

磁热效应材料的研究进展

郑新奇 沈俊 胡凤霞 孙继荣 沈保根

Research progress in magnetocaloric effect materials

Zheng Xin-Qi Shen Jun Hu Feng-Xia Sun Ji-Rong Shen Bao-Gen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 217502 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.217502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.217502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Dy₃Al₅O₁₂ 磁热性质研究

Study on the magnetic and magnetocaloric effects of Dy₃Al₅O₁₂

物理学报.2015, 64(17): 177502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177502>

PrNi₂ 的磁和磁热性能研究

Investigation on the magnetic and magnetocaloric properties of PrNi₂

物理学报.2014, 63(22): 227501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227501>

LaFe_{11.5}Si_{1.5} 化合物氢化特性及稳定性的研究

Study on the hydrogenation properties and stability of LaFe_{11.5}Si_{1.5} compound

物理学报.2014, 63(19): 197501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197501>

Co 掺杂对 Mn₃Sn_{1-x}Co_xC_{1.1} 化合物的磁性质、熵变以及磁卡效应的影响

Effects of Co doping on the magnetic properties, entropy change, and magnetocaloric effect in

Mn₃Sn_{1-x}Co_xC_{1.1} compounds

物理学报.2014, 63(16): 167502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167502>

一级相变磁制冷材料的基础问题探究

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

物理学报.2014, 63(14): 147502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147502>

综述

磁热效应材料的研究进展*

郑新奇¹⁾ 沈俊^{2)†} 胡凤霞³⁾ 孙继荣³⁾ 沈保根³⁾

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

3) (中国科学院物理研究所, 中国科学院大学, 北京 100190)

(2016年7月22日收到; 2016年8月2日收到修改稿)

磁制冷技术的发展取决于具有大磁热效应磁制冷材料的研发进展. 经过长期的工作积累, 特别是近20年来的努力, 许多新型磁制冷材料的探索和研究极大地促进了磁制冷技术的进步. 本文介绍了磁热效应的基本原理和磁制冷研究的发展历史, 系统综述了低温区和室温区具有大磁热效应的磁制冷材料的研究进展, 重点介绍了一些受到较为关注的磁热效应材料的最新研究成果. 低温区磁制冷材料主要包括具有低温相变的二元稀土基金属间化合物 (RGa , RNi , RZn , RSi , R_3Co 以及 $R_{12}Co_7$)、稀土-过渡金属-主族金属三元化合物 ($RTSi$, $RTAl$, RT_2Si_2 , RCO_2B_2 , RCO_3B_2) 以及四元化合物 RT_2B_2C 等, 其中 R 代表稀土元素, T 代表过渡金属. 这些材料一般都具有二级相变, 具有良好的热、磁可逆性, 也因其合金属性具有良好的导热性. 室温区磁制冷材料主要包括 Gd-Si-Ge, La-Fe-Si, MnAs 基, Mn 基 Husler 合金, Mn 基反钙钛矿, Mn-Co-Ge, Fe-Rh 以及钙钛矿氧化物等系列. 这些材料一般都具有一级相变, 多数在室温具有巨大的磁热效应而受到国内外的极大关注. 其中, La-Fe-Si 系列是国际上普遍认为具有重要应用前景的磁制冷工质之一, 也是我国具有自主知识产权的材料. 本文还对磁制冷材料的发展方向进行了展望.

关键词: 磁制冷材料, 磁热效应, 磁熵变, 磁性

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.65.217502

1 引言

现代社会人类生活越来越离不开制冷技术, 小到人们的日常生活中所用的家用空调、冰箱、食品冷藏柜、汽车空调, 大到中央空调、气体液化等. 目前普遍使用的制冷技术是传统的蒸气压缩式制冷, 其关键问题之一是工作气体为氨、二氧化碳和氟利昂等轻烃的卤代物质, 广泛使用的氟利昂制冷剂具有强的臭氧消耗效应, 虽然人们已经开始利用替代制冷剂取代氟利昂, 但目前常用的人工合成替代工质通常具有强温室效应. 传统制冷技术的另一关键问题是能源消耗大, 在能源日益紧张的今天, 找到

一种既环保又高效节能的新型制冷技术已经成为世界范围内亟待解决的问题. 基于材料的磁热效应发展而来的磁制冷技术是目前受到国内外广泛重视的一项有重要应用前景的新技术.

磁热效应是在130多年前被发现的. 1881年, Warburg^[1] 在实验中发现将铁放入磁场时会向外放热, 这就是后来被广泛研究的磁热效应现象. 这一发现不仅使人们增进了对材料物理性质的认识, 更重要的是为后来磁制冷技术的产生、发展和广泛应用奠定了基础. 磁热效应是所有磁性材料的内禀性质, 目前对磁热效应的一般定义为磁性材料在磁场增强或减弱时放热或吸热的物理现象^[2], 或者说

* 国家自然科学基金 (批准号: 51322605, 51501005, 11274357, 51271192, 51531008, 51271196)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: FRF-TP-15-010A1) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2016M591071) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jshen@mail.ipc.ac.cn

是材料在磁化或退磁过程中所产生的等温熵变或者绝热升温现象^[3](如图1所示). 在零磁场条件下, 磁体内磁矩的取向是无序的, 此时磁熵较大, 体系绝热温度较低; 外加磁场后, 磁矩在磁场的力矩作用下趋于与磁场平行, 导致磁熵减小, 绝热温度上升, 进而通过热交换向环境放热; 当磁场变小, 由于磁性原子或离子的热运动, 其磁矩又趋于无序, 绝热温度降低, 进而通过热交换从环境中吸热^[4].

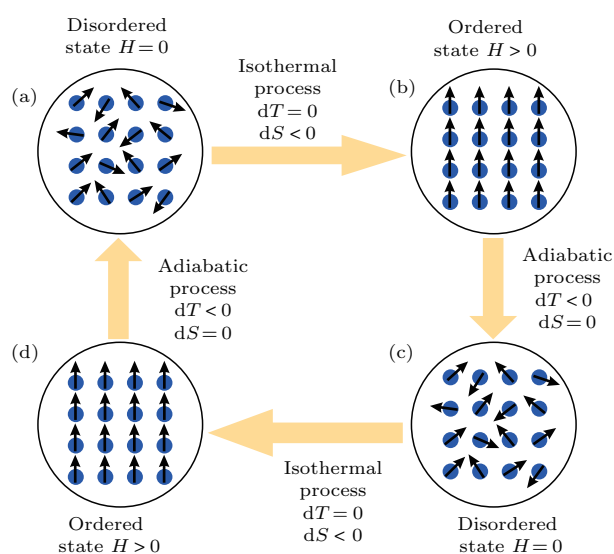


图1 (网刊彩色) 磁性系统在外加磁场或移除磁场时磁热效应的等温磁化和绝热退磁过程示意图 (a)→(b)或者(c)→(d)导致熵变的等温过程; (b)→(c)或者(d)→(a)产生温度改变的绝热过程

Fig. 1. (color online) Schematic diagram showing the cycle based on the magnetocaloric effect with and without a magnetic field applied to a magnetic system: The isothermal process (a) to (b) or (c) to (d), which leads to a change in entropy; and the adiabatic process (b) to (c) or (d) to (a), which yields the variation in temperature.

与普通的气体制冷相比, 利用磁热效应现象不断发展起来的磁制冷技术具有以下三个明显的优点: 1) 绿色环保, 磁制冷采用固体制冷工质, 解决了气体有毒、易泄漏、易燃以及对臭氧层的破坏和温室效应等问题; 2) 高效节能, 磁制冷产生磁热效应的热力过程是高度可逆的, 理论上其本征热力学效率可以达到卡诺效率, 而实际能实现的效率也可达到卡诺循环效率的60%—70%, 甚至更高; 3) 稳定可靠, 磁制冷无需气体压缩机, 振动与噪声小, 寿命长, 可靠性高.

近年来, 随着国防科技、医疗卫生等领域的飞速发展, 国家对液氢、液氮、液氧的需求越来越大. 液氢和液氮作为重要的制冷剂, 在物性测量、

超导应用、低温物理、医疗卫生等方面具有广泛的应用, 它们的重要温度点分别为4.2 K和77 K; 液氢和液氧作为重要的燃料和氧化剂, 在航空航天、军事国防、工业生产等方面具有广泛的应用, 它们的重要温度点分别为20.4 K和90 K. 其中, “重要温度点”具体指在一个大气压下物质液化/气化的温度. 液氢、液氮、液氧的获得都需要用到制冷技术, 可以通过磁制冷来实现. 另外, 低温和极低温环境的获得也是当今科学研究实现高精尖发展的必备条件, 这些极端环境科研平台的搭建也可以通过磁制冷技术来实现. 还需要指出的是, 制冷技术特别是室温制冷技术在日常生活、气体液化、现代工业、农业、交通、医疗、航空航天、军事和科学研究等领域有十分广泛的应用, 室温磁制冷技术一旦得到应用和推广, 将产生巨大的经济效益, 会直接影响人们的工作和生存环境, 甚至可能改变人们的生活方式.

磁制冷技术的发展与应用取决于磁制冷材料性能的不断改进, 因此新型磁制冷材料的探索和磁热效应的研究始终为人们所重视, 一直是国际上研究的热点课题. 开展磁制冷材料和磁热效应的研究, 不仅对磁制冷技术应用有重要的实际意义, 而且对凝聚态物理的发展也将具有重要的学术意义.

2 磁热效应的热力学描述^[5]

根据热力学基本理论可建立起磁化强度、磁场与熵、温度之间的关系. 材料的热学性质可由吉布斯自由能 G 来表示. 对于温度为 T , 压力为 P 和磁场为 H 的磁性体系, G 与内能 U 、熵 S 、磁化强度 M 和体积 V 的关系为

$$G = U - TS + PV - MH. \quad (1)$$

相同磁场变化下, 可以用等温磁熵变 (ΔS_M) 和绝热温升 (ΔT_{ad}) 表征磁热效应的大小. 对应的全微分:

$$dG = VdP - SdT - MdH. \quad (2)$$

因此对吉布斯自由能有下列各式:

$$S(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, P}, \quad (3)$$

$$M(T, H, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P}. \quad (4)$$

由(3)式和(4)式可以得到著名的Maxwell关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}. \quad (5)$$

熵 $S(T, H, P)$ 的全微分可以表示为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP. \quad (6)$$

在恒定磁场、恒定压力下,系统的比热 $C_{H,P}$ 定义为

$$C_{H,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P}. \quad (7)$$

下面讨论在压力恒定($dP = 0$)情况下的几种情形.

1) 等温条件下($dT = 0$),由(5)和(6)式可知

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (8)$$

对(8)式积分可求得等温条件下的磁熵变 ΔS :

$$\begin{aligned} \Delta S(T, H, P) &= S(T, H, P) - S(T, H = 0, P) \\ &= \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} dH. \end{aligned} \quad (9)$$

当 $k_B T \gg gJ\mu_B H$ (k_B 为玻尔兹曼常数, g 为朗德因子, J 为总量子数, μ_B 为玻尔磁子)时,对顺磁体,

$$M = \frac{C_J H}{T}, \quad (10)$$

对铁磁体,居里温度 T_C 以上,

$$M = \frac{C_J H}{T - T_C}, \quad (11)$$

其中 $C_J = N\mu_B^2 g^2 J(J+1)$ 为居里常数. 因此对应的熵变分别为

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \quad (\text{顺磁体}), \quad (12)$$

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \quad (\text{铁磁体}). \quad (13)$$

由(12)和(13)式可知,要得到大的等温磁熵变材料需要具有大的磁矩和磁场变化,对于顺磁体温度应尽量接近0 K,对于铁磁体温度应接近 T_C .

2) 绝热条件($dS = 0$)下,由(5), (6)和(7)式可知,

$$dT = -\frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \quad (14)$$

积分可以得到绝热温度变化 ΔT_{ad} :

$$\Delta T_{ad} = -\int_0^H \frac{T}{C_{H,P}} \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} dH. \quad (15)$$

3) 等磁场条件($dH = 0$)下,

$$dS = \frac{C_H}{T} dT. \quad (16)$$

对(16)式积分就可得到该磁场下的熵:

$$S(H, T) = \int_0^T \frac{C_H}{T} dT. \quad (17)$$

由实验上测得 $M(T, H)$ 及 $C(H, T)$,根据(9)和(15)式可求得熵变 ΔS 和绝热温升 ΔT_{ad} . 但这样得到的 ΔS 是总熵变,而磁性固体的总熵变是由磁熵变 ΔS_M 、晶格熵变 ΔS_L 和电子熵变 ΔS_E 三部分组成的. 对于具有局域磁矩的材料来说,总熵变可近似写成

$$\Delta S(T, H) = \Delta S_M(T, H) + \Delta S_L(T) + \Delta S_E(T). \quad (18)$$

但对于具有巡游磁性的材料,只有在不考虑电子-晶格耦合的情况下,晶格熵变 ΔS_L 才可表达为

$$\begin{aligned} S_L &= R \left[-3 \ln(1 - e^{T_D/T}) \right. \\ &\quad \left. + 12 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

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

电子熵变 ΔS_E 可表示为: $S_E = \gamma T$, 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.

自由体系的 S_M 由磁系统的自由能 F_M 决定,

$$S_M = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H, \quad (20)$$

$$F_M = -Nk_B T \ln(Z_J(x)), \quad (21)$$

其中 Z_J 为配分函数, N 为原子数, $x = (Jg\mu_B H)/(k_B T)$. 结合(20)和(21)式可以得到磁熵的表达式:

$$\begin{aligned} S_M(T, H) &= Nk_B \left[\ln \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}x\right)} - x B_J(x) \right], \end{aligned} \quad (22)$$

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,

$$S_M(T, H) = Nk_B \left[\ln(2J+1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{T^2} \right]. \quad (23)$$

对于铁磁体在居里温度以上,

$$S_M = Nk_B \left[\ln(2J+1) - \frac{1}{2} \frac{C_J H^2}{(T - T_C)^2} \right]. \quad (24)$$

对于完全无序态 ($H = 0, T \rightarrow \infty$), 具有局域磁矩的系统的磁熵达到最大,

$$S_M = Nk_B \ln(2J + 1). \quad (25)$$

1984年, Oesterreicher 和 Parker^[6] 用分子场理论得到铁磁体在居里温度附近磁熵变对外加磁场的依赖关系,

$$\Delta S_M = -1.07R \left(\frac{g_J \mu_B J H}{k_B T_C} \right)^{2/3}, \quad (26)$$

其中 R 为普适气体常数. 从 (26) 式可以看出, 居里温度附近磁热效应与磁场之间满足 ΔS_M (或 ΔT) - $H^{2/3}$ 的线性关系, 即 ΔS_M 的 $H^{2/3}$ 定律.

图 2 示意性地给出了表征磁热效应的两个量 ΔS_M 和 ΔT_{ad} 以及各热力学量之间的关系^[7]. 由图 2 可知, 对铁磁体而言, 绝热条件下加磁场 ($H_0 \rightarrow H_1$), 体系的熵不变, 温度从 T_0 升高到 T_1 , 用绝热温变 ΔT_{ad} 表征; 等温条件下加磁场, 材料的熵变从 S_0 降低到 S_1 , 用等温磁熵变 ΔS_M 来表征. ΔT_{ad} 和 ΔS_M 都可以表征材料的磁热效应. 加磁场前后对于铁磁体和顺磁体, 磁矩对应从无序到序, 磁熵变一般为负值, 而绝热温变一般则为正值.

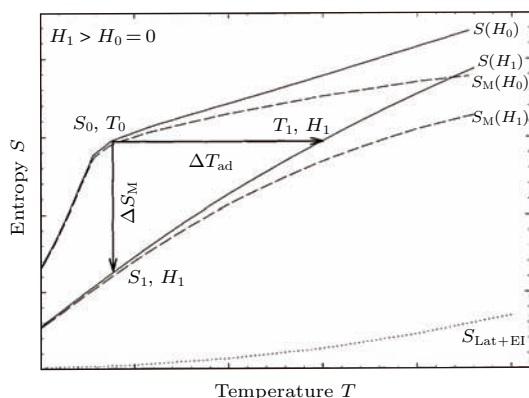


图 2 熵 S 与温度 T 关系示意图^[7] 实线表示不同磁场 $H_0 = 0$ 和 $H_1 > 0$ 下的总熵; 点线表示晶格熵与电子熵的和; 划线表示扣除晶格熵变和电子熵变贡献后的磁熵变

Fig. 2. The S - T diagram illustrating the existence of the magnetocaloric effect^[7]. The solid lines represent the total entropy in two different magnetic fields: $H_0 = 0$ and $H_1 > 0$. The dotted line shows the combined lattice and electronic (non-magnetic) entropy, and dashed lines show the magnetic entropy in the two fields.

从以上对磁热效应的热力学描述可见, 要获得大的磁热效应材料应该具有: 1) 大的总角动量量子数 J ; 2) 铁磁性材料在居里温度附近磁化强度有比较大的变化, 即有大的值 $(dM/dT)_{P,H}$; 3) 相同的

$\Delta S_M, T/C_{H,P}(T)$ 值越大, 得到的绝热温变 ΔT_{ad} 也越大.

3 磁制冷材料的发展概况

自从 Warburg^[1] 首次发现铁的磁热效应现象以来, 人们从理论和实际应用上对材料的磁热效应加以不断深入的研究. 早期对顺磁盐的研究是整个磁热效应和磁制冷技术研究的开始. 1926年和1927年, Debye^[8] 和 Giauque^[9] 分别从理论上推导出可以利用绝热去磁制冷的结论, 他们提出利用顺磁盐在磁场下的可逆温变获得超低温的构想. 1933年, Giauque 和 McDougall^[10] 根据这一构想利用顺磁盐材料 $Gd(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 成功获得了 0.25 K 的低温, 此后许多顺磁盐被用作磁制冷材料, 例如 $Fe(NH_4)(SO_4) \cdot 2H_2O$ ^[11], $GGG(Gd_3Ga_5O_{12})$ ^[12,13] 和 $DAG(Dy_3Al_5O_{12})$ ^[12,14,15] 等. 由于顺磁盐的导热性相对较低, 对绝热去磁不利, 于是人们对稀土金属间化合物的磁热效应研究产生了很大的兴趣, 早期的研究主要集中于 RAI_2 和 RNi_2 (R 为稀土金属) 等材料, 表 1 列出了部分研究结果^[16-21]. 在对大量磁热效应材料进行研究的同时, 绝热去磁制冷技术在低温区 (20 K 以下) 得到了广泛应用, 顺磁盐的绝热退磁技术逐步成为获得 mK 级超低温的标准手段. 但当温度降低到 mK 量级时, 按照通常的顺磁理论, 此时磁矩趋于一致排列, 几乎不受外磁场影响, 磁热效应也就失效了. 此后人们将去磁对象从原子自旋改为核自旋, 成功地实现了核去磁制冷, 得到了 10^{-6} K 以下的超低温. 核去磁制冷技术现已成为低温物理研究中获得超低温不可缺少的手段.

尽管顺磁盐绝热退磁技术在获得超低温方面显示出了绝对优势, 但在约 20 K 时典型的顺磁盐都表现出大的晶格熵变, 甚至与磁熵变的大小相当, 由于在磁制冷循环中需要扣除晶格熵在两等温过程中的变化^[29], 这样获得的磁熵变就非常小, 几乎所有顺磁盐的制冷能力在热接收器温度为 20 K 时都接近零. 为了获得较高温度使用的磁制冷材料, 因此对 20 K 以上至室温附近的磁热效应材料也进行了广泛的研究. 根据磁制冷材料的工作温区, 大致可分为低温 (20 K 以下)、中温 (20—77 K) 和高温 (77 K 以上至室温附近) 磁制冷材料. 中温区是液化氢、液化氮的重要温区, 在几十年的时间

表1 30 K 以下温区的一些磁制冷材料 [16–28]
Table 1. The magnetocaloric materials at $T < 30$ K [16–28].

磁工质	居里温度 T_C/K	外加磁场变化 $\Delta H/T$	磁熵变 $-\Delta S_M/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	绝热温度变化 $\Delta T_{ad}/K$
Er ₃ AlC	5.5	7.5	14.1*	
Er ₃ AlC	5.5	7.53		12.7
ErNiAl	6	5	21.6	
ErNi ₂	6	7.5	8.10*	
Er ₃ AlC _{0.5}	6.5	7.53		10.4
ErAgGa	7	7.5	6.50*	
Er ₃ AlC _{0.25}	7	7.53		9.6
Er ₃ AlC _{0.1}	8	7.53		8
ErAgGa	8.5	7.53		6.4
(Dy _{0.26} Er _{0.74})Ni ₂	9.5	7.5	13.4*	
(Gd _{0.20} Er _{0.80})NiAl	11	5	18.4	
(Dy _{0.25} Er _{0.75})Al ₂	24.4	5	22.0	
ErAl ₂	13.5	5	37.1	12.3
(Dy _{0.1} Er _{0.9})Al ₂	17.7	7.5	19.0*	13.1
DyNi ₂	20	5	21.4	8.8
ErGa	30	5	21.3	
TmGa	15	5	34.3	
Ho _{0.1} Er _{0.9} Ni	11	5	34.0	8.9
Ho ₁₂ Co ₇	30	5	19.2	4.6
Er ₁₂ Co ₇	13.5	5	18.3	
Er ₃ Co	13	5	24.5	
TmZn	8	5	26.9	

* 磁熵变数据为磁热效应中的使用熵, 与麦克斯韦关系直接计算的磁熵变数值有所不同, 具体计算方式参照 Gschneidner 等 [16] 的论述.

里, 人们相继发现了一些典型的可以在 20—77 K 温区工作的磁制冷材料. Hashimoto 等 [30] 设计了 (ErAl₂)_{0.312}(HoAl₂)_{0.198}(Ho_{0.5}Dy_{0.5}Al₂)_{0.490} 复合材料, 其居里温度在 10—40 K 之间, 并将此材料用于理想的 Ericsson 循环 (包括两个等磁场过程和两个等温过程). 随后, Takeya 等 [31] 报道 (Gd_{0.54}Er_{0.46})AlNi 化合物的磁熵变可以达到理论值的 86.6%, 并且在约 15 K 到 45 K 温度范围内熵变数值基本上保持不变. 在近年来的研究中, Laves 相 RCo₂ 化合物比较受关注. RCo₂ 化合物在受到磁场、压力或温度等影响下会产生一级相变, 即巡游电子变磁性 (itinerant electron metamagnetism), 这种相变在非磁态、低诱导磁矩态或者铁磁态之间发生, 通常被认为它源自于费米能级附近特殊的能

带结构 [32]. 由于 RCo₂ ($R = Dy, Ho, Er$) 化合物发生顺磁到亚铁磁的一级相变 [32,33], 因此也产生了大的磁热效应 [34–38]. 以单晶 ErCo₂ 为例, 0—5 T 磁场变化下的熵变峰值为 37.2 J/(kg·K), 如图 3 所示 [39]. 然而, Herrero-Albillos 等 [40] 利用高精度差示扫描量热仪 (DSC) 的研究表明, RCo₂ ($R = Ho, Er$) 化合物存在明显的磁滞后效应, 临界温度受磁场影响明显, 但 DyCo₂ 化合物没有明显的滞后效应, 表现出了弱一级相变. 此外, RCo₂ ($R = Ho, Er$) 化合物在等磁场和等温条件下的熵变存在明显的差异. 近些年来, 国内外研究者针对二级相变低温磁制冷材料做了一系列重要工作, 后面将会进行详细介绍.

