

# Influence of Heat Treatment on the Structure and Magnetic Properties of $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$ Alloy

**Xi-chun Zhong<sup>1,2</sup>, Hu Zhang<sup>2,4</sup>, M. Zou<sup>2</sup>, Q. Cao<sup>2,3</sup>, Zhong-wu Liu<sup>1</sup>, De-chang Zeng<sup>1</sup>, Hong-ya Yu<sup>1</sup>, Wan-qi Qiu<sup>1</sup>, K.A. Gschneidner Jr.<sup>2,3</sup>, V.K. Pecharsky<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China.

<sup>2</sup>The Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-2300, USA

<sup>4</sup>State Key Laboratory for Magnetism, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China  
Email: xczhong@scut.edu.cn

**Abstract:** The  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy was prepared by argon arc melting followed by homogenization annealing. By means of X-ray diffraction pattern and SQUID magnetometer, the effects of heat treatment on the structure and magnetic properties of  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy were investigated. The results show that, the uniformity of the  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy was improved greatly after annealing at 1300°C for 2h, and the  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  major phase increased from 85.39% in as-cast to 98.47% (molar percentage ratio) in annealed sample. The Curie temperature  $T_c$  of  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy decreases from ~82K for as-cast sample to ~80K for annealed sample. It was also found that the homogenization heat treatment has relatively large influence on the magnetocaloric effect. The maximum magnetic entropy change ( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub> in a low field of  $\Delta H=20$  kOe increases from 21.5 J/kg·K to 24.65 J/kg·K after heat treatment.

**Keywords:**  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$ ; heat treatment; crystal structure; magnetic property

## 热处理对 $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$ 合金结构与磁性能的影响

**钟喜春<sup>1,2</sup>, 张虎<sup>2,4</sup>, M. Zou<sup>2</sup>, Q. Cao<sup>2,3</sup>, 刘仲武<sup>1</sup>, 曾德长<sup>1</sup>, 余红雅<sup>1</sup>, 邱万奇<sup>1</sup>,  
K.A. Gschneidner Jr.<sup>2,3</sup>, V.K. Pecharsky<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640, 中国.

<sup>2</sup>The Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA

<sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-2300, USA

<sup>4</sup> 磁学国家重点实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院, 北京 100190, 中国

Email: xczhong@scut.edu.cn

**摘要:** 在氩气气氛中用熔炼法制备了  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金, 采用真空感应退火炉对铸态样品进行均匀化热处理, 通过 X 射线衍射和 SQUID 磁强计研究了均匀化热处理对  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金结构与磁性能的影响。结果表明, 经 1300°C, 2h 均匀化退火后, 主相  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  由铸态的 85.39 % 提高到 98.47 % (摩尔百分比), 大大提高了  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的均匀性。 $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的居里温度由退火前的 ~82K 降低到 ~80K; 均匀化热处理对样品低场下的最大磁熵变值 ( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub> 的影响较大, 由退火前 21.5 J/kg K 上升到退火后的 24.65 J/kg K ( $\Delta H=20$  kOe)。

**关键词:**  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$ ; 热处理; 晶体结构; 磁性能

## 1 引言

基金项目: 广东省教育厅产学研结合项目(2009B090300273); 广东省科技计划项目(2007B010600043); 国家自然科学基金(U0734001, 50874050); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2009ZM0291, 2009ZZ0025, 2009ZM0247)。

磁致冷技术是利用磁性材料在外加磁场变化时产生的磁热效应(MCE)来达到制冷目的。由于其使用固体制冷材料和流体换热技术, 具有磁熵密度大、体积小、高效节能、对环境无污染等优点。磁致冷技术的关键之一就是开发具有大磁热效应的磁致冷工质材

料,  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金的巨磁热效应的发现<sup>[1]</sup>激发了人们对稀土/Si 族合金的研究<sup>[2~8]</sup>, 以求寻找可用于磁致冷的工质材料。2002 年 Wang 等<sup>[9]</sup>研究了  $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Sn}_{4-x}$  化合物的结构和磁相图, 2003 年 Ryan 等<sup>[10]</sup>研究发现  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  化合物在 $\sim 82\text{K}$  (居里温度) 发生与一级磁相变相关的巨磁热效应, 2004 年 Yang 等<sup>[11]</sup>通过研究不同温度下  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  化合物的 XRD, 进一步证实  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  化合物在发生一级磁相变的温度范围没有结构相变发生, 从  $80\text{K} (< T_c)$  到  $298\text{K} (> T_c)$  温度范围内始终保持  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  型结构。由于  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  化合物成相性较好, 通过真空多次翻转熔炼后直接进行结构和磁性能测量<sup>[9~10]</sup>, 到目前为止, 尚未见热处理对  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  熔铸样品的磁性能的研究报道。基于以上原因, 本文研究了均匀化热处理对  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的结构与磁性能的影响。

