

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

专利号 ZL 200510020440.4

[45] 授权公告日 2008年3月5日

[11] 授权公告号 CN 100372970C

[22] 申请日 2005.3.3

[21] 申请号 200510020440.4

[73] 专利权人 西华大学

地址 610039 四川省成都市西郊西华大学  
科技处

[72] 发明人 吴卫

[56] 参考文献

WO03039791A1 2003.5.15

CN1389536A 2003.1.8

超巨磁电阻薄膜物理及应用. 张鹏翔, 陈雪梅, 王莞, 常雷. 红外技术, 第26卷第3期. 2004

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 成都虹桥专利事务所

代理人 马昌军

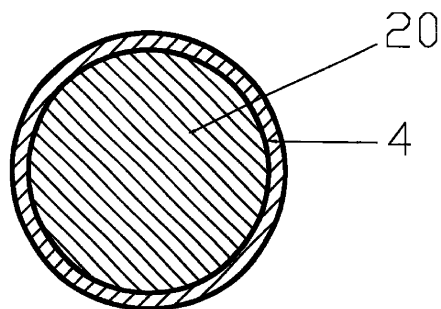
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

[54] 发明名称

一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法及装置。采用不同的靶材,可以在磁制冷材料上紧密形成0.1~6 $\mu$ m厚的薄膜,使磁制冷材料在磁制冷机中使用时不受热交换液体的腐蚀,同时不影响热交换。靶材可以是合金如不锈钢,也可以是纯金属如钛、铝、铜、镍或钴。被处理的磁制冷材料可以是颗粒状、片状或丝状。本发明使用的处理装置为低温磁控溅射机,溅射枪和靶材安装在真空室的上部,磁制冷材料置于下部。本发明在真空室内,设计了一种振动机构或搅拌机构,使粒状磁制冷材料在被处理时能充分翻转,达到在磁制冷材料表面形成均匀厚度的薄膜。



1、一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，在磁制冷材料上制作一层防腐蚀的金属或合金薄膜，其特征在于在磁控溅射装置内放置耐腐蚀的溅射金属材料作为靶材，利用低温磁控溅射方法在磁制冷材料的表面镀膜，磁控溅射机的溅射靶在真空室的上部，具有负直流高压 200~2000 伏，溅射方向从上向下，磁制冷材料在下部，接地，接受溅射出的靶材原子，使磁制冷材料的表面上沉积一层金属或合金薄膜，溅射薄膜为一层或多层。

2、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的薄膜厚度为 0.1~6 $\mu\text{m}$ 。

3、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的溅射金属材料是钛、铝、镍、铜、锆、不锈钢或其它耐水及水溶液腐蚀的金属和合金。

4、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的磁制冷材料的形状是片状、块状、丝状或颗粒状。

5、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的磁制冷材料为金属 Gd，合金  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ ， $x=0\sim 0.6$ 、 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{0.7}\text{Co}_{1.1}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ， $x=0.1\sim 0.2$ 、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x$ ， $x=0.5\sim 1$  或其它磁制冷材料。

6、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的磁制冷材料在处理前要经过清洗，放入真空罐后，原始真空度达到  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射时高纯氩气的工作压力为 0.1~5Pa。

7、根据权利要求 1 所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，其特征在于所述的磁制冷材料加热，温度不超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法

### 技术领域

本发明涉及一种在磁制冷材料表面制作薄膜的方法，所属制冷领域，特别是基于磁热效应的磁制冷领域。

### 背景技术

材料的磁热效应是磁制冷机的物理基础，在室温磁制冷技术中，使用固相磁制冷材料进入磁场后，材料升温或降温；离开磁场时材料降温或升温。利用换热流体与其进行热交换达到制冷或制热的目的。由于室温磁制冷机采用的固态制冷剂和外加磁场，没有对环境产生危害的物质，不会造成污染，由此被认为是目前广泛采用的气体压缩制冷技术最好的替代技术，具有巨大的潜在应用市场。

