

具有巨磁热效应的 GdSiGe 系 磁致冷新材料的介绍^①

陈云贵 陈远富 涂铭旌 唐定骧[†] 唐劲科^{††}

(四川大学金属材料工程系, 成都 610065)

[†] (中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

^{††} (Department of Physics, University of New Orleans, New Orleans, LA 70148-2840, USA)

摘 要 较详细地介绍了美国依阿华州立大学 Ames 实验室的一项重大发现。该实验室的 Pecharsky 和 Gschneidner 两位科学家近期发现具有巨磁热效应的 GdSiGe 系磁致冷材料。该系合金在 30~300 K 之间相变点可调, 且其磁熵变为对应温区已研究出的最好材料的 2~10 倍; 在室温附近 Gd₅Si₂Ge₂ 的磁热效应是至今所发现的最好室温磁致冷材料金属钆的两倍, 这预示着可能引起制冷行业的一场变革。

关键词 巨磁热效应 磁致冷 磁熵变 磁致冷材料

中图法分类号 TB64

近年来, 由于污染大气环境及破坏大气臭氧层的氟利昂即将被禁用, 而氟利昂代用品存在会带来温室效应和价格较高等问题, 传统气体制冷工业面临困境。磁致冷因具有节能及无环境污染等优势, 作为最有前途取代氟利昂等气体制冷的高新绿色技术而倍受关注。

人们对磁致冷进行过广泛而深入的研究, 美、日、法等国还制出了磁制冷样机。然而, 磁致冷的进展缓慢, 到现在仍未实现商业化, 其主要原因在于没有找到理想的具有巨磁热效应 (Giant Magnetocaloric Effect, GMCE) 的磁致冷材料, 要得到较好的制冷效果, 就必须借助超导体产生强磁场, 但超导使磁制冷机结构复杂、成本大大增加, 严重阻碍了磁致冷技术的商业化进程。因此人们一直在努力寻求具有巨磁热效应的材料, 以便用永磁体 (如 NdFeB 永磁体) 取代超导体产生外磁场, 使磁制冷机的结构简化、成本降低。经过几十年的研究, 取得了一些成果, 但进展缓慢。

1997 年, 美国依阿华州立大学 Ames 实验室的 Pecharsky 和 Gschneidner 两位教授发现

了具有巨磁热效应的 GdSiGe 系列合金^[1-4], 该系合金的居里点可以从 30~300 K 之间通过改变 Si/Ge 比例及微量合金化连续调节, 且均能保持巨磁热效应, 磁熵变为该温度区间已研究出的最好材料的 2~10 倍。由于他们的突破性发现, 美国能源部向他们颁发了材料科学大奖。同时由于巨磁热效应的发现, 使磁致冷不借助超导技术成为可能, 也使人们看到了磁致冷技术的光明前景。Gschneidner 等满怀信心地预言磁致冷技术可能将在今后的 4~9 年实现商业化。关于 Gschneidner 和 Pecharsky 的研究成果, 郭懋端^[5]曾作过部分简介, 这里将较全面、详细地介绍。

1 研究成果

1.1 伪二元系 Gd₅Si₄-Gd₅Ge₄ 零磁场相图及相

图 1 为伪二元系 Gd₅Si₄-Gd₅Ge₄ 的零磁场相图^[1]。从该相图可以看出 Gd₅(Si_xGe_{1-x})₄ 系有两个临界点, 其 Si 含量分别为 $x = 0.5$ 和

① 收稿日期: 1999-01-15; 修回日期: 1999-04-05 陈云贵, 男, 38 岁, 教授, 博士

$x = 0.24$ 。当 Si 含量 $x > 0.5$ 时, Gd_5Si_4 基固溶体具有简单的铁磁性基态, 为正交立方结构, 随着 Ge 含量从 0 增加到 0.5, 当温度降低时发生顺磁—铁磁转变 (P-F), 为二级相变, 且居里温度 T_c 从 335 K 逐渐下降到 295 K; 当 Si 含量在区间 $0.24 < x \leq 0.5$ 时, 为单斜晶系, 该合金不再是简单铁磁体了, 降温时它经历了两次磁相变: 高温发生顺磁—铁磁转变, 为二级相变, 继续降温, 发生铁磁 (I)—铁磁 (II) 转变, 为一级相变, 且两种磁相变的居里点都随 Si 含量的下降而急剧下降; 当 Si 含量 < 0.24 时, 晶体结构畸变的单斜畸变晶系再次变回正交立方晶系, 它也经历了两次磁相变: 高温发生顺磁—亚铁磁转变 (P-F), 为二级相变, 继续降温, 发生亚铁磁—铁磁转变 (F-F), 为一级相变, 且两种磁相变的居里点也都随 Si 含量的下降而急剧下降。上述三个相区的状况可以保持到磁场强度为 10 T 以下。