## 2 实验方法

原材料选用纯度为 99.9+ wt.% 的 Gd, 纯度为 99.99+ wt.% 的 Sn,  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  化合物按名义成分比例进行配比, 用非自耗电弧炉在高纯氩气氛中利用反复熔炼 4 次后得到纽扣状铸锭。熔炼过程中重量损失低于 0.3 wt.%, 所以可以认为合金成分跟名义成分相同。将铸锭破碎为两部分, 取其中一部分置于钽坩埚内, 利用真空感应加热炉在  $1300^\circ\text{C}$  均匀化处理 2h, 然后切断真空感应炉电源后以较快的速度冷至室温。用 PHILIPS 的 PANalytical X’Pert PRO X 射线衍射仪 (Cu 辐射) 进行样品的相结构分析, 定量相分析和结构精修运用 Rietveld 方法结合 LHPM-Rietica 软件进行<sup>[12]</sup>。用 Quantum Design 公司的型号为 MPMS-XL 的 SQUID 磁场计进行磁性能测量。由于样品活性很强, 在空气中暴露几个小时以后, 发生氧化分解为金属 Sn 和 Gd 的氧化物<sup>[10]</sup>, 所以相关操作在充氩气的手套箱中进行。

## 3 实验结果与分析

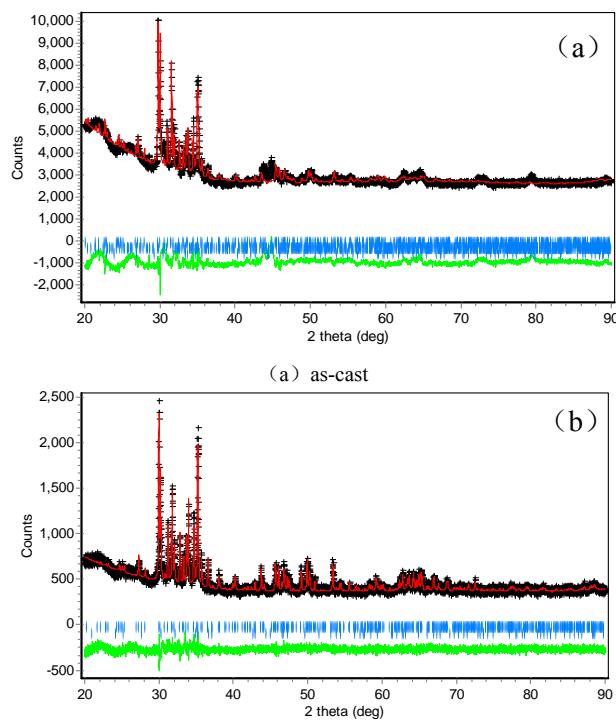
### 3.1 XRD 分析

图 1 是  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态和经  $1300^\circ\text{C}$ , 2h 均匀化退火后的 X 射线衍射图谱。分析结果表明,  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态样品的主相是  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  型正交结构的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  相 (空间群为  $Pnma$ ), 杂相是单斜结构的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  相 (空间群为  $P112/a$ ) 和六角结构的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$  相 (空间群为  $P63/mcm$ )。 $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态样品经  $1300^\circ\text{C}$ , 2h 均匀化退火后, 样品主要由  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$  型正交结构的主相  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  (空间群为  $Pnma$ ) 和六角结构的杂相  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$  (空间群为  $P63/mcm$ ) 组成。使用 LHPM-Rietica 软件和 Rietveld 方法进行定量相分析, 结果如表 1 所示。

可见,  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态样品经  $1300^\circ\text{C}$ , 2h 均匀化退火后, 主相  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  由铸态的 85.39 % 提高到 98.47 % (摩尔百分比), 大大提高了  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的均匀性。

### 3.2 合金的磁性能

材料的居里温度  $T_C$  定义为其热磁曲线中磁化强度对温度导数 ( $|\partial M / \partial T|$ ) 的最大值所对应的温度。图 2 为  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态和退火态样品在 100Oe 的外磁场下降温过程中实测的磁化强度  $M$  随温度  $T$  的变化曲线。图 3 为  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态和退火态样品的交流磁化率与温度的关系曲线。由图 2 和图 3 可见,  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金铸态样品在 60K 附近发生由合金中  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$  杂相引起的从低温的反铁磁态到高温的铁磁态磁性相变,  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$