用于室温磁制冷技术的材料称为磁制冷工质。它不仅应该有高的磁熵变和绝热温变，还要有良好的换热效率，同时与换热流体之间不会产生化学反应造成材料的性能下降甚至失效。美国专利 US4727722 采用厚  $76\mu\text{m}$ ，中间有  $127\mu\text{m}$  间隙的金属钆片组作为磁制冷工质。美国专利 US5934078 采用  $0.2\text{mm}$  大小的钆粒作为磁制冷工质，上述美国专利对金属钆防腐均未涉及。据美国卡尔教授在 2003 年 4 月在奥斯町召开的美国物理年会的报告，日本 Chubu 电子和东芝的磁制冷机采用  $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x$  作为磁制冷剂（2002 年和 2003 年）；法国电子技术实验室的试验用机采用 Gd 片作为磁制冷剂（2003 年）；中国南京大学实验样机的制冷剂分别采用 Gd 颗粒和 Gd-Si-Ge 颗粒也取得了较好的制冷效果（2002 年）。

综上所述，目前磁制冷机一般采用以稀土金属 Gd、Gd 为基体的化合物和其它稀土金属及其化合物作为磁制冷工质。这是因为到目前为止试验研究发现，这些材料的磁热效应十分强，而且有良好的导热能力和热交换能力，总体优于

其它金属、合金和化合物。在磁制冷机使用过程中的热交换流体一般采用水或加了防冻剂的水。这是因为水的热容量较大，而且对环境没有任何污染。使用证明，Gd 及其合金和其它稀土金属及其合金在水中十分容易被腐蚀。蒸馏水会在 24 小时之内对 Gd 造成腐蚀，而自来水会在几小时内对 Gd 及其合金造成腐蚀。这是因为稀土金属具有较强的化学活性，能与水中的离子结合生成化合物。因此，解决这一问题是促进磁制冷技术发展的关键技术之一。专利申请号为 02113407.3 披露了将磁制冷材料包覆在导热能力强的金属片中的的方法，使磁制冷材料不直接接触换热流体。但此方法不能直接用于单个细小颗粒磁制冷材料上。专利申请号为 02137954.8 披露了一种复合磁制冷工质的方法，可以避免部分磁制冷材料直接接触换热流体，但仍有部分磁制冷材料直接接触换热流体。专利申请号为 03127022.0 为解决这一问题，发明了在水中加入缓蚀剂，达到了延缓 Gd 的腐蚀提高磁制冷工质寿命的目的。

本发明根据一些金属和合金在水和水溶液中耐腐蚀的特点，采用这些材料在磁制冷材料表面制作防腐蚀金属和合金薄膜，不仅有效地隔断了换热流体与磁制冷材料的接触，不会使磁制冷材料腐蚀，也使换热的效率不会降低。这种方法不仅仅可以适用于 Gd 及其基体的磁制冷材料，也可以适用于在所有在水中容易腐蚀的所有的磁制冷材料；不仅仅适用于片状磁制冷材料，同时可以应用于各种形状的磁制冷材料，能够解决磁制冷材料在换热流体中易腐蚀的问题。

## 发明内容

本发明的目的是针对磁制冷材料，主要是稀土金属及其合金，在热交换介质中容易被腐蚀的问题，在磁制冷材料上制作一层防腐蚀的金属或合金薄膜，使其在磁制冷机中浸入换热介质工作时，与换热介质（水及其各种溶剂）隔绝，不直接接触换热介质而不会受到腐蚀，达到保护磁制冷工质，延长磁制冷工质的使用寿命的目的。

本发明的技术方案是：在磁制冷材料稀土金属及其合金上制作一层防腐蚀的

金属或合金薄膜，其特征在于在磁控溅射装置内放置耐腐蚀的溅射金属材料作为靶材，利用低温磁控溅射方法在磁制冷材料(主要是稀土及其合金)的表面镀膜，磁控溅射机的溅射靶在真空室的上部，具有负直流高压 200~2000 伏，溅射方向从上向下，磁制冷材料在下部，接地，接受溅射出的靶材原子，使磁制冷材料的表面上沉积一层金属或合金薄膜，溅射薄膜为一层或多层。所述的薄膜厚度为 0.1~6 $\mu\text{m}$ 。

所述的溅射金属材料是钛、铝、镍、铜、锆、不锈钢等或其它耐水及水溶液腐蚀的金属和合金。

所述的磁制冷材料的形状是片状、块状、丝状或颗粒状。

所述的磁制冷材料为金属 Gd，合金  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$ ， $[x=0\sim 0.6]$ 、 $\text{LaFe}_{11.2}\text{Si}_{0.7}\text{Co}_{1.1}$ 、 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 、 $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ， $[x=0.1\sim 0.2]$ 、 $\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x$ ， $[x=0.5\sim 1]$  或其它磁制冷材料。

