

一级相变磁制冷材料的基础问题探究*

陈湘^{1)2)†} 陈云贵²⁾ 唐永柏²⁾ 肖定全²⁾ 李道华¹⁾

1)(内江师范学院工程技术学院, 内江 641112)

2)(四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065)

(2014年2月16日收到; 2014年3月28日收到修改稿)

由于一级相变磁制冷材料发生磁相变时有晶胞体积的突变, 相变过程中有相变潜热存在, 其磁化过程中有许多磁学问题有待于进一步探究. 本文以 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金为研究对象, 在现有对磁一级相变基础问题的分析基础上, 对一级相变材料中系统熵变、等温熵变、绝热温变、热滞、磁滞、铁磁与顺磁态两相共存的温度区间和磁场区间、制冷能力的计算等磁学基础问题进行了较为细致的探究. 分析表明, 在忽略完全铁磁态和顺磁态对磁热效应的贡献时, Maxwell 方程和 Clausius-Clapeyron 方程计算熵变的值具有等效性. 等温磁化过程中升温 and 降温曲线包围的面积 S_{ABCE} (磁滞的大小), 实际上是升温过程和降温过程中磁场做的净功, 等于相变潜热之差. 磁滞和热滞的大小与磁化过程数据测量的时间有关, 测量时间越长则滞后越小, 当相变是平衡相变则滞后为零. 另外, 对温度和磁场诱导磁相变过程进行了分析, 提出了一级相变磁制冷材料制冷能力的不同计算模型. 本文对一级相变磁制冷材料的磁学基础问题研究有一定的参考价值.

关键词: 一级相变, 磁熵变, 滞后, 两相共存

PACS: 75.30.Sg, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.63.147502

1 引言

自 1926 年 Debye^[1] 和 Giauque^[2] 从理论上提出利用磁热效应制冷以来, 磁制冷技术在低温或极低温已有广泛应用, 是获得低温的有效手段. 由于与传统的气体压缩制冷相比, 磁制冷具有制冷功耗低、效率高、制冷机体积小、无污染等优点, 它的应用具有重大的社会和经济效益. 作为固体制冷工质的磁致冷材料是决定室温磁制冷技术能否得到应用的关键因素之一. 在室温范围所使用的多是二级相变磁制冷工质 Gd, 并且人们已在样机中使用 Gd 实现了室温磁制冷, 但 Gd 的磁热效应偏低, 且腐蚀问题需解决. 因此, 新型具有巨磁热效应材料的开发对室温磁制冷技术的研究起着决定性的作用. 经过几十年的研究, 发现了 $\text{Gd}_5(\text{Si}, \text{Ge})_4$, $\text{Mn}(\text{As}, \text{Sb})$, $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{P}, \text{As})$, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 以及钙钛矿氧化物等室温巨磁热效应材料, 它们的磁热性能

大幅超过金属 Gd. 相比于磁二级相变材料在居里温度点时没有相变潜热、体积不发生明显变化, 上述巨磁热效应材料具有明显的一级相变特性, 即在居里温度处发生铁磁-顺磁转变时伴随着巨大晶格负膨胀或者晶体结构转变, 并伴随有相变潜热. 同时在居里温度以上观察由磁场诱导的从泡利顺磁态 (PM) 向巡游电子铁磁态 (FM) 转变也是一级磁相变. 因此这些巨磁热效应材料称为一级相变磁制冷材料.

目前对一级相变磁制冷材料的制备、磁热性能、应用进行了大量的研究, 是目前稀土功能材料领域研究的热点. 对磁一级相变的机制也进行了部分较为细致的研究, 然而对磁弹性耦合或者磁晶耦合而导致的巨磁热效应机制的研究还远未达到令人满意的地步, 很多内在的物理过程和物理机理还没有被充分地揭示. 首先, 在巨磁熵变的来源上存在争议. 对于局域铁磁体系, 磁场引起的总熵变主要来源于磁性部分. 然而, 对于巡游

* 国家自然科学基金 (批准号: 51176050) 和四川省教育厅科研项目 (批准号: 12ZB073, 12ZA083) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gxucx@163.com

铁磁体系, 只有在电声耦合很小的情况下, 晶格熵和电子熵不依赖于磁场的假设才是有效的. 第二, 不同体系中巨大磁熵变发生时, 如何考虑晶格熵和电子熵的贡献? 由于磁一级相变材料中有明显的晶格膨胀或者磁晶耦合, 因此系统熵变、等温熵变、绝热温变、自由能等物理量中都必须考虑体积变化的影响, 即相变潜热的影响. 因此, 对于磁弹性效应较强的体系, 摩尔总熵变的上限将不再是 $\Delta S_{M,\max} = Nk_B \ln(2J + 1)$. 当熵的变化主要取决于一级相变过程的相变潜热时, 总熵变有可能大幅度超过摩尔熵变的上限 $Nk_B \ln(2J + 1)$. 若能在相变过程中有效利用晶格熵变, 则有可能进一步提高磁热效应. 其次, 在巨磁熵变的计算存在不同的方法. 目前对磁制冷材料磁熵变的计算采用的是 Maxwell 方程, 但对于一级相变材料而言, 由于存在磁晶耦合或者磁弹性耦合, 因此部分学者认为此时的熵变有被夸大的问题, 并提出了采用 Clausius-Clapeyron 方程以及其他模型计算一级相变磁制冷材料的熵变. 但总体而言, 目前关于如何计算一级相变磁制冷材料的熵变还没有一个确定统一的公式. 另外, 目前基本上只是把热滞和磁滞归因于磁弹性耦合或者是磁晶耦合, 对其本质以及对制冷能力的影响等研究相对较少, 通常认为热滞和磁滞会降低一级相变体磁制冷效率, 阻碍其在磁制冷技术中的实际应用. 因此, 深入研究一级相变磁制冷材料的磁晶耦合、磁弹性耦合、晶格熵的本质对于理解巨磁熵变效应和进一步寻求新型高效磁致冷工质具有重要理论和实际意义. 研究相变过程总的滞后来源, 对获得滞后小的实用型巨磁热效应新材料具有指导意义.

2 熵 变

由于一级相变材料在磁相变时存在晶胞大小的突变, 因此在磁有序和无序状态转变时, 必然有磁熵和晶格熵同时存在的问题, 甚至二者之间有耦合. 目前关于总熵变、磁熵变、晶格熵变之间的关系以及计算方法等都尚不统一.

2.1 总熵变、磁熵变、晶格熵变

对于一级相变材料, 为简化问题的处理, 在其磁化过程中将温度、压力、磁场作为独立变量, 则材料的总熵可表示为 $S(T, P, H)$, 但通常情况下, 对于固体磁制冷材料而言, 可以忽略压力因素, 而将

总熵表述为 $S(T, H)$. 根据一级相变磁制冷材料熵变产生的机制, 可以将总熵分为三部分: 晶格熵 S_L , 电子熵 S_E , 磁熵 S_M . 则总熵可表示为

$$S(T, H) = S_L + S_E + S_M. \quad (1)$$

对于具有巡游磁性的材料, 在不考虑电子-晶格耦合的情况下, 晶格熵 S_L 是温度 T 的函数, 其表达式为

$$S_L(T) = R \left[-3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) + 12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D} \frac{x^3}{e^{-x} - 1} dx \right], \quad (2)$$

其中, R 为气体常数, T_D 为 Debye 温度, T_D 越高, S_L 越小.

自由体系的磁熵 S_M 关于温度 T 和外磁场 H 的函数, 由磁系统的自由能 F_M 决定, 其表达式为

$$S_M(T, H) = - \left(\frac{\partial F_M}{\partial T} \right)_H, \quad (3)$$

自由能为

$$F_M = -Nk_B T \ln(Z_J(x)), \quad (4)$$

中 Z_J 为配分函数, N 为原子数, k_B 是玻尔兹曼常数, μ_B 是玻尔磁子, $x = (Jg/\mu_B H)k_B T$ 是关于系统总角数 J 、朗德因子 g 、外磁场 H 和温度 T 的函数. 因此磁熵为

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln \frac{\sinh \left(\frac{2J+1}{2J} \right)}{\sinh \left(\frac{1}{2J} x \right)} - x B_J(x) \right], \quad (5)$$

其中 $B_J(x)$ 为布里渊函数.

在高温、低场条件下, $x \ll 1$, 对应于顺磁体的磁熵为

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \right], \quad (6)$$

式中 C_J 为居里常数.

对于铁磁体在居里温度以上的熵为

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J + 1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \right]. \quad (7)$$

根据上式, 铁磁体在磁相变过程中, 从完全有序态 ($H \rightarrow \infty, T \rightarrow 0$) 到完全无序态 ($H = 0, T \rightarrow \infty$) 的过程中, 其最大熵变为

$$\Delta S_{M,\max} = Nk_B \ln(2J + 1). \quad (8)$$

电子熵关于温度 T 的函数, 可表示为 $S_E(T) = \gamma T$, γ 为电子热容系数. 在高温区, 电子熵对总熵的贡献可以忽略.

在磁相变前后, 若不考虑磁熵、晶格熵、电子熵三者之间相互作用引起的耦合效应, 系统的总熵变可近似表示为

$$\Delta S(T, H) = \Delta S(T)_L + \Delta S(T, H)_M + \Delta S(T)_E. \quad (9)$$

我们研究的一般是居里温度较高的磁制冷材料, 则可忽略电子熵变的贡献, 因此总熵变可变为

$$\Delta S(T, H) \approx \Delta S(T)_L + \Delta S(T, H)_M. \quad (10)$$

对于二级相变由于相变前后的体积变化可以忽略, 因此二级相变的总熵变就等于磁熵变, 即

$$\Delta S(T, H) \approx \Delta S(T, H)_M. \quad (11)$$

但对于 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.1 \leq x \leq 1.6$) 等一级相变合金在居里温度处发生铁磁-顺磁转变时伴随着巨大晶格负膨胀 (磁弹性耦合), 因此相变过程晶格熵变的影响是不能被忽略的, 显然这里的晶格熵变除和温度相关外, 还应该和外磁场有关. 则系统的总熵变为

$$\Delta S(T, H) \approx \Delta S(T, H)_L + \Delta S(T, H)_M. \quad (12)$$

同样上式对在高于居里温度以上由磁场诱导的磁一级相变的熵变的计算也是适用的, 即等磁场下由温度诱导磁相变和等温下由磁场诱导磁相变中都必须考虑晶格熵变对总熵变的影响. 对于一级相变, 在高于居里温度点的某一温度下, 加磁场时可以引起磁有序度的改变 (顺磁态), 这是由于没有晶格负膨胀现象, 只有磁熵变, 但磁场达到一定值后又会引起磁对称性的改变, 即磁场诱导磁相变, 这时不仅有磁熵变, 而且还有晶格熵变.

