

特约专栏

半哈斯勒型磁制冷合金的研究进展

刘 鑫, 高建荣

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘 要: 半哈斯勒型合金是近些年来受到国内外广泛关注的室温磁制冷材料之一。由于其原料较为低廉, 因此其工业应用前景非常看好。依据其化学成分可大致分为 Co 基、Ni 基和 Fe 基三大类。合金化是调整这些合金相变温度和磁性能的重要手段。通过元素替换、掺杂以及化学计量比的变化不仅可以使半哈斯勒合金的磁性转变温度降低至室温附近, 并且可以使其和结构相变温度之间的偏差尽量减小, 从而产生一级磁相变和巨磁热效应创造条件。预计今后几年合金化仍将是半哈斯勒型磁制冷合金研究的重要和热门方向之一。此外, 合金的脆性和相变滞后也是值得关注的重要问题。

关键词: 半哈斯勒型合金; 室温磁制冷材料; 晶体结构; 磁性能

中图分类号: TG132.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0026-04

Current Progress in Half-Heusler-Type Alloys for Magnetic Refrigeration

LIU Xin, GAO Jianrong

(Northeastern University, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Shenyang 110004, China)

Abstract: Half-Heusler alloys have attracted much attention in recent years as a candidate material for room-temperature magnetic refrigeration. They have a promising prospect for industrial applications due to low costs of raw materials. In terms of their chemical compositions, they can be classified into three groups: Co-based, Ni-based and Fe-based alloys. Alloying is an important method for adjusting their phase transition temperatures and magnetic properties. By using substitutional atoms, interstitial alloys and non-stoichiometric compositions, the magnetic phase transition temperatures can be shifted to room temperature, and their differences from the structural transition temperatures can also be minimized, which are required for the generation of a first-order magnetic transition and therefore a large magnetocaloric effect. It is expected that alloying will continue to be an important research topics in the future study of half-Heusler alloys for room-temperature magnetic refrigeration. Meanwhile, attention should be paid to the issues of brittleness and hysteresis occurring during phase transitions.

Key words: half-heusler alloys; room-temperature magnetic refrigeration materials; crystal structure; magnetic properties

1 前 言

随着全球范围内对氟利昂制冷剂的全面禁用, 磁制冷技术越来越受到人们的关注。与传统的压缩机制冷技术相比, 磁制冷技术具有单位制冷效率高、能耗小、无噪音、工作频率高、寿命长以及无环境污染等独特优点。磁制冷技术的应用非常广泛, 从 μK 和 mK 级低温到室温及室温以上均可适用。在低温领域, 磁制冷技术在制取液氮、液氦, 特别是绿色能源液氢方面有较好的应用前景; 在高温特别是近室温领域, 磁制冷在汽车空调, 家用冰箱、空调及超市食品冷冻等方面有广阔的应

用前景和巨大的市场潜力。目前低温区域的磁制冷技术已经比较成熟, 但在高温区域特别是近室温范围内的磁制冷技术还处于实验室探索阶段。由于磁制冷机械的性能在很大程度上取决于磁制冷工作介质的磁热效应, 国内外的研究都集中在探索和开发在低场下具有强磁热效应的室温磁制冷材料方面。半哈斯勒型合金就是近些年来发现的新型磁制冷材料之一。和含有稀土元素的其它材料相比, 半哈斯勒合金的组成元素都是低成本的过渡族金属, 因此其工业应用前景非常看好。本文首先从结构和磁性能两方面介绍这类合金的研究进展, 然后, 对今后的研究方向做了一些展望。

2 半哈斯勒型合金的晶体结构

目前, 研究比较广泛的半哈斯勒磁制冷合金包括 Co 基、Ni 基和 Fe 基 3 类(表 1)。这 3 类合金的晶体结

收稿日期: 2012-01-05

基金项目: 科技部 973 项目(2012CB619405)

作者简介: 刘 鑫, 男, 1984 年生, 博士

通信作者: 高建荣, 男, 1970 年生, 教授, 博士生导师

构在高温下多为 Ni_2In 型六角结构(空间群为 $P63/mmc$)，而在低温则为 TiNiSi 型正交结构(空间群为 $Pnma$)^[1-6]或立方结构。这几种结构的相互关系如图 1 所示。