所述的磁制冷材料在处理前要经过清洗，放入真空罐后，原始真空度达到  $1\times 10^{-2}\sim 1\times 10^{-4}\text{Pa}$ ，溅射时高纯氩气的工作压力为 0.1~5Pa。

所述的磁制冷材料加热，温度不超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

所述的磁控溅射装置是由真空系统、真空钟罩、工件架总成、靶材、永磁体、溅射枪、电控系统控制柜组成。

所述的一种在磁制冷材料表面制作薄膜的装置，其真空系统由机械泵和扩散泵组成，安装在磁控溅射装置的工作台下部，真空系统的管道与真空钟罩联通，真空钟罩可以上下升降，真空钟罩上升后可以安装工件架总成和放置磁制冷材料在工件架总成上；溅射枪为中空密封圆柱体，下部安装永磁体，靶材紧贴永磁体固定在溅射枪上，溅射枪通过绝缘材料安装在真空钟罩上部，真空钟罩上部留有冷却水进出水管道；电控系统控制柜将 220 伏交流电转换为直流电，通过调压器使直流电为 200~2000 伏，负极接在溅射枪上，正极接在工件架总

成上并同时接地。

所述的工件架总成依据磁制冷材料的形状不同可配置振动器总成或搅拌器总成。

本发明的优点是：稀土金属和稀土金属合金在一般状况下，与其它金属或合金的润湿性差，采用其它表面镀膜的方法，如电镀、化学还原等均不能很好地解决表面润湿问题，从而造成材料表面不能均匀形成一层金属薄膜，起不到保护磁制冷材料的目的。本发明采用磁控溅射方法对磁制冷材料表面溅射一层均匀的金属薄膜过程中，由于磁控溅射中，金属粒子有很大的冲击能量，使金属薄膜与磁制冷材料有很强的结合力；通过控制其工艺参数还可以做到控制薄膜厚度，使金属薄膜更加致密，达到保护磁制冷材料的目的。在处理过程中，磁制冷材料的温度在不超过 200℃，金属粒子对磁制冷材料的冲击仅会使磁制冷材料升温很少，不会造成磁制冷材料的物理性能改变。本发明不仅可以对片状、块状、丝状的磁制冷材料表面进行处理，而且也可以对颗粒状磁制冷材料进行表面处理。本发明设计了专门用于颗粒状磁制冷材料的振动器或搅拌器，使磁制冷材料颗粒在溅射过程中均匀地与溅射出的离子或原子接触，形成一层金属薄膜。

#### 附图说明：

结合附图对本发明做进一步说明

图 1、磁控溅射装置示意图。

图 2、振动器总成示意图。

图 3、搅拌器总成示意图。

图 4、处理后的磁制冷材料示意图。

1、真空系统，2、真空钟罩，3、工件架总成，4、磁制冷材料，5、靶材，6、永磁体，7、溅射枪，8、电控系统控制柜，9、振动器底座，10、电磁铁，

11、弹簧，12、板弹簧，13、冲击块，14、振动器工件盒，15、搅拌器底座，16、变速器，17、传动付，18、搅拌叶片，19、搅拌器工件盒，20、薄膜。

如图 1 所示为磁控溅射装置示意图。真空系统 1 由机泵和扩散泵组成，安装在磁控溅射装置的工作台下部，真空系统 1 出口的管道与真空钟罩 2 联通，真空钟罩 2 可以上下升降，真空钟罩 2 上升后可以安装工件架总成 3 和放置磁制冷材料 4 在工件架总成 3 上。溅射枪 7 为中空密封圆柱体，部下安装永磁体 6，靶材 5 紧贴永磁体 6 固定在溅射枪 7 上，溅射枪 7 通过绝缘材料安装在真空钟罩 2 上部，真空钟罩 2 上部留有冷却水进出水口。电控系统控制柜 8 的负极接在溅射枪 7 上，正极接在工件架总成 3 上并同时接地。