另外一种理解是等温磁熵变 (ΔS_M) 等于顺磁态熵变 (ΔS_P)、铁磁态熵变 (ΔS_F)、磁场诱导磁相变的熵变 (ΔS_L)、电子熵变 (ΔS_E) 之和^[3], 即

$$\Delta S_M = \Delta S_P + \Delta S_F + \Delta S_L + \Delta S_E. \quad (13)$$

磁熵变就等于总熵变, 忽略电子熵变, 则总熵变为

$$\Delta S_M = \Delta S_P + \Delta S_F + \Delta S_L. \quad (14)$$

因此, 只需要计算出磁化过程中的磁熵变即可得到总熵变.

从上面两种分析可以看出, 目前对总熵变、磁熵变、晶格熵变间关系的认识还存在一定问题.

2.2 等温熵变的计算

目前等温磁熵变的计算公式基本上采用 Maxwell 方程. 该方程的推导方法比较多, 首先我们将外磁场作用的磁制冷材料作为一个热力学系统, 系统内能 U 和 S 、体积 V 磁化强度 M 的关系为 $U = U(T, M, V)$, 则其微分式为^[4]

$$dU = TdS + MdH - PdV. \quad (15)$$

在忽略了材料体积变化的情况下, 可得

$$dU = TdS + MdH. \quad (16)$$

然后利用 Maxwell 关系式可得磁化效应的基本热力学方程:

$$TdS = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H dT - T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (17)$$

利用 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H,$$

并结合磁热容的定义

$$C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H,$$

可得到:

$$dS = \frac{C}{T} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (18)$$

等温过程就是 $dT = 0$, 则等温过程中的磁熵变为

$$\begin{aligned} dS &= -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \Rightarrow \Delta S \\ &= \int \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \end{aligned} \quad (19)$$

另外, 从热力学上来说磁热效应是通过一个外力 (磁场), 使熵产生改变, 从而进一步形成一个温度变化的一个物理过程. 对于磁制冷材料而言, 在外加磁场为 H , 绝对温度为 T , 压力为 P 的体系中, 其热力学性质可用 Gibbs 自由能表示为^[4]

$$G = U - TS + PV - MH. \quad (20)$$

根据热力学相关知识, 并且忽略材料体积变化的情况下, 可得到如下公式:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH \\ &+ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dp. \end{aligned} \quad (21)$$

根据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}, \quad C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P},$$

并在忽略压强变化的情况下, 可得到如下公式:

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (22)$$

等温过程就是 $dT = 0$, 则等温过程中的磁熵变为

$$\begin{aligned} dS &= - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH \Rightarrow \Delta S \\ &= \int \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \end{aligned} \quad (23)$$

也许还有其他推导方法来得到等温条件的熵变计算式, 但可以看出推导条件都是在忽略磁制冷材料的体积变化的前提下进行的, 因此对于磁二级相变是完全适用的, 而且计算的熵变是总熵变.

由于一级相变材料在相变时有较大的体积变化, 不能忽略体积改变对内能或者是 Gibbs 自由能的贡献, 严格地讲还应该考虑 V 和 M 二者耦合能对系统内能或者是 Gibbs 自由能的影响, 则这时系统内能和 Gibbs 自由能应该写为

$$\begin{cases} dU = TdS + MdH - PdV \\ \quad + \varepsilon(M, V) \\ dG = -SdT + PV - MdH \\ \quad + PdV + \sigma(M, V) \end{cases}. \quad (24)$$

然后根据 Maxwell 关系, 严格推导在等温条件下熵变的 dS 的表达式, 才能准确地求解等温磁化过程中系统的熵变.

从 Maxwell 方程的推导来看, 得到该式的前提是忽略体积变化, 因此对磁熵变的计算是准确的, 但如果计算的是总熵变则存在准确与否的问题. 目前多数学者认为, 由于磁弹性耦合或者是磁晶耦合不是分离的, 即磁化强度在磁相变温度或者磁场处的突变与晶胞大小或者晶体结构突变是耦合在一起的, 因此磁熵变应该包含晶胞大小或者晶体结构突变而引起的熵变, 即用 Maxwell 方程计算一级相变材料的等温熵变是总熵变, 而不仅仅是磁熵变. 因此这里存在一些争议: 1) 由于该式推导的前提是忽略体积变化, 因此计算的到底是磁熵变还是总熵? 2) 由于忽略了体积变化, 则该式是否能对一级相变材料的熵变进行计算?

2.3 不同磁状态下等温熵变的大小

在不同的温度下, 磁一级相变材料所处的磁状态是不同的, 磁化过程中合金在不同温度间序参量 M 的变化也是不同的, 因此等温熵变的值也存在较大差异. 下面分别用 Maxwell 方程对磁一级相变材

料完全处于铁磁态和顺磁态, 以及铁磁态到顺磁态相变、磁场诱导磁相变等情况下的等温磁熵变进行计算和讨论.

图 1 是典型的一级相变材料在完全处于铁磁态和顺磁态时的等温磁化曲线, 当工质分别在 T_1 和 T_2 下的等温磁化时, 熵变的大小用 Maxwell 方程进行计算. 由于 Maxwell 方程是积分公式, 实际应用时要进行离散化处理:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \\ &\approx \int_{H_1}^{H_2} \frac{(M_2 - M_1)}{(T_2 - T_1)} dH \\ &= \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{H_1}^{H_2} (M_2 - M_1) dH. \end{aligned} \quad (25)$$

等温磁熵变实际是计算的两条曲线之间的面积 (S), 通常将这个计算值作为温度 $T = (T_2 + T_1)/2$ 时对应的磁熵变. 从图 1 中可以看出, 两曲线之间的面积随磁场增加, 因此完全处于铁磁态和顺磁态时的等温磁熵变的值 $S/(T_2 - T_1)$ 随磁场的增加而增加. 但是由于处于铁磁态或者是顺磁态时, 磁化过程中没有磁相变, 只是序参量 (磁化强度) 在其对称度下的改变, 变化值比较小, 因此两曲线之间的面积是比较小的, 尤其是对于完全铁磁态. 因此, 合金处于完全铁磁态和顺磁态时的等温磁熵变的值是比较小的, 尤其是铁磁态.

图 2(a) 是典型的一级相变材料在铁磁态的 T_1 和顺磁态时且存在磁场诱导磁相变行为 T_2 下的等温磁化曲线. 根据离散化 Maxwell 方程, 在 $0 - H_1$ 磁场下材料的磁熵变是 $S_1/(T_2 - T_1)$, 而当磁场达到 T_2 温度下材料的技术饱和后, 即 $0 - H_2$ 磁场下材料的磁熵变应该为 $\frac{S_1 + S_2}{(T_2 - T_1)}$, 继续增大磁场, 磁熵变也增加 $S = \frac{S_1 + S_2 + \dots}{T_2 - T_1}$, 但从图中可以看出, 当磁场达到 T_2 温度下材料的技术饱和磁场后, 材料完全处于技术饱和铁磁态, 再增加磁场, 序参量的变化也很小, 即 S_3 的值非常小, 当磁场增加到一定值后, 材料的磁矩达到物理饱和, 即达到总磁矩的理论值后, 磁矩不能再增加, 两条 $M-H$ 会相交并重合. 即使再增加外场 H , 重合后的两温度间的等温磁化曲线间的积分面积为零, 则总熵变不会因此而增加, 只能达到 $S_{H_{饱和}}$ 值. 因此磁一级相变材料在某一温度下的磁化过程中存在铁磁态和顺磁态相变时, 等温磁熵变的值有一个极限值, 并不会

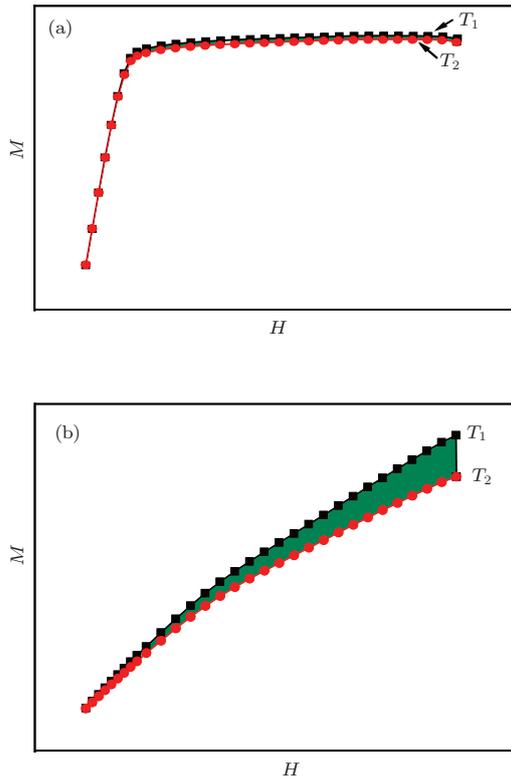


图1 一级相变磁制冷材料在完全铁磁态和顺磁态的等温熵变计算示意图 (a) 完全铁磁态; (b) 顺磁态

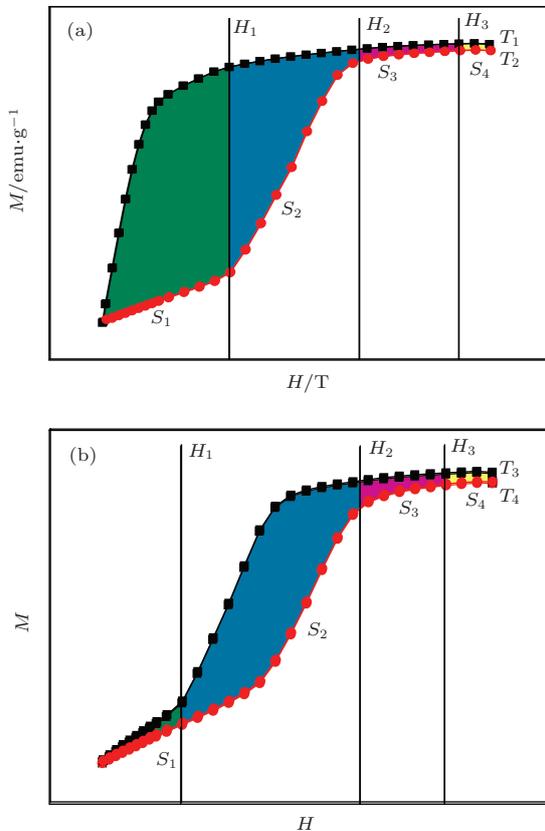


图2 一级相变磁制冷材料在温度诱导磁相变和磁场诱导磁相变时等温熵变计算示意图 (a) 铁磁态; (b) 顺磁态

随磁场的无限增大而相应地无限增大. 但大磁场可以在更高的温度诱发磁场诱导磁相变, 等温磁熵变曲线中有一个向高温不对称展宽的现象, 因此 $\Delta S - T$ 图呈“M”形, 而且磁场越大越向右边展宽 (高温区展宽越宽).