表 1 半哈斯勒型合金的结构与磁性

Table 1 Structure and magnetic properties of Half-Heusler type alloys

Composition	T_C or T_N /K	T_t /K	Low temperature crystal structure	High temperature crystal structure	Magnetism
$\text{CoMnGe}^{[7]}$	345	650	Orthorhombic	Hexagonal	Ferromagnetism
$\text{FeMnGe}^{[21]}$	390	—	Hexagonal	—	Ferromagnetism
$\text{NiMnGe}^{[11]}$	346	470	Orthorhombic	Hexagonal	Antiferro magnetism
$\text{NiFeGe}^{[20-21]}$	770	—	Hexagonal	—	—
$\text{CoFeGe}^{[20-21]}$	370	—	Hexagonal	—	—
$\text{CoMnSi}^{[6]}$	390	1 170	Orthorhombic	Hexagonal	Antiferro magnetism
$\text{CoMnSb}^{[20]}$	490	1 040	Cubic	Cubic	Ferromagnetism
$\text{NiVSb}^{[15]}$	—	—	Cubic	Hexagonal	—

Note: T_C and T_N corresponding to magnetic transition temperature while T_t corresponding to structural transition temperature

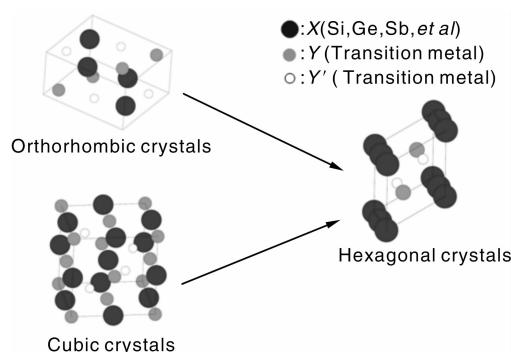


图 1 半哈斯勒合金的晶体结构关系示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the relationship between different structures of Half-Heusler alloys

从上表可知，半哈斯勒合金的结构转变温度多在室温以上。为了通过合金结构相变增强磁热效应，需要将合金的结构转变温度调整到室温附近。研究表明，通过改变合金成分，可以达到调整合金相变温度的目的。对于半哈斯勒磁制冷合金而言，合金成分的调节可分为 3 种方式。第 1 种方式调节合金中各元素之间的相对比例^[12-13,16]。由于 3 种元素的原子半径不同，调节各元素的相对比例会使晶格产生畸变，进而影响低温相与高温相结构的相对稳定性，从而实现调节结构转变温度目的。第 2 种方式是添加置换型元素。由于不同元素的原子半径不同，因此置换后的原子间距将发生局部改变，从而产生所谓的“化学压”效应，促使结构转变温度发生改变^[8-11,14,23]。第 3 种方式是掺杂适当浓度的间隙原子，使其在合金中形成富集区，从而提高某一结构的稳定性^[7,22]。图 2 给出了 $\text{CoMn}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}^{[8]}$ ， $\text{CoMnGe}_{1-y}\text{Sn}_y^{[17]}$ 和 $\text{Co}_{1-z}\text{Mn}_{1+z}\text{Ge}^{[13]}$ 合金的结构转变温度随合金成分的变化规律。在图 2a 中，随着替换 Mn 的 V 元素含量的增加， CoMnGe 合金的结构转变温度呈逐渐下降的变化趋势，这一变化具有非常明显的非线性特征。在图 2b 中，当元素 Sn 替代 Ge 的比例增加时， CoMnGe 合金