磁控溅射装置的工作过程是：起动真空系统 1，通过管道与真空钟罩 2 相连，达到一定的真空度后，通过管道 B 充入一定量的氩气，使真空罐内的压力达到所要求的值。启动电力系统控制柜 8，这时通过管道 A 的冷却水冷却溅射枪 7。溅射枪 7 与工件磁制冷材料 4 之间存在负直流高压 200~2000 伏，使罐中的氩气电离，由于永磁体 6 的作用，使其冲击靶材 5，靶材 5 表面上的原子受到氩离子冲击后获得足够的能量离开靶材 5，在电场中以一定速度冲击接地的磁制冷材料 4。由于磁制冷材料 4 表面经过清洗和其它处理，表面活性大，金属原子在它的表面堆积，最后形成一定厚度的薄膜。溅射时间越长，电流越大，薄膜的厚度越厚。当磁制冷材料 4 的形状为片状、块状材料或丝状材料时，工件架总成 3 可以是静止的，如果要处理颗粒状磁制冷材料 4 时，工件架总成 3 可以采用图 2 或图 3 的振动器总成或搅拌器总成。

如图 2 所示为振动器总成示意图。当处理颗粒状磁制冷材料 4 时，工件架总成 3 内安装振动器总成，振动器底座 9 上安装弹簧 11 和电磁铁 10，板弹簧 12 与弹簧 11 连接，也与工件盒 14 连接在一起。电磁铁 10 的电源接通后，冲击块 13 向上冲击板弹簧 12 使弹簧 11 振动，调节电源的电流大小和频率可以调节工件盒 14 的振幅和频率。采用一个以上的电磁铁 10 可以使振动器工件盒 14 中

的颗粒状磁制冷材料 4 翻滚。

如图 3 所示为搅拌器总成示意图。当处理颗粒状磁制冷材料 4 时，工件架总成 3 内也可以安装搅拌器总成，搅拌器底座 15 上安装变速器 16，通过传动付 17 将动力传到搅拌叶片 18，颗粒状磁制冷材料 4 在搅拌叶片 18 的搅拌下在搅拌器工件盒 19 内翻滚。调整电机的频率和变速器 16 的传动比，可以调整搅拌速率。

如图 4 所示为处理后的磁制冷材料示意图。处理后的磁制冷材料 4 及表面溅射上的薄膜 20，实际上，磁制冷材料的形状可以是片状，块状和丝状，并不仅仅为图示的球形颗粒状。薄膜的厚度为  $0.1\mu\text{m}$  到  $6\mu\text{m}$ 。

#### 具体实施方式：

##### 实施例一：

采用直径为 10cm，厚 8cm 的钛靶，安装在磁控溅射机的溅射枪 7 上。将片状金属钽用超声波清洗器中清洗后再用丙酮清洗，低温烘干后放在图 1 所示的磁控溅射装置工件架总成 3 上。当真空度达到  $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  时，充入高纯氩气，真空装置也同时工作，使罐内的压力保持在  $0.5 \sim 2.5\text{Pa}$  范围内。通过 A 通入冷却水，启动电源，逐步增加电流，在靶材 5 上出现氩等离子体产生的辉光。由于永磁体 6 的磁场作用，氩等离子冲击靶材 5，使靶材 5 上的原子溅射出。在电场的作用下，钛原子冲击在磁制冷材料 4 上。调节溅射时间在  $3 \sim 10$  分钟和电流在  $1 \sim 3$  安培，控制溅射层的厚度。薄膜厚度在  $0.5 \sim 2\mu\text{m}$  之间。经过检测，薄膜与基体材料钽的结合十分紧密，结合强度为  $10\text{MPa}$  以上。处理过的钽片与未处理的钽片同时放在蒸馏水中进行比较，两个月以后，镀膜钽片表面光亮，而没有镀膜的钽片表面变黑，同时表面有白点。可以说明，镀膜有效地防止了钽的氧化。