尽管 Gd_5Si_4 和 Gd_5Ge_4 同样为正交立方晶

系, 但是二者晶体结构中原子排列差异是很大的。从 Gd_5Si_4 为基础过渡到 Gd_5Ge_4 的变化看, 所有沿短轴方向排列的原子发生了大的位移, Si_2 原子对的共价结合方式被分解。 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 处于二者的中间, 是正交立方晶体发生单斜畸变形成的。以上三者 in 相晶体学上的显著差异被认为是造成其磁性能差异很大的原因。相图两端的 Gd_5Si_4 和 Gd_5Ge_4 、以及相图中间的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 相的晶体参数见表 1。

表 1 Gd_5Si_4 , Gd_5Ge_4 和 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 的晶体结构参数

Table 1 Crystal data and structure refinement of Gd_5Si_4 , Gd_5Ge_4 and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$

Structure parameter	Gd_5Si_4	$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$	Gd_5Ge_4
Space group	Pnma	P112 ₁ /a	Pnma
$c/\text{\AA}$	7.4857(8)	7.5808(5)	7.6968(5)
$b/\text{\AA}$	14.750(1)	14.802(1)	14.831(1)
$a/\text{\AA}$	7.7514(8)	7.7799(5)	7.7851(5)
$\gamma/(\text{^\circ})$	90	93.190(4)	90
$V(\text{\AA}^3)$	855.9(3)	871.6(2)	888.7(2)
$\rho_x/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	6.974(2)	7.526(2)	8.046(2)

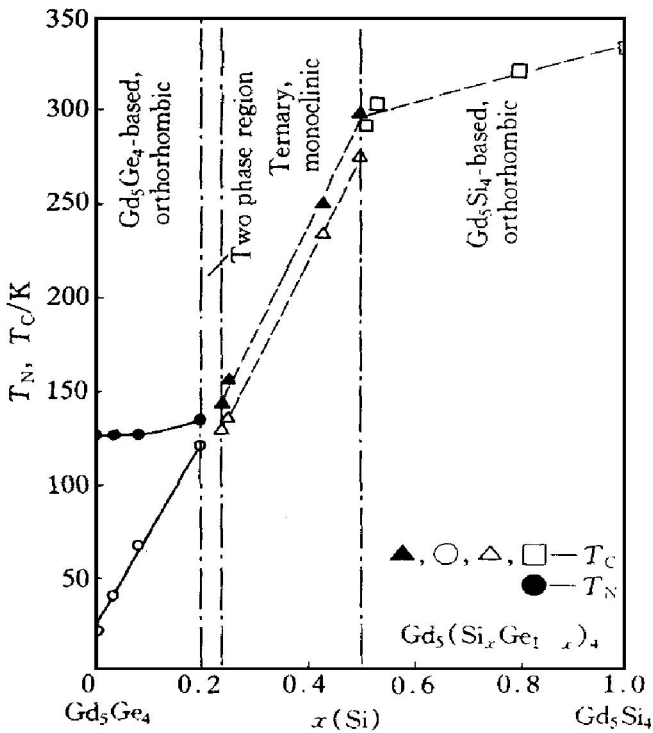


图 1 伪二元系 $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-Gd}_5\text{Ge}_4$ 的零磁场相图
Fig. 1 Phase diagram of $\text{Gd}_5\text{Si}_4\text{-Gd}_5\text{Ge}_4$ pseudobinary system in zero magnetic field

1.2 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列合金的巨磁热效应

图 2 给出了 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列合金与各温区典型磁致冷材料的 MCE 的比较^[1]。从图中可以看出当 $x = 0.0825, 0.25, 0.43, 0.5$ ($x \leq 0.5$) 时, 其磁熵变分别达到了 61, 69, 40, 20 J/(kgK), 该系列合金的确显示出了 GMCE, 其磁热效应为各对应温区典型磁致冷材料的 2~10 倍。在室温附近, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 的磁熵变是目前 MCE 效应最好的纯金属 Gd 的两倍。这一结果具有重要意义, 大大提高了室温磁致冷技术商业化的可能性。