图2(b)为合金处于居里温度以上的顺磁态, 但是磁化过程中均存在磁场诱导磁相变现象的等温磁化曲线. 采用上面的讨论, 可以得到 $T = \frac{(T_2 + T_1)}{2}$ 的等温磁熵变 $S = \frac{S_1 + S_2 + \dots}{T_2 - T_1}$, 同样则等温磁熵变的值有一个极限值.

2.4 Maxwell方程和Clausius-Clapeyron方程计算熵变的异同点

虽然根据(7)式可知, 无论是磁一级相变还是二级相变材料, 在居里温度处的熵变值都是最大的. 但对于一级相变材料, 在居里温度以上当磁场足够大时, 存在磁场诱导的一级磁相变, 则在居里温度处及其以上存在磁场诱导磁相变的温度的等温熵变值的差异是比较小的. 但是实验中采用 Maxwell 方程计算磁一级相变材料熵变, 结果发现在居里温度处存在一个比磁场诱导磁相变温度处的熵变大得多的极大值, 如 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在 3 T 外场下, 在 186 K 的熵变能达到 $78.29 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ^[5], 而 MnAs 合金在外界压力下, 在居里温度处的熵变甚至能达到 $270 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 左右. 因此部分学者认为这个算法夸大了在居里温度处的磁熵变. 针对这一争议, 有学者提出用 Clausius-Clapeyron 方程对一级相变磁熵变进行计算. 其表达式为^[6]

$$\Delta S_M = -\Delta M \frac{dH}{dT}. \quad (26)$$

对于一级相变材料, 上式可改写为

$$\Delta S_M = -\frac{\Delta M \cdot \Delta H_C}{\Delta T}, \quad (27)$$

其中 ΔH_C 为磁场诱导顺磁到铁磁转变的临界磁场. 但部分学者认为 Maxwell 方程

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

和 Clausius-Clapeyron 方程

$$\Delta S_M = -\frac{\Delta M \cdot \Delta H_C}{\Delta T}$$

是统一的^[7].

由于 Maxwell 方程是积分公式, 因此要用该式计算等温熵变, 则必须进行离散化处理:

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

$$\begin{aligned}
 &\approx \int_{H_1}^{H_2} \frac{(M_2 - M_1)}{(T_2 - T_1)} dH \\
 &= \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{H_1}^{H_2} (M_2 - M_1) dH \\
 &= \frac{1}{(T_2 - T_1)} \left[\int_{H_1}^{H_2} M_2 dH \right. \\
 &\quad \left. - \int_{H_1}^{H_2} M_1 dH \right], \tag{28}
 \end{aligned}$$

则方程计算的是两等温磁化曲线间整个区域的面积再除以两等温磁化曲线的温度差, 则温度 $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ 时等温磁熵变等于

$$\Delta S_{\text{Maxwell}} = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{T_2 - T_1}.$$

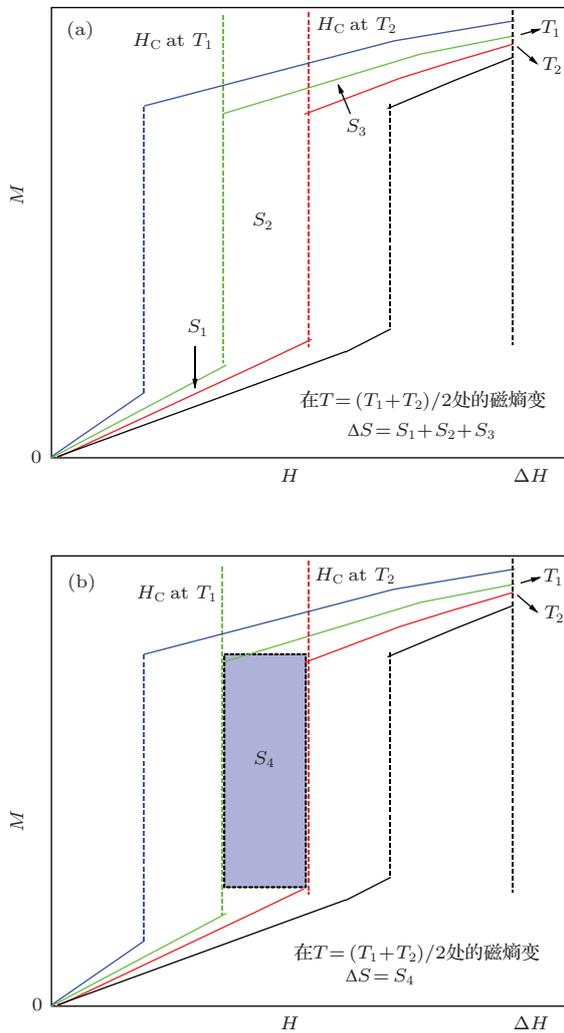


图3 Maxwell方程和 Clausius-Clapeyron方程计算等温熵变的示意图 (a) Maxwell方程计算的 T_1 和 T_2 间的等温熵变; (b) Clausius-Clapeyron方程计算 T_1 和 T_2 间的等温熵变

而 Clausius-Clapeyron 方程计算的是两等温磁化曲线间的一部分区域的面积, 这部分区域是两临界磁场之间的区域, 其值为 $\Delta S_{\text{C-L}} = \frac{S_4}{T_2 - T_1}$. 对于理

想一级相变材料, 即磁场诱导磁相变的磁场范围是一个确定的值, 相应的温度诱导磁相变的温度是一个点, 用上述公式计算在居里温度以上存在磁场诱导磁相变时的等温熵变如图 3 所示.

显然, 用 Maxwell 方程计算的熵变值比用 Clausius-Clapeyron 方程计算的熵变值更大. 从示意图来看, $S_4 \approx S_2$, 则采用两种计算方法计算的差值等于

$$\Delta S_{\text{C-L}} - \Delta S_{\text{Maxwell}} \approx \frac{S_1 + S_3}{T_2 - T_1}.$$

S_1 和 S_3 所对应的是磁制冷材料在两温度下完全顺磁和完全铁磁态对应 $M-H$ 曲线的面积差. 我们知道, 对于一级相变材料而言, 在顺磁态或者是铁磁态下通过磁场变化改变材料的序参量 M 引起的熵变比磁场诱导磁相变中的熵变要小得多, 尤其是两温度之差越小, 则序参量的差异越小, 序参量 M 引起的熵变就越小, 即 S_1 和 S_3 的值相对于 S_2 的值要小得多.

$$\Delta S_{\text{C-L}} - \Delta S_{\text{Maxwell}} \approx \frac{S_1 + S_3}{T_2 - T_1}$$

的值非常小, 表明用两个方程计算对处于居里温度以上的理想一级相变材料, 由磁场诱导磁相变引起的等温熵变是近似相等的. 另外, 从数学上严格推导也可证实这两个公式具有等价性 [8].

另外, Maxwell 方程中 $\Delta S = \int \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$ 是积分公式, 其值的大小和磁化过程有关, 是一个过程量. Clausius-Clapeyron 方程中

$$\Delta S_M = - \frac{\Delta M \cdot \Delta H_C}{\Delta T}$$

只与初始温度的 M 和 H 有关, 是一个状态量, 只要始末状态确定, 则其值是一定的, 而与磁化过程无关.

3 绝热温变

根据系统内能和 Gibbs 自由能在忽略了材料体积变化情况下的关系式:

$$dS = \frac{C_H}{T} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH,$$

当系统绝热时, 即 $dS = 0$, 这时的绝热温差为

$$\begin{aligned}
 dT &= - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \Rightarrow \\
 \Delta T_{\text{ad}} &= \int_{H_1}^{H_2} - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \tag{29}
 \end{aligned}$$

根据等温磁熵变

$$\Delta S = \int \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH,$$

所以绝热温变可进一步改写为

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{ad}} &= \int_{H_1}^{H_2} -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \\ &= -\frac{T}{C_H} \Delta S. \end{aligned} \quad (30)$$

另外, 绝热温变也可以通过不同磁场下具有相同等温磁熵变的温度差来获得, 即

$$\Delta T_{\text{ad}} = [T(S)_{H_1} - T(S)_{H_2}]_{S,P} = \Delta T, \quad (31)$$

如图 4 所示.

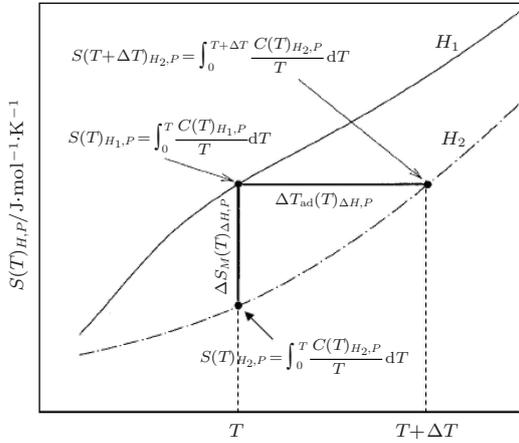


图 4 等温熵变和绝热温变 [9]

对于 $\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T}{C_H} \Delta S$ 中的熵变 ΔS 是某一温度下的等温磁熵变, 仍然是通过忽略体积变化对熵变的影响得到的, 对一级相变材料适用与否还存在争议.