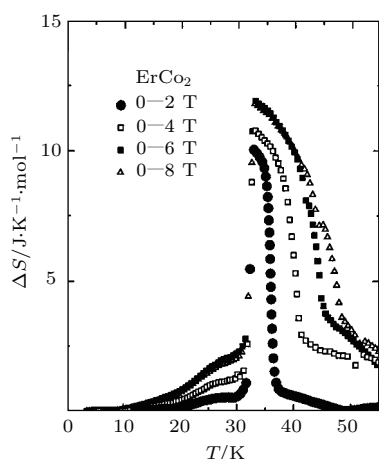

 图3 ErCo₂ 化合物的熵变随温度的变化 [39]

 Fig. 3. Temperature dependences magnetic entropy change of ErCo₂ compound [39].

在 77 K 到室温附近的高温区, 相变温度在约 77—250 K 温度范围的磁热效应材料研究相对较少. 单质 Dy 是在这一温区性能较好的磁制冷材料之一 [41,42], 在 7 T 磁场的变化时产生的 ΔT_{ad} 达到 12 K, 对应的居里温度约 180 K. 另外, 非晶材料 $R_x(T_1, T_2)_{1-x}$ (其中 R 为稀土金属元素, T_1, T_2 分别是两种 3d 过渡族金属) [43,44] 在约 100—200 K 时也有较大的磁热效应. 与低温与中温区磁制冷相比, 室温磁制冷无疑具有更重要的意义, 室温磁热效应材料的研究也受到极大重视. 1976 年, Brown [45] 经过对多种铁磁性金属和合金的比较研究, 发现单质金属 Gd ($T_C = 293$ K, 二级相变) 具有诸多优点, 是最适合用作室温磁制冷的材料, 并报道了其所在实验室研制的磁制冷装置. 该系统在 0—7 T 磁场变化时, 等温条件下放热可达 4 J/(kg·K), 相当于在绝热条件下温度升高了 14 K. 在此后的很长时间, 稀土金属 Gd 被认为是室温区惟一可被利用的磁制冷工质. 最近 20 年来, 在室温磁制冷材料的研究方面也取得了重要的进展: 1997 年, 美国 Ames 实验室报道了具有巨磁热效应的 GdSiGe 材料, 该材料在室温 5 T 磁场下的磁熵变值为 18.5 J/(kg·K), 其大的磁热效应来源于 T_C 附近的一级磁相变 [46,47]; 1996 年, 张西祥等 [48] 率先报道了稀土钙钛矿氧化物 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_6$ 和 $La_{0.60}Y_{0.07}Ca_{0.33}MnO_6$ 的磁热效应, 并指出该系列材料居里温度的易调节性有助于在磁制冷中的应用; 2000 年, 中国科学院物理研究所报道了具有巨大磁熵变的 $La(Fe, M)_{13}$ ($M = Si, Al$) 稀土-铁基化合物和 Ni-Mn-Ga 合金新材料, 之后通过

Co 的替代或间隙原子的引入, 使化合物在室温呈现巨大的磁熵变 ($La(Fe, Co, Si)_{13}$ 为 20.3 J/(kg·K), $LaFe_{11.5}Si_{1.5}H_{1.8}$ 为 20.5 J/(kg·K)), 室温磁熵变值远高于 Gd 的值, 并且化合物的相变温度 (即产生大磁熵变的温度) 在 127—340 K 之间连续可调 [49—55]; 2001 年底和 2002 年初, 日本京都大学和荷兰阿姆斯特丹大学相继报道的 $MnAs_{1-x}Sb_x$ [56] 和 $MnFeP_xAs_{1-x}$ [4] 系列化合物在室温区也呈现巨大的磁熵变; 2004 年, 美国标准化研究所报道了 $Gd_5Si_{1-x}Ge_x$ 化合物中加入少量铁, 可明显降低该化合物在磁化循环时的磁滞损耗 [57]; 2005 年, Krenke 等 [58] 报道了 NiMnSn 合金呈现室温大磁熵变, 在 5 T 磁场下的室温正磁熵变值为 18 J/(kg·K); 2006 年又有一些关于形状记忆合金室温大磁熵变的报道 [59—61]. 图 4 给出了几种典型的磁热材料在居里温度处的磁熵变 [62].

人们在探索室温附近具有高制冷效率材料的同时, 也一直在进行磁制冷样机的设计和研制. 经过几十年的艰苦努力, 在室温磁制冷样机的研究方面同样取得了重要进展: 1976 年, 美国 NASA 的 Brown 研制了室温磁制冷样机, 采用超导磁体, 以金属 Gd 为磁工质, 获得了 80 K 制冷温跨、8 W 的制冷功率, 首次在实验室实现了室温磁制冷; 1998 年, 美国宇航公司研发的室温磁制冷样机, 具有 38 K 的温跨、600 W 的制冷量, 无故障运行了 18 个月, 表明了室温磁制冷技术的实用化成为可能; 2001 年, 美国宇航公司又研制推出了世界上第一台成功运转的永磁、回转型室温磁制冷机, 加速了室温磁制冷机的研制进程. 2003 年, 日本中部电力公司和日本东芝公司研制的室温旋转式样机, 采用 NdFeB 磁体, 磁场强度为 0.76 T, 体现了一定的实用性. 2006 年, 中国科学院理化技术研究所研制的室温磁制冷样机, 采用 NdFeB 永磁体, 当磁场强度为 1.5 T 时, 获得了最低 270.3 K 无负荷制冷温度, 最大 42.3 K 无负荷高低温端温跨, 以及 18.2 K 高低温端温跨时 51.3 W 最大制冷量; 2012 年, 中国科学院理化技术研究所提出复合式磁制冷新概念, 研制了一台氦气斯特林耦合稀土 Gd 磁制冷机; 最近又研制了 LaFeSi 材料的制冷机, 开机运行 9 分钟后低温端达到 266 K, 得到了 40 K 的高低温温跨, 在 30 K 的高低温温跨下测得制冷量为 41 W, 显示了良好的制冷性能, 为推动室温磁制冷技术应用奠定了良好的基础. 2015 年, 海尔集团在美国举行的国

际电子消费展上, 展出了无压缩机、零噪声磁制冷酒柜, 表明磁制冷技术进入家庭、实现应用的可能性. 磁制冷机的研制表明, 在室温附近实现磁制冷

是完全可行的, 与传统气体压缩制冷技术相比制冷效率可以更高, 因而在实际应用中将可能具有竞争优势.

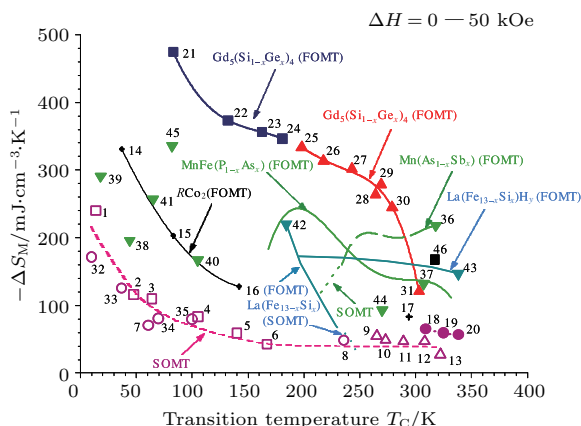


图4 (网刊彩色) $R\text{Co}_2$, $R\text{Al}_2$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$, $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ 和 $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ 型各种不同材料在 0—5 T 磁场变化下的熵变与居里温度之间的关系, FOMT 表示一级相变, SOMT 表示二级相变, 图中的数字分别是下面列出的成分 (1 Oe = 79.5775 A/m) [62]

Fig. 4. (color online) The magnetic entropy change for a field change from 0 to 5 T for the $R\text{Co}_2$, $R\text{Al}_2$, $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_4$, $\text{Mn}(\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x)$, $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ and $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ families plus a number of individual compounds with first-order (FOMT) and second-order magnetic transitions (SOMT) versus the Curie temperature [62].

1-ErAl ₂	2-Dy _{0.7} Er _{0.3} Al ₂	3-DyAl ₂	4-TbAl ₂
5-Tb _{0.4} Gd _{0.6} Al ₂	6-GdAl ₂	7-Er(Co _{0.85} Si _{0.15}) ₂	8-TbCo ₂
9-Gd ₄ Bi ₃	10-Gd ₄ (Bi _{2.25} Sb _{0.75})	11-Gd ₄ (Bi _{1.5} Sb _{1.5})	12-Gd ₄ (Bi _{0.75} Sb _{2.25})
13-Gd ₄ Sb ₃	14-ErCo ₂	15-HoCo ₂	16-DyCo ₂
17-Gd	18-Gd ₅ Si _{2.3} Ge _{1.7}	19-Gd ₅ Si ₃ Ge	20-Gd ₅ Si ₄
21-Gd ₅ Si _{0.5} Ge _{3.5}	22-Gd ₅ SiGe ₃	23-Gd ₅ Si _{1.2} Ge _{2.8}	24-Gd ₅ Si _{1.3} Ge _{2.7}
25-Gd ₅ Si _{1.5} Ge _{2.5}	26-Gd ₅ Si _{1.6} Ge _{2.4}	27-Gd ₅ Si _{1.8} Ge _{2.2}	28-Gd ₅ Si _{1.95} Ge _{2.05}
29-Gd ₅ Si _{1.98} Ge _{2.02}	30-Gd ₅ Si _{2.02} Ge _{1.98}	31-Gd ₅ Si _{2.1} Ge _{1.9}	32-HoCoAl
33-DyCoAl	34-TbCoAl	35-GdCoAl	36-MnAs
37-MnFeP _{0.45} As _{0.55}	38-TbN	39-HoN	40-Tb ₅ Si ₂ Ge ₂
41-Dy ₅ Si ₃ Ge	42-La(Fe _{11.7} Si _{1.3})	43-La(Fe _{11.5} Si _{1.5})H _{1.8}	44-La _{1.4} Ca _{1.6} Mn ₂ O ₇
45-Gd ₅ Sn ₄	46-Ni _{55.2} Mn _{18.6} Ga _{26.2}		

4 低温区磁制冷材料

近些年来, 中国科学院物理研究所等研究团队针对低温区磁制冷材料做了一系列研究工作, 并且取得了重要进展. 这些低温磁热效应材料主要包括稀土-非稀土二元化合物, 稀土-过渡金属-主族金属三元化合物以及四元化合物 RT_2B_2C 等, 其中 R 代表稀土元素, T 代表过渡金属. 这些材料都以二级相变为主, 具有良好的热、磁可逆性, 也因其合金属性具有良好的导热性. 例如: $R\text{Al}_2$ ($R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}, \text{Dy}_x\text{Er}_{1-x}, \text{GdPd}$) [30,63–66],

$R\text{NiAl}$ ($R = \text{Gd}_x\text{Er}_{1-x}$) [31], $R\text{CoAl}$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [67], $R\text{Ni}_2$ ($R = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [68], $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [69,70], $R\text{Ga}$ ($R = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Gd-Er}$) [22,71–76], $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$ [24], $R\text{CuAl}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [77–82], $R\text{FeSi}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) [83–85], $R\text{CuSi}$ ($R = \text{Ho}, \text{Dy}$) [86,87] 及 $\text{Gd}(\text{Cd}, \text{Ru})$ [88] 等. 二元合金方面, $R\text{Ga}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) 化合物具有自旋重取向 (SR) 和铁磁 (FM) 到顺磁 (PM) 的两个连续的磁相变以及由两个磁相变导致的磁熵变峰 (如图 5). Zheng 等 [74] 研究发现, 少量

Gd 替代ErGa 中的部分 Er 后, 化合物在 SR 转变和 FM-PM 相变附近的最大磁熵变均明显减小. 但随 Gd 含量的增多, 制冷温区和制冷能力都显著增大. PrGa 化合物具有锥角磁结构, 在磁熵变曲线上呈现平台状而不是尖峰状 [75]. Ho₁₂Co₇ 化合物的磁熵变曲线上出现两个峰, 当磁场变化小时, 两个峰距离较远, 当磁场变化增大时, 两个峰交叠形成一个更宽更高的峰 [24]. Er₁₂Co₇ 化合物的磁熵变主要来源于 FM-PM 相变, 磁熵变曲线上只显示一个峰, 在 0—2 T 磁场变化下, 磁热效应表现优异. 随着 Ho 原子替代量的增大, Er_{12-x}Ho_xCo₇ 的制冷温区逐渐增大, 磁熵变峰值呈现先减小再增加的变化趋势 [25]. R₃Co 系列中 Tb₃Co, Dy₃Co, Ho₃Co 材料经历两个相变 [89—91], 在磁熵变曲线上呈现两个峰, Er₃Co 及 Tm₃Co 只经历一个明显的磁相变 [92—94], 在磁熵变曲线上呈现一个峰 (图 6). 在这些材料中, Tb₃Co 具有最高的工作温区 (80 K 附近) [90], Tm₃Co 具有最低的工作温区 (7 K 附近) [94]. 在 0—5 T 磁场变化下, PrSi 化合物的磁

熵变峰值为 15.3 J/(kg·K) [95]. Er₃Co 化合物具有最大的磁热效应, 在 0—5 T 磁场变化下, 其磁熵变峰值为 24.5 J/(kg·K) [26]. Er₃Co 与 Gd₃Co 具有不同的低温磁有序基态, 因此替代样品在低温区呈现一个有序-有序相变, 这在磁熵变曲线上相应地呈现出两个峰, 例如 Er₂GdCo 化合物. Gd 原子的替代量为 1.5 时, 制冷能力 RC 出现最大值, 相比 Er₃Co 和 Gd₃Co 而言, 制冷能力有 20%—30% 的提高 [93]. 三元合金方面, RCuSi 系列所有样品均为反铁磁体, 奈尔温度处于 7—14 K 的低温区内, 在外加磁场的诱导下发生反铁磁 (AFM) 到 FM 的变磁转变. 大部分样品均具有良好的磁、热可逆性. HoCuSi 在相变温度附近出现体积突变, 强烈影响了其磁晶耦合. 高的饱和磁化强度、AFM-FM 变磁转变以及相变附近的体积突变共同导致了 HoCuSi 化合物的巨大磁热效应. 在 0—5 T 磁场变化下, HoCuSi 的磁熵变峰值高达 33.1 J/(kg·K) [86], 远高于同温区绝大多数磁制冷材料的磁熵变. 即使在 0—2 T 的低磁场变化下, HoCuSi 的最大磁熵变也

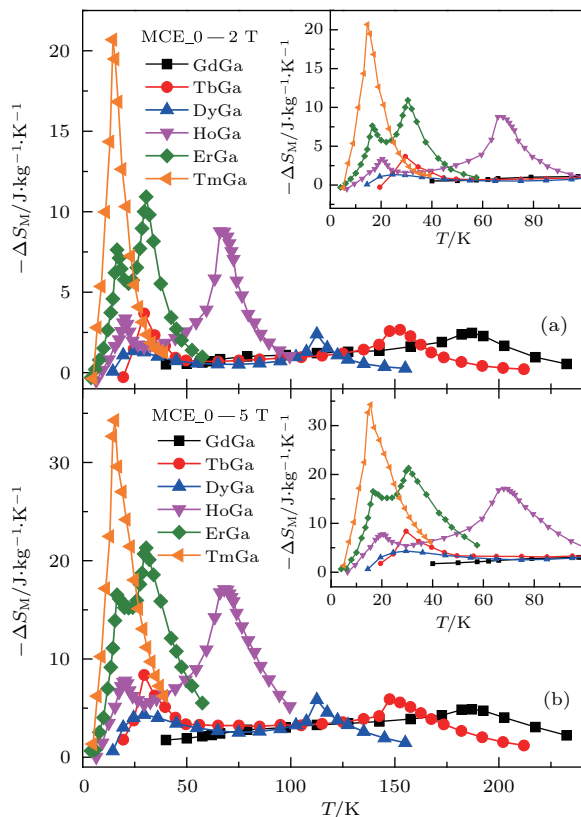


图 5 (网刊彩色) R₃Ga (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) 化合物在 (a) 0—2 T 和 (b) 0—5 T 磁场变化下的磁熵变曲线
Fig. 5. (color online) The magnetic entropy change curves of R₃Ga (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) compounds under a field change of (a) 0—2 T and (b) 0—5 T.

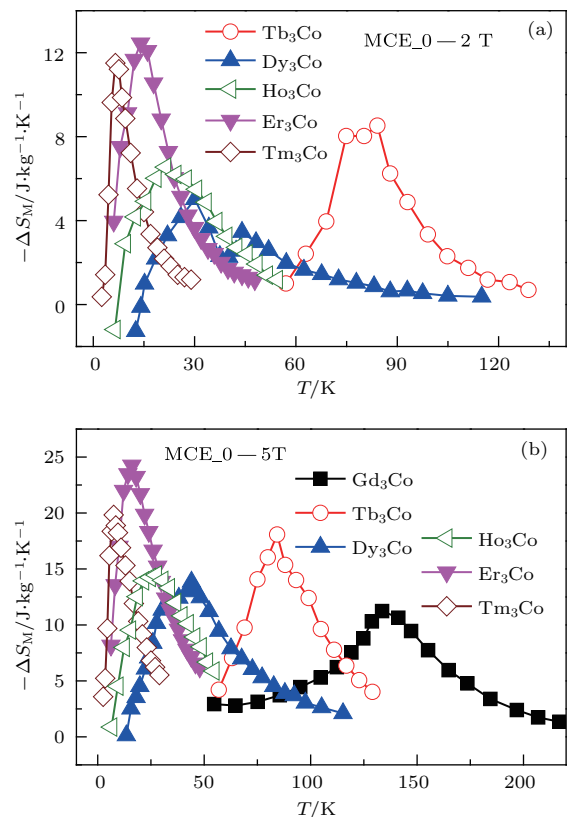


图 6 (网刊彩色) R₃Co (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) 化合物在 (a) 0—2 T 和 (b) 0—5 T 磁场变化下的磁熵变曲线
Fig. 6. (color online) The magnetic entropy change curves of R₃Co (*R* = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) under a field change of (a) 0—2 T and (b) 0—5 T.

达到了 16.7 J/(kg·K), 非常有利于应用. $RCuAl$ 系列都为铁磁基态, 随着稀土原子序数的增大, $RCuAl$ 的相变温度逐渐变小, 磁熵变峰值先增大后减小. $HoCuAl$ 的磁熵变峰值最大, 在 0—5 T 磁场变化下, 其磁熵变峰值高达 30.6 J/(kg·K)^[82]. 非晶与多晶样品相比, 呈现自旋玻璃性质, 磁热效应显著减小. 样品纯度也对磁热效应的影响很大, 高质量 $HoCuAl$ 样品比不纯的样品磁熵变峰值高 25%. $TmCuAl$ 在 3 K 附近的低温区具有非常好的磁热效应表现, 0—2 T 磁场变化下, 磁熵变峰值高达 17.2 J/(kg·K)^[81], $RCuAl$ 系列材料的磁热效应如图 7 所示. 四元合金方面, RNi_2B_2C 系列是一种存在多种有序态的材料, 大部分材料除了具有磁有序还具有超导有序态. 例如, $Dy_{0.9}Tm_{0.1}Ni_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$, $Dy_{0.3}Ho_{0.7}Ni_2B_2C$, $Dy_{0.5}Ho_{0.5}Ni_2B_2C$, $Dy_{0.7}Ho_{0.3}Ni_2B_2C$, $DyNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$ 都具有超导有序温度, 如表 2 所列. 该系列材料的磁有序温度多集中在 5—10 K 之间, 适合工作温区为低温区^[96–98]. 其中 Dy 基材料磁热效应较大, 其中

$Dy_{0.7}Ho_{0.3}Ni_2B_2C$ 在 0—5 T 磁场变化下的磁熵变峰值为 20.2 J/(kg·K). Er 基材料磁热效应相对较小, 其中 $ErNi_{1.9}Fe_{0.2}B_2C$ 在 0—5 T 磁场变化下的磁熵变峰值仅为 8.0 J/(kg·K). Zhang 和 Shen^[99], Li^[100] 分别对低温磁热效应材料有侧重地进行了综述. 部分材料的磁热效应参数见表 1 和表 2.

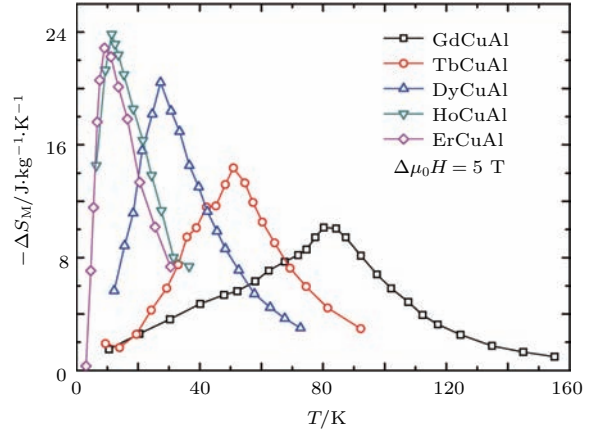


图 7 (网刊彩色) $RCuAl$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) 化合物在 0—5 T 磁场变化下的磁熵变曲线^[99]

Fig. 7. (color online) The magnetic entropy change curves of $RCuAl$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) compounds under a field change of 0–5 T^[99].

表 2 三元合金化合物 ($R-T-Si$, $R-T-Al$, $R-Co-B$) 及四元合金化合物 ($R-Ni-B-C$) 的相变温度及磁热效应参数^[67,77–87,99–127]

Table 2. The magnetic transition temperatures and magnetocaloric effect parameters of ternary intermetallic compounds ($R-T-Si$, $R-T-Al$, $R-Co-B$) and quaternary intermetallic compounds ($R-Ni-B-C$)^[67,77–87,99–127].