##### 实施例二：

采用直径 10cm，厚 8cm 的铝靶，安装在磁控溅射机的溅射枪 7 上。与实施



例一同样的处理方法处理后的片状金属钆放在图 1 所示的磁控溅射装置工件架总成 3 上。使钆片的温度升到  $100^{\circ}\text{C}$ 。真空度达到  $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  时，充入高纯氩气，真空装置也同时工作，使罐内的压力保持在  $0.5 \sim 2.5\text{Pa}$  范围内。通过 A 通入冷却水。启动电源，逐步增加电流，在靶材 5 上出现等离子体产生的辉光，由于永磁体 6 的磁场作用，氩等离子冲击靶材 5，使靶材 5 上的原子溅射出。在电场的作用下，铝原子冲击在磁制冷材料 4 上。调节溅射时间在  $3 \sim 10$  分钟和电流在  $1 \sim 3$  安培，控制溅射层的厚度。薄膜厚度在  $0.5 \sim 2\mu\text{m}$  之间。经过检测，薄膜与基体材料钆的结合十分紧密，结合强度为  $10\text{MPa}$  以上。处理过的钆片与未处理的钆片同时放在蒸馏水中进行比较，两个月以后，镀膜钆片表仍为白色，而没有镀膜的钆片表面变黑，同时表面有白点。可以说明，镀膜有效地防止了钆的氧化。

#### 实施例三：

采用直径  $10\text{cm}$ ，厚  $8\text{cm}$  的不锈钢  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  靶，安装在磁控溅射机溅射枪 7 上。将块状  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金用超声波清洗器清洗后，再用丙酮清洗，放在图 2 所示的磁控溅射装置工件架总成 3 上。真空度达到  $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$  时，充入高纯氩气，真空装置也同时工作，使罐内的压力保持在  $0.5 \sim 2.5\text{Pa}$  范围内。经过 A 通入冷却水，启动电源，逐步增加电流，在靶材上出现等离子体辉光，由于永磁体 6 的磁场作用，氩等离子冲击靶材 5，使靶材 5 上的原子溅射出。在电场的作用下，不锈钢  $1\text{Cr}18\text{Ni}9\text{Ti}$  原子冲击在磁制冷材料 4 上。调节溅射时间和电流强度控制溅射层的厚度，薄膜厚度在  $0.5 \sim 2\mu\text{m}$  之间，薄膜的成分与靶材 5 的成分基本一致。处理过的  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金与未处理的  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金同时放在蒸馏水中进行比较，两个月以后，已镀膜的磁制冷材料表面光亮，而没有镀膜的材料表面变黑，同时表面有白点。可以说明，镀膜有效地防止了  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{Ge}_2$  合金的氧化。

#### 实施例四：

采用直径  $10\text{cm}$ ，厚  $8\text{cm}$  的钛靶，安装在磁控溅射机磁控溅射枪 7 上。将粒

度为 100 目的金属钷或  $Gd_5Si_2Ge_2$  合金 50g 放在图 2 或图 3 所示的磁控溅射机中的振动器或搅拌器的工件架总成 3 中。真空度达到  $3 \times 10^{-3} Pa$  时, 充入高纯氩气, 真空装置也同时工作, 使罐内的压力在 0.5~2.5Pa 范围内。经过 A 通入冷却水, 启动电源, 逐步增加电流, 在靶材 5 上出现等离子体产生的辉光。由于永磁体 6 的磁场作用, 氩等离子冲击靶材 5, 使靶材 5 上的原子溅射出, 溅射在磁制冷材料 4 上。同时启动振动器或搅拌器, 粒状磁制冷材料 4 随之滚动和跳动。调节振动频率和电流强度使粒状磁制冷材料 4 的振动高度在 0~5mm, 调整搅拌器的搅拌转速在每分钟 30~100 转, 调整溅射时间约 5~15 分, 电流为 2~3 安培, 可以使薄膜厚度在 0.5~2 $\mu m$  之间。