另外, 在绝热条件下, 总熵保持恒定:

$$\Delta S(T, H)_{T, H_1} = \Delta S[T + \Delta T, H]_{T, H_2}. \quad (32)$$

对于二级相变材料, 等温磁熵变随温度变化是一个连续函数, 则可以将方程右边在 T 附近做泰勒展开, 保留一次项:

$$\begin{aligned} \Delta S(T, H)_{T, H_1} &= \Delta S(T, H)_{H_2} \\ &+ \left[\frac{\partial S(T, H)}{\partial T} \right]_{H_2} \\ &\times \Delta T(T, H)_{\Delta H}, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\Delta T(T, H)_{\Delta H} = -\frac{\Delta S(T, H)_{\Delta H}}{[\partial S(T, H) / \partial T]_{H_2}}, \quad (34)$$

根据热力学 $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$, 则有

$$\Delta T(T, H)_{\Delta H} = -\Delta S(T, H)_{\Delta H} \frac{T}{C(T, H)_{H_2}}, \quad (35)$$

方程 (34) 表达了绝热温变与等温磁熵变的关系, 表明 ΔS 与 ΔT_{ad} 之间存在一个比例系数 $\frac{T}{C(T, H)_{H_2}}$, ΔT_{ad} 的大小不仅取决于 ΔS , 还取决于材料的初始温度 T 及加磁场之后温度为 T 时的热容大小. 但由于一级相变材料中熵变在相变点有突变, 为非连续函数, 因此这种方法是否适合于一级相变还有待商榷.

其次, 在绝热过程中, 磁制冷材料和外界没有热量交换, 在励磁过程中, 磁场对材料做功, 导致材料内能增加, 从而导致材料发生温度变化. 在绝热过程中有 $\Delta S = 0$, 根据

$$\Delta S(T, H) \approx \Delta S(T)_L + \Delta S(T, H)_M, \quad (36)$$

可得

$$\Delta S(T, H)_M \approx -\Delta S(T)_L. \quad (37)$$

根据前面的讨论, 对于用 Maxwell 方程计算的熵变值到底是磁熵变还是总熵变存在争议. 在绝热磁化过程中, 系统的熵始终相等, 即 $\Delta S(T, H) = 0$, 即 T 与 $T + \Delta T$ 时的熵变是相等的, 如图 4 所示. 在 $\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T}{C_H} \Delta S$ 中, 若 ΔS 是指总熵变, 则 $\Delta S = 0$, 那么绝热温变 $\Delta T_{\text{ad}}(T, \Delta H) = 0$, 这显然同实验结果相违背, 因此公式中的 ΔS 应该不是总熵变, 而是指温度 T 时的磁熵变. 因此公式应改写为

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\frac{T}{C_H} \Delta S_M, \quad (38)$$

其中 ΔS_M 是温度 T 的等温磁熵变, 这也说明用 Maxwell 方程计算的熵变值是磁熵变, 而不是总熵变. 在绝热条件下, 当外加磁场变化 ΔH 时, 材料的总熵保持不变, 则晶格熵等于磁熵变化的负值才能保证磁场变化时总熵保持不变.

4 两相共存

在一级相变中因相变时具有相变潜热, 即伴随吸热或者放热现象. 因此在很多一级相变中都能观察到两相共存的现象. 比如在常压下 0°C 的冰和水的混合物, 在熔化点的金属固体和液体混合物等, 如图 5(a) 中 BC 段就是两相共存的时间区间. 而在二级相变中没有相变潜热, 则相变过程中没有

吸热或者放热现象, 因此没有两相共存的现象, 如图 5 (b).

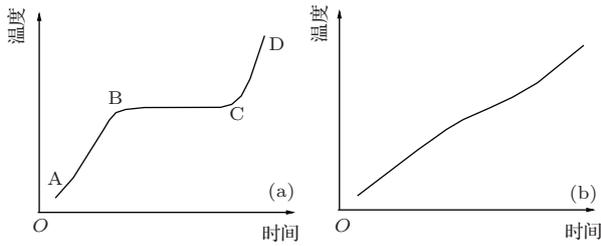


图 5 晶体和非晶体熔化过程中温度随时间的变化关系 (a) 一级相变; (b) 二级相变

由于 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金的磁弹性耦合相变属于一级相变, 因此合金在居里温度处也应该存在铁磁态与顺磁态共存的现象. 理想的平衡一级相变是非连续相变, 即 $\lim_{x \rightarrow x_c-0} M(x) \neq \lim_{x \rightarrow x_c+0} M(x)$, x 是诱导序参量改变的外界物理量, 如温度和磁场等因素, x_c 是序参量 $M(x)$ 函数的第一类间断点, 相变只能在确定的 x_c 处发生, 利用序参量 $M(x)$ 函数为纵坐标和改变序参量的外界因素 x 为横坐标, 则表现为相变过程中 x 恒定不变, 如图 6 (a). 图 6 (b) 是 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在 0.02 T 磁场下的实验 $M-T$ 曲线 (M 是材料的磁化强度, T 是外界温度, 理想平衡状态时与材料温度相等), 在 $B'C'$ 时合金由温度诱导的磁相变, 即在 $T_{B'} - T_{C'}$ 温度区间时, 合金由铁磁态转变为顺磁态, 因此这个区间也是铁磁与顺磁态共存的区间. 从图中可以看出, $T_{B'} \neq T_{C'}$, 因此实验中一级相变表现出并不是发生在某一温度下, 而是在一定温度区间发生相变. 对于理想平衡的温度诱导磁相变, 相变只能发生在居里温度 T_C . 在温度诱导磁相变中, 根据热力学第二定律 $dU = dQ - dW$, 内能是状态量, 与过程无关, 但是 dQ 与 dW 过程有关, 因此不同的热交换方式, 所表现的两相共存的温度区间是不同的. 升温过程中在 B 点由于热振动破坏了磁矩的有序性, 合金出现铁磁态-顺磁态转变. 由于存在相变潜热, 则系统虽然从外界吸热, 但吸收的热量充当相变潜热, 因此理想状态下系统温度不升高, 如同冰融化成水的过程中虽然冰水系统从外界吸收热量或者外界对系统做功, 但系统温度并没有升高. 当合金吸收足够的热量并达到平衡后, 则合金从完全铁磁态转变为顺磁态, 磁化强度从铁磁态的 $\lim_{T \rightarrow T_C-0} M(T) = M_B(T_C)$ 直接突变到完全顺磁态的 $\lim_{T \rightarrow T_C+0} M(T) = M_C(T_C)$, 因为 $\lim_{T \rightarrow T_C-0} M(T) \neq \lim_{T \rightarrow T_C+0} M(T)$, 因此 B 和 C 中间

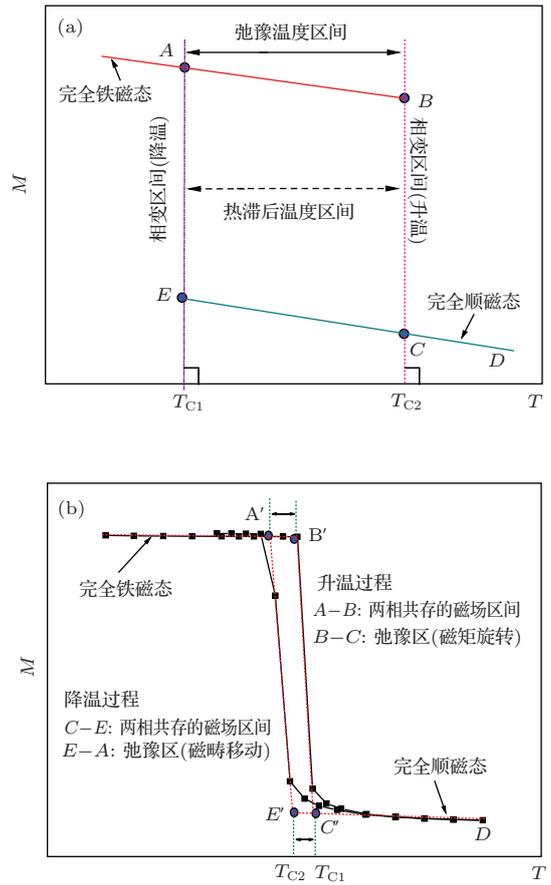


图 6 (a) 一级相变材料的 $M-T$ 曲线; (b) $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在 0.02 T 磁场下的 $M-T$ 曲线

不应该出现数据点, 因此用虚线表示. 对于理想的一级相变的 $M-T$ 曲线是 $ABCD$, 同样对于降温过程中, 对于理想的一级相变的 $M-T$ 曲线是 $DCEA$. 整体而言, 对于理想的一级相变, 如图 6 (a), BC 和 EA 线段均应该垂直于横坐标. 但是我们知道, 一个系统同外界建立理想的平衡系统的时间是无限长的, 因此实际系统同外界之间在有限长的时间内是非平衡的, 使得温度同外界温度之间始终有差异, 实际测量出来的 $M-T$ 曲线是 $A'B'C'D$ 或者 $DC'E'A'$, 即完全铁磁态和完全顺磁态不是在一个确定的温度点, 而是在一个温度范围 $\Delta T = |T_{B'} - T_{C'}|$ 或者 $\Delta T = |T_{E'} - T_{A'}|$ 内. ΔT 为温度诱导磁相变两相共存的温度区间, 如同金属熔化时, 按照理论其液相线是一个温度点, 但我们需要液相线以下在过冷度范围内都存在固液共存的现象一样. 显然合金在升温过程中, 升温速度越快, 则系统偏离平衡状态越远, 合金与外界之间的热交换速度就越小 (单位时间内的吸热量), 则两相共存的温度区间就越大; 反之如果加热速度越慢, 则热交换越充分, 越接近平衡相变, 则两相共存的温度区间越小; 当升温速率趋近于零, 则热交换

的时间趋近于无穷, 这时 ΔT 也趋近于零.