Materials	T_{ord}/K	$-\Delta S_M / J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$		$\Delta T_{ad} / K$		$RC / J \cdot kg^{-1}$	RCP
		2 T	5 T	2 T	5 T	5 T	5 T
GdFeSi	130	6.0	11.3	—	—	373	—
TbFeSi	110	9.8	17.5	4.1	8.2	311	—
DyFeSi	70	9.2	17.4	3.4	7.1	308	—
HoFeSi	29	7.1	16.2	—	—	309	—
ErFeSi	22	14.2	23.1	2.9	5.7	365	—
ErCoSi	5.5	18.7	25.0	—	—	372	—
DyNiSi	8.8	12.1	22.9	—	—	434	—
HoNiSi	3.8	17.5	26.0	4.5	8.5	471	—
ErNiSi	3.2	8.8	19.0	2.5	—	309	—
GdCuSi	14	2.6	9.2	—	—	194	—
TbCuSi	11	2.7	10.0	—	—	246	—
DyCuSi	10	10.5	24.0	—	—	381	—
HoCuSi	7	16.7	33.1	—	—	385	—
ErCuSi	7	14.5	23.1	—	—	471 ^a	—
ErCr ₂ Si ₂	1.9	24.1	29.7	8.4	17.4	—	388
GdCr ₂ Si ₂	4.5	3.1	14.1	—	—	—	212
TmMn ₂ Si ₂	5.5	15.3	22.7	5.0	10.1	—	250
ErMn ₂ Si ₂	6.5	20.0	25.2	5.4	12.9	—	365
GdFeAl	265	1.8	3.7	—	—	420	—
DyFeAl	129	3.1	6.4	—	—	457	—
HoFeAl	80	3.4	7.5	—	—	435	—
ErFeAl	55	2.4	6.1	—	—	240	—

表 2 (续)
Table 2. (continued)

Materials	T_{ord}/K	$-\Delta S_M/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$		$\Delta T_{ad}/K$		$RC/J \cdot kg^{-1}$	RCP
		2 T	5 T	2 T	5 T	5 T	5 T
GdCoAl	100	4.9	10.4	—	—	590	—
TbCoAl	70	5.3	10.5	—	—	407	—
DyCoAl	37	9.2	16.3	—	—	487	—
HoCoAl	10	12.5	21.5	—	—	454	—
TmCoAl	7.5	10.2	18.2	—	—	211	—
GdNiAl	68	5.4	10.9	—	4.1	534	—
HoNiAl	14	12.3	23.6	4	8.7	421	—
ErNiAl	6	—	21.6	—	6.3	230	—
TmNiAl	4	5.5	12.7	—	—	109	—
GdCuAl	81	5.2	10.1	—	—	460	—
TbCuAl	52	6.2	14.4	—	—	401 ^b	—
DyCuAl	28	10.9	20.4	3.6	7.7	423	—
HoCuAl	11.2	17.5	30.6	—	—	486	—
ErCuAl	7	14.7	22.9	—	—	321	—
TmCuAl	2.8	17.2	24.3	4.6 ^c	9.4 ^c	372	—
HTM-GdPdAl	49	5.3	6.2	—	—	362	—
HTM-TbPdAl	43	5.8	11.4	—	—	350	—
HTM-DyPdAl	22	7.8	14.7	—	—	304	—
LTM-HoPdAl	10	2.6	13.7	—	—	174 ^b	—
HTM-HoPdAl	12	12.8	20.6	—	—	386	—
LTM-ErPdAl	10	2.0	11.6	—	—	139 ^b	—
HTM-ErPdAl	5	12.0	24.3	—	—	299	—
ErAgAl	14	4.2	10.5	—	—	—	261
TmAgAl	3.3	7.1	12.4	—	—	—	214
HoAgAl	18	3.8	10.3	—	—	—	344
TmZnAl	51	4.8	9.1	—	—	—	318
GdCo ₂ B ₂	25	9.3	17.1	—	—	—	462
TbCo ₂ B ₂	15	1.5	6.2	—	—	—	292
DyCo ₂ B ₂	10	5.4	12.1	—	—	—	282
HoCo ₂ B ₂	10	6.8	12.2	—	—	—	271
GdCo ₃ B ₂	54	5.0	9.4	2.8	5.2	—	357
TbCo ₃ B ₂	28	4.9	8.7	4.0	7.3	—	295
DyCo ₃ B ₂	22	7.4	12.6	6.4	11.6	—	397
GdNiBC	15	9.3	19.8	4.2	9.9	—	474
ErNiBC	5	17.1	24.8	5.3	8.6	—	312
Dy _{0.9} Tm _{0.1} Ni ₂ B ₂ C	9.2	—	14.7	—	—	—	248
HoNi ₂ B ₂ C	5	—	19.2	—	11	—	283
Dy _{0.3} Ho _{0.7} Ni ₂ B ₂ C	6	—	18.7	—	—	—	264
Dy _{0.5} Ho _{0.5} Ni ₂ B ₂ C	8	—	18.5	—	—	—	275
Dy _{0.7} Ho _{0.3} Ni ₂ B ₂ C	8.5	—	20.2	—	—	—	243
DyNi ₂ B ₂ C	10.5	—	17.1	—	9.7	—	290
DyNi _{1.9} Co _{0.1} B ₂ C	8.4	—	16.3	—	—	—	309
DyNi _{1.9} Co _{0.2} B ₂ C	8	—	10.2	—	—	—	168
DyNi _{1.9} Cr _{0.1} B ₂ C	9.2	—	16.1	—	—	—	272
DyNi _{1.9} Cr _{0.2} B ₂ C	8.8	—	13.7	—	—	—	219
ErNi ₂ B ₂ C	6.1	—	9.8	—	4.6	—	155
ErNi _{1.9} Fe _{0.1} B ₂ C	5.6	—	9.6	—	—	—	106
ErNi _{1.9} Fe _{0.2} B ₂ C	5.2	—	8.0	—	—	—	71

注: 其中 RC 指制冷能力, 由磁熵变曲线半峰宽所围成的区域面积积分而得到; RCP 为相对制冷能力, 由磁熵变曲线的峰值与半峰宽数值相乘而得到; a, 相应数值为磁场变化 0—4 T 时获得; b, 相应 RC 数值从文献中磁熵变曲线估算得到; c, 相应的 ΔT_{ad} 数值根据公式 $\Delta T_{ad} = -\Delta S_M(T, H) \times T/C_P(T, H_0)$ 计算得到, 其中 $C_P(T, H_0)$ 为零场比热.

5 室温附近具有大磁热效应的磁制冷材料

5.1 稀土金属 Gd 的磁热效应

一直以来, 二级相变稀土金属 Gd 是室温区最典型的磁热效应材料. 中子衍射实验表明^[128], Gd 从液氦温度至室温呈现铁磁有序, 其居里温度 $T_C = 293$ K. 历史上对单晶和多晶 Gd 的比热和磁热效应已进行了许多的研究^[129-139], Gd 在 0—2 T 和 0—5 T 磁场变化下的最大磁熵变分别约为 5.0 和 9.7 J/(kg·K).

图 8 (a) 和图 8 (b) 为计算得到的 Gd 在零场和 7 T 磁场下的晶格熵、磁熵、电子熵对总熵的贡献; 图 8 (c) 为 Gd 在 7 T 外磁场下磁热效应 ΔT 的实验曲线和由分子场理论计算得到的理论曲线的比较, 可见理论和实验曲线的一致性; 图 8 (d) 给出了不同磁场下磁热效应的理论曲线和实验曲线的比较以及采用磁测量和热测量的方法得到的磁热效应结果的比较^[140]. 对于多晶样品, 2, 5, 7 和 10 T 下的 ΔT 峰值分别为 4.8, 11.2, 14 和 18.8 K. 低场时的磁热效应 $\Delta T \sim 3$ K/T, 高场时 ~ 2 K/T. 由于 Gd 在居里温度附近具有大的磁热效应, 一直被用于室温磁制冷样机的制冷工质.

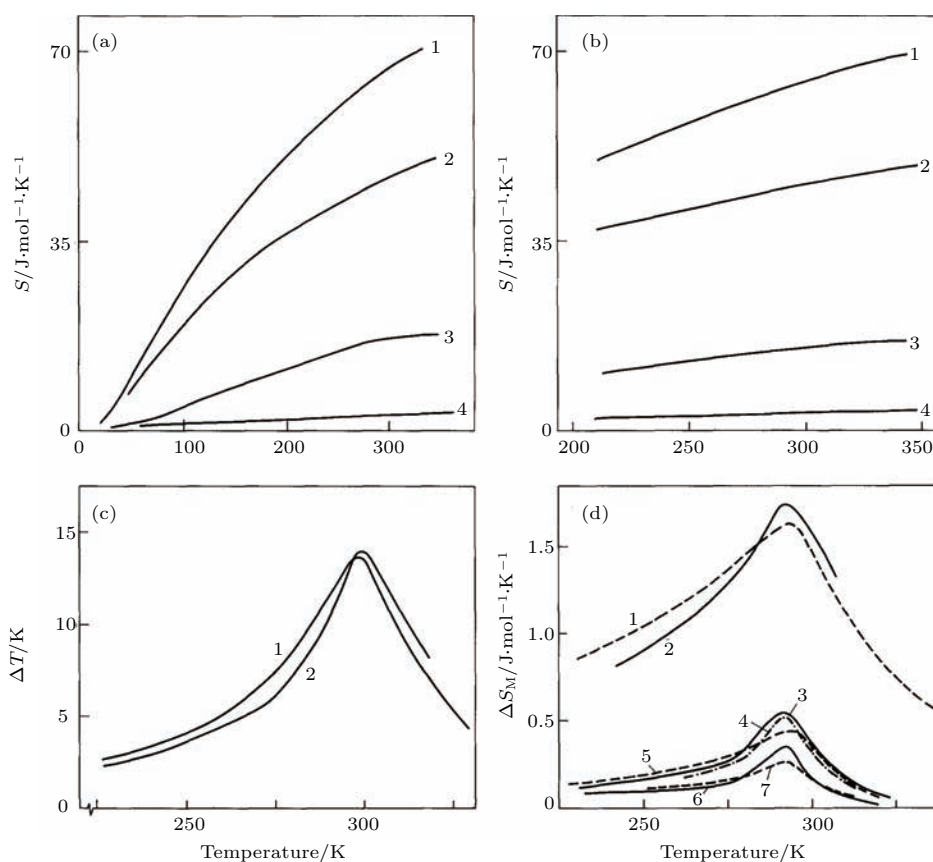


图 8 (a), (b) 分别为计算得到的 Gd 在零磁场和 7 T 下的熵 (曲线 1 总熵、曲线 2 晶格熵、曲线 3 磁熵、曲线 4 电子熵); (c) $\Delta H = 7$ T 时 Gd 的磁热效应的实验结果 (曲线 1) 和计算结果 (曲线 2); (d) $\Delta H = 6$ T (曲线 1, 2), 1 T (曲线 3, 4, 5), 0.5 T (曲线 6, 7) 时 Gd 的磁熵变, 其中曲线 1, 5, 7 为计算结果, 曲线 2, 3, 6 为实验结果^[140]

Fig. 8. (a) Temperature dependence of theoretical calculations on entropy for Gd in the absence of field and (b) in field $\Delta H = 7$ T. For (a) and (b): 1, S_T ; 2, S_L ; 3, S_M ; 4, S_E . (c) Experimental (curve 1) and theoretical (curve 2) values of magnetocaloric effect in Gd with $\Delta H = 7$ T. (d) Temperature dependence of magnetic entropy change of ΔS_M in Gd on fields: $\Delta H = 6$ T (curves 1 and 2); 1 T (3, 4 and 5); 0.5 T (6 and 7). Theoretical curves 1, 5 and 7 are calculated data. Curves 2, 3, 6 and 4 are obtained from experimental data on magnetization and magnetocaloric effect, respectively^[140].

但 Gd 的纯度不高会降低磁热效应, 纯度要求高及相变温度单一的特点, 使其应用受到较大的限

制. 为了在室温附近宽温区内获得大的磁热效应, 人们研究了多种 Gd 基稀土合金 GdR (R 为稀土元

素或Y)的磁热效应^[141-148]. 研究表明, GdR合金的居里温度可以在室温附近较大范围内调节, 然而多数合金的居里温度降低, 磁热效应与Gd相比没有改善. 只有纳米晶Gd-Y合金的磁热效应在1 T低磁场下有增强效应^[149-151]. 大多数磁有序温度接近室温的金属间化合物的磁热效应比Gd的小得多^[7,152], 例如: 在 Y_2Fe_{17} ($T_C \sim 310$ K)和 Nd_2Fe_{17} ($T_C \sim 324$ K)的磁热效应大约是Gd的50%.

5.2 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 化合物的磁热效应

1997年, Pecharsky和Gschneidner^[46,47]报道 $Gd_5Si_2Ge_2$ 化合物在室温附近存在大的磁热效应, 如图9和图10所示. 实验结果表明, 在0—5 T的磁场变化下, 居里温度 $T_C = 274$ K时的熵变峰值为 18.5 J/(kg·K), 相当于室温磁致冷材料Gd的两倍. 利用 ΔS 与比热 $C(T, H)$ 估算得到的绝热温变 ΔT_{ad} 高于Gd至少30%^[46]. 研究发现, 对 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 化合物而言, 大磁热效应现象的出现不仅与其磁相变有关, 更主要的是与其结构相变有关, 不同性质的相变对熵变的大小有重要影响. 大磁热效应来自于可由温度、磁场或者压力驱动的一级相变, 相变温度强烈地依赖于Si和Ge之间的比例, 如图11的相图所示^[153]. 从图11可以看到, 富Si和富Ge的样品分别呈现 Sm_5Ge_4 型和 Gd_5Si_4 型结构, 中间Si含量是一种新的 $Gd_5Si_2Ge_2$ 相. 磁结构的变化一般同时伴随着晶格结构的变化. Ge含量比较多($x \leq 1.28$)的样品, 在室温下是 Sm_5Ge_4 正交结构, 随着温度的降低, 磁结构先从顺磁相转变成反铁磁相, 再变成铁磁相, 同时晶体结构发生变化, 成为 Gd_5Si_4 正交结构. 对于中间Si含量的样品($1.68 \leq x \leq 2.08$), 高温相是 $Gd_5Si_2Ge_2$ 型单斜顺磁结构, 在 T_C (~ 250 K)温度以下成正交的 Gd_5Si_4 型铁磁结构. 在这个成分范围的 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 样品, 表现出较高的 T_C 和大磁热效应. 当Si含量 $x > 2.24$ 时, 样品只有一种 Gd_5Si_4 型晶体结构, 随着温度的降低经历从顺磁到铁磁态的转变, 其 T_C 随Si含量的增加而提高, 都比Gd的 T_C (~ 293 K)要高, 但磁热效应明显变小. 因此, 通过Si和Ge含量的变化可调节 T_C 和磁热效应大小. 图12和表3给出了具有单斜 $Gd_5Si_2Ge_2$ 结构的 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 化合物的磁热效应在0—5 T磁场变化时的等温磁熵变^[154].

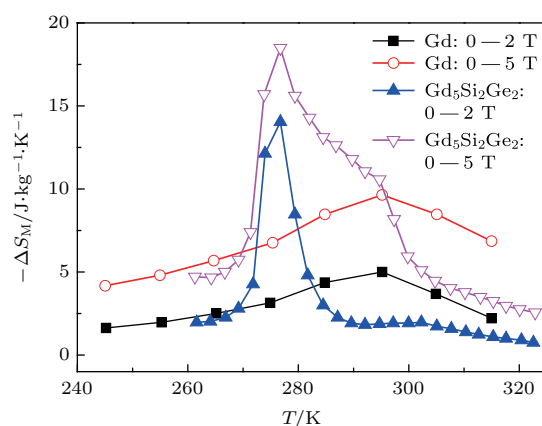


图9 (网刊彩色) $Gd_5Si_2Ge_2$ 化合物的磁熵变与温度的关系^[46]

Fig. 9. (color online) Temperature dependence magnetic entropy change of the $Gd_5Si_2Ge_2$ compound^[46].

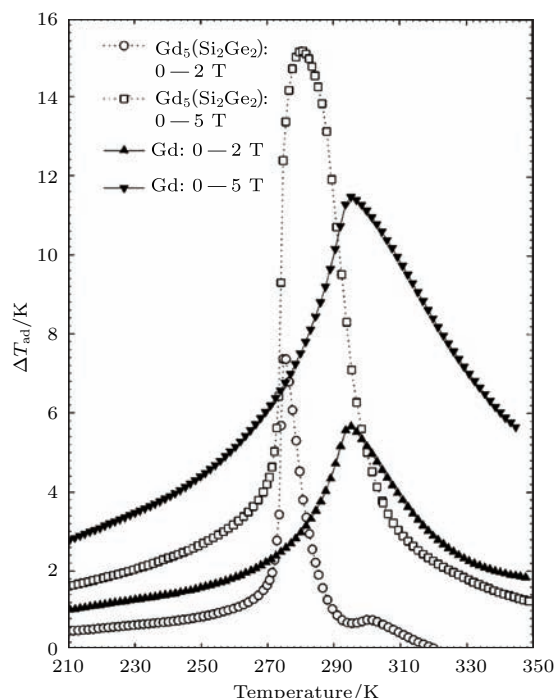


图10 $Gd_5Si_2Ge_2$ 化合物的磁热效应^[46]

Fig. 10. The magnetocaloric effect in $Gd_5Si_2Ge_2$ ^[46].

对 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 的研究还发现, Gd的纯度及铸锭的退火处理将会对样品的相纯度以及磁热效应产生重要影响. 例如, $Gd_5Si_2Ge_2$ 样品在高温(1570 K)下退火1 h, 可以使最大熵变 $|\Delta S|$ 从退火前的 18 J/(kg·K)增加到退火后的 36 J/(kg·K), ΔT_{ad} 可从 ~ 11 K升高到 ~ 17 K, 同时样品的居里温度从 277 K降到 272 K^[155]. 这一结果表明, 即使成分相同, 不同的制备方法和处理过程得到的磁热效应会明显不同. 另外, 原材料纯度对化合物熵变的影响也很大, 若使用普通商业渠道购买的Gd熔

炼得到的化合物的熵变仅为 $\sim 8 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. 由此可见, 尽管这类化合物具有很大的磁热效应, 但是苛刻的原材料纯度以及制备条件要求对实际应用

有较大影响. 近年来, 人们也从材料加工的角度研究了不同形式的 $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ 样品的磁热效应. 其中, 800 nm 厚的 $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{1.3}$ 薄膜样品展示出大的磁热效应和明显的结构相变, 这一结果表明 $\text{Gd}_5\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{1.3}$ 薄膜有望在微空间制冷领域发挥作用^[156]. 另外, 球磨样品的研究表明, 随着球磨时间的增加, $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$ 的磁热效应明显降低, 但是 $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 样品的磁热效应明显增强, 相关结果如图 13 所示^[157].

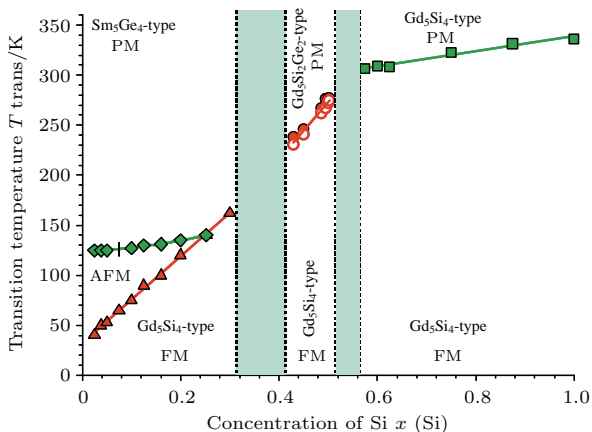


图 11 (网刊彩色) $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ 合金的相图. 实线表示磁相界, 阴影区域表示两相共存的区域; 圆圈 (空心是热处理过的样品, 实心是未处理的样品) 表示单斜 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 相的磁转变温度; 实心方块表示正交 Gd_5Si_4 相的转变温度, 实心的三角和菱形表示正交 Gd_5Ge_4 相的转变温度; PM 表示顺磁, FM 表示铁磁, AFM 表示反铁磁^[153].

Fig. 11. (color online) The magnetic phase diagram of the Gd_5Ge_4 - $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ pseudo-binary system. The thin solid lines indicate magnetic phase boundaries, the compositions within shaded areas are two phase alloys. The circles (open (heat treated) and solid (as cast)) refer to magnetic transition temperatures of the monoclinic $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ -type phase, the solid squares indicate the magnetic transition temperatures of the orthorhombic Gd_5Si_4 -based phase, and the solid triangles and diamonds refer to the magnetic transition temperatures of the orthorhombic Gd_5Ge_4 -based phase, respectively. PM, paramagnetic; FM, ferromagnetic; AFM, antiferromagnetic^[153].

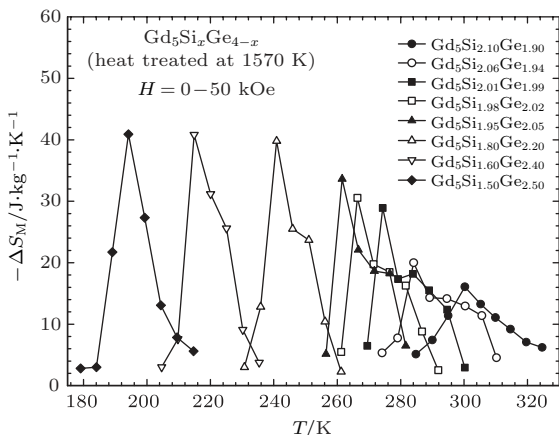


图 12 具有单斜 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 结构的 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物的磁热效应在 0—5 T 磁场变化下的等温磁熵变^[154].

Fig. 12. The magnetocaloric effect for magnetic field change of 0—5 T for selected monoclinic $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ -type alloys in the $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ system^[154].

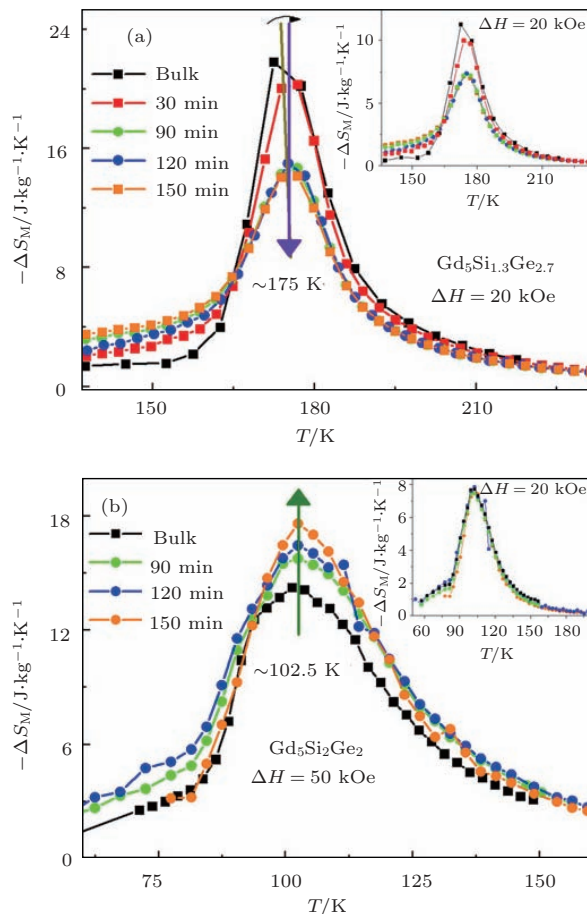


图 13 (网刊彩色) (a) $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$ 和 (b) $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 化合物的块体在不同时间球磨处理后的磁熵变曲线, 其中大图是 0—5 T 磁场变化下的数据, 插图是 0—2 T 磁场变化下的数据^[157].