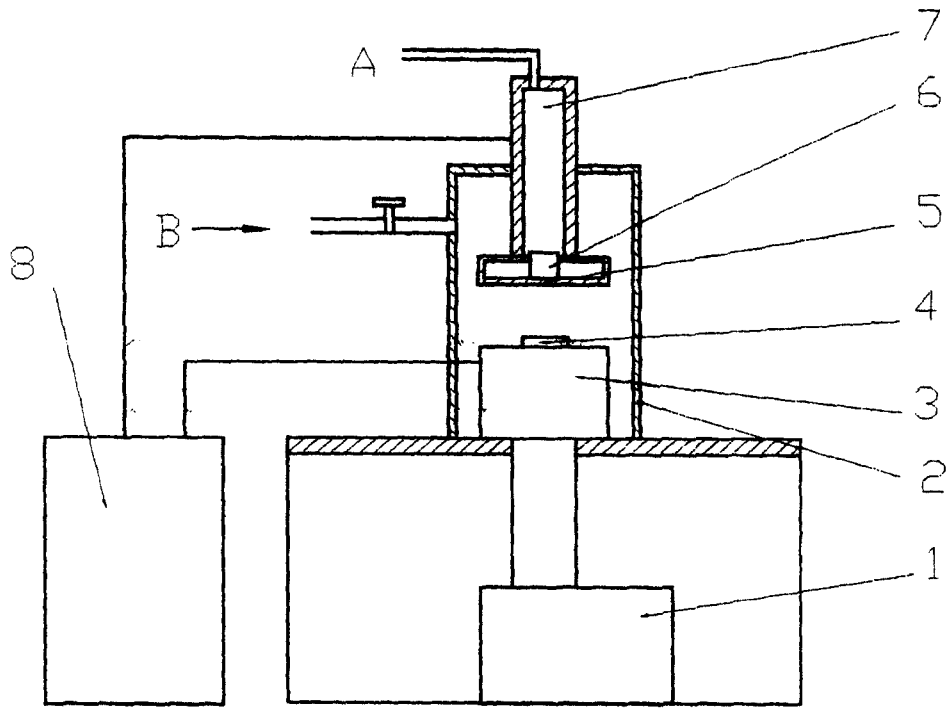


图1

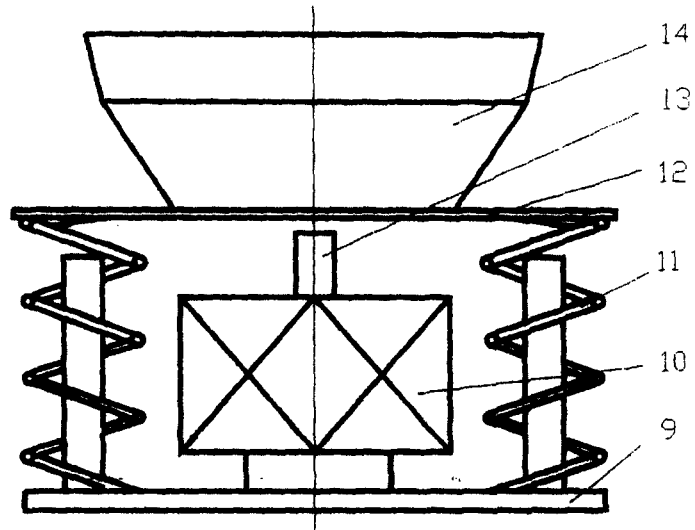


图2

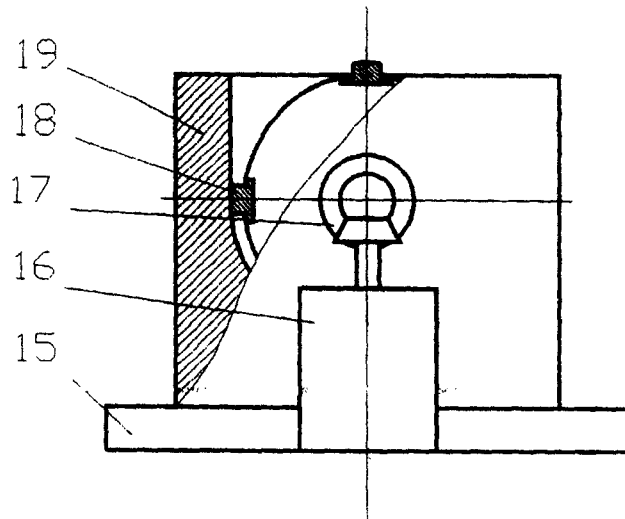


图 3

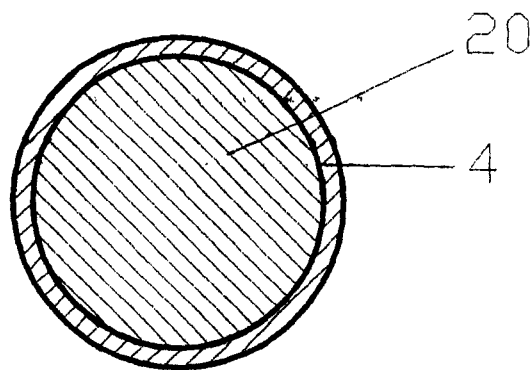


图 4