对 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金中两相共存的现象已有大量实验研究, 图 7 是 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 合金在居里温度附近升温 and 降温过程中的穆斯堡尔谱以及合金中铁磁相的比例同温度的关系^[10]. 在温度诱导合金从铁磁态转变为顺磁态的过程中 (升温过程), 在 185—189 K 都存在两相共存现象; 而在顺磁态转变为铁磁态时 (降温过程), 在 188—185 K 存在两相共存现象. 在升温 and 降温过程中两相共存的温度点有所不同, 但温度区间的跨度基本相同.

同样在居里温度以上条件下磁场诱导磁相变是否存在两相共存的现象也值得研究. 温度诱导磁相变是通过系统从外界吸收或者释放热量实现的, 那么磁场诱导磁相变则是由磁场对系统做正功或者负功实现的. 图 8 是 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 合金在某一温度下的 $M-H$ 曲线, 对于理想平衡的磁场诱导磁相变, 相变只能发生在居里温度 T_C . 对于理想的一级相变的 $M-H$ 曲线是 $ABCD$, 即 $\lim_{H \rightarrow H_C-0} M(H) \neq \lim_{H \rightarrow H_C+0} M(H)$, B 和 C 中间不应该出现数据点, 因此用红色虚线表示. 实际测量出来的 $M-T$ 曲线是 $A'B'C'D$, 即完全铁磁态和完全顺磁态不是在一个确定的磁场, 而是在一个磁场范围 $\Delta H = H_{B'} - H_{C'}$ 内, 相应的 ΔH 为磁场诱导

磁相变两相共存的磁场区间, 合金等温加磁场时速率越慢, 则两相共存的磁场区间越小.

图 9 是 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 合金在 188.5 K 时临界磁场附近加场和退场过程中的穆斯堡尔谱以及合金中铁磁相的比例同磁场的关系^[10]. 在实际测量中, 磁场诱导磁相变也不是发生在某一确定的磁场, 而是在一定的磁场区间内. 这也表明在一定磁场区间内存在两相共存现象.

无论是温度诱导磁相变还是磁场诱导磁相变中, 两相共存的温度区间或者磁场区间决定于铁磁态转变为顺磁态的相变潜热的大小. 质量为 m 的 1 : 13 相在某一磁场 H 下吸收一定的热量 Q , 或者在某一温度 T 下由磁场做功后 W 从完全的一态转变为另一态. 若为磁相变提供相变潜热的热源或者外界做功的功率为 $P(t)$, 以出现相变的瞬时为计时起点, 则平衡状态下完成磁相变的时间为 $\int_0^{t^*} P(t) dt = Q$ 或 $\int_0^{t^*} P(t) dt = W$, 这就意味着在时间 $\Delta t \leq t^*$ 内都存在两相共存, 但是铁磁相的含量会随时间的增加而减少,

$$m(t) = m - \frac{\int_0^t P(t) dt}{\int_0^{t^*} P(t) dt}$$

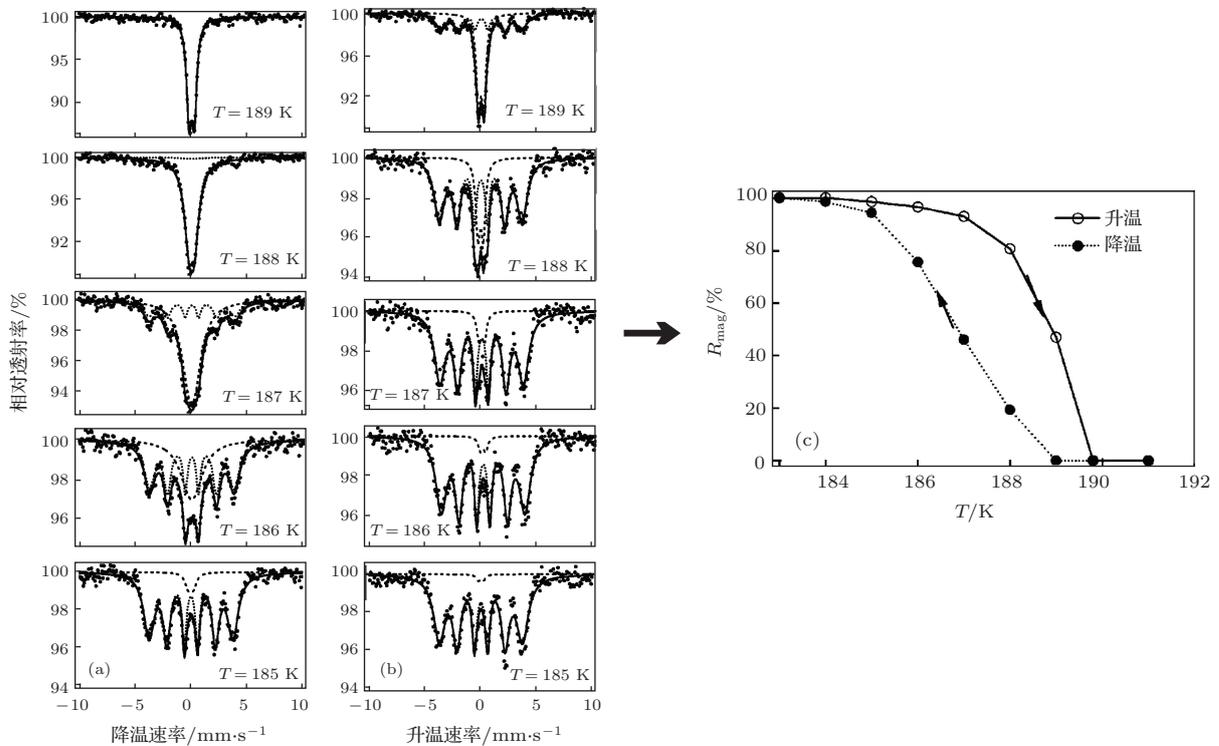


图 7 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 合金在居里温度附近升温 (a) 和降温 (b) 过程中的穆斯堡尔谱以及 (c) 合金中铁磁相的比例同温度的关系^[10]

是一个和功率有关的量,其时间条件为 $m(t)|_{t=0} = m_0$ 和 $m(t)|_{t=t_{\text{末}}} = 0$. 系统在 $t_{\text{末}}$ 时间内获得足够相变潜热后,系统就应该处于某一磁状态,但是实际我们必须考虑从非平衡到建立基本平衡的弛豫时间,因此宏观上能观察到铁磁态和顺磁态共同存在的时间应该不仅和 $t_{\text{末}}$ 有关,而且还和建立平衡的弛豫时间有关. 研究表明,LaFe_{11.7}Si_{1.3}合金铁磁态与顺磁态建立平衡的时间为100 s左右^[11],这表明LaFe_{13-x}Si_x合金在较短的时间内是可以建立准平衡状态的,这对该合金的利用是非常有益的. 建立平衡的弛豫时间与升温或降温的速度是否有关还需进一步研究. 两相共存的区间同获取改变系统内能的能量的速率和采集数据的时间有关,显然热交换或者是磁场做功速率越低和采集数据的时间越长,则两相共存的时间区间越小.

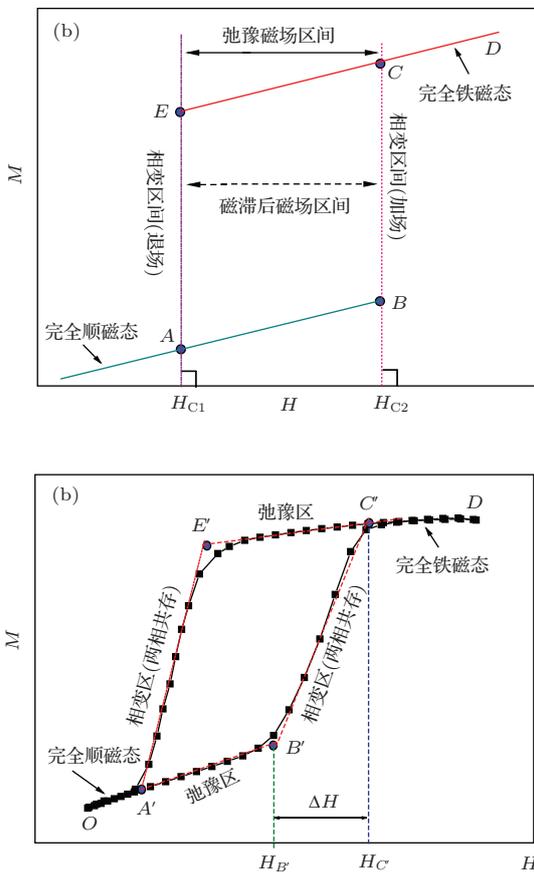


图8 (a)一级相变材料的M-H曲线; (b) LaFe_{11.6}Si_{1.4}合金在0.02 T磁场下的M-H曲线

温度诱导磁相变的居里温度和磁场诱导磁相变的临界磁场从某种程度上代表保持原有状态的能力,即铁磁态与顺磁态间的势垒与相变潜热的大小没有必然的联系,如同晶体熔化时的熔点和

熔化过程中的热容一样. 由于铁磁态和顺磁态的磁化率差异比较大,因此可以非常直观地在一级相变材料的等温磁化曲线中(M-H曲线)观察到两相共存的现象,如图10所示. 对于不同的磁一级相变材料,铁磁态与顺磁态间的相变潜热是不一样的. 在LaFe_{13-x}Si_x合金中因铁磁态与顺磁态间的相变潜热比较低,因此其两相共存的时间区间比较窄,一般在居里温度以上2 K范围内,而Mn-FePAs合金中由于相变潜热非常大,因此两相共存的时间区间比较大,一般在居里温度以上20 K范围内都存在,如图10(c)所示. 同时,MnFePAs合金中由于两磁状态间的势垒非常大,因此在等温条件下由磁场诱导磁相变时,磁场需要做的功就比较大,因此其临界磁场非常大,通常达到3.5 T左右,而与之相对应的LaFe_{13-x}Si_x合金中,因铁磁态与顺磁态间的势垒比较低,因此其临界磁场比较低,通常最小临界磁场是0.5 T,显然LaFe_{13-x}Si_x合金的低场响应比MnFePAs合金要好得多.