(b) annealed at  $1300^\circ\text{C}$  for 2h

图 1  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的 XRD 图谱

Figure 1. XRD patterns for  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy

Table 1 The results of quantitative phase analysis by Rietveld method for  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy

表 1  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金采用 Rietveld 方法的定量相分析结果

sample	$\text{Gd}_5\text{Sn}_4\text{-O}$ phase (%)*	$\text{Gd}_5\text{Sn}_4\text{-M}$ phase (%)*	$\text{Gd}_5\text{Sn}_3\text{-H}$ phase (%)*
As-cast	85.39	8.46	6.15
Annealed	98.47	---	1.53

\*注: 摩尔百分比

杂相的磁性转变温度  $T_N$  比 D. Ravot 等<sup>[13]</sup>报道低~15K，比 Fabio Canepa 等<sup>[14]</sup>报道低~8K，与 Mizuki Nagai 等<sup>[15]</sup>报道的结果一致。铸态合金中的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  主相在 82K 附近发生从低温的铁磁态向高温的顺磁态相变，而在 130K 附近发生的磁相变（如图 2 箭头所示）是由单斜结构的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  杂相造成的，这与文献<sup>[10~11]</sup>报道的研究结果相接近。但从  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  铸态合金经 1300°C，2h 均匀化退火后样品的  $M-T$  曲线可以看出， $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  主相在 80K 附近发生从低温的铁磁态向高温的顺磁态相变，在 60K 附近的反铁磁相变和 130K 附近发生相变变得不明显，这与经均匀化热处理后正交晶系的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  相明显增多，而六角结构的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$  和单斜晶系的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  杂相明显减少有关。 $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金样品退火前后的居里温度相差~2K。这表明，退火前的铸态样品熔炼得较为均匀，已经形成较为均匀的磁热效应相  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$ ，

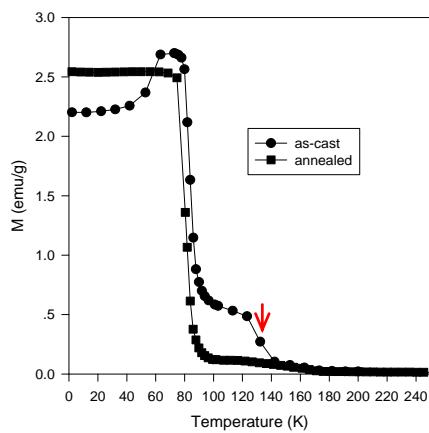


Figure 2. The  $M-T$  curves of  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy in the magnetic field of 1000e

图 2  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金在 1000e 磁场下的  $M-T$  曲线

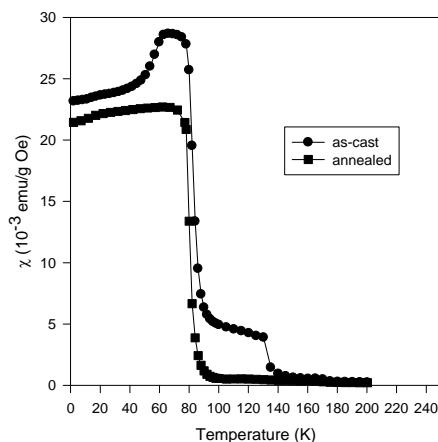


Figure 3. The temperature dependence of ac magnetic susceptibility for  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy

图 3  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的交流磁化率与温度的关系曲线

而均匀化热处理对改善铸态样品的均匀性和磁性能有明显的效果，这从前面的 X 射线衍射图谱、磁热曲线和交流磁化率与温度的关系曲线即获得证明。

图 4 为  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金在降场过程中的不同温度下的等温磁化  $M-H$  曲线，在居里温度附近，温度间隔区间为 5K，其余区间为 10K。由图 4 可以看出，当温度低于合金的居里温度，合金的磁化强度在低场下急剧增大到一定的饱和值，外场进一步增大，磁化强度的变化比较平缓。当温度超过磁相变温度 ( $T_c \sim 82\text{K}$ ) 的高温区 (<95K)，磁化强度随外磁场的增加而迅速发生变化。在 80K 到 95K 这几条等温  $M-H$  曲线之间的差距最大，即在这个温度范围的( $|\partial M / \partial T|$ )值大，磁热效应也最显著。图 5 是利用等温磁化  $M-H$  曲线数据，根据 Maxwell 关系式计算得到的  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金的磁熵变随温度变化的关系曲线，退火前后  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金样品在不同磁场下的最大磁熵变 ( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub> 如表 2 所示。图