为什么 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列合金在 $x \leq 0.5$ 时具有巨磁热效应呢? Gschneidner 和 Pecharsky 从磁相变的角度进行了分析。当 $x \leq 0.5$ 时, 该系合金都会发生二级磁相变和一级磁相变, 但产生 GMCE 的本质是一级磁相变。当 $x > 0.5$ 时, 由于只发生了二级相变, 故未出现 GMCE。

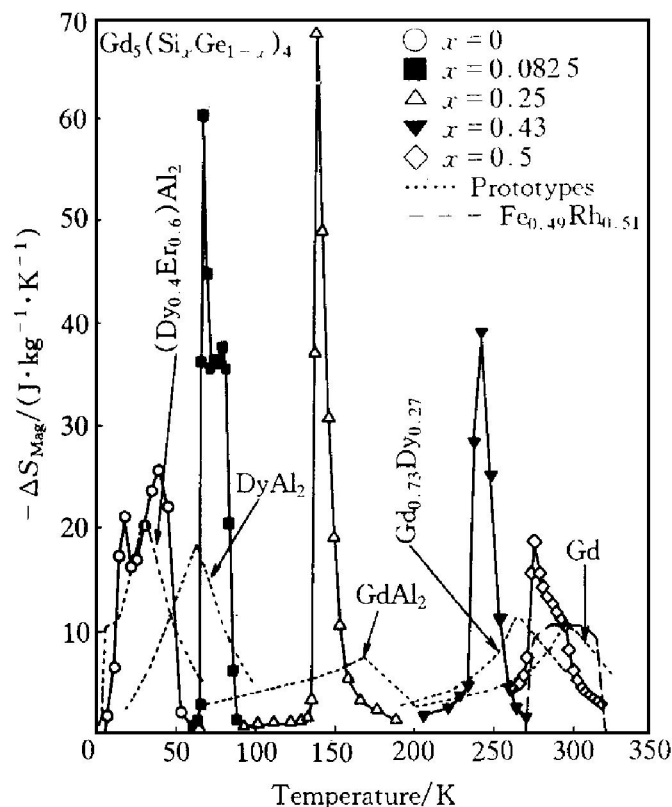


图2 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 系列合金与对应各温区最好的磁致冷材料的磁熵变的比较

Fig. 2 Magnetic entropy change of alloy $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ in comparison with that of the best prototype magnetic refrigerant for a magnetic field from 0 to 5 T

1.3 合金化对 $Gd_5Si_2Ge_2$ 的影响

上面提到, 在室温附近 $Gd_5Si_2Ge_2$ 的磁熵变约为 Gd 的 2 倍, 然而美中不足的是它的居里点 T_c 稍低了一点(约为 280 K)。对于室温磁致冷而言, 还希望 T_c 再高一些。从图 1 可知, 不可能通过提高 Si 含量来提高居里点 T_c , 因为 Si 含量大于 0.5 后不会出现 GMCE。因此只好希望通过添加其它一些合金元素来提高 T_c 并保持其 GMCE。试验了加 Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Al 和 C 对 $Gd_5Si_2Ge_2$ 居里点和磁熵变的影响。这些合金元素基本上都能提高居里点 T_c , 磁场强度在 0~5 T 之间变化时伴随着磁熵变的不同程度的下降, 但都比 Gd 的磁熵变要大(C 除外)。在这些元素中 Ga 的效果最好(见图 3)^[3], 添加 0.33% (摩尔分数, 下同) 的 Ga (分子式为 $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})$), 可以

把一级相变的温度从 276 K 提高到 286 K, 而磁熵变在磁场强度变化为 0~2 T 时相对 $Gd_5Si_2Ge_2$ 也有所提高。这一点很重要, 因为要使室温磁致冷实用化, 应该用永磁体代替超导磁体产生磁场, 而通常永磁体所产生的磁场强度都小于 2 T, 因而在此磁场强度范围内改善材料的磁热效应实际意义大。当 Ga 含量增加后(如 0.67%, $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.06})$), 磁熵变就急剧下降到 Ga 含量为 0.33% 时的 1/2。