对于非理想平衡磁化过程,用Maxwell方程和Clausius-Clapeyron方程计算居里温度以上由磁场诱导磁相变引起的等温熵变的唯象示意图见图11. 在理想平衡磁化过程中,当忽略磁制冷材料在两温度下完全顺磁和完全铁磁态情况下M变化引起的熵变时,则用两种方法计算的结果是具有等价性的. 同样在如图11的非理想平衡磁化过程中,如果同样忽略磁制冷材料在两温度下完全顺磁和完全铁磁态情况下M变化引起的熵变时,则用两种方法计算的结果其实就是图中蓝色矩形的面积和红色平行四边形的面积之比. 矩形的面积等于 $S_{\text{矩形}} = \Delta M \cdot \Delta H_C$,平行四边形的底边同矩形的宽 ΔH_C 近似相等,而平行四边形的高也近似等于矩形的长 ΔM ,则平行四边形的面积为 $S_{\text{平行四边形}} \approx \Delta M \cdot \Delta H_C$,这表明用Maxwell方程和Clausius-Clapeyron方程计算一级相变材料在居里温度以上的由磁场诱导磁相变引起的等温熵变是近似相等的.

目前,对磁熵变争论比较大的是如何计算存在两相共存的温度下的磁熵变,如图12(a)中,在 $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ 温度的等温磁熵变按照Maxwell方程计算的值为

$$\Delta S\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{\sum 1 + \sum 2}{T_2 - T_1},$$

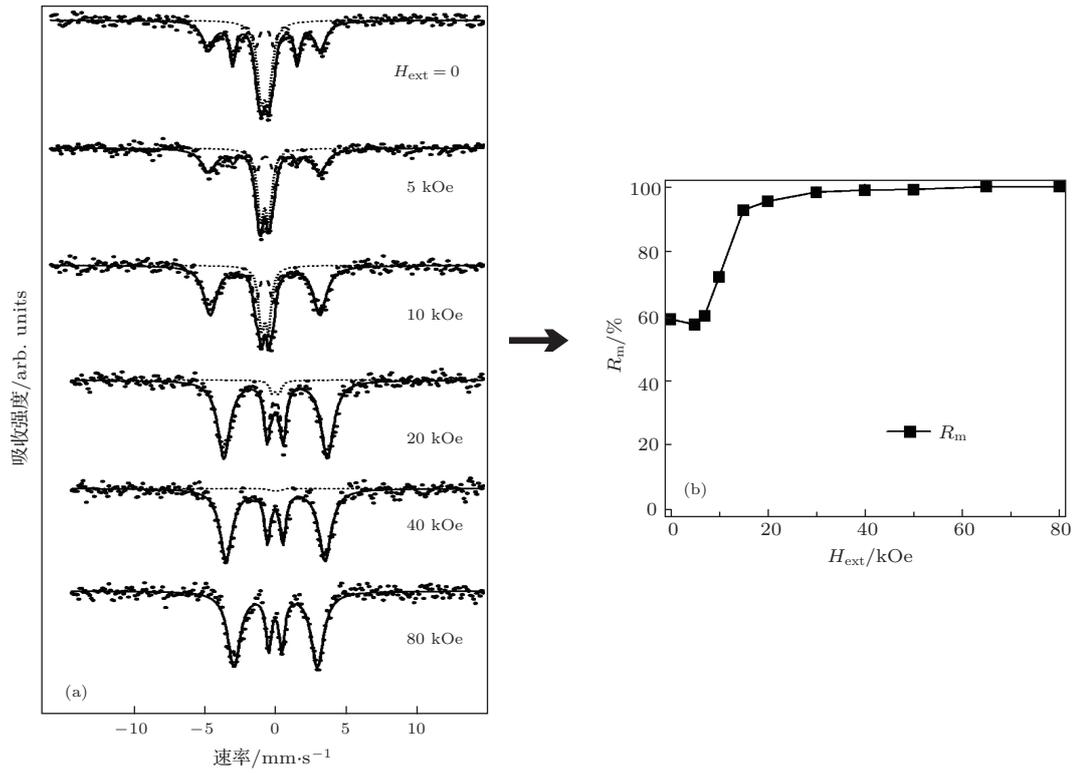


图9 (a) LaFe_{11.7}Si_{1.3} 合金在 188.5 K 加磁场过程中的穆斯尔谱; (b) 合金中铁磁相的比例同温度的关系

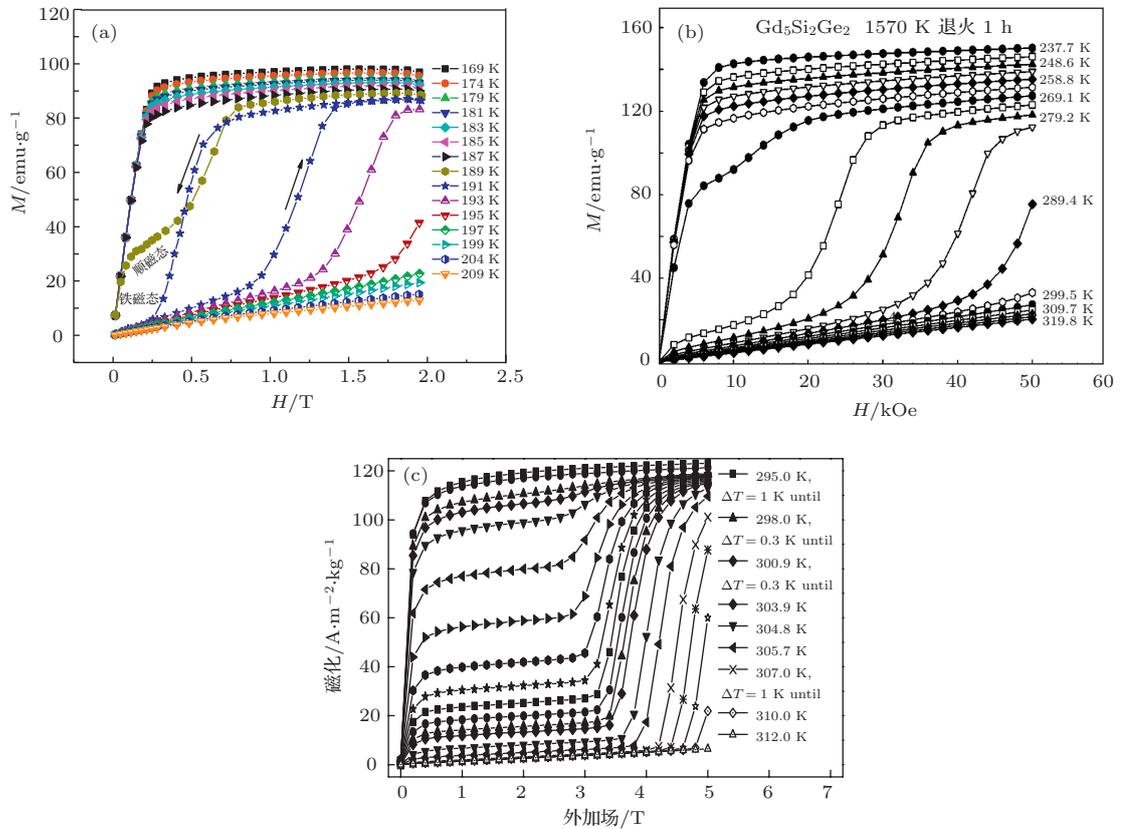


图10 (网刊彩色) 几类典型一级相变的等温磁化曲线 (a) LaFe_{11.6}Si₄ 合金 [12]; (b) Gd₅Si₂Ge₂ 合金 [13]; (c) MnAs 合金 [14]

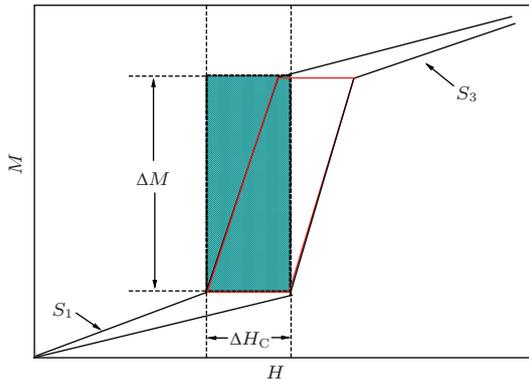


图 11 Maxwell 方程和 Clausius-Clapeyron 方程计算磁场诱导磁相变引起的等温熵变的示意图

在图 12 (b) 中等温磁熵变随温度变化则出现异常大的 A 点. 但部分学者认为这个算法夸大了磁熵变, 因为在 T_1 中铁磁态和顺磁态共存, 而磁场诱导磁相变使顺磁部分转变为铁磁态, 因而只有顺磁部分对磁熵变有贡献, 因此提出了

$$\Delta S\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{\sum 1}{T_2 - T_1}$$

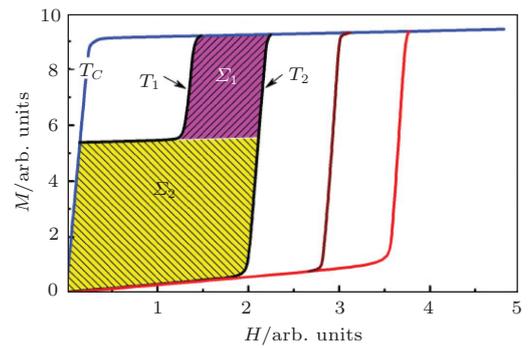
的算法, 这样异常点 A 的值减小 [15]. 假如 T_1 的温度逐渐增大, 则 $\sum 1$ 逐渐增大而 $\sum 2$ 减少, 当合金处于完全顺磁态时, 则 $\sum 2 = 0$, 这时的算法就是前面提到的一级相变材料在居里温度以上的由于磁场诱导磁相变引起的等温熵变的计算. 反之, 当 T_1 减小, 则合金中铁磁部分增加而顺磁部分减少, 即 $\sum 2$ 逐渐增大而 $\sum 1$ 减少, 当 $T_1 \leq T_C$ 时 $\sum 1 = 0$, 则 $\Delta S\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = \frac{\sum 2}{T_2 - T_1}$. 按照上面的算法, $\sum 2$ 对等温磁熵变没有贡献, 则 $\Delta S\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right) = 0$, 这表明在 $T_1 \leq T \leq T_2$ 没有等温磁熵变, 这正确与否值得进一步研究.