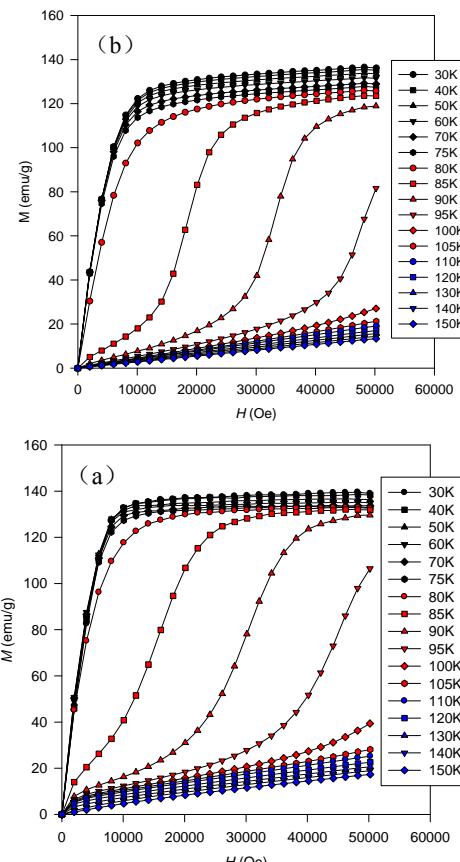


Figure 4 M-H curves of  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  alloy during decreasing magnetic field

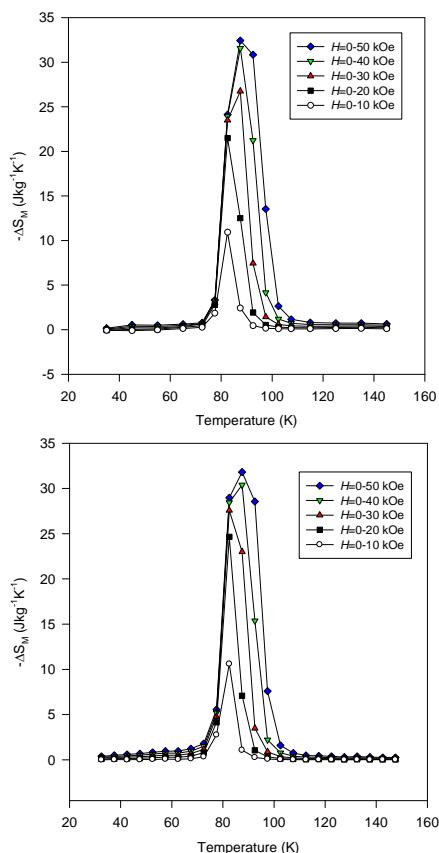
(a) as-cast; (b) annealed at 1300°C for 2h

图 4  $\text{Gd}_5\text{Sn}_4$  合金降场过程的  $M-H$  曲线

(a) 铸态; (b) 1300°C, 2h 退火

**Table 2 The maximum of magnetic entropy change ( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub> under various magnetic field for Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> alloy**  
**表2 Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>合金不同磁场下的最大磁熵变( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub>**

sample	$(-\Delta S_M)$ max (J/kg K)				
	$\Delta H=$ 10kOe	$\Delta H=$ 20kOe	$\Delta H=$ 30kOe	$\Delta H=$ 40kOe	$\Delta H=$ 50kOe
As-cast	10.92	21.50	26.50	31.57	32.43
Annealed	10.6	24.65	27.58	30.38	31.81



**图5 Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>合金热处理前后的磁熵变 ( $-\Delta S_M$ ) 与温度 (T) 的关系曲线**

(a) 铸态; (b) 1300℃, 2h退火

**Figure 5 the cures of ( $-\Delta S_M$ ) vs T for Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> alloy before and after annealing**  
**(a) as-cast; (b) annealed at 1300℃ for 2h**

中结果表明，退火前样品低场下 ( $\Delta H=100$ e, 20kOe) 在~82K温度附近磁熵变取得最大值，而高场下 ( $\Delta H=30$ kOe, 40kOe, 50kOe) 在~88K温度附近磁熵变取得最大值。与退火前样品不同的是，退火后样品在  $\Delta H=30$ kOe的高场下的最大磁熵变仍然在~82K温度附近获得。比较退火前后样品的最大磁熵变值，可见均匀化热处理对样品低场下 ( $\Delta H=10$  Oe,  $\Delta H=20$  kOe) 的磁熵变值的影响较大。当  $\Delta H=20$  kOe时，退火前后样品的最大磁熵变分别为21.5 J/kg K和24.65 J/kg K。