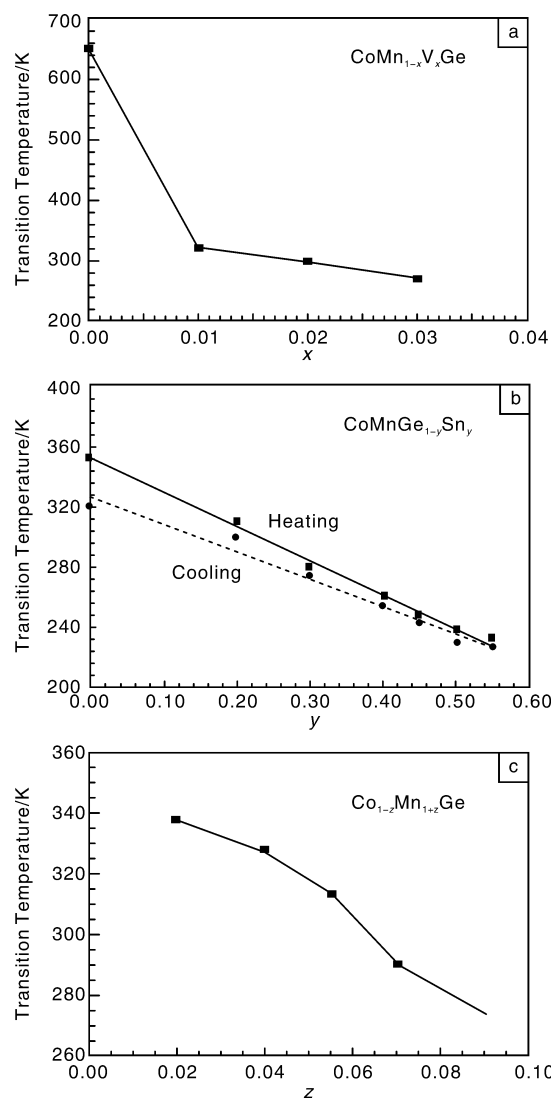


图 2 影响半哈斯勒合金结构转变温度的因素

Fig. 2 Factors affecting structural transition temperature of half-Heusler alloys

的结构转变温度逐渐降低，这一变化具有线性特征。在

图 2c 中, 当 CoMnGe 合金中的 Mn 与 Co 的相对比例增加时, 合金的结构转变温度也呈现出下降的趋势, 这种变化也是非线性的。

3 半哈斯勒型合金的磁性能

合金成分的变化不仅会影响半哈斯勒合金的晶体结构转变温度, 而且也会影响其磁结构转变温度^[17-19]。一般来讲, 磁性结构的稳定性取决于磁性原子之间的交换耦合效应, 后者则与原子之间的距离密切相关。从磁性相变的角度来看, 为了实现室温磁制冷, 需要适当降低磁性原子之间的交换耦合效应, 从而使合金的磁性转变温度降低到室温附近的温度区域。如表 1 所列, NiMnGe 的磁性转变温度为 346 K, 而 NiFeGe 的则为 770 K, 两者相差近一倍。这种差别说明 Mn 原子对磁性原子交换耦合效应影响较大。图 3 为 CoMnGeB_x^[7] 和 CoMn_{1-y}Cr_yGe^[9] 合金的磁性转变温度随合金成分的变化曲线。随着替换 Mn 的 Cr 元素含量的增加, CoMnGe 合金的居里温度(即顺磁-铁磁转变温度)呈非线性的下降趋势。B 原子的半径很小, 因此属于间隙型合金元素。随着 B 含量的增加, CoMnGe 合金的居里温度呈现出非线性下降趋势。

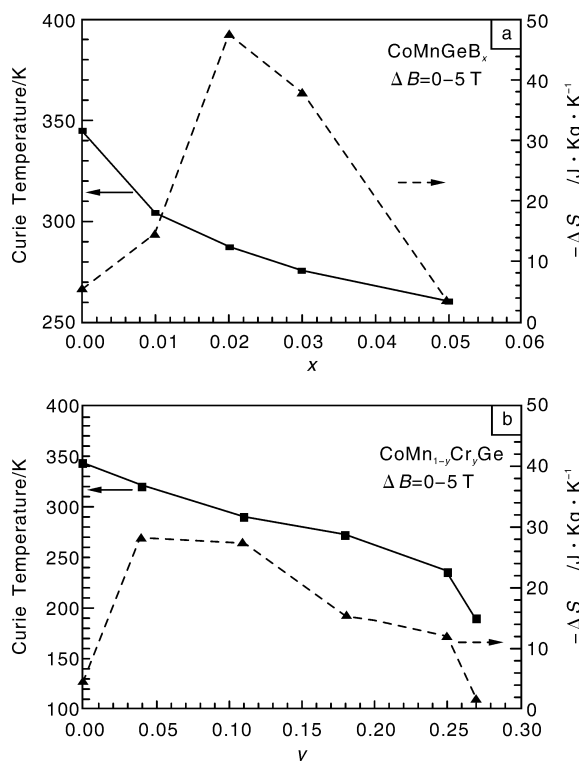


图 3 含 B 和 Cr 的 CoMnGe 合金的磁熵变和磁性转变温度

Fig. 3 Magnetic entropy change and magnetic transition temperatures of B and Cr-containing CoMnGe alloys