目前, 对一级磁相变磁制冷材料, 由于磁化过程中的物理变化还不是很清楚, 以及通过直接测量与间接测量值的差异比较大, 导致等温磁熵变的计算目前还没有一个国际公认的、准确的计算方法.

5 热滞与磁滞

因磁二级相变的磁晶耦合或者是磁弹性耦合可以忽略不计, 相变过程只有磁状态的变化, 因此在相变过程不伴随吸热或者放热现象, 即无相变潜热, 传统上将单纯的磁相变归为二级相变. $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金由于在磁相变时伴随晶胞体积的突变 (磁弹性耦合), 因此相变时有相变潜热, 在温度诱导磁相变和磁场诱导磁相变时有热滞和磁滞

现象.



$$\Delta S(T, H) = \frac{\Sigma_1}{T_2 - T_1}$$

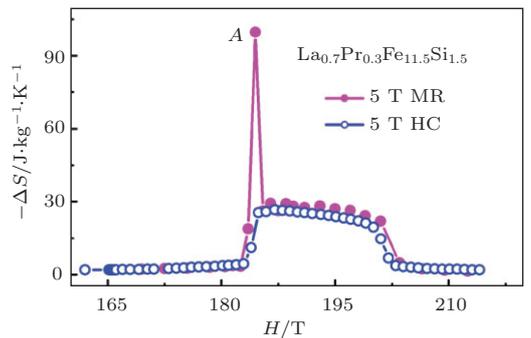


图 12 两相共存时等温磁熵变计算示意图 [15]

按照分子场理论, 铁磁性物质在居里温度以下时, 内部存在强大的“分子场”(实际上是相邻原子间存在着非常强的交换耦合作用), 在无外加场的情况下, 可以使内部各区域自发被磁化而形成磁畴, 在磁畴内部各磁矩排列是有序的, 而磁畴间的磁矩排列则是无序的, 因此宏观上不表现出磁性, 外场的作用是把各区域磁矩的方向调整到外磁场方向, 因此在较弱外场下即可达到磁饱和. 而随温度升高, 当温度达到居里温度时, 因这时分子热运动足以使相邻原子 (或分子) 之间的交换耦合作用突然消失, 从而瓦解了磁畴内磁矩有规律的排列, 此时磁畴消失, 铁磁性变为顺磁性, 所以顺磁态时合金中没有磁畴, 原子磁矩可以看作微小的磁棒, 外场的作用是使单个原子、分子的磁矩转向, 因此其磁化率比铁磁态的要低得多. 在居里温度处磁畴消失, 那么在居里温度 T_C 处一个电子自旋的热能 $\kappa_B T_C$ 可以抵消分子场 H_m 加于电子自旋的磁场能, 使其内部磁畴消失. 因此这里可以估计 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金中在居里温度处 (约 190 K) 时形成磁畴的分子场的大小:

$$H_m \approx \frac{\kappa_B T_C}{\mu_B}$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 190 \text{ J}}{1.17 \times 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}} \\ &\approx 2.0 \times 10^8 \text{ A/m}, \end{aligned} \quad (39)$$

这相当于 200 T 的外场. 由此看出, 在磁场诱导磁相变过程中, 单纯通过外加几特斯拉的磁场不可能形成合金从顺磁转变为铁磁态 (即在合金内形成磁畴). 这里必然存在某种磁弹性耦合, 在较低的外加磁场作用下, 合金的体积改变, 从而使 Fe 原子的 3d 与 4s 电子间的相互耦合作用加强, 达到在 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 合金中形成磁畴, 即磁场诱导磁相变. 目前关于磁弹性耦合的机理还不清楚, 只能从唯象的角度笼统地将热滞和磁滞现象归结于一级相变时的磁弹性耦合.

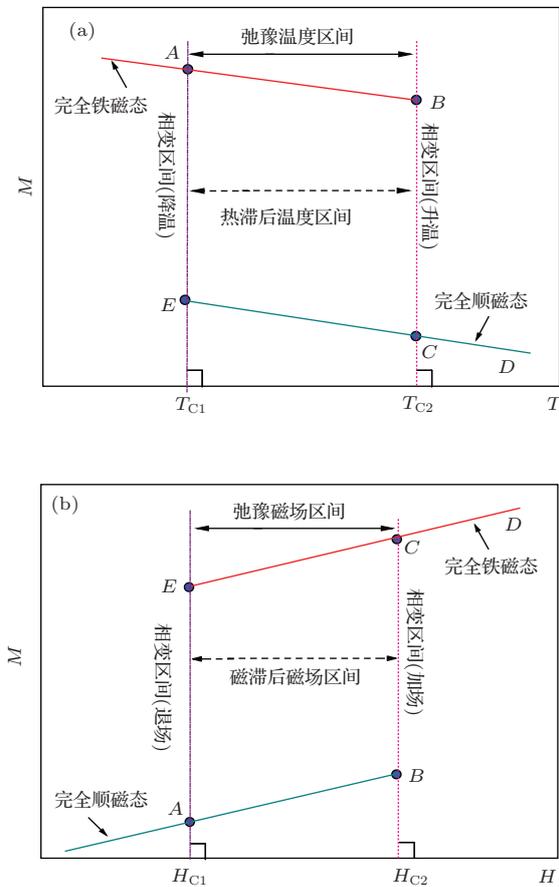


图 13 理想温度诱导磁相变和磁场诱导磁相变的两相共存区间示意图

观察热滞和磁滞的大小时, 可以把合金看成一个开放系统, 通过它与外界热交换和做功来使合金发生磁相变. 如图 13 所示, 在磁场诱导磁相变时, 励磁过程中从 A 点到 C 点, 系统的 $u_A - u_C = Q_1 + W_1$, 在退磁过程中 $u_C - u_A = Q_2 + W_2$. u 内能是一个状态函数, 只与始末状态有关, 与过程无关, 但 Q 和 W 与过程有关. 在 $ABCEA$ 一个循

环中, 系统内能的改变量 $du = 0$. 根据热力学第一定律: $du = dQ + dW$, 则在 $ABCEA$ 一个循环中, $Q_1 + Q_2 = -(W_1 + W_2)$, 即循环过程中吸热与放热的数值之和等于外界对系统做功之和. 对于理想平衡循环中, 吸热量等于放热量, 外界对系统做正功与负功的值相等, 即 $Q_1 = -Q_2, W_1 = -W_2$, 所以相变潜热 Q 与磁场做功 W 之间有关联, 但二者并不相等, 一个循环中磁场做功之差等于吸热和放热量之差. 目前, 定义磁滞的大小等于等温磁化过程中升温 and 降温曲线包围的面积 S_{ABCE} , 这实际上是升温过程和降温过程中磁场做的净功, 等于相变潜热之差. 热滞的大小与磁晶耦合或者与磁弹性耦合时伴随相变潜热相关, 但目前还没有关于热滞大小同能量关联的研究.

根据理想一级相变的特性, 相变只在某一特定的温度或者磁场下完成的, 则 $T = T_C$ 或者 $H_A = H_B$. 图 14 中 AE 和 BC 线会重合在一起, 即 $S_{ABCE} = 0$. 根据这一分析, 显然在实际测量中同一循环 S_{ABCE} 的值会随时间的增加而减少, 相关文献证实了这一分析, 如图 14 所示. 当 $t \rightarrow \infty$ 或

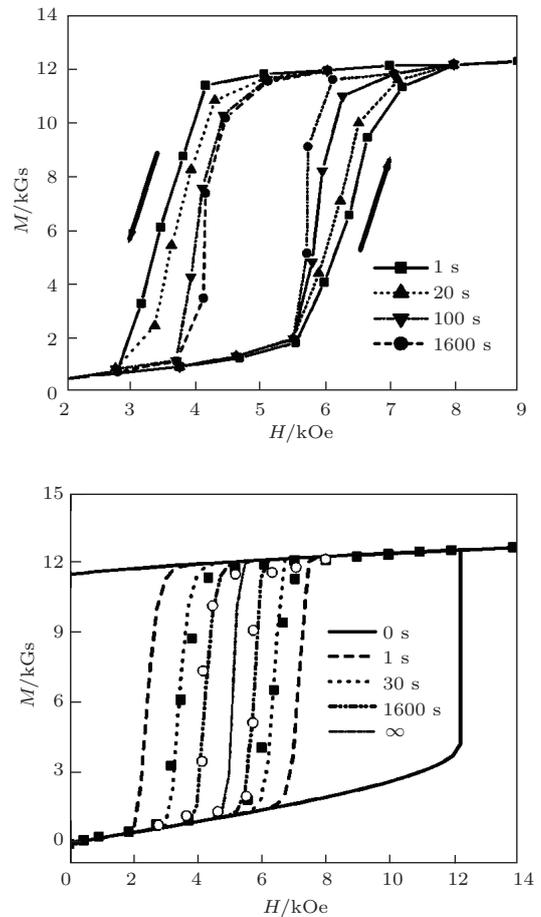


图 14 $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ 合金在 194 K 的等温磁化曲线和计算结果 [11]

者是理想平衡测量时, 有 $S_{ABCE} = 0$, 但注意这不代表没有相变潜热, 只是相变过程中吸热等于放热或者正功等于负功, 即 $Q_1 = -Q_2$, $W_1 = -W_2$, 但这不能得到 $Q_1 = Q_2 = 0$ 或者 $W_1 = W_2 = 0$, 因为有相变潜热系统就会与外界有能量交换. 同样对于热滞的规律也是一样的, 随测量时间的增加, 对同一循环 ΔT 的值逐渐减少, 当 $t \rightarrow \infty$ 或者是理想平衡测量时, 有 $\Delta T = 0$.