当  $\Delta H=50$  kOe时，退火前样品的最大磁熵变为32.43 J/kg K，比文献<sup>[10]</sup>报道的~35 J/kg K略低。

#### 4 结论

(1) Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>合金铸态样品由正交晶系的Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>主相、单斜晶系的Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>和六角结构的Gd<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>杂相组成；经1300℃，2h均匀化退火后，未检测到单斜晶系的Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>杂相，而Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>主相由铸态的85.39%提高到98.47%（摩尔百分比），大大提高了Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>合金的均匀性。

(2) 均匀化热处理降低了Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>合金的居里温度，由退火前的~82K降低到~80K。

(3) 均匀化热处理对样品低场下 ( $\Delta H=10$ Oe, 20kOe) 的磁熵变值的影响较大，当  $\Delta H=20$  kOe时，退火前后样品的最大磁熵变分别为21.5 J/kg K和24.65 J/kg K。

#### References (参考文献)

- [1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Giant Magnetocaloric Effect in Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>) [J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(23): 4494-4497.
- [2] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K. Appl. Phys. Lett. 1997, 70 (24), 3299.
- [3] L. Morellon, C. Magen, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, C. Ritter., Magnetocaloric effect in Tb<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>. Appl. Phys. Lett. 2001, 79 (9), 1318.
- [4] V.V. Ivchenko, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr., Magnetothermal properties of Dy<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> alloys, Adv. Cryog. Eng. Mater. 2000, 46: 405.
- [5] A.M. Pereira, J.B. Sousa, J.P. Araujo, C. Magen, P.A. Algarabel, L. Morellon, C. Marquina, and M.R. Ibarra, Structural and magnetic properties of Ho<sub>5</sub>(Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>, Phys. Rev. 2008, B77: 134404.
- [6] A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, D.L. Schlager, and T.A. Lograsso, Phase relationships and structural, magnetic, and thermodynamic properties of alloys in the pseudo-binary Er<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>-Er<sub>5</sub>Ge<sub>4</sub> system. Phys. Rev. 2004, B70: 144419.
- [7] H.F. Yang, G.H. Rao, G.F. Liu, Z.W. Ouyang, W.F. Liu, X.M. Feng, W.G. Chu, J.K. Liang, Crystal structure and magnetic properties of Pr<sub>5</sub>Si<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> compounds, J. Magn. Magn. Mater. 2003, 263: 146.
- [8] J. Vejpravová, J. Prokleška, S. Daniš, V. Sechovský., Antiferromagnetic ordering in Ce<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Physica B, 2006, 378-380: 784-785.
- [9] H.B. Wang, Z. Altounian, and D.H. Ryan, Structure and magnetic properties of Gd<sub>5</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>4-x</sub>, Phys. Rev. 2002, B66, 214413.
- [10] D.H. Ryan, Miryam Elouneq-Jamróz, J. van Lierop, Z. Altounian, and H.B. Wang, Field and temperature induced magnetic transition in Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub>: A giant magnetocaloric material, Phys. Rev. Lett., 2003, 90(11): 117202.
- [11] H.F. Yang, G.H. Rao, G.Y. Liu, Z.W. Ouyang, W.F. Liu, X.M. Feng, W.G. Chu, J.K. Liang, Temperature dependent X-ray diffraction study on Gd<sub>5</sub>Sn<sub>4</sub> compound. J. Alloys. And Compds, 2004, 368: 248-250

- [12] B. Hunter, Rietica – a visual Rietveld program, International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter No. 20, (Summer, 1998). <http://www.rietica.org>.
- [13] D. Ravot, A. Percheron-Guegan, J. Jove, J.L. Dormann, and O.Gorochov, Sn-119 Mossbauer spectroscopy study of the magnetic structure of  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$  and  $\text{Ho}_5\text{Sn}_3$ , International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME-95),1996, 50, 363-366.
- [14] Fabio Canepa, Sergio Cirafici, Myrta Napoletano, Magnetic properties of Gd<sub>5</sub>T<sub>3</sub> intermetallic compounds (T=Si, Ge,Sn), Journal of Alloys and Compounds, 2002,335: L1-L4
- [15] Mizuki Nagai, Akira Tanaka, Yoshihiro Haga, Takanori Tsu-taoka, Magnetic and electrical properties of Gd<sub>5</sub>M<sub>3</sub> (M=Sn and Sb) single crystals, J. Magn. Magn. Mater. 2007, 310: 1775-1777