Fig. 13. (color online) Temperature dependence of the magnetic entropy change for (a) $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.3}\text{Ge}_{2.7}$ and (b) $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ and the effect of different milling times, under an applied magnetic field change of 5 T (insets for reduced magnetic fields 2 T)^[157].

$\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 系列化合物相变发生时往往伴随着晶格体积和对称性的变化. 这些变化将影响化合物内部的晶格振动和电子态, 因此除磁熵变外, 晶格熵变、电子熵变对总熵变都有贡献. Liu 等^[158] 利用平均场理论建立了磁熵变和磁化强度

变化之间的关系, 通过比较理论和实验结果得到了 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 体系中晶格熵变(图 14). 分析表明, 磁熵变约占总熵变的 60%—80%, 其余部分是晶格振动引起的. 由此可见, 对这类材料, 晶格熵变可与磁熵变相比, 是不能忽略的.

表 3 $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ 系合金在 0—5 T 磁场变化下的熵变 [154]

Table 3. Entropy change for a field change from 0 to 5 T in the $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ alloys [154].

材料	居里温度/K	最大熵变 $J/kg^{-1}\cdot K^{-1}$ (0—5 T)
Gd_5Ge_4	38	26
$Gd_5Si_{0.33}Ge_{3.67}$	75	60
Gd_5SiGe_3	150	68
$Gd_5Si_{1.72}Ge_{2.28}$	247	39
$Gd_5Si_2Ge_2$	276	18.4*
$Gd_5Si_{2.06}Ge_{1.94}$	291	9.8
$Gd_5Si_{2.094}Ge_{1.906}$	303	6.6
$Gd_5Si_{3.2}Ge_{0.8}$	324	10.0
Gd_5Si_4	335	9.1
Gd	293	9

* 热处理后可达到 36.4.

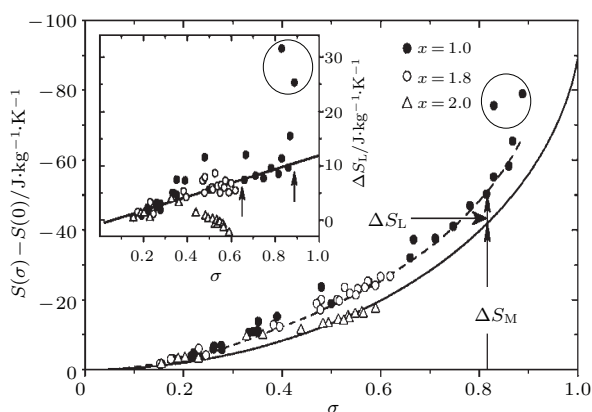


图 14 $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ 化合物约化磁化强度与熵变的关系符号表示实验值, 实线表示理论曲线 [158]

Fig. 14. Entropy changes against the reduced magnetization for the $Gd_5Si_xGe_{4-x}$ family. Measured entropy changes are represented by symbols, while the theoretical results by a solid curve [158].

5.3 $LaFe_{13-x}M_x$ ($M = Si, Al$) 化合物的磁热效应

自 1999 年开始, 中国科学院物理研究所研究团队对 $La(Fe, M)_{13}$ ($M = Si, Al$) 基化合物的磁热效应进行了系统深入的研究 [49,50,53,159—162]. $LaFeSi$ 基化合物的最大磁熵变大于或至少相当于

先前报导的 $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ 系化合物, 这一发现引起了人们对这类材料的研究兴趣, 随后的深入研究发现了此类化合物的诸多有意义的物理特性. 对于立方的 $NaZn_{13}$ 型化合物二元体系中, $LaCo_{13}$ 是唯一稳定的化合物, 其居里温度 T_C 约为 1318 K. $LaFe_{13}$ 和 $LaNi_{13}$ 均不存在, 需要添加 Al 或者 Si 来获得稳定化合物. 在假想的化合物 $LaFe_{13}$ 中, Fe 以 1 : 12 的比例占据两个不同的晶位 Fe^I 和 Fe^{II} , 每个单胞形成 8 个分子式 $LaFe_{13}$. La 原子被 24 个 Fe^{II} 原子包围, Fe^I 原子被组成二十面体的 12 个 Fe^{II} 原子包围, Fe^{II} 原子被 9 个最近邻的 Fe^{II} 原子和 1 个 Fe^I 原子包围. Fe^I 和 Fe^{II} 原子的距离比 Fe^{II} 和 Fe^{II} 原子的距离小 2%.

$LaFe_{13-x}Si_x$ 化合物中, Si 含量的变化直接影响着 1 : 13 相 $NaZn_{13}$ 型结构的形成 [163,164]. 研究表明, 化合物中 Si 的含量 x 值越大, 越容易形成完全的 1 : 13 相, 反之越难形成. 但是 Si 含量的增加却使材料的磁性能降低, 随着 Si 含量 x 的增加, 饱和磁化强度下降, 居里温度上升. 在低 Si 含量 ($1.4 \leq x \leq 2.4$) 时, 呈现立方 $NaZn_{13}$ 型结构, 表现为铁磁性行为, 同时观察到巡游电子变磁 (itinerant electron metamagnetic, IEM) 转变和伴随的大的磁体积效应 [53,165], 从而可以产生巨大的磁熵变. 胡凤霞 [160] 通过改进工艺成功合成出低 Si 含量 ($x \leq 1.3$) 的 $NaZn_{13}$ 结构化合物. 图 15 和图 16 分别是不同 Si 含量的 $LaFe_{13-x}Si_x$ 化合物在 1 T 磁场下的热磁曲线和 $LaFe_{13-x}Si_x$ ($x = 1.2, 1.6, 1.8, 2.0, 2.4, 2.6$) 化合物的晶格参数与温度的关系 [160]. 随着 Si 含量 x 的增加, 铁磁相变逐渐变缓, 同时晶胞参数随着 Si 含量的增加而下降, T_C 处晶格参数的变化速度和幅度随 x 的增加均减小, 这说明相变性质从低 Si 含量的一级相变过渡到高 Si 含量的二级相变. $LaFe_{13-x}Si_x$ 化合物的变磁转变和很高的饱和磁化强度导致了大磁熵变的出现, 图 17 给出了 $LaFe_{13-x}Si_x$ ($1.2 \leq x \leq 1.8$) 化合物在 0—5 T 磁场变化下的磁熵变与温度的关系 [160]. $x = 1.2$ 样品在 0—5 T 的磁场变化下磁熵变的峰值约为 29 J/(kg·K), 随着 Si 含量的增加磁熵变值减小, 当 $x = 1.8$ 时, 其磁熵变值约为 13 J/(kg·K). 还可以看出, $LaFe_{11.8}Si_{1.2}$ 化合物的磁熵变在 T_C 附近 20 K (约 182—205 K) 的温度范围内近似成平台状, 随着 x 的增加, 平台宽度变窄, $x = 1.8$ 时, 平台完全消失, 磁熵变呈现 λ 型, 为典型的二级相变

特征. 研究表明, 低Si含量的 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物表现出一级磁相变, 居里温度以上存在从顺磁到铁磁的磁场诱发的IEM转变^[166-170], 伴随变磁转变, 晶胞参数产生一个不连续的收缩^[50], 晶胞参数和自发磁化强度两者随温度产生跃变, 如图18所示. 从图18可以看出, $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 化合物在相变温度 T_C 附近晶胞参数呈现约0.4%的大的负热膨胀. 变磁转变和晶胞负热膨胀是导致 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物呈现大磁熵变的原因. 综上结果表明, 从一级相变过渡到二级相变时Si含量在 $x = 1.6$ 左右^[160].

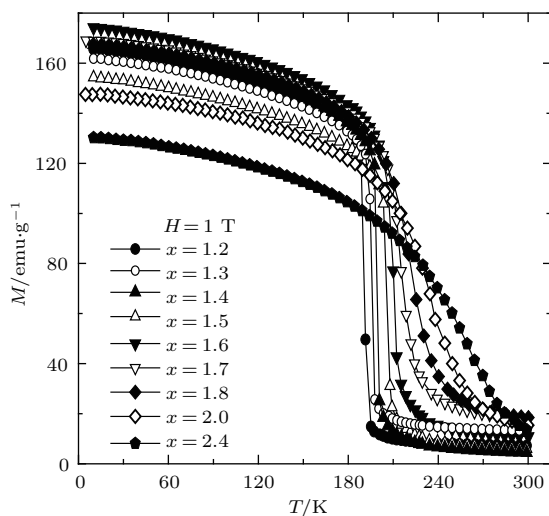


图15 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 2.4$) 化合物在 1 T 场下的磁热曲线 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)^[160]

Fig. 15. Thermomagnetization curves of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 2.4$) compounds under a magnetic field of 1 T^[160].

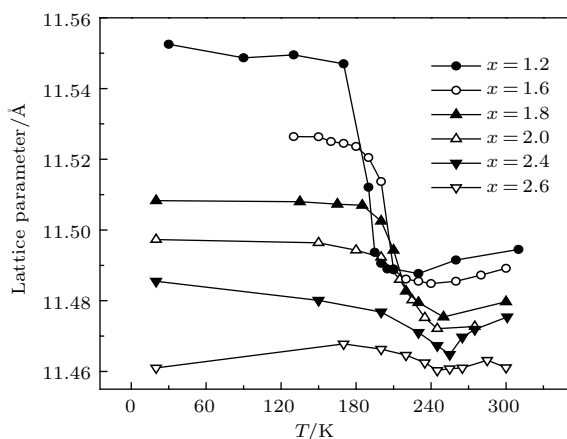


图16 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 2.6$) 化合物的晶格参数对温度的依赖关系^[160]

Fig. 16. Crystal lattice parameter as a function of temperature of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 2.6$) compounds^[160].

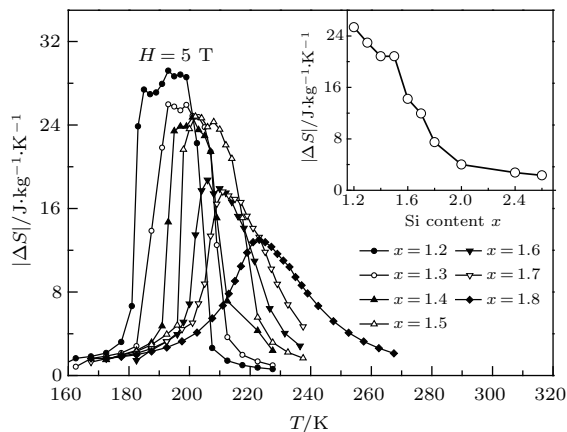


图17 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 1.8$) 化合物在 5 T 外场的变化下的磁熵变对温度的依赖关系, 插图为 2 T 磁场变化下的磁熵变峰值与 Si 含量 x 的关系^[160]

Fig. 17. Temperature dependence magnetic entropy change for a 0 to 5 T magnetic field change of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ ($1.2 \leq x \leq 1.8$) compounds, The inset shows magnetic entropy change as a function of concentration of silicon^[160].

虽然 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物具有较高的磁熵变, 但其相变温度在 ~ 200 K附近, 因此给室温下的应用造成了很大的障碍. 引入过渡族元素Co能够提高材料的相变温度, 但Co的引入在使相变温度升高的同时也削弱了一级相变性质, 导致磁熵变的下降^[162]. 实际上, 增加Co和降低Si对化合物居里温度和相变性质的影响是完全相反的, 因而通过调节两者比例有可能得到性能优良的材料. Hu等^[161]制备了 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物, 当 x 从0.04增加到0.08时居里温度从243 K升高到301 K, 这时相变性质虽然发生了变化但熵变仅从23 J/(kg·K)降低到15.9 J/(kg·K). 当 $x = 0.06$ 时化合物居里温度约为274 K, 对应的熵变为20 J/(kg·K), 与 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 化合物相应的数值非常接近, 同时 $x = 0.06$ 化合物在相变过程中没有明显的热/磁滞后, 更适合实际磁制冷的需要^[53]. 利用Co, Si原子替代Fe原子可以提高居里温度, 但代价是大幅降低了化合物的熵变.

为了进一步调节 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物的相变温度, 很多工作也围绕La位替代展开. Shen等^[171-175]和Fujieta等^[176,177]先后研究了Ce, Pr, Nd部分替代La对 $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物磁性和磁热效应的影响, 发现化合物 T_C 降低且磁熵变 ΔS_M 增大. 沈俊^[175]研究了 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)化合物的磁相变和磁热效应, 发现稀土R替代La会引起晶格收缩, 使Fe-Fe原子间的交换

作用减弱, 但导致 R -Fe 交换作用增强. 由于体积效应起主要作用, 使居里温度随 R 替代量的增加而降低, 如图 19 所示. 实验结果表明, 稀土 R 替代 La 也导致了大的热滞后和磁滞后, 与低 Si 含量 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 化合物中 Si 减少的作用机理类似. 但 R 的替代使化合物在居里温度以上的变磁转变明显

增强, 导致磁熵变显著增加. 当 30%Nd 或者 50%Pr 替代 La 时可使磁熵变增加约 35% [174]. 同时还研究了 Si 替代 Fe 对 $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x$ 化合物磁性和磁热效应的影响. 发现 Si 替代 Fe 导致了晶胞收缩, 同时也产生了 Si 的 s 轨道电子与 Fe 的 d 轨道电子间的杂化. 由于杂化引起的居里温度提高明显,

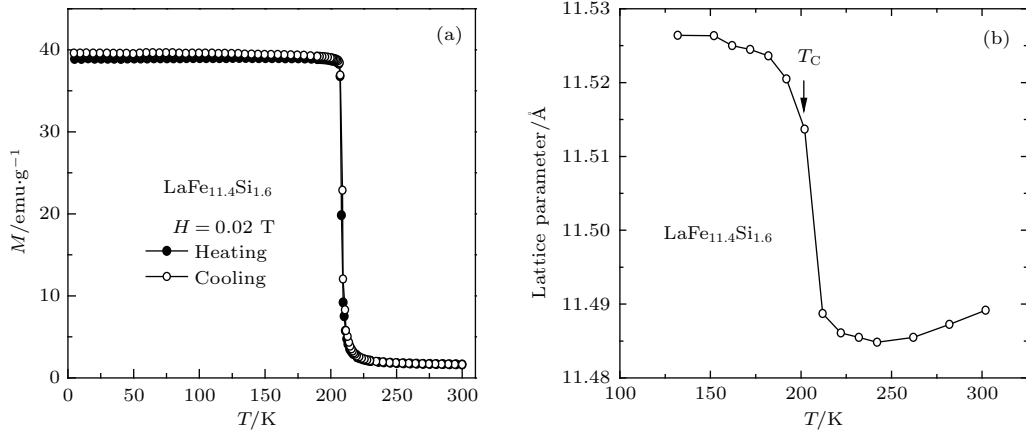


图 18 $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ 在 0.02 T 升温和降温过程的 (a) 磁化强度和 (b) 晶格参数与温度的关系 [50]

Fig. 18. Thermomagnetization curve for $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ compounds measured in the heating and cooling processes under a magnetic field of 0.02 T (a) and crystal lattice parameter as a function of temperature (b) [50].

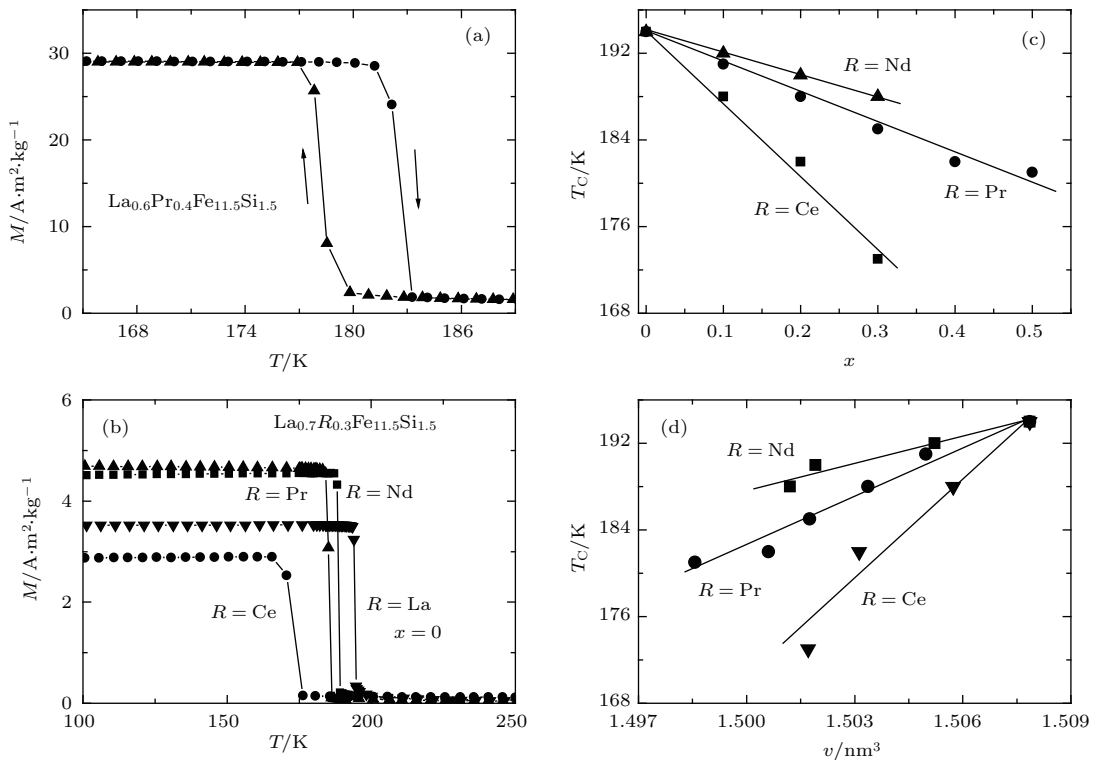


图 19 (a) $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物在 0.05 T 磁场下的升温 and 降温热磁曲线; (b) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($x = 0$) 和 $\text{La}_{0.7}R_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 化合物在 0.01 T 磁场下的热磁曲线; $\text{La}_{1-x}R_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 化合物的 (c) 居里温度与 R 含量 x 的关系, (d) 居里温度与单胞体积的关系 [174]

Fig. 19. (a) Thermomagnetic M - T curves measured during heating and cooling for $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ under a magnetic field of 0.05 T and (b) the heating M - T curves for $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($x = 0$) and $\text{La}_{0.7}R_{0.3}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) compounds under a magnetic field of 0.01 T; (c) Curie temperature T_C as a function of R concentration and (d) T_C as a function of unit-cell volume for $\text{La}_{1-x}R_x\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ compounds with $R = \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd [174].

且强于晶格收缩导致的居里温度降低,从而使居里温度随Si含量的增加而增加.结果表明,Si替代Fe使化合物由一级相变转变为二级相变,引起了磁熵变的降低,因而使化合物磁损耗下降.在相转变成分附近得到了接近于零磁损耗的大磁热效应材料.

LaFe_{13-x}Si_x化合物中,磁性稀土对La原子的替代往往会使化合物的一级相变性质增强,热滞后和磁滞后增大,但磁热效应明显增强.研究表明,Ce,Nd的最大替代量约为0.3^[176,178],而Pr的最大替代量可以达到0.7^[177].

除了元素替代,引入间隙原子也可显著提高居里温度.2001年,Fujieda等^[170]制备了居里温度处于室温的LaFe_{11.44}Si_{1.56}H_{1.0}氢化物并研究了室温下的磁致伸缩性,发现居里温度以上温区存在非常明显的IEM转变,体积膨胀约1%,表明化合物可能有大的磁热效应.随后实验还表明,通过控制H含量可以连续调节居里温度至室温^[165].Wang等^[179]和Fujita等^[165]分别对LaFe_{13-x}Si_x化合物进行吸氢处理,居里温度最高可以提高到336 K,而其磁熵变值以及Fe原子的磁矩受影响不大.研究表明,H原子在化合物中作为间隙原子进入NaZn₁₃结构.图20和图21分别给出了La(Fe_{1-x}Mn_x)_{11.7}Si_{1.3}H_y^[179]和La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y^[165]化合物的磁熵变与温度的关系,可以看出随着H含量的增加居里温度均匀升高,但一级相变性质几乎不变,因此不同H含量的熵变峰值接近,只是出现的温区不同.除间隙原子H的影响外,2003年,Chen等^[180,181]证实引入间隙原子C,同样可以提高合金的居里温度,但随C含量的增加,相变性质从一级变为二级,从而降低

了材料的磁热效应,见图22.并且C含量超过0.4时,合金中将出现α-Fe杂相.

针对一级相变过程中磁滞、热滞较大的问题,以中国科学院物理研究所研究团队为代表的课题组先后做了一系列研究工作来减小滞后损耗.Shen等^[183,184]通过向La_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{11.5}Si_{1.5}中添加C以及在LaFe_{11.9}Si_{1.1}和LaFe_{11.5}Si_{1.5}中用B替代Si的方式,成功使磁滞减小.研究表明,当C含量从增加到0.3时可以使化合物的磁滞损耗明显降低,从94.8 J/kg降低到23.1 J/kg,且对熵变影响不大,仅从-32.4 J/(kg·K)降低至-27.6 J/(kg·K)(ΔH = 5 T).Dong等^[185]用Pr替代La同时Co替代Fe的方式,Zhao等^[186]通过对La_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{11.4}Si_{1.6}吸氢都实现了减小磁滞的

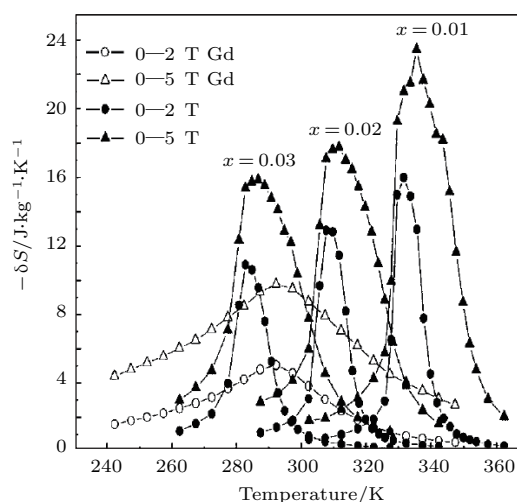


图20 La(Fe_{1-x}Mn_x)_{11.7}Si_{1.3}H_y化合物和Gd的磁熵变与温度的关系^[179]

Fig. 20. Temperature dependence of magnetic entropy change of La(Fe_{1-x}Mn_x)_{11.7}Si_{1.3}H_y compounds and Gd^[179].