一定温度下, 同一合金由顺磁态转变为铁磁态的势垒是一定的, 但温度越高, 合金中原子振动的分子动能以及原子自旋磁矩的自旋涨落幅度值越大, 因此合金在相变过程的相变潜热更小, 则在相同的测试条件下对应的磁滞越小, 即在等温磁化过程中磁滞的大小随温度升高而减小, 如图 15 所示.

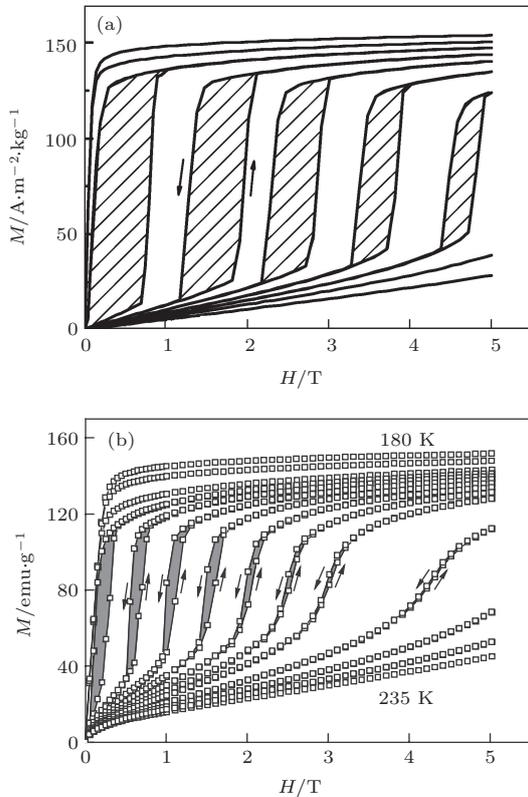


图 15 $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 和 $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_{1.5}$ 等温磁化曲线 (a) $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 合金 [16]; (b) $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.3}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_{1.5}$ 合金 [17]

6 合金的制冷能力

磁制冷材料的制冷能力是指材料在不同温度区间励磁或者退磁时材料吸收或者放出热量的能力, 目前关于磁制冷材料制冷能力的计算方法有两种, 分别如下 [18]:

$$RCP = -\Delta S_{M,\max} \times \delta T, \quad (40)$$

其中 $\Delta S_{M,\max}$ 和 δT 分别是磁熵变的最大值和熵变值等于最大值二分之一所对应的温度跨度, 如图 16 (a) 所示; 另外一种算法是 [19]

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M dT, \quad (41)$$

其中 T_1 和 T_2 是工质工作的温度区间, 一般取磁熵变最大值一半所对应的温度区间, 如图 16 (b) 所示.

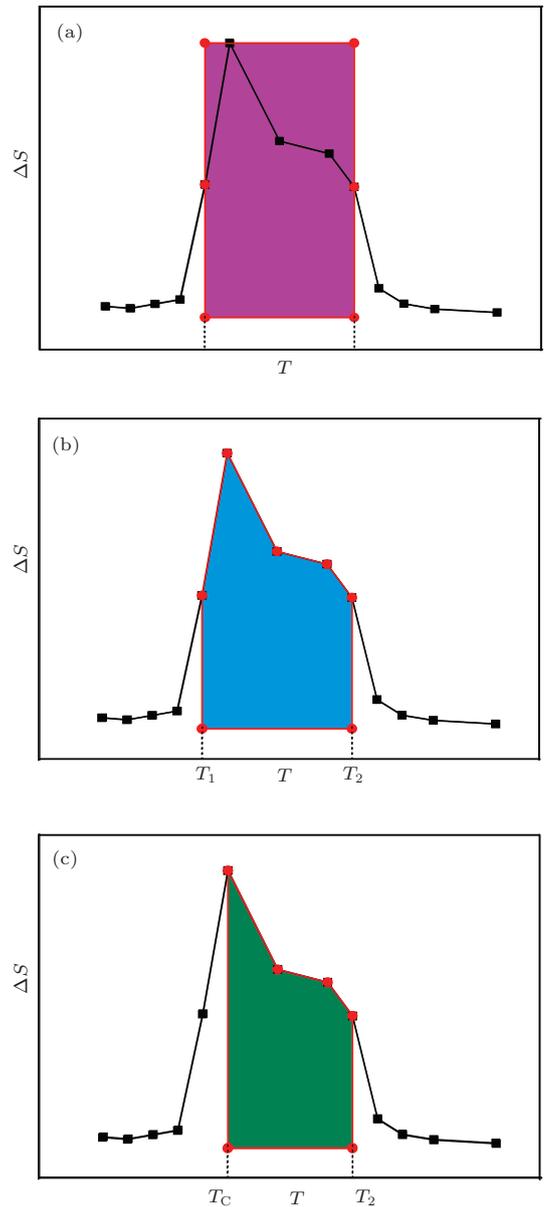


图 16 磁制冷材料相对制冷能力计算示意图

根据前面的分析, 磁一级相变材料在居里温度以下, 由于处于铁磁态, 因此各温度的等温磁熵变的值是非常小的, 近似认为熵变等于零. 因此积分的下限温度应该是从磁熵变的最大值开始, 即积分的下限所对应的温度是居里温度, 对于积分上限应

该是存在磁场诱导磁相变的最高温度, 则 (41) 式应改写为

$$RCP = \int_{T_C}^{T_2} \Delta S_M dT, \quad (42)$$

T_2 为在所加磁场下存在磁场诱导磁相变的最高温度, 如图 16 (c) 所示. 显然, 上述三种算法中第一种 (40) 式的值最大, 而第三种 (42) 式的值最小.

7 结 论

本文从唯象的角度对一级相变材料中系统熵变、等温熵变、绝热温变、热滞、磁滞、铁磁与顺磁态两相共存的温度区间和磁场区间等磁学基础问题进行了较为细致的探究. 得到如下结论:

1) 从不同角度推导了 Maxwell 方程, 并对其是否适用于一级相变进行了讨论, 在忽略铁磁态和顺磁态对磁热效应的贡献时, Maxwell 方程和 Clausius-Clapeyron 方程计算熵变的值具有等效性;

2) 对温度和磁场诱导磁相变过程中两相共存的温度区间和磁场区间进行了明确划定;

3) 等温磁化过程中升温 and 降温曲线包围的面积 S_{ABCE} (磁滞后的大小), 这实际上是升温过程和降温过程中磁场做的净功, 等于相变潜热之差;

4) 磁滞和热滞的大小和磁化过程数据测量的时间有关, 测量时间越长则滞后越小, 当相变是平衡相变, 则滞后为零;

5) 对一级相变磁制冷材料的制冷能力进行了讨论, 并提出计算模型.

感谢广西大学材料科学与工程学院周开文博士在试验方面的帮助.

参考文献

- [1] Debye P 1926 *Ann. Phys.* **81** 1154
- [2] Giaouque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
- [3] Fujieda S, Fujita A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 023907
- [4] Jiang S T, Li W 2006 *Condensed Matter Magnetic Physics* (Beijing: Science Press) p54 (in Chinese) [姜寿亭, 李卫 2006 凝聚态磁性物理 (北京: 科学出版社) 第 54 页]
- [5] Xu C, Li G D, Li X W, Wang L G 2006 *Chin. Sci. Bull.* **51** 1742 (in Chinese) [徐超, 李国栋, 李晓伟, 王利刚 2006 科学通报 **51** 1742]
- [6] Giguère A, Foldeaki M, Ravi Gopal B, Chahine R, Bose T K, Frydman A, Barclay J A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2262
- [7] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [8] Sun J R, Hu F X, Shen B G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4191
- [9] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A, Pecharsky A O, Tishin A M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 144406
- [10] Di N L, Cheng Z H, Li Q A, Wang G J, Kou Z Q, Ma X, Luo Z, Hu F X, Shen B G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 224411
- [11] Zhang H W, Wang F, Zhao T Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 212402
- [12] Chen X, Chen Y G, Tang Y B 2011 *J. Alloy. Compd.* **509** 8534
- [13] Pecharsky A O, Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4722
- [14] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, Deboer F R 2002 *Nature.* **415** 150
- [15] 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
- [16] Shen J, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2058
- [17] Shen J, Li Y X, Hu F X, Sun J R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A901
- [18] Wood M E, Potter W H 1985 *Cryogenics* **25** 667
- [19] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Zimm C B 1999 *Mater. Sci. Forum.* **69** 315

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

Chen Xiang^{1)2)†} Chen Yun-Gui²⁾ Tang Yong-Bo²⁾ Xiao Ding-Quan²⁾ Li Dao-Hua¹⁾

1) (Department of Physics and Electronic Information Engineering, Neijiang Teachers College, Neijiang 641112, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 16 February 2014; revised manuscript received 28 March 2014)

Abstract

Due to the cell volume mutations and the phase transition latent heat existing during phase transition of the first-order phase transition magnetic refrigeration material, many basic problems need to further explore in the magnetization process. In this paper, taking $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ alloys as the research object, we discuss in detail some problems, such as a phase-change, entropy change, isothermal entropy change, adiabatic temperature change, thermal and magnetic hysteresis, the temperature range and magnetic field range in which the ferromagnetic and paramagnetic state coexist, and magnetic refrigeration capacity calculation, The analysis shows that the magnetic entropies calculated by Maxwell equation and Clausius-Clapeyron equation are equivalent when neglecting the contributions of ferromagnetic and paramagnetic state to magnetocaloric effect. The area surrounded by the curve in heating of isothermal magnetization process and curve in cooling of isothermal magnetization process (hysteresis size) is actually the net work done by magnetic field during the heating process and cooling process. The values of magnetic and thermal hysteresis are related to the measurement time: the longer the measurement time, the smaller the hysteresis is. When the transformation is of the equilibrium phase, the hysteresis should be equal to zero. In addition, the temperature and magnetic field induced magnetic transition processes are discussed, and different calculation models of the first-order phase transition material for magnetic refrigeration refrigeration capacity are proposed.

Keywords: first-order phase transition, magnetic entropy, hysteresis, two-phase coexistence

PACS: 75.30.Sg, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.63.147502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51176050) and the Research Projects of Sichuan Province Education Office, China (Grant Nos. 12ZB073, 12ZA083).

† Corresponding author. E-mail: gxucx@163.com