磁制冷合金的磁性能除了包括磁性相变温度外, 还

包括磁热效应 (MCE) 和迟滞效应。二者的大小与晶体结构和磁相变的特性有关, 并且会随外部磁场的变化而变化。一级磁相变可以使磁性转变与结构转变产生很强的耦合效应, 从而使材料表现出巨磁热效应^[7,9]。如上所述, 通过元素的替换、掺杂以及化学计量比的变化可以调节半哈斯勒合金的结构和磁性转变温度, 使二者之间的偏差尽量减小, 从而为产生一级磁相变和巨磁热效应创造条件。迟滞现象是一级相变的固有性质。这种滞后不利于磁制冷机构的能源利用效率, 因此应当越小越好。一些研究表明, 半哈斯勒合金的迟滞与合金中的相组成有关。表 2 给出了 CoMnGeB_x^[7] 合金中的相体积分数及其对迟滞和磁熵的影响规律。如表中数据所示, CoMnGe 合金中添加间隙型的 B 元素可以显著提高合金的磁热效应。但是, 合金相变过程的迟滞现象也非常明显。因此, 如何克服这一矛盾是半哈斯勒合金能否作为室温磁制冷材料实现工业化应用的前提之一。目前, 国内外学者在这方面的研究还非常罕见。

表 2 半哈斯勒型合金的磁性能与相体积分数间的关系

Table 2 Relationship between magnetic properties and volume fraction of phase constituents

CoMnGeB _x	Orthorhombic phase, x/%	Hexagonal phase, x/%	T _c /K	-ΔS _m /J · kgK ⁻¹	ΔT _{hys} /K
x = 0.00	100	0.0	345	5.6	0
x = 0.01	93.3	6.7	304	14.6	9
x = 0.02	88.7	11.3	287	47.3	14
x = 0.03	83.8	16.2	275	37.7	9
x = 0.05	0.0	100	260	3.4	0

4 结 语

如上所述, 合金化是提高半哈斯勒合金磁性能以及调节相变温度的有效手段。但是, 目前的合金化元素的种类还非常有限。可以预料, 合金化在今后仍将是半哈斯勒型磁制冷合金研究的重要和热门方向之一。除此之外, 合金的脆性和相变滞后也是值得关注的重大问题。一方面, 半哈斯勒合金属于金属间化合物, 在室温下具有很大的脆性。例如, CoMnGe 和 CoMnSi 合金在电弧熔炼和感应熔炼后的快速冷却过程中常常碎裂成粉末状, 这种很强的开裂倾向对于合金的应用是致命的。另一方面, 和其他的室温磁制冷材料一样, 半哈斯勒合金在相变过程中存在较大的热滞和磁滞现象, 这会降低磁制冷过程中的能源利用效率。因此, 在今后的研究中需要对这一问题给予足够的重视。

参考文献 References

- [1] Chu Y S, Tkachuk A, Vogt S, *et al.* Structural Investigation of CoMnGe Combinatorial Epitaxialthin Films Using Microfocused Syn-