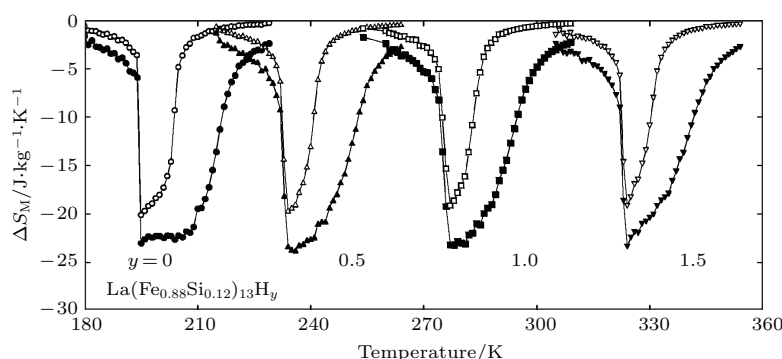


图21 La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y化合物磁熵变随温度的变化,空心点和实心点分别是0—2 T和0—5 T磁场变化下的结果^[165]

Fig. 21. Temperature dependence of the isothermal magnetic entropy change for the La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y compounds. The values of magnetic entropy change in the magnetic field change from 0 to 2 T and from 0 to 5 T are given by the open and solid symbols, respectively^[165].

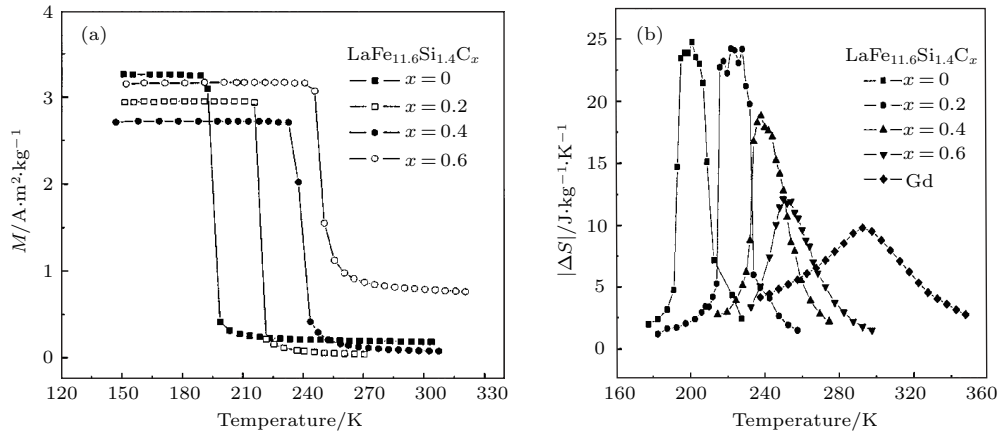


图 22 $LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) 的 (a) 磁化强度随温度的变化以及 (b) 0—5 T 磁场变化下磁熵变与 Gd 的比较 [180]

Fig. 22. (a) The temperature dependence of magnetization for $LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) compounds and (b) the comparison of magnetic entropy change under a field change of 0–5 T between $LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$) compounds and Gd [180].

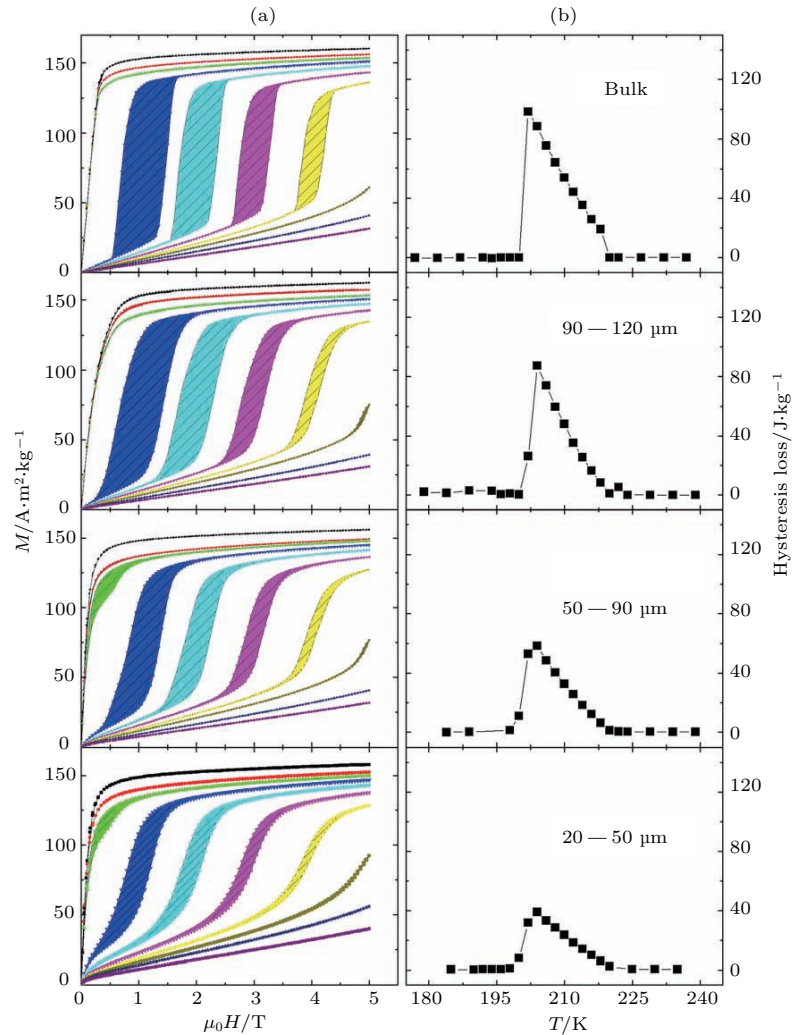


图 23 (网刊彩色) $La_{0.7}Ce_{0.3}Fe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}$ 块体及三种粉末样品的 (a) 等温磁化曲线和 (b) 磁滞损耗 [182]

Fig. 23. (color online) (a) The isothermal magnetization curves and (b) magnetic hysteresis loss of bulk and different sizes of $La_{0.7}Ce_{0.3}Fe_{11.6}Si_{1.4}C_{0.2}$ compounds [182].

目的, 同时大的磁热效应还得以保持. 另外, Hu 等^[182]和 Liu 等^[187]也先后报道了颗粒度大小影响 La-Fe-Si 的磁滞, 并认为随着颗粒度的减小, 由于内应力的部分消除、晶界摩擦的减小以及热传导速率的加快而使材料磁滞减小, 具体结果如图 23 所示. Lyubina 等^[188]发现留有多孔道的热压 LaFeSi 样品可进行多次循环使用而不破碎, 并且磁滞很小, 其物理机理是多空洞的引入使被晶界所包围的内应力得到释放.

除了温度与磁场之外, 压力同样也对 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物的结构和磁性有影响. Fu-

jita 等^[167]发现随压力的增加居里温度下降, 这一现象正好与磁场的作用相反, 还发现随着压力增加相变越来越陡峭, 说明压力可使化合物的一级相变性质增强, 其作用效果如图 24 所示. Fujita 等^[189]进一步研究发现, 对于 $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ 化合物, 当压力超过 1.3 GPa 时样品的铁磁性完全消失, 这说明压力只能在一定范围内调节居里温度的变化. Maños 等^[190]发现 La-Fe-Co-Si 化合物在压力驱动下表现出大的磁热效应, 结果显示在 1 kbar 的压力变化下, La-Fe-Co-Si 材料的绝热温变高达 1.5 K, 具体结果如图 25 所示.

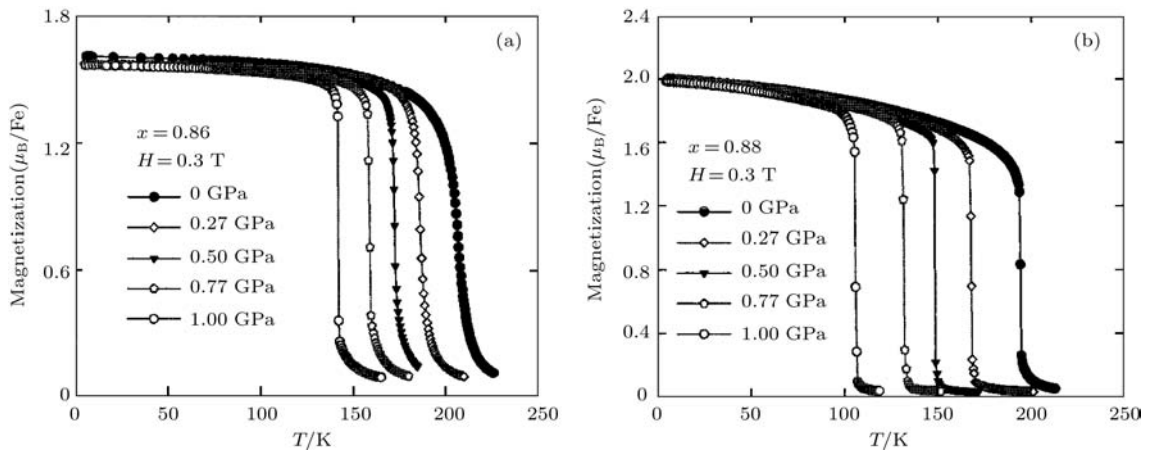


图 24 不同压力作用下 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物的热磁曲线 (a) $x = 0.86$; (b) $x = 0.88$ ^[167]

Fig. 24. Temperature dependence of the magnetization measured in applied hydrostatic pressures for (a) $x = 0.86$ and (b) $x = 0.88$ ^[167].

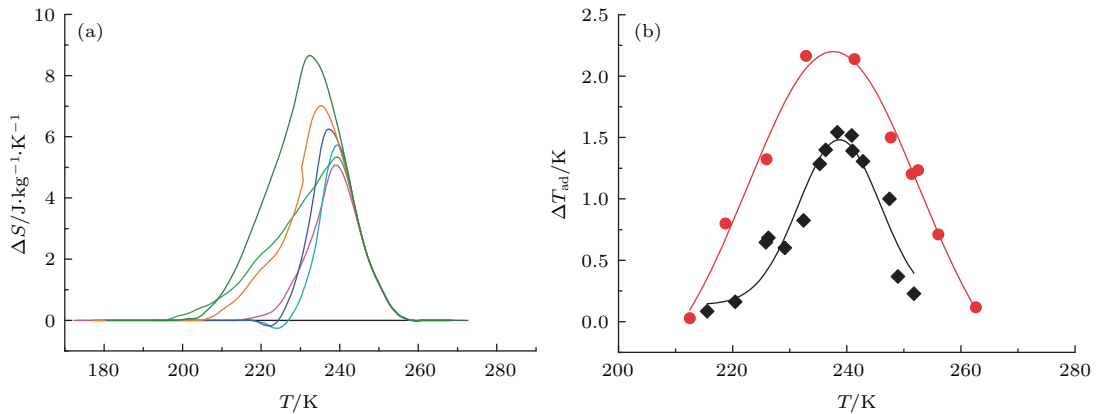


图 25 (网刊彩色) $\text{LaFe}_{11.33}\text{Co}_{0.47}\text{Si}_{1.2}$ 化合物的压热效应 (a) 不同静水压变化下的等温磁熵变曲线, 其中黑色线、绿色线、红色线、蓝绿色线、蓝色线、橘色线和橄榄色线分别对应的压力变化为 0, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.7 和 2.1 kbar (1 bar = 10^5 Pa); (b) 首次压力释放样品的绝热温变, 其中方块和圆点分别代表 1 kbar 和 2 kbar 压力变化下的数据, 图中的曲线为数据点变化趋势的辅助线^[190]

Fig. 25. (color online) Barocaloric effects in $\text{LaFe}_{11.33}\text{Co}_{0.47}\text{Si}_{1.2}$: (a) Isothermal entropy change as a function of temperature associated with the isothermal application of selected hydrostatic pressures. Black line corresponds to 0 kbar; green, 0.8 kbar; magenta, 1 kbar; cyan, 1.2 kbar; blue, 1.4 kbar; orange, 1.7 kbar and olive, 2.1 kbar; (b) adiabatic temperature change on fast release of hydrostatic pressure. Diamonds correspond to 1 kbar and circles to 2 kbar (lines are guides to the eye)^[190].

2009年, Zhang等^[191]首次通过Rietveld精修方法、扫描电子显微镜微观分析研究了添加B元素对La(Fe, Si)₁₃及La(Fe, Co, Si)₁₃磁制冷材料相形成的影响, 第一次报道了在铸态LaFe_{11.5}Si_{1.5}B_x合金中存在NaZn₁₃型结构相作为主相, 并研究了铸态合金的磁热效应, 发现加B样品的居里温度明显高于母合金, 但分析发现与C, H元素完全进入间隙原子位置不同, 大部分B元素添加后易与Fe形成Fe₂B相, 从而阻碍了热处理过程中1:13相的形成, 进而导致磁热效应的降低.

具有NaZn₁₃结构的LaFe_{13-x}Al_x化合物稳定于1 ≤ x ≤ 7的成分范围, 其磁性强烈依赖于Fe原子周围的配位数和晶胞参数^[192], 随Fe含量的不同, 化合物呈现混磁态(4.94 < x ≤ 7)、铁磁态(1.82 ≤ x < 4.94)和反铁磁态(1.04 ≤ x < 1.82). 尽管Fe含量高的LaFe_{13-x}Al_x可使化合物具有高的饱和磁化强度, 产生大的磁热效应, 但是高Fe的LaFe_{13-x}Al_x呈现弱的反铁磁性, 并且易受组分^[193,194]、温度^[195]、磁场^[196]、体积^[197,198]和压力的影响, 发生反铁磁-铁磁相变. 比如, LaFe_{11.7}Al_{1.3}为反铁磁, 其中2%的Fe被Co替代, 就可使其转为铁磁性, 并且在很宽的温区内具有大的磁热效应^[52]. 随着Co含量的增加, T_C向高温移动, 熵变小幅下降, 即使在室温附近, 仍具有可观的磁熵变数值(~9 J/(kg·K))^[49]. 继续增加Al含量使化合物达到铁磁态, 如LaFe_{11.44}Al_{1.56}和LaFe_{11.37}Al_{1.63}, 随温度升高材料将依次经历铁磁到反铁磁一级相变和反铁磁到顺磁二级相变. 在LaFe_{11.37}Al_{1.63}中, 两相变温度相邻, 从而在很宽的温区(140—210 K)内表现出可观的熵变数值(-8 J/(kg·K))^[199]. 此外, 加入少量Co元素也可使高铁含量的LaFe_{13-x}Al_x进入铁磁态. 图26给出了典型样品LaFe_{11.7-z}Co_zAl_{1.3}的熵变结果, 随着Co原子的增多居里温度逐渐升高, 在室温附近可以得到-9 J/(kg·K)的熵变. 沈保根课题组^[200-202]先后研究了C原子对La-Fe-Al系列材料磁性和磁热效应的影响. 结果表明, 不同间隙原子C的引入可以显著改变LaFe_{11.5}Al_{1.5}的居里温度, 并且其磁熵变峰值都维持在与Gd相当的数值. 当C含量为0.1—0.5时, 材料的磁熵变曲线几乎连续覆盖了从175—275 K的温度区间, 具体结果见图27^[200]. 沈保根研究组^[203-205]先后研究了轻稀土Pr, Nd替代La对La-Fe-Al系列材料相变

与磁热效应的影响, 并分别对Pr_{0.2}La_{0.8}Fe_{11.4}Al_{1.6}和LaFe_{11.4}Al_{1.6}C_{0.02}相变过程中的两相共存行为进行了仔细研究^[205,206]. Zhao等^[207]研究了不同氢含量对La-Fe-Al以及La-Fe-Al-C化合物磁性和磁热效应的影响, 结果发现间隙H原子的引入可以显著调节居里温度, 并且磁热效应可保持在较高的数值, 具体结果见图28. 表4给出了几种NaZn₁₃结构LaFeSi和LaFeAl基化合物的居里温度和磁熵变的数值, 部分化合物的室温磁熵变是Gd的两倍以上. 有关NaZn₁₃结构LaFeAl基化合物的磁性和磁热效应的研究结果见2013年Shen等^[210]的综述文章.

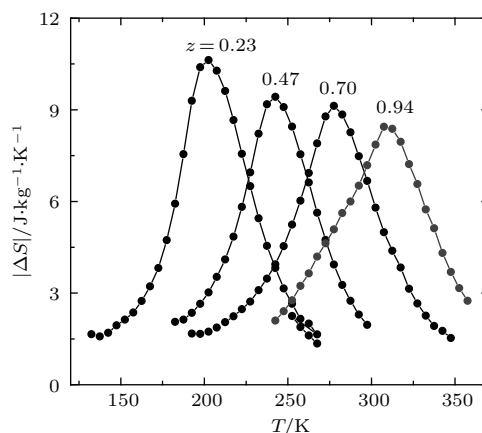


图26 在0—5 T的磁场变化下LaFe_{11.7-z}Co_zAl_{1.3}化合物的磁熵变随温度的变化^[199]

Fig. 26. The temperature dependence of magnetic entropy change of LaFe_{11.7-z}Co_zAl_{1.3} compounds under a field change of 0–5 T^[199].

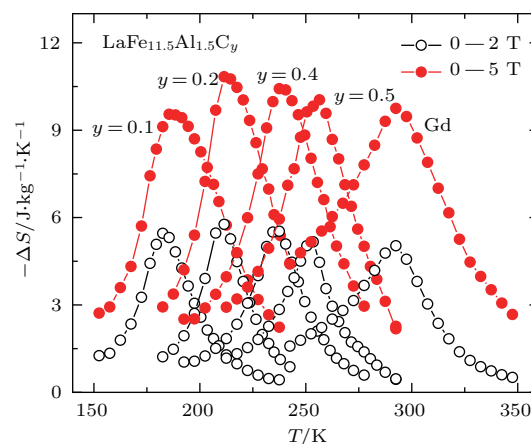


图27 (网刊彩色) LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_y化合物及Gd在0—2 T及0—5 T磁场变化下的磁熵变曲线^[200]

Fig. 27. (color online) Temperature dependence of the magnetic entropy change of LaFe_{11.5}Al_{1.5}C_y (y = 0.1, 0.2, 0.4 and 0.5) compounds compared to that of Gd for magnetic field changes of 0–2 T and 0–5 T, respectively^[200].

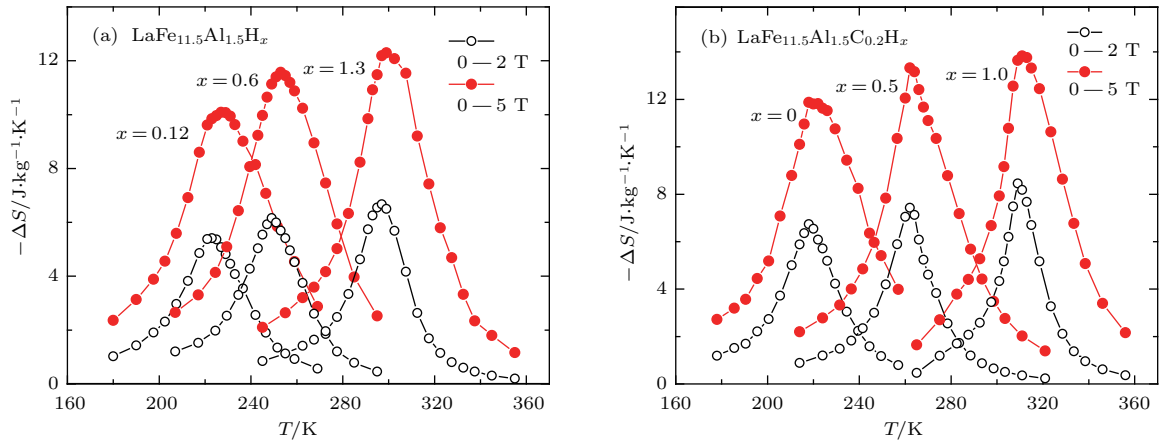


图 28 (网刊彩色) (a) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$) 和 (b) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.2}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) 化合物在 0—2 T 和 0—5 T 磁场变化下的磁熵变曲线 [207,210]

Fig. 28. (color online) Temperature dependence of the magnetic entropy change under magnetic field changes of 0—2 T and 0—5 T for (a) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{H}_x$ ($x = 0.12, 0.6, 1.3$) and (b) $\text{LaFe}_{11.5}\text{Al}_{1.5}\text{C}_{0.2}\text{H}_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) [207,210].

表 4 部分 NaZn_{13} 结构 LaFeSi/Al 基化合物和 Gd 的居里温度及磁熵变

Table 4. Magnetic entropy change and Curie temperature of some LaFeSi based compounds with NaZn_{13} -type structure and Gd.

化合物	居里温度 T_C/K	磁熵变 $-\Delta S_M/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		文献
		0—2 T	0—5 T	
$\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$	209	14.3	19.3	[49]
$\text{LaFe}_{10.98}\text{Co}_{0.22}\text{Si}_{1.8}$	242	6.3	11.5	[49]
$\text{LaFe}_{11.12}\text{Co}_{0.71}\text{Al}_{1.17}$	279	4.6	9.1	[49]
$\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{11.7}\text{Al}_{1.3}$	198	5.9	10.6	[49]
$\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$	274		20.3	[53]
$\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_{1.3}$	288	8.4	17.0	[55]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$, $x = 0.01$	336	16.0	23.4	[179]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$, $x = 0.02$	312	13.0	17.7	[179]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.7}\text{Si}_{1.3}\text{H}_y$, $x = 0.03$	287	11.0	15.9	[179]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$, $x = 0.04$	243	16.4	23.0	[161]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$, $x = 0.06$	274	12.2	19.7	[161]
$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$, $x = 0.08$	301	8.7	15.6	[161]
$\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.3}$	211	25.2	27.6	[208]
$\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$	280	7.9	15.0	[178]
$\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{10.7}\text{Co}_{0.8}\text{Si}_{1.5}$	272	8.1	14.6	[171]
Gd	293	5.0	9.7	[171]
$\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Fe}_{10.5}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$	295	6.0	11.7	[209]

5.4 Mn 基化合物的磁热效应

5.4.1 MnAs 基和 $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$ 化合物的磁热效应

MnAs 化合物在 $T_C = 318 \text{ K}$ 处发生一级磁相变, 同时伴随从 NiAs -型六角结构到 MnP -型正交结构的结构相变. Wada 等 [56,211] 报道了 MnAs 化

合物的大磁热效应, 在 0—5 T 磁场变化下的等温磁熵变为 $40 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 绝热温变 $\Delta T_{\text{ad}} = 13 \text{ K}$. 磁相变与结构相变叠加带来了非常可观的磁热效应, 但也具有很大的热滞后和磁滞后. 在 MnAs 化合物中, 用少量 Sb 替代 As , 可以稳定 NiAs 结构, 降低热滞后和磁滞后, 但居里温度近乎线性下降, 当 10% 的 Sb 部分替代 As 时, 居里温度降到 280 K . 随着

Sb 含量的增加, 相变性质由一级相变逐渐过渡到二级相变, 这也导致了磁熵变和绝热温度的降低.

