y N, Xing C F, Wang L C, Long Y 2017 *Intermetallics* **91** 45
- [27] Liu G J, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032507
- [28] Giguere A, Foldeaki M, Gopal B R, Chahine R, Bose T K, Frydman A, Barclay J A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2262
- [29] Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, Cam Thanh D T, Tegus O, Brück E 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3559
- [30] Li Y W, Zhang H, Tao K, Wang Y X, Wu M L, Long Y 2017 *Mater. Des.* **114** 410
- [31] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565
- [32] Földeàki M, Chahine R, Bose T K, Barclay J A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4192

- [33] Sun J R, Hu F X, Shen B G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4191
 [34] Zou J D, Shen B G, Gao B, Shen J, Sun J R 2009 *Adv. Mater.* **21** 693
 [35] Amaral J S, Amaral V S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 042506
 [36] Amaral J S, Amaral V S 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 1552

Linear dependence of magnetocaloric effect on magnetic field in $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$ with first-order magnetostructural transformation*

Zhang Hu^{1)†} Xing Cheng-Fen¹⁾ Long Ke-Wen²⁾³⁾ Xiao Ya-Ning¹⁾ Tao Kun¹⁾
 Wang Li-Chen⁴⁾ Long Yi¹⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Chengxian Technology Co. Ltd., Foshan 528513, China)

3) (Chuandong Magnetic Electronic Co. Ltd., Foshan 528513, China)

4) (Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

(Received 9 May 2018; revised manuscript received 9 August 2018)

Abstract

The study on the field dependence of magnetocaloric effect (MCE) is considered to be of fundamental and practical importance, since it not only guides us in understanding and optimizing the MCE, but also helps us estimate the MCE for higher magnetic field which is not available in some laboratories. The magnetic field ($\mu_0 H$) dependence of magnetic entropy change (ΔS_M) has been studied extensively in many materials with second-order magnetic transition. However, the field dependence of MCE for first-order magnetic transition (FOMT) materials has not been sufficiently studied due to their complexity and diversity. In the present work, polycrystalline $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$, and $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ compounds with FOMT are prepared, and the magnetic and magnetocaloric properties are investigated systematically. In order to avoid a spurious ΔS_M , the $M-\mu_0 H$ curves are measured in a loop process. The $M-\mu_0 H$ curves are corrected by taking into account the demagnetization effect, i.e. $H_{\text{int}} = H_{\text{ext}} - N_d M$. It is found that the $-\Delta S_M$ follows a linear relationship $-\Delta S_M = -\Delta S_0 + \kappa \mu_0 H$ with the variation of magnetic field in $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiSi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ compound when $\mu_0 H > 1$ T. In addition, it is also noted that the ΔS_M is approximately proportional to the square of $\mu_0 H$ at low field. The origin of this linear relationship between ΔS_M and $\mu_0 H$ at high field and the deviation at low field are discussed by numerically analyzing the Maxwell relation. In addition to the ΔS_M peak value, it is found that other ΔS_M values at different temperatures also follow the linear relation at high field by performing the same numerical analysis. Moreover, it is found that the fitted ΔS_M curve matches the experimental data very well. This result indicates that the linear relationship between ΔS_M and $\mu_0 H$ could be utilized to predict the ΔS_M for higher magnetic field change when the field is lower than the saturation field. The applicability of this linear relationship is also verified in other systems with first-order magnetostructural transformation, such as $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Co}_2\text{Sn}_{14}$. However, it fails to describe the field dependence of ΔS_M in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$, which exhibits a strong field dependence of transition temperature. Consequently, our study reveals that a linear dependence of ΔS_M on $\mu_0 H$ could occur in magnetostructural transition materials, which show the field independence of transition temperature.

Keywords: magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetostructural transition

PACS: 75.30.Sg, 81.30.Kf, 75.30.Kz

DOI: 10.7498/aps.67.20180927

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51671022, 51701130), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0702704), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2162022), and the Scientific and Technological Innovation Team Program of Foshan, China (Grant No. 2015IT100044).

† Corresponding author. E-mail: zhanghu@ustb.edu.cn