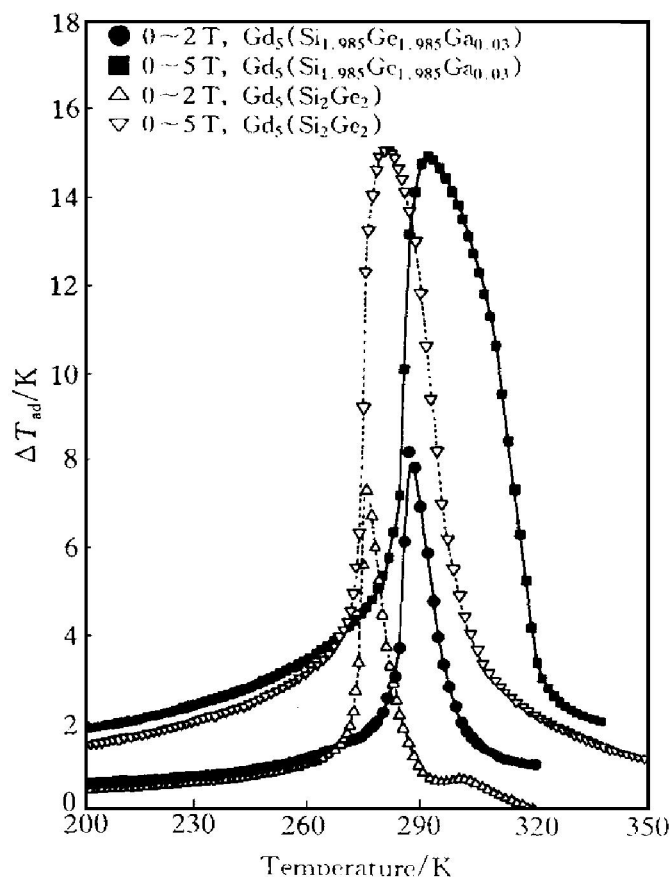


图3 $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})$ 和 $Gd_5Si_2Ge_2$ 合金的磁热效应比较

Fig. 3 Magnetocaloric effect (ΔT_{ad}) of alloy $Gd_5(Si_{1.985}Ge_{1.985}Ga_{0.03})$ in comparison with that of $Gd_5Si_2Ge_2$

2 结束语

具有 GMCE 的 GdSiGe 系合金的发现无疑是磁致冷材料研究的一大突破, 特别是其居里温度 T_c 的可调为室温磁致冷技术的实用化打开了大门。由于 Si/Ge 比例变化造成正交立方晶体的单斜畸变以及一级磁相变是 GdSiGe 系

合金(如 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$) 产生 GMCE 的主要原因, 这为我们寻找具有 GMCE 的磁致冷材料提供了新的途径, 而不仅仅根据分子场理论的分析去寻找有效玻尔磁子数较大的材料。从应用的普及化看, GdSiGe 系合金的成本仍然较高, 特别是 Ge 的价格非常高, 因此借鉴新的思路寻找 Ge 的廉价替代元素是非常必要的。

REFERENCES

- 1 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr. Appl Phys Lett, 1997, 70 (24): 3299– 3301.
- 2 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr. Phys Rev Lett, 1997, 78 (23): 4494– 4497.
- 3 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr. J Magn Magn Mater, 1997, 167: L179– 184.
- 4 Pecharsky V K and Gschneidner K A Jr. J Alloys and Compounds, 1997, 260: 98– 106.
- 5 Guo Maoduan(郭懋端). Functional Materials(功能材料), 1998, 29 (Suppl.): 346– 347.

INTRODUCTION OF GdSiGe ALLOY WITH GIANT MAGNETOCALORIC EFFECT

Chen Yungui, Chen Yuanfu, Tu Mingjing, Tang Dingxiang[†] and Tang Jinke^{††}

Department of Metallic Materials Engineering,

Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China

[†] *Changchun Institute of Applied Chemistry,*

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, P. R. China

^{††} *Department of Physics, University of New Orleans,*

New Orleans, LA70148– 2840, U. S. A.

ABSTRACT A giant magnetocaloric effect was discovered in the $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ ($x \leq 0.5$) alloys by Professor Pecharsky and Gschneidner of Ames Lab. For the temperature range between 30 and 300 K, the alloys exceed the reversible magnetic entropy change for any known magnetic refrigerant material by a factor 2~ 10. The magnetic entropy change of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ is twice of that of Gd at the same magnetic field, which predict that the engineering application of room temperature magnetic refrigeration is promising.

Key words giant magnetocaloric effect magnetic refrigeration magnetic entropy change
magnetic refrigerant material

(编辑 袁赛前)