2002 年 Tegus 等 [4,212] 报道了 $\text{MnFeP}_{0.55}\text{As}_{0.45}$ 的大磁热效应. 研究表明, $\text{MnFeP}_{0.55}\text{As}_{0.45}$ 具有 Fe_2P -型六角结构, 仅发生磁相变并不发生结构相变. 这种化合物的居里温度可以通过调节成分 (P 和 As 之间的比例) 在 160—340 K 温区内变化. 图 29 为 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 在 0—5 T 和 0—2 T 磁场变化下的熵变与温度的关系, 5 T 磁场下的磁熵变约为 18 J/(kg·K), 是一类室温大磁热效应材料. 从图 29 可以看出, $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 的磁熵变平台要比 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 的温度宽, 且比 Gd 的磁熵变高, 虽具有一级相变性质但热滞后小于 1 K. 随后, 人们对 Mn-Fe-P-Ge 及 Mn-Fe-P-Si 材料也进行了一系列研究工作 [213—218].

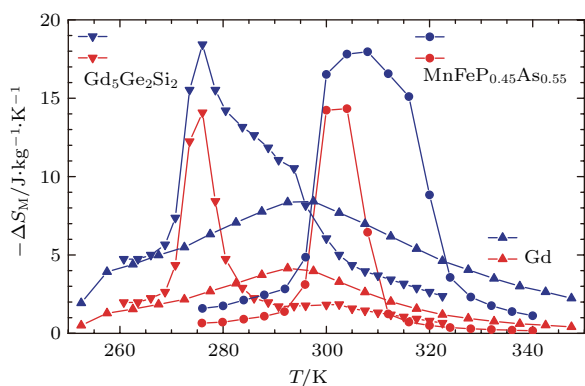


图 29 (网刊彩色) $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$, $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 和 Gd 的熵变 [4]

Fig. 29. (color online) Magnetic entropy change of $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$, Gd and $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [4].

2004 年, Gama 等 [219] 报道了 MnAs 化合物在压力下的熵变可高达 267 J/(kg·K), 接近理论值的 3 倍. 2006 年, 他们还报道了在 MnAs 化合物中通过少量 Fe 替代 Mn 在常压下也可表现出庞磁热效应 [220]. 当 $x = 0.003$ 时, 化合物的室温最大熵变高达 ~ 330 J/(kg·K). 作者认为晶格体积的变化会带来近 230 J/(kg·K) 的熵变, 理论拟合得到的格林艾森常数是很大的负值, 但其解释的合理性引起了人们的怀疑. 2007 年, Liu 等 [221] 指出对于一级相变系统在居里温度附近普遍存在着两相共存, 这时直接利用 Maxwell 关系计算的熵变数值明显偏大. 如图 30 所示, 根据麦克斯韦关系, 特定温度点 (比如 $T = (T_1 + T_2)/2$) 的磁熵变数值由 T_1 与 T_2 温度下的两条磁化曲线所围成的面积积分而得到, 即图中

的阴影部分 ($\Sigma_1 + \Sigma_2$). 但是, 由于此时磁性材料处于两相共存状态 (铁磁相与顺磁相), 磁化的第一个阶段磁化强度的增大源自两相中的铁磁相基于畴壁移动的磁化贡献, 系统磁熵在此阶段并未实质性改变, 而真实的磁熵变仅仅产生于磁化的第二阶段, 具体数值对应 Σ_1 部分的面积. 因此, 对于两相共存温区直接使用麦克斯韦关系将会高估系统磁熵变数值, 在磁熵变曲线上将会产生虚高的数值点. 基于以上分析和对麦克斯韦关系的修正方法, MnAs 材料的磁熵变曲线得到了修正. 同时, 该工作还通过测量比热的方法独立计算磁熵变, 对上述两相共存区的磁熵变计算方法进行了验证和讨论. 该工作也完善了人们对于一级相变体系两相共存区磁熵变计算的理论认知.

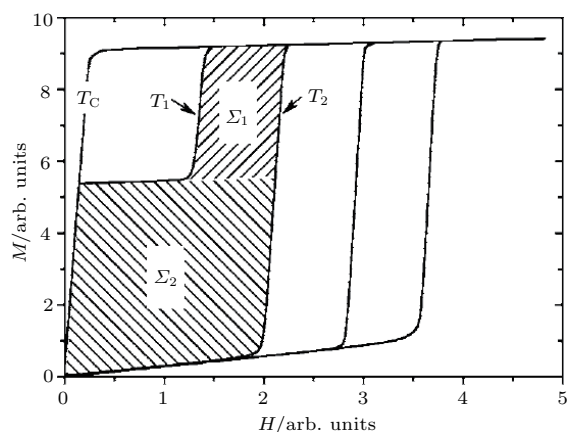


图 30 台阶状磁化曲线出现时磁熵变计算的示意图 [221]

Fig. 30. Schematic diagram showing the calculation of entropy change when stepwise magnetic behaviors occur [221].

5.4.2 Mn 基 Heusler 合金的磁热效应

Ni-Mn-Ga 合金在升温过程中要经历一个马氏体到奥氏体的结构相变. 虽然这两种结构都处于铁磁态, 但是磁行为完全不同, 磁性相变发生时伴随结构相变将导致非常显著的熵变. 2000 年, Hu 等 [51] 报道了 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ 合金的磁热效应, 发现在 0—0.9 T 磁场变化下其熵变可达到 ~ 4.1 J/(kg·K), 如图 31 所示. 后来, 对 Heusler 合金的磁热效应的研究有了更多的报道 [222—224].

研究发现, 在多晶 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}$ [222] 和单晶 $\text{Ni}_{55.4}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.6}$ [223] 中, 由于同时发生马氏体相变和磁相变, 0—5 T 磁场变化下化合物在相变温度附近的等温磁熵变可高达 64 J/(kg·K) ($T_C = 308$ K) 和 86 J/(kg·K) ($T_C = 313$ K). 又

有研究表明, 变磁形状记忆合金的马氏体相的磁化强度比较低, 磁场可驱动马氏体-奥氏体转变并伴随大的形状记忆效应和大的磁热效应. 例如: Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ 合金 [58] 在 0—5 T 磁场变化下的等温磁熵变可达到 ~ 18 J/(kg·K) ($T_C = 307$ K), 且熵变温跨达到 5—30 K, 这一结果和通常的 Heusler 合金只有很窄的温跨不同 [222,223], 如图 32 所示. 研究人员也研究了 Ni-Mn-In-Co 合金的磁相变与磁热效应, 并且发现结构相变对磁热效应的贡献较大 [225]. Mañosa 等 [226] 于 2010 年通过静态压力下的热测量, 首次报道了 Ni-Mn-In 体系的压热效应. 结果表明, 2.6 kbar 压力变化下的熵变值约 24.4 J/(kg·K) (图 33). 随后, Lu 等 [227] 报道了在 (001) 取向的 Ni-Mn-In-Co 织构化多晶的弹热效应. 在室温附近, 1 kbar 应力作用时, 通过直接测量绝热温变的方式, 得到了大小约 3.5 K 的绝热温变. Millán-Solsona 等 [228] 通过应变及比热测量, 计算

出绝热温变有 15 K. 这些结果表明 Mn 基 Heusler 合金具有大的弹热或压热效应.

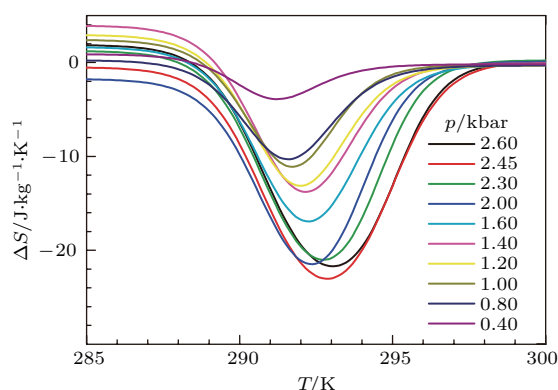


图 33 (网刊彩色) Ni-Mn-In 化合物在不同压力条件下的压热效应, 压力从 0.2 kbar 变化到图示的不同压力 [226]

Fig. 33. (color online) Barocaloric effects of Ni-Mn-In as a function of temperature, associated with the isothermal application of selected hydrostatic pressures (from $p = 0.2$ kbar up to the indicated value) [226].

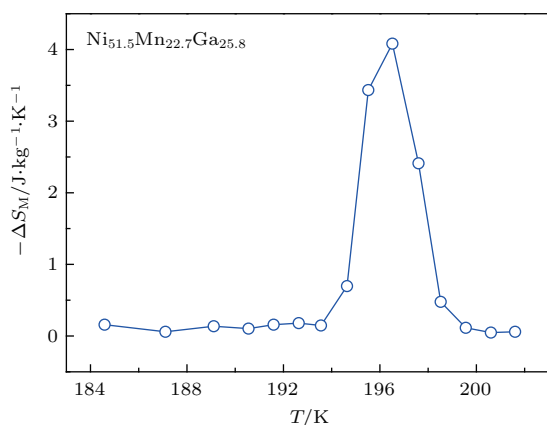


图 31 Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} 合金的熵变随温度的变化 [51]

Fig. 31. Temperature dependence of entropy change for Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8} alloy [51].

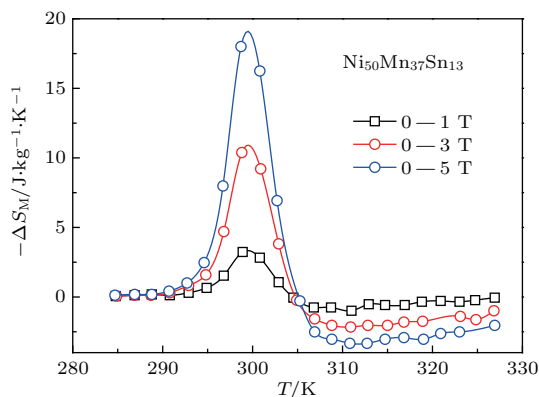


图 32 (网刊彩色) Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ 合金的熵变随温度的变化 [225]

Fig. 32. (color online) Temperature dependence of entropy change for Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ alloy [225].

5.4.3 Mn 基反钙钛矿合金 Mn₃AX (A = 过渡金属, X = C 和 N) 的压热效应 [229]

20 世纪 90 年代, Kanomata 等 [230,231] 研究了立方型反钙钛矿结构的 Mn₃AC (A = 过渡族金属) 体系相变温度对压力的敏感性. 2003 年, Tohei 等 [232] 报道了 Mn₃GaC 体系 AFM 至 FM 相变过程中的磁热效应, 发现 2 T 磁场变化下, 160 K 温度处磁熵变达 15 J/(kg·K), 直接测量的绝热温变达 5.4 K, 这一可观的磁热效应与 Ga₅Si₂Ge₂ 相当. 此后, IiKubo 等 [233] 及 Sun 等 [234,235] 分别报道了该体系丰富的晶格负膨胀行为. 这些性质均与该体系一级相变过程中的晶胞体积收缩有关.

2014 年, Matsunami 等 [236] 报道了 Mn₃GaN 合金中的巨压热效应, 发现最近邻原子间的 FM 相互作用可以稳定非共线 AFM 结构, 随温度上升, 体系在 290 K 附近经历 AFM 至 PM 的一级相变, 伴随的体积收缩约 1%. 利用 DSC 手段测量了不同压力下的熵变曲线, 如图 34 所示. 1.39 kbar 时的熵变约 22.3 J/(kg·K), 大于前面提到的 Ni-Mn-In 体系的 2.6 kbar 时熵变 13.8 J/(kg·K). 直接测量结果显示, 0.93 kbar 压力时的绝热温变约 1.32 K. 他们认为, 巡游电子体系 Mn₃GaN 由 AFM 至 PM 相变过程中的巨压热效应与几何阻错在降低 PM 相局域磁矩的同时稳定非共线 Γ^{5g} AFM 结构的大磁矩有关.

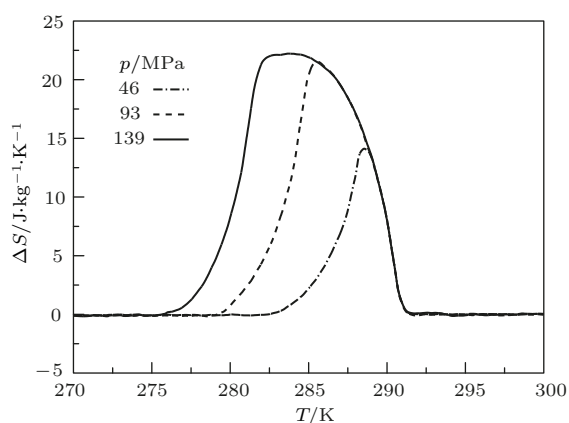


图 34 在不同压力变化条件下, Mn_3GaN 化合物的熵变曲线 [236]

Fig. 34. Isothermal entropy change of Mn_3GaN compound associated with the isothermal application of selected values of hydrostatic pressure [236].

5.4.4 Mn基 $MM'X$ 合金 Mn-Co-Ge 的磁热及压热效应 [229]

自从 Koyama 等 [237] 提出 $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$ 合金可作为新型铁磁记忆合金之后, $MM'X$ 体系丰富的磁相变和结构相变才逐渐使研究者产生极大兴趣. $MM'X$ 合金中, M 和 M' 由过渡族元素 Mn, Fe, Co, Ni 等组成, 其中 M 元素的价电子数多于 M' 元素的价电子数, X 为主族元素 Si, Ge, Sn 等. 这类三元化合物首次由 Castelliz [238] 于 1953 年报道, 此后的 20 世纪 70 至 90 年代, 人们对 $MM'X$ 体系的基本磁性及结构展开了一系列研究 [239–248]. Koyama 等 [237] 提出 $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$ 可作为新型铁磁记忆合金后, $MM'X$ 体系的磁驱动相变和磁热效应也成为研究热点.

Liu 等 [249] 针对 $MnCoGe$ 体系 Co 空位能使磁-结构相变的温区变窄(即两相居里温度相互靠近)这一结果而研究了 $MnCoGe$ 体系的相变性质, 结果发现磁场可以驱动磁共结构相变并获得大的磁熵变. Trung 等 [250] 在 $MnCoGe$ 体系中使用 Cr 替代 Mn, 并在 $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ 材料中实现了 PM 至 FM 的马氏体相变, 获得了大的磁熵变. Trung 等 [251] 还研究了 $MnCoGeB_x$ 体系的磁结构相变, 并发现间隙 B 原子的引入可以大幅度降低马氏体相变温度, 并实现磁结构耦合, 得到大的磁熵变. 压力对 $MM'X$ 体系相变的影响, 最早见于 1978 年 Anzai 和 Ozawa [252] 在 $MnNiGe$ 中施加压力使得结构相变温度下降并最终实现磁结构耦合的研究, 但是他们只研究了基本磁性, 并没有研究相应的

热效应. 直至 2011 年 Caron 等 [253] 在已经实现磁结构耦合的 $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$ 材料中, 通过施加不同压力, 使得样品在宽温区内具有大的磁熵变, 实现了磁熵变在宽温区的连续可调, 如图 35 所示. 近期, Samanta 等分别在等结构合金化的 $MnNiSi$ 与 $MnFeGe$ 体系 [254]、 $MnNiSi$ 与 $FeCoGe$ 体系 [255] 发现了压力增强的磁热效应, 例如, $(MnNiSi)_{0.46}(MnFeGe)_{0.54}$ 在 0–5 T 磁场变化下的磁熵变值由常压时的 $44 J/(kg\cdot K)$ 增加至 2.4 kbar 压力下的 $89 J/(kg\cdot K)$, 并认为这与压力作用下磁-结构相变体积变化大有关.

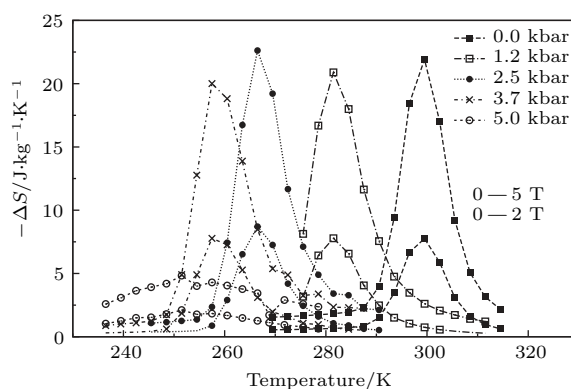


图 35 在不同压力条件下, 0–2 T 和 0–5 T 磁场变化下 $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$ 化合物的磁熵变曲线 [253]

Fig. 35. Magnetic entropy change of $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$ compound for 0–5 T and 0–2 T (upper and lower curves, respectively) field change at different applied hydrostatic pressures [253].

最近, Zhao 等 [256] 研究了残余应力的引入对 $MnCoGe$ 基合金材料负膨胀性质的影响. 使用 3%–4% 的环氧树脂黏结固化粉末样品, 在成型固化过程中引入残余应力, 以软化晶格、改变原子的局域环境, 从而展宽了结构/磁结构相变温区, 最终实现了超宽温区的晶格负膨胀. 例如, 黏结 $MnCo_{0.98}Cr_{0.02}Ge$ 合金在 210 K (122–332 K) 的工作温区内平均负膨胀系数达 $-51.5 ppm$, 并随组分的调节而改变, 结果如图 36 所示. 此材料可作为具有较大正膨胀系数材料的补偿器, 从而实现高精度的温度系数标定甚至获得零膨胀材料, 这一结果为负热膨胀材料的研究拓展了新空间. 基于负热膨胀的实验结果, Wu 等 [257] 研究了 $MnCoGe_{0.99}In_{0.01}$ 材料的压热效应. 通过粉末中子衍射实验、不同压力条件下的磁测量、DSC(差热分析)热测量及 PPMS (物性测试系统) 比热测量分析, 估算了具有磁共结构相变的 $MnCoGe_{0.99}In_{0.01}$ 样品的巨压热

效应, 分析得到 3 kbar 压力时样品在 299 K 附近具有巨大的熵变 $\Delta S = (52.0 \pm 5.6) \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 和绝热温变 $\Delta T_{\text{ad}} = 18.5 \text{ K}$ (如图 37 所示). 他们也利用 Clausius-Clapeyron 方程估算出 3 kbar 压力可以引起的熵变为 $\Delta S = (56.6 \pm 2.8) \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 这两种方法得到的熵变相互印证. 同时, 采用自搭的测试仪器对绝热温变的直接测量结果也表明加压后样品吸热, 且直接测量的绝热温变为 9.4 K, 尽管绝热温变的直接测量过程中存在不可避免的漏热问题, 但这些都充分地证实 Mn-Co-Ge-In 合金具有巨大的逆压热效应. 该材料的熵变和绝热温变均优于目前的磁热和压热材料体系, 有望在未来用于固态制冷技术中得到应用.

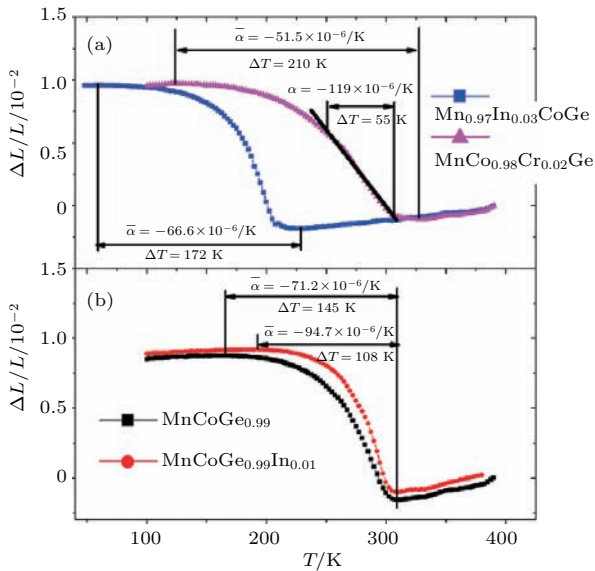


图 36 (网刊彩色) (a) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$ 和 (b) $\text{MnCoGe}_{0.99}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 化合物的热膨胀随温度的变化 [256]

Fig. 36. (color online) Temperature dependence of linear thermal expansions $\Delta L/L$ (the reference temperature is 390 K) for bonded samples with compositions (a) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, and (b) $\text{MnCoGe}_{0.99}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ [256].

5.4.5 Fe-Rh, Fe-Pd 的磁热、弹热、压热效应 [229]

Fe-Rh 合金的磁热效应最早由 Nikitin 和 Annaorazov 等 [258–260] 报道. 加热过程中 FeRh 合金经历 AFM-FM 一级磁相变, 相变前后保持 CsCl 型立方结构, 但晶胞体积膨胀约 $\Delta V/V \sim 1\%$ [261,262], 产生约 0.3% 的应变 [260]. 在 0–1.9 T 磁场变化下反常磁熵变值高达 $11.8 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, FeRh 合金高的热转换效率表明其可作为有效的室温区磁制

冷材料 [259].

Fe-Pd 合金中, 由于 Jahn-Teller 效应, 马氏体相变过程中其母相会出现晶格软化, 而其弹性模量又强烈依赖于温度, 因而 Fe-Pd 合金中可能在宽温区具有大的弹热效应. 2013 年, Xiao 等 [263] 利用应力-应变测量以及绝热条件下的温变测量得到了 $\text{Fe}_{68.8}\text{Pd}_{31.2}$ (常压下马氏体相变温度为 230 K) 的弹热效应, 结果表明, 240 K 时 1 kbar 压应力变化下, 熵变值为 $4.2 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 绝热温变为约 2 K.

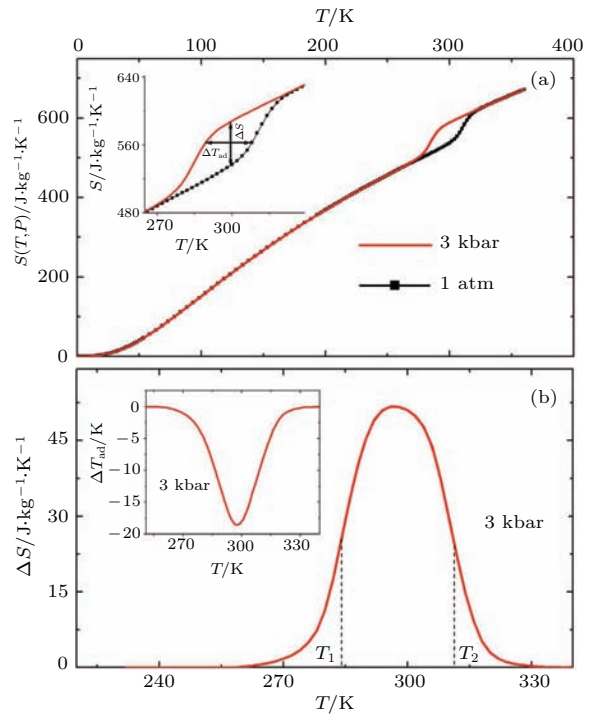


图 37 (网刊彩色) $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 化合物的压热效应 (a) 不同压力条件下, 系统总熵随温度的变化, 黑色为零压力数据 ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), 红色为 3 kbar 条件下的数据; (b) 在 0–3 kbar 压力条件变化下的系统熵变曲线, T_1 和 T_2 是熵变曲线半峰宽的两端, 内图为 0–3 kbar 压力变化下绝热温变曲线 [257]

Fig. 37. (color online) Barocaloric effects of $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$: (a) Temperature dependence of the total entropy, $S(T, P)$, under different pressures, the entropy measured under ambient and 3 kbar pressure were plotted in black and red, respectively. Inset shows the details of total entropy; (b) temperature dependence of entropy in a pressure change of 0–3 kbar, where the T_1 and T_2 represent the temperature at which the entropy change is half of the peak. The inset shows the adiabatic temperature change as a function of temperature under 3 kbar [257].

1992 年, Nikitin 等 [264] 首次报道了 $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ 合金的弹热效应, 他们通过直接测量绝热温变的方法, 得到不同压力下的绝热温变, 施加单轴

张应力时, 反常绝热温变 $\Delta T_{ad} \sim 5.2$ K. 2014 年以后, Stern-Tanulats 等 [261,262] 报道了 $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ 的压热效应和磁热效应, 利用自制的量热设备, 通过测量不同压力和不同磁场下的热流曲线, 得到相应的压热及磁热效应, 如图 38 所示. 低压力 1.1 kbar 时, Fe-Rh 合金正常压热效应的熵变值为 $12.5 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. 而 2 kbar 时的绝热温变高达 10 K.

0—2 T 磁场范围内磁熵变值约为 $12.0 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 绝热温变在经历几次循环后为 4—6 K. 他们同时发现该材料的磁熵很容易被磁场驱动, 即使在 1 T 的低磁场下, 磁熵变也趋于总的熵变. Fe-Rh 压热效应比弹热效应更显著(所需压力更小), 这可能与 Fe-Rh 合金 AFM/FM 相变过程中体积变化比应变变化更显著有关.

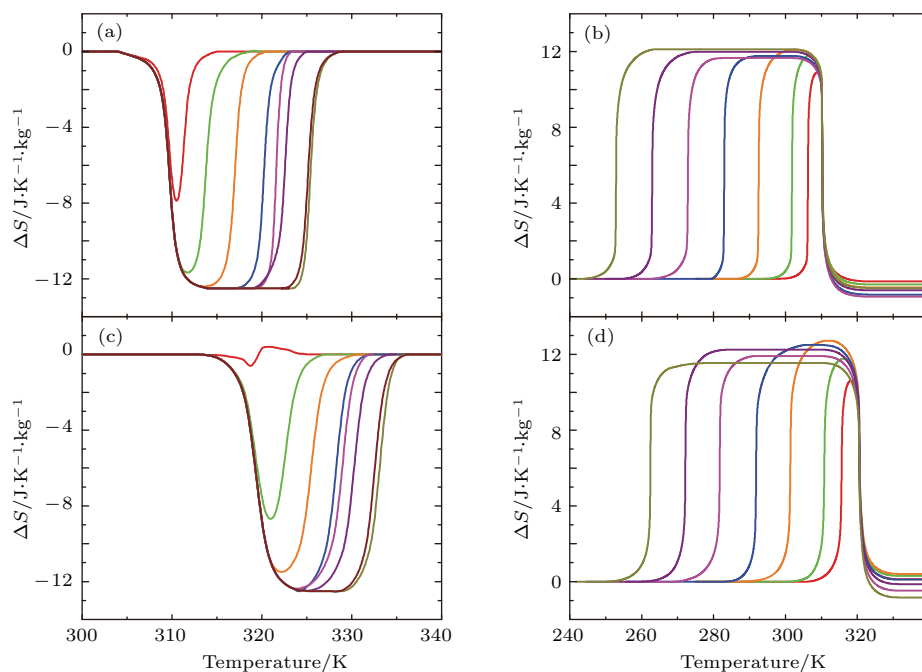


图 38 (网刊彩色) 对于 $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ 合金, (a), (c) 分别为降温 and 升温过程中压力诱导的熵变(压热效应), 从左至右的压力依次为 $p = 0.3, 0.6, 1.1, 1.6, 1.9, 2.0, 2.4$ 和 2.5 kbar; (b), (d) 分别为降温 and 升温过程中磁场诱导的熵变(磁热效应), 从左至右的压力依次为 $H = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ 和 6 T [261]

Fig. 38. (color online) The pressure-induced entropy change curves for temperature (a) decreasing and (c) increasing. The pressure is 0.3, 0.6, 1.1, 1.6, 1.9, 2.0, 2.4 and 2.5 kbar for the curves from left to right, respectively. The field-induced entropy change curves for temperature (b) decreasing and (d) increasing. The field is 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 and 6 T for the curves from left to right, respectively [261].

5.4.6 钙钛矿锰氧化物的磁热效应

钙钛矿锰氧化物由于其庞磁电阻效应以及自旋、电荷、轨道自由度相关的一系列丰富的物理性质一直是人们重点研究的对象. 由于这类材料具有强烈的磁晶耦合, 导致相变处磁化强度和单胞体积的不连续变化, 人们对这类化合物的磁热效应也进行了系统的研究. 1996 年, Zhang 等 [48] 报道了 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ 和 $\text{La}_{0.67}\text{Y}_{0.07}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_\delta$ 化合物的磁热效应(图 39), 发现 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 在 0—1 T 磁场变化下可有约 $1.2 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 的磁熵变, 并观察到由于 Y 替代使铁磁耦合减弱而引起饱和磁化强度和磁熵变下降. 1997 年, Guo 等 [265,266] 报道了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.20, 0.33, 0.45$) 的

磁熵变, 发现 $x = 0.20$ 样品在 0—1.5 T 磁场变化下 230 K 时的磁熵变为 $5.5 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (图 40), 当 $x = 0.20, 0.33$ 时, 样品的磁熵变与温度关系曲线相对较窄, 而 $x = 0.45$ 样品的曲线相对变宽, 但峰值减小.

自从上述研究报道以后, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的磁热效应得到了较多的研究. Chen 等 [267] 报道了 $\text{La}_{0.8-x}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 中 La 成分对化合物磁热效应的影响, 发现当 x 从 0 增加到 0.3 时, 相变性质从二级逐步过渡到一级, 在 0—1 T 磁场变化下的最大熵变值从 $x = 0$ 时的 $1.3 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 增加到 $x = 0.3$ 时的 $3.76 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$. Chen 等 [268] 还报道了 $(\text{La}_{0.8}\text{Na}_{0.2})\text{MnO}_{3-\delta}$ 的磁热效应与氧空位(即 δ) 的关系, 发现氧空位的数量对氧化物熵变的大

小起着重要作用. 当 $\delta = 0.06$ 时, 在 0—1 T 磁场变化下居里温度附近 ($T_C = 364$ K) 的最大熵变值达到了 3.86 J/(kg·K), 这在锰氧化物中是较高值. Demin 和 Koroleva^[269] 报道了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 也具有大的磁热效应, 发现随着 Sr 含量的增加居里温度和绝热温变同时升高. 在 0—1 T 磁场变化下, 对应于 $x = 0.1$, $T_C = 175$ K, $T_{ad} = 0.2$ K; 对应于 $x = 0.3$, $T_C = 260$ K, $T_{ad} = 0.7$ K. Szewczyk 等^[270] 测量了 $\text{La}_{0.845}\text{Sr}_{0.155}\text{MnO}_3$ 的磁热效应, 结果表明 0—7 T 磁场变化时, 绝热温变和等温磁熵变分别是 ~ 3.4 K 和 -6.6 J/(kg·K). 另外, 对 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 磁热效应的研究还发现, 名义成分相同的锰氧化物所报道的磁热效应可相差好几倍, 表明样品化学成分的偏移、氧含量的不同和退

火处理的工艺都会造成成分相同而磁热效应明显不同. 总体来说, 虽然钙钛矿锰氧化物具有居里温度可在很宽的范围内调节、化学稳定性较好、原料价格低且制备简易等优点, 也有较大的磁热效应^[271–273], 但与金属间化合物相比, 其缺点是它们的密度较低且导热性较差^[274]. 后来人们又将注意力转到重稀土钙钛矿 RMnO_3 化合物磁热效应的研究, 特别是单晶 TbMnO_3 等材料的各向异性磁热效应的研究^[275].

6 展 望

对高效磁热效应材料的研究不仅涉及一系列重要的物理问题, 也是关系环境保护、能源节约的战略需求及可持续发展. 在过去的近 20 年时间里, 国内外研究者发现了许多新型巨磁热效应材料体系, 大大推动了磁制冷技术的进展. 尤其是一级相变室温巨磁热效应材料的发现为制冷技术的发展提供了理论与技术支持, 也推动了室温磁制冷技术的实际应用. 然而, 一级相变巨磁热效应材料的共同特点是具有强烈的磁晶耦合特性, 磁相变伴随显著的晶体结构相变和大的体积变化是这些材料的显著特点, 多数表现出大的滞后损耗特性, 大大降低了循环制冷效率, 在制冷循环中表现为漏热. 因此, 针对不同体系深入研究影响滞后损耗的可能因素、研究滞后损耗与相变动力学及激活能势垒与能带结构的关系, 找到降低滞后损耗的调控手段是新型磁制冷材料获得应用、实现室温磁制冷的必由之路. 一级相变室温磁制冷材料, 多数为金属间化合物, 延展性相对较差, 材料普遍易碎, 加工成型难. 实现磁制冷材料在制冷技术中的应用, 磁制冷工质的制备和加工是今后亟待解决的技术难题. 由于低温区磁制冷材料因在气体液化等方面具有重要应用, 低温区高性能新型磁热效应材料的探索仍然值得重视和关注. 许多稀土基合金和稀土-过渡族金属间化合物在低温区表现出丰富的磁相变和磁结构变化, 非线性磁结构、自旋重取向、有序-有序相变、铁磁/反铁磁共存等现象, 往往伴随大的磁热效应, 还将是低温磁制冷材料的重要研究方向. 大部分一级相变体系材料中, 磁相变伴随结构或体积相变, 由于磁相变可以通过磁场来驱动, 晶格变化可以通过应力场来驱动, 因而系统磁熵或者晶格熵能通过磁场或应力场来调控, 热效应激发场来源

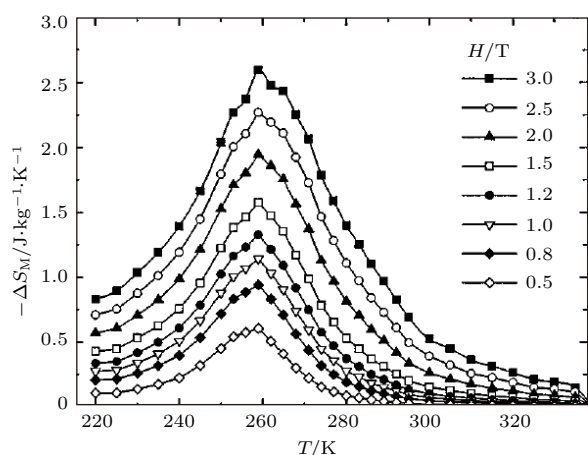


图 39 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 化合物的熵变随温度的变化^[48]
Fig. 39. Temperature dependence magnetic entropy change of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ compound^[48].

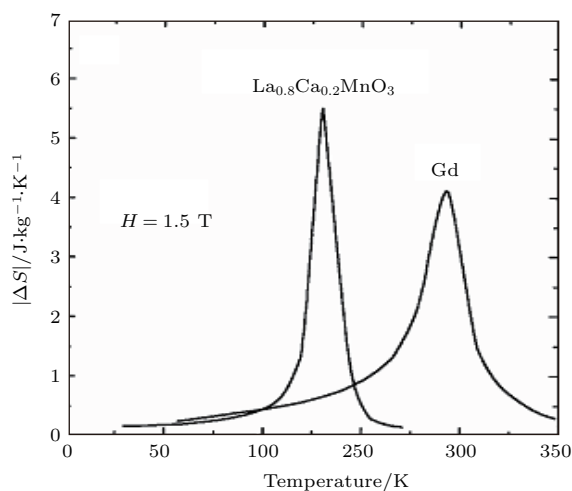


图 40 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 化合物和 Gd 的熵变随温度的变化^[266]
Fig. 40. Temperature dependence magnetic entropy change of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ compound and Gd^[266].

不再惟一而表现出明显的多卡效应(压热/弹热、磁热). 近些年来, 已经报道的具有大多卡效应的材料有很多, 主要包括 La-Fe-Si 系列、Ni-Mn-In 系列、 Mn_3AX 系列以及 Mn-Co-Ge 系列等, 前文已有详细介绍. 其中, 对于磁晶耦合作用较强的材料, 磁场调控可以同时产生较大的磁熵变和晶格熵变, 典型代表是 La-Fe-Si 材料; 对于磁晶耦合较弱的材料, 单独使用磁场或应力场不能最大限度地同时调控磁熵和晶格熵, 这时需要考虑多场调控实现制冷. 多卡效应材料相关的研究工作将会是磁热研究领域的发展方向之一, 将会在未来引起更大的关注, 并且相关研究工作对深入理解磁热、压热效应的物理根源, 研发新的制冷材料, 以及发展新型制冷技术都具有重要意义. 制冷技术在现代工业、农业、交通、医疗、国防、科学研究和人民生活等领域有着十分广泛的应用, 磁制冷技术作为影响人民生活的未来变革性技术之一, 经过磁制冷材料与工程技术专家们的共同努力, 相信在不久的未来必将取得重要应用, 为国家经济建设和人民生活水平的提高做出贡献.

参考文献

- [1] Warburg E 1881 *Ann. Phys.* **13** 141
- [2] Tishin A M 1999 *Magnetocaloric Effect in the Vicinity of Phase Transitions* (Vol. 12) (Amsterdam: North-Holland) p398
- [3] Casanova F 2003 *Ph. D. Dissertation* (Barcelona: University of de Barcelona)
- [4] Tegus O, Bruck E, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [5] Tishin A M 1999 *Magnetocaloric Effect in the Vicinity of Phase Transitions* (Vol. 12) (Amsterdam: North-Holland) p400
- [6] Oesterreicher H, Parker F T 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4334
- [7] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1999 *J. Magn. Mater.* **200** 44
- [8] Debye P 1926 *Ann. Phys.* **81** 1154
- [9] Giauque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
- [10] Giauque W F, McDougall I P D 1933 *Phys. Rev.* **43** 768
- [11] Cooke A H 1949 *Proc. Roy. Soc. A* **62** 269
- [12] McMichael R D, Ritter J J, Shull R D 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 6946
- [13] Levitin R Z, Snegirev V V, Kopylov A V, Lagutin A S, Gerber A 1997 *J. Magn. Mater.* **170** 223
- [14] Shull R D, McMichael R D, Ritter J J 1993 *Nanostructure Mater.* **2** 205
- [15] Shull R D 1993 *IEEE Trans. Magn.* **29** 2614
- [16] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Gailloux M J, Takeya H 1997 *Adv. Cryog. Eng.* **42** 465
- [17] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A, Zimm C B 1997 *Adv. Cryog. Eng.* **42** 451
- [18] Korte B J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5677
- [19] Korte B J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1998 *Adv. Cryog. Eng.* **43** 1737
- [20] Von Ranke P J, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12110
- [21] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Malik S K 1997 *Adv. Cryog. Eng.* **42** 475
- [22] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Hu F X, Sun J R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132504
- [23] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Tang C C, Lin J, Wu J F, Sun J R, Wang L C, Zheng X Q, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 052409
- [24] Zheng X Q, Shao X P, Chen J, Xu Z Y, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022421
- [25] Zheng X Q, Zhang B, Li Y Q, Wu H, Zhang H, Zhang J Y, Wang S G, Huang Q Z, Shen B G 2016 *J. Alloys Compd.* **680** 617
- [26] Shen J, Zhao J L, Hu F X, Wu J F, Sun J R, Shen B G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047502
- [27] Zheng X Q 2015 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Social Sciences) (in Chinese) [郑新奇 2015 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [28] Li L, Yuan Y, Zhang Y, Namiki T, Nishimura K, Pöttgen R, Zhou S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 132401
- [29] Brown G V 1971 *International Institute of Refrigeration*
- [30] Hashimoto T, Kuzuhara T, Sahashi M, Inomata K, Tomokiyo A, Yayama H 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 3873
- [31] Takeya H, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A, Moorman J O 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 2739
- [32] Duc N H, Goto T 1999 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol.26) (Amsterdam: North-Holland) p230
- [33] Franse J J M, Radwanski R J 1993 *Magnetic Properties of Binary Rare Earth 3rd-transition-metal Intermetallic Compounds* (Vol. 7) (Amsterdam: North-Holland) p405
- [34] Tishin A M, Spichkin Y I 2003 *Mater. Today* **6** 51
- [35] Giguere, Foldeaki M, Shcnelle W, Gmelin E 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 6969
- [36] Duc N H, Kim Anh D T, Brommer P E 2002 *Physica B* **319** 1
- [37] Duc N H, Kim Anh D T 2002 *J. Magn. Mater.* **242-245** 873
- [38] Gomes A M, Reis M S, Oliveira I S, Guimarães, Takeuchi A Y 2002 *J. Magn. Mater.* **242-245** 870
- [39] Cooke H, Du H J, Wolf W P 1953 *Philos. Mag.* **44** 623
- [40] Herrero-Albillos J, Bartolomé F, García L M, Casanova F, Labarta A, Batlle X 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134410
- [41] Benford S M 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 1868
- [42] Tishin A M, Jr Gschneidner K A, Pecharsky V K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 503
- [43] Liu X Y, Barclay J A, Földeàki M, Gopal B R, Chahine R, Bose T K 1997 *Adv. Cryog. Eng.* **42A** 431
- [44] Foldeaki M, Chahine R, Gopal B R, Bose T K, Liu X Y, Barclay J A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2727
- [45] Brown G V 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 3673

- [46] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [47] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 3299
- [48] Zhang X X, Tejada J, Xin Y, Sun G F, Wong K W, Bohigas X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3596
- [49] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Zhang X X 2000 *Chin. Phys.* **9** 550
- [50] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [51] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3460
- [52] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Zhang X X 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** L691
- [53] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Cheng Z H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 826
- [54] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 012409
- [55] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Hu F X, Cheng Z H, Wang G J, Sun J R 2002 *Chin. Phys.* **11** 741
- [56] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [57] Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D 2004 *Nature* **429** 853
- [58] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 450
- [59] Recarte V, Pérez-Landazábal J I, Gómez-Polo C, Cesari E, Dutkiewicz J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132503
- [60] Stadler S, Khan M, Mitchell J, Ali N, Gomes A M, Dubenko I, Takeuchi A Y, Guimarães A P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192511
- [61] Han Z D, Wang D H, Zhang C L, Tang S L, Gu B X, Du Y W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182507
- [62] Jr Gschneidner K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [63] Barclay J A, Overton Jr W C, Zimm C B 1984 *Proceedings of the 17th International Conference on Low Temperature Physics* **151** p157
- [64] Hashimoto T, Matsumoto K, Kurihara T, Numuzawa T, Tomokiyo A, Yayama H, Goto T, Todo S, Sahashi M 1986 *Adv. Cryog. Eng.* **32** 279
- [65] Hashimoto T, Kurihara T, Matsumoto K, Sahashi M, Inomata K, Tomokiyo A, Yayama H 1987 *J. Appl. Phys.* **26** 1673
- [66] Gschneidner Jr K A, Takeya H M, Pecharsky V K, Malik S K, Zimm C B 1994 *Adv. Cryog. Eng.* **39** 1457
- [67] Zhang X X, Wang F W, Wen G H 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L747
- [68] Tomokiyo A, Yayama H, Wakabayashi H, Kuzuhara T, Hashimoto T, Sahashi M, Inomata A 1986 *Adv. Cryog. Eng.* **32** 295
- [69] Wada H, Tomekawa S, Shiga M 1999 *Cryogenics* **39** 915
- [70] Wada H, Tanabe Y, Shiga M, Sugawara H, Sato H 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 245
- [71] Zhang J Y, Luo J, Li J B, Liang J K, Wang Y C, Ji L N, Liu Y H, Rao G H 2009 *J. Alloys Compd.* **469** 15
- [72] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Sun J R 2010 *Solid State Commun.* **150** 157
- [73] Zheng X Q, Chen J, Shen J, Zhang H, Xu Z Y, Gao W W, Wu J F, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A917
- [74] Zheng X Q, Chen J, Wang L C, Wu R R, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A905
- [75] Zheng X Q, Chen J, Xu Z Y, Mo Z J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A938
- [76] Zheng X Q, Wu H, Chen J, Zhang B, Li Y Q, Hu F X, Sun J R, Huang Q Z, Shen B G 2015 *Sci. Rep.* **5** 14970
- [77] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, Shen J, Zhang H W, Sun J R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113902
- [78] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, Shen J, Wang F, Zhang H W, Sun J R 2009 *Solid State Commun.* **149** 417
- [79] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, Shen J, Sun J R 2011 *Solid State Commun.* **151** 112
- [80] Dong Q Y, Chen J, Shen J, Sun J R, Shen B G 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 2676
- [81] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Wu J F, Wang L C, Lin J, Tang C C, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 192407
- [82] Wang L C, Dong Q Y, Mo Z J, Xu Z Y, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 163915
- [83] Zhang H, Shen B G, Xu Z Y, Shen J, Hu F X, Sun J R, Long Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 092401
- [84] Zhang H, Sun Y J, Niu E, Yang L H, Shen J, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 202412
- [85] Zhang H, Sun Y J, Yang L H, Niu E, Wang H S, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 063901
- [86] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Hu F X, Sun J R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 152501
- [87] Chen J, Shen B G, Dong Q Y, Sun J R 2010 *Solid State Commun.* **150** 1429
- [88] Li L, Niehaus O, Johnscher M, Pottgen R 2015 *Intermetallics* **60** 9
- [89] Li B, Du J, Ren W J, Hu W J, Zhang Q, Li D, Zhang Z D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 242504
- [90] Shen J, Zhao J L, Hu F X, Rao G H, Liu G Y, Wu J F, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2010 *Appl. Phys. A* **99** 853
- [91] Shen J, Wu J F 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07A931
- [92] Kumar P, Singh N K, Nayak A K, Haldar A, Suresh K G, Nigam A K 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A932
- [93] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Wu J F, Tang C C, Shen B G 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 033908
- [94] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Wu J F, Tang C C, Shen B G 2013 *J. Alloys Compd.* **572** 1
- [95] Wang L C, Shen B G 2014 *Rare Met.* **33** 239
- [96] Li L, Nishimura K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 132505
- [97] Li L, Nishimura K, Kadonaga M, Qian Z, Huo D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 043912
- [98] Zhang Y, Yang B 2014 *J. Alloys Compd.* **610** 540
- [99] Zhang H, Shen B G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 127504
- [100] Li L W 2016 *Chin. Phys. B* **25** 037502
- [101] Wang L C 2014 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [王利晨 2014 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [102] Zhang H, Wu Y, Long Y, Wang H, Zhong K, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 213902
- [103] Zhang H, Li Y, Liu E, Ke Y, Jin J, Long Y, Shen B 2015 *Sci. Rep.* **5** 11929

- [104] Li L, Hutchison W D, Huo D, Namiki T, Qian Z, Nishimura K 2012 *Scripta Mater.* **67** 237
- [105] Li L, Nishimura K, Hutchison W D, Qian Z, Huo D, NamiKi T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 152403
- [106] Li L, Hu G, Umehara I, Huo D, Hutchison W D, Namiki T, Nishimura K 2013 *J. Alloys Compd.* **575** 1
- [107] Li L, Saensunon B, Hutchison W D, Huo D, Nishimura K 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 670
- [108] Dong Q Y, Shen B G, Chen J, Shen J, Zhang H W, Sun J R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A305
- [109] Zhang Y, Wilde G, Li X, Ren Z, Li L 2015 *Intermetallics* **65** 61
- [110] Mo Z J, Shen J, Yan L Q, Tang C C, Wang L C, Wu J F, Sun J R, Shen B G 2015 *Intermetallics* **56** 75
- [111] Cui L, Wang L C, Dong Q Y, Liu F H, Mo Z J, Zhang Y, Niu E, Xu Z Y, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2015 *J. Alloys Compd.* **622** 24
- [112] Wang L C, Dong Q Y, Lu J, Shao X P, Mo Z J, Xu Z Y, Sun J R, Hu F X, Shen B G 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 213907
- [113] Mo Z J, Shen J, Chen G F, Yan L Q, Zheng X Q, Wu J F, Tang C C, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17A909
- [114] Shen J, Xu Z Y, Zhang H, Zheng X Q, Wu J F, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2011 *J. Magn. Magn. Mater.* **323** 2949
- [115] Zhang Y, Yang B, Wilde G 2015 *J. Alloys Compd.* **619** 12
- [116] Li L, Nishimura K, Yamane H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 102509
- [117] Li L, Nishimura K, Usui G, Huo D, Qian Z 2012 *Intermetallics* **23** 101
- [118] Li L, Huo D, Igawa H, Nishimura K 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 1796
- [119] Li L, Igawa H, Nishimura K, Huo D 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 083901
- [120] Li L, Nishimura K, Igawa H, Huo D 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 4198
- [121] Li L, Kadonaga M, Huo D, Qian Z, Namiki T, Nishimura K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122401
- [122] Zhang Y, Wilde G 2015 *Physica B* **472** 56
- [123] Li L, Fan H, Matsui S, Huo D, Nishimura K 2012 *J. Alloys Compd.* **529** 25
- [124] Xu Z Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Social Sciences) (in Chinese) [许志一 2012 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [125] Chen J 2010 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Social Sciences) (in Chinese) [陈静 2010 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [126] Si L, Ding J, Li Y, Yao B, Tan H 2002 *Appl. Phys. A* **75** 535
- [127] Li L, Huo D, Qian Z, Nishimura K 2014 *Intermetallics* **46** 231
- [128] Cable J W, Wollan E O 1968 *Phys. Rev.* **165** 733
- [129] Nikitin S A, Talalaeva E V, Chernikova L A, Chuprikov G E, Ivanova T I, Kazakov G V, Yarkho G A 1978 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **74** 205
- [130] Ivanova T I, Levitin R Z, Nikitin S A, Talalaeva E V, Chernikova L A 1981 *Fiz. Met. Metalloved.* **51** 893
- [131] Benford S M, Brown G V 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 2110
- [132] Hashimoto T, Numasawa T, Shino M, Okada T 1981 *Cryogenics* **21** 647
- [133] Ponomarev B K 1986 *J. Magn. Magn. Mater.* **61** 129
- [134] Glorieux, Caerels J, Thoen J 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 3412
- [135] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3478
- [136] Bahl C R H, Nielsen K K 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 013916
- [137] Green G, Chafe J, Stevens J, Humphrey J 1990 *Adv. Cryog. Eng.* **35B** 1165
- [138] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 1997 *Rev. Sci. Instrum.* **68** 2432
- [139] Gschneidner Jr K A 1993 *J. Alloys Compd.* **93** 1
- [140] Tishin A M 1990 *Cryogenics* **30** 127
- [141] Nikitin S A, Andreenko A S, Arutyunyan N P 1987 *Fiz. Tverd. Tela.* **20** 3685
- [142] Nikitin S A, Andreenko A S, Zvezdin A K, Popkov A F 1980 *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **44** 1343
- [143] Talalaeva E V, Chernikova L A, Nikitin S A, Ivanova T I, Andreenko A S 1982 *Fiz. Met. Metalloved.* **54** 495
- [144] Nikitin S A, Andreenko A S, Tishin A M, Arkharov A M, Zherdev A A 1985 *Fiz. Met. Metalloved.* **59** 327
- [145] Nikitin S A, Tishin A M 1988 *Tishin, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz.* **14** 735
- [146] Nikitin S A, Tishin A M, Red'ko S V 1988 *Fiz. Met. Metalloved.* **66** 86
- [147] Burkhanov G S, Dan'kov S Y, Nikitin S A, Tishin A M, Chistyakov O D 1993 *Vysokochist. Veshchestva* **58** 3231
- [148] Foldeaki M, Schnelle W, Gmelin E, Benard P, Koszegi B, Giguere A, Chahine R, Bose T K 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 309
- [149] Shao Y Z, Zhang J, Lai J K L, Shek C H 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 76
- [150] Shao Y Z, Lai J K L, Shek C H 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **163** 103
- [151] Shao Y Z, Xiong Z, Zhang J, Zhang J 1996 *Sci. China: Ser. A* **39** 748
- [152] Tishin A M 1999 *Magnetocaloric Effect in the Vicinity of Phase Transitions* (Vol. 12) (Amsterdam: North-Holland) p473
- [153] Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [154] Pecharsky A O, Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K 2003 *J. Magn. Magn. Mater.* **267** 60
- [155] Pecharsky O, Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4722
- [156] Hadimani R L, Silva J H B, Pereira A M, Schlagel D L, Lograsso A L, Ren Y, Zhang X Y, Jiles D C, Araujo J P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 032402
- [157] Pires A L, Belo J H, Turcaud J, Oliveira G N P, Araujo J P, Berebov A, Cohen L F, Lopes A M L, Pereira A M 2015 *Mater. Design* **85** 32

- [158] Liu G J, Sun J R, Lin J, Xie Y W, Zhao T Y, Zhang H W, Shen B G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212505
- [159] Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J, van der Kraan A M, Buschow K H J 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **36** 290
- [160] Hu F X 2002 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Social Sciences) (in Chinese) [胡凤霞 2002 博士学位论文 (北京: 中国科学院研究生院)]
- [161] Hu F X, Gao J, Qian X L, Ilyn M, Tishin A M, Sun J R, Shen B G 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10M303
- [162] Hu F X, Qian L, Sun J R, Wang G J, Zhang X X, Cheng Z H, Shen B G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3620
- [163] Gutfleisch O, Yan A, Müller K H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10M305
- [164] Liu X B, Liu X D, Altounian Z, Tu G H 2005 *J. Alloys Compd.* **397** 120
- [165] Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y, Fukamichi K 2003 *Phys. Rev. B* **67** 104416
- [166] Fujita A, Akamatsu Y, Fukamichi K 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4756
- [167] Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, Mitamura H, Goto T 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014410
- [168] Fujita A, Fukamichi K, Yamada M, Goto T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7263
- [169] Fujita A, Fukamichi K, Wang J T, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104431
- [170] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Lijima Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 653
- [171] Shen J, Gao B, Dong Q Y, Li Y X, Hu Y X, Sun J R, Shen B G 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 245005
- [172] Jia L, Sun J R, Shen J, Dong Q Y, Hu F X, Zhao T Y, Shen B G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 182503
- [173] Shen J, Gao B, Yan L Q, Li Y X, Zhang H W, Hu F X, Sun J R 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3848
- [174] Shen J, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2058
- [175] Shen J 2008 *Ph. D. Dissertation* (Tianjin: Hebei University of Technology) (in Chinese) [沈俊 2008 博士学位论文 (天津: 河北工业大学)]
- [176] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K, Hirano N, Nagaya S 2006 *J. Alloys Compd.* **408–412** 1165
- [177] Fujieda S, Fujita A, Fukamichi K 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e1004
- [178] Shen J, Li Y X, Zhang J, Gao B, Hu F X, Zhang H W, Chen Y Z, Rong C B, Sun J R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B317
- [179] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2003 *Chin. Phys.* **12** 911
- [180] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Wang J, Sun J R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1323
- [181] Chen Y F, Wang F, Shen B G, Sun J R, Wang G J, Hu F X, Cheng Z H, Zhu T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6981
- [182] Hu F X, Chen L, Wang J, Bao L F, Sun J R, Shen B G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 072403
- [183] Shen J, Zhao J L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A908
- [184] Shen J, Wang F, Zhao J L, Wu J F, Gong M Q, Hu F X, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09A909
- [185] Dong Q Y, Zhang H W, Zhao T Y, Sun J R, Shen B G 2008 *Solid State Commun.* **147** 266
- [186] Zhao J L, Shen J, Hu F X, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113911
- [187] Liu J, Moore J D, Skokov K P, Krautz M, Loewe K, Barcza A, Katter M, Gutfleisch O 2012 *Scripta Mater.* **67** 584
- [188] Lyubina J, Schäfer R, Martin N, Schultz L, Gutfleisch O 2010 *Adv. Mater.* **22** 3735
- [189] Fujita A, Fukamichi K, Yamada M, Goto T 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104420
- [190] Mañosa L, González A D, Planes A, Barrio M, Tamarit J L, Titov I S, Acet M, Bhattacharyya A, Majumdar S 2011 *Nat. Commun.* **2** 595
- [191] Zhang H, Long Y, Cao Q, Mudryk Y, Zou M, Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 1710
- [192] Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4622
- [193] Palstr T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, Buschow K H J 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 2367
- [194] Shcherbakova Y V, Korolyov A V, Podgornykh S M 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **237** 147
- [195] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K 2000 *J. Alloys Compd.* **305** 17
- [196] Palstra T T M, Werij H G C, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, de Boer F R, Buschow K H J 1984 *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** 1961
- [197] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y, Matsubara E 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 70
- [198] Irisawa K, Fujita A, Fukamichi K, Yamazaki Y, Iijima Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8882
- [199] Hu F X, Wang G J, Wang J, Sun Z G, Dong C, Chen H, Zhang X X, Sun J R, Cheng Z H, Shen B G 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7836
- [200] Wang F, Chen Y F, Wang G J, Sun J R, Shen B G 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 2103
- [201] Wang G J, Hu F X, Wang F, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 546
- [202] Zhang H W, Chen J, Liu G J, Zhang L G, Sun J R, Shen B G 2006 *Phys. Rev. B* **74** 212408
- [203] Liu G J, Sun J R, Zhao T Y, Shen B G 2006 *Solid State Commun.* **140** 45
- [204] Chen J, Zhang H W, Zhang L G, Sun J R, Shen B G 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 113905
- [205] Dong Q Y, Chen J, Zhang H W, Sun J R, Shen B G 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 275235
- [206] Chen J, Dong Q Y, Zhang H W, Zhang L G, Sun J R, Shen B G 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3217
- [207] Zhao J L, Shen J, Shen B G, Hu F X, Sun J R 2010 *Solid State Commun.* **150** 2329
- [208] Shen J, Gao B, Zhang H W, Hu F X, Li Y X, Sun J R, Shen B G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 142504

- [209] Shen J, Li Y X, Hu F X, Sun J R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07A901
- [210] Shen B G, Hu F X, Dong Q Y, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 017502
- [211] Wada H, Morikawa T, Taniguchi K, Shibata T, Yamada Y, Akishige Y 2003 *Physica B* **328** 114
- [212] Tegus O, Bruck E, Zhang L, Dagula, Buschow K H J, de Boer F R 2002 *Physica B* **319** 174
- [213] Cam Thanh D T, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Gortemulder T J, Buschow K H J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08Q107
- [214] Yan A, Müller K H, Schultz L, Gutfleisch O 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08K903
- [215] Cam Thanh D T, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Buschow K H J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** e1012
- [216] Cam Thanh D T, Brueck E, Trung N T, Klaasse J C P, Buschow K H J, Ou Z Q, Tegus O, Caron L 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07B318
- [217] Liu D M, Yue M, Zhang J X, McQueen T M, Lynn J W, Wang X L, Chen Y, Li J Y, Cava R J, Liu X B, Altounian Z, Huang Q 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014435
- [218] Liu D M, Huang Q Z, Yue M, Lynn J W, Liu L J, Chen Y, Wu Z H, Zhang J X 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174415
- [219] Gama S, Coelho A A, de Campos A, Carvalho A M G, Gandra F C G, von Ranke P J, de Oliveira N A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 237202
- [220] de Campos A, Rocco D L, Carvalho A M G, Caron L, Coelho A A, Gama S, de Silva L M, Gandra F C G, dos Santos A O, Cardoso L P, von Ranke P J, de Oliveira N A 2006 *Nat. Mater.* **5** 802
- [221] Liu J, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032507
- [222] Long Y, Zhang Z Y, Wen D, Wu G H, Ye R C, Chang Y Q, Wan F R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 046102
- [223] Pasquale M, Sasso C P, Lewis L H, Giudici L, Lograsso T, Schlögl D 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094435
- [224] Marcos J, Mañosa L, Planes A, Casanova F, Batlle X, Labarta A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094401
- [225] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nat. Mater.* **11** 620
- [226] Manosa L, Gonzalez-Alonso D, Planes A, Bonnot E, Barrio M, Tamarit J L, Aksoy S, Acet M 2010 *Nat. Mater.* **9** 478
- [227] Lu B, Xiao F, Yan A, Liu J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 161905
- [228] Millán-Solsona R, Stern-Taulats E, Vives E, Planes A, Sharma J, Nayak A K, Suresh K G, Mañosa L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 241901
- [229] Wu R R 2016 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [武荣荣 2016 博士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [230] Kaneko T, Kanomata T, Shirakawa K 1987 *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** 4047
- [231] Kanomata T, Yasui H, Yoshida H, Kaneko T 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **70** 263
- [232] Tohei T, Wada H, Kanomata T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1800
- [233] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, Takagi H, Takigawa M, Shamoto S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 205901
- [234] Sun Y, Wang C, Wen Y, Chu L, Pan H, Nie M, Tang M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 2178
- [235] Yan J, Sun Y, Wen Y, Chu L, Wu M, Huang Q, Wang C, Lynn J W, Chen Y 2014 *Inorg. Chem.* **53** 2317
- [236] Matsunami D, Fujita A, Takenaka K, Kano M 2014 *Nat. Mater.* **14** 73
- [237] Koyama K, Sakai M, Kanomata T, Watanabe K 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 8036
- [238] Castelliz L 1953 *Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile anderer Wissenschaften* **84** 765
- [239] Shoemaker C B, Shoemaker D P 1965 *Acta Crystallographica* **18** 900
- [240] Austin A E, Adelson E 1970 *J. Solid State Chem.* **1** 229
- [241] Johnson V, Jeitschko W 1972 *J. Solid State Chem.* **4** 123
- [242] Johnson V, Frederick C G 1973 *Phys. Status Solidi A* **20** 331
- [243] Jeitschko W 1975 *Acta Crystallographica Section B* **31** 1187
- [244] Bazela W, Szytuła A, Todorović J, Tomkowicz Z, Zięba A 1976 *Phys. Status Solidi A* **38** 721
- [245] Niziol S, Bińczycka H, Szytuła A, Todorović J, Fruchart R, Senateur J P, Fruchart D 1978 *Phys. Status Solidi. A* **45** 591
- [246] Szytuła A, P dziwiatr A T, Tomkowicz Z, Bażela W 1981 *J. Magn. Magn. Mater.* **25** 176
- [247] Niziol S, Bombik A, Bażela W, Szytuła A, Fruchart D 1982 *J. Magn. Magn. Mater.* **27** 281
- [248] Fjellvåg H, Andresen A F 1985 *J. Magn. Magn. Mater.* **50** 291
- [249] Liu E K, Zhu W, Feng L, Chen J L, Wang W H, Wu G H, Liu H Y, Meng F B, Luo H Z, Li Y X 2010 *EPL* **91** 17003
- [250] Trung N T, Biharie V, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Brück E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 162507
- [251] Trung N T, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Brück E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 172504
- [252] Anzai S, Ozawa K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2173
- [253] Caron L, Trung N T, Brück E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020414
- [254] Samanta T, Lepkowski D L, Saleheen A U, Shankar A, Prestigiacomo J, Dubenko I, Quetz A, Oswald I W H, McCandless G T, Chan J Y, Adams P W, Young D P, Ali N, Stadler S 2015 *Phys. Rev. B* **91** 020401
- [255] Samanta T, Lepkowski D L, Saleheen A U, Shankar A, Prestigiacomo J, Dubenko I, Quetz A, Oswald I W H, McCandless G T, Chan J Y, Adams P W, Young D P, Ali N, Stadler S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 123911
- [256] Zhao Y Y, Hu F X, Bao L F, Wang J, Wu H, Huang Q Z, Wu R R, Liu Y, Shen F R, Kuang H, Zhang M, Zuo W L, Zheng X Q, Sun J R, Shen B G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1746
- [257] Wu R R, Bao L F, Hu F X, Wu H, Huang Q Z, Wang J, Dong X L, Li G N, Sun J R, Shen F R, Zhao T Y, Zheng X Q, Wang L C, Liu Y, Zuo W L, Zhao Y Y, Zhang M,

- Wang X C, Jin C Q, Rao G H, Han X F, Shen B G 2015 *Sci. Rep.* **5** 18027
- [258] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Tishin A M, Annaorazov M P, Asatryan K A, Tyurin A L 1990 *Phys. Lett. A* **148** 363
- [259] Annaorazov M P, Asatryan K A, Myalikgulyev G, Nikitin S A, Tishin A M, Tyurin A L 1992 *Cryogenics* **32** 867
- [260] Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, Asatryan K A, Dovletov A K J 1996 *Appl. Phys.* **79** 1689
- [261] Stern-Taulats E, Planes A, Lloveras P, Barrio M, Tamarit J L, Pramanick S, Mañosa L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 214105
- [262] Stern-Taulats E, Gràcia-Condal A, Planes A, Lloveras P, Barrio M, Tamarit J L, Mañosa L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 152409
- [263] Xiao F, Fukuda T, Kakeshita T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 161914
- [264] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Annaorazov M P, Tyurin A L, Myndyev R W, Akopyan S A 1992 *Phys. Lett. A* **171** 234
- [265] Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, Huang H, Ding W P, Feng D 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1142
- [266] Guo Z B, Zhang J R, Huang H, Ding W P, Du Y W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 904
- [267] Chen W, Zhong W, Pan C F, Chang H, Du Y W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 319 (in Chinese) [陈伟, 钟伟, 潘成福, 常虹, 都有为 2001 物理学报 **50** 319]
- [268] Chen W, Zhong W, Hou D L, Gao R W, Feng W C, Zhu M G, Du Y W 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 11889
- [269] Demin R V, Koroleva L I 2004 *Phys. Solid States* **46** 1081
- [270] Szewczyk A, Gutowska M, Piotrowski K, Dabrowski B 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1873
- [271] Huang H, Guo Z B, Wang D H, Du Y W 1997 *J. Magn. Mater.* **173** 302
- [272] Chen W, Zhong W, Hou D L, Ding W P, Du Y W, Yan Q J 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 134
- [273] Bohigs X, Tajada J, del Barco E, Zhang X X, Sales M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 390
- [274] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4614
- [275] Jin J L, Zhang X Q, Li G K, Cheng Z H, Zheng L, Lu Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184431

REVIEW

Research progress in magnetocaloric effect materials*

Zheng Xin-Qi¹⁾ Shen Jun^{2)†} Hu Feng-Xia³⁾ Sun Ji-Rong³⁾ Shen Bao-Gen³⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 22 July 2016; revised manuscript received 2 August 2016)

Abstract

Magnetocaloric effect (MCE) is the intrinsic property of a magnetic material near transition temperature and the magnetic refrigeration based on MCE has been demonstrated as a promising alternative to the conventional gas compression or expansion refrigeration due to its high energy efficiency and environmental friendliness. The development of magnetic refrigeration technology depends on the research progress of magnetic refrigerant materials with large MCEs. Lots of researches of material exploration and material optimization have promoted the progress of magnetic refrigeration technology in recent decades. In this paper, we introduce the basic theory of MCE and the development of refrigeration technology, review the research progress of large MCE materials both in low temperature range and in room temperature range, and specifically focus on the latest progress of some MCE materials. Low temperature MCE materials mainly include those rare earth based materials with low transition temperatures, such as binary alloys (RGa , RNi , RZn , RSi , R_3Co and $R_{12}Co_7$), ternary alloys ($RTSi$, $RTAl$, RT_2Si_2 , RCO_2B_2 and RCO_3B_2), and quaternary alloys (RT_2B_2C), where R denotes the rare earth and T represents the transition metal. Those materials mainly possess the second-order phase transitions and show good thermal hysteresis, magnetic hysteresis, and thermal conductivities. Room temperature MCE materials are mainly Gd-Si-Ge intermetallic compounds, La-Fe-Si intermetallic compounds, MnAs-based compounds, Mn-based Heusler alloys, Mn-based antiperovskite compounds, Mn-Co-Ge intermetallic compounds, Fe-Rh compounds, and perovskite-type oxides. The above materials usually have the first-order phase transitions and most of these materials possess the large MCEs in room temperature range, therefore they have received much attention home and abroad. Among those room temperature MCE materials, the La-Fe-Si series is considered to be the most promising magnetic refrigerant materials universally and our country has independent intellectual property rights of them. The further development prospects of MCE materials are also discussed at the end of this paper.

Keywords: magnetic refrigerant materials, magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic properties

PACS: 75.30.Sg, 75.50.Bb, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.65