- chrotron X-Ray [J]. *Applied Surface Science*, 2004 (223): 175 – 182.
- [2] Galanakis I, Özdoğan K, Sasıglu E. Ab Initio Electronic and Magnetic Properties of Half-Metallic NiCrSi and NiMnSi Heusler Alloys: The Role of Defects and Interfaces[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008 (104): 083 916.
- [3] Zhang E Y, Chen Y G, Tang Y B. The Magnetic and Magnetocaloric Effect of $(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{65}\text{Ge}_{35}$ Alloy in Low Magnetic Field[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008 (320): 1 671 – 1 674.
- [4] Kaprzyk S, Niziol S. The Electronic Structure of CoMnGe with Hexagonal and Orthorhombic Crystal Structure[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1990 (87): 267 – 275.
- [5] Kanomata T, Ishigaki H, Suzuki T, *et al.* Magneto-Volume Effect of $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1995 (140 – 144): 131 – 132.
- [6] Niziol S, Zach R, Senateur J P, *et al.* Pressure Dependence of the Magnetic Transition Temperature of the $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Si}_x$ System[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1989 (79): 333 – 337.
- [7] Trung N T, Zhang L, Caron L, *et al.* Giant Magnetocaloric Effects by Tailoring the Phase Transitions[J]. *Applied Physics Letters*, 2010 (96): 172 504.
- [8] Ma S C, Zheng Y X, Xuan H C, *et al.* Large Room Temperature Magnetocaloric Effect with Negligible Magnetic Hysteresis Losses in $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{CoGe}$ Alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012 (324): 135 – 139.
- [9] Trung N T, Biharie V, Zhang L, *et al.* From Single to Double-First-Order Magnetic Phase Transition in Magnetocaloric $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$ Compounds [J]. *Applied Physics Letters*, 2010 (96): 162 507.
- [10] Sandeman K G, Daou R, Özcan S, *et al.* Negative Magnetocaloric Effect from Highly Sensitive Metamagnetism in $\text{CoMnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ [J]. *Physical Review B*, 2006 (74): 224 436.
- [11] Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, *et al.* The Magnetostructural Transformation and Magnetocaloric Effect in Co-Doped $\text{MnNiGe}_{1.05}$ Alloys[J]. *Journal of Physics D: Condensed Matter*, 2010 (43): 205 003.
- [12] Xuan H C, Zheng Y X, Ma S C, *et al.* The Martensitic Transformation, Magnetocaloric Effect, and Magnetoresistance in High-Mn Content $\text{Mn}_{47+x}\text{Ni}_{43-x}\text{Sn}_{10}$ Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010 (108): 103 920.
- [13] Ma S C, Wang D H, Xuan H C, *et al.* Effects of the Mn/Co Ratio on the Magnetic Transition and Magnetocaloric Properties of $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{Ge}$ Alloys [J]. *Chinese Physics B*, 2011 (20): 087 502.
- [14] Samanta T, Dubenko I, Quetz A, *et al.* Magnetostructural Phase Transitions and Magnetocaloric Effects in $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Al}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2012 (100): 052 404.
- [15] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, *et al.* Effect of Substitutions and Defects in Half-Heusler FeVSb Studied by Electron Transport Measurements and KKR-CPA Electronic Structure Calculations [J]. *Physical Review B*, 2004(70): 184 207.
- [16] Liu E K, Zhu W, Feng L, *et al.* Vacancy-Tuned Paramagnetic/Ferromagnetic Martensitic Transformation in Mn-Poor $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGe}$ Alloys[J]. *Europhysical Letters*, 2010 (91): 17 003.
- [17] Hamer J B A, Daou R, Özcan S, *et al.* Phase Diagram and Magnetocaloric Effect of $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ Alloys[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009 (321): 3 535 – 3 540.
- [18] Fang Y K, Yeh J C, Chang W C, *et al.* Structures, Magnetic Properties, and Magnetocaloric Effect in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ ($0.02 \leq x \leq 0.2$) Compounds[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009 (321): 3 053 – 3 056.
- [19] Wang J T, Wang D S, Chen C F, *et al.* Vacancy Induced Structural and Magnetic Transition in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2006 (89): 262 504.
- [20] Buschow K H J, Van Engen P G, Jongebreur R. Magneto-Optical Properties of Metallic Ferromagnetic Materials [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1983 (38): 1 – 22.
- [21] Szytula A, Pedziwiatr A T, Tomkowicz Z, *et al.* Crystal and Magnetic Structure of CoMnGe, CoFeGe, FeMnGe and NiFeGe[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1981 (25): 176 – 186.
- [22] Luo H Z, Liu H Y, Yu X, *et al.* Effect of Fe Substitution on the Magnetic Properties of Half-Heusler Alloy CoCrAl[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009 (321): 1 321 – 1 324.
- [23] Gercsi Z, Hono K, Sandeman K G. Designed Metamagnetism in $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{P}_x$ [J]. *Physical Review B*, 2011 (83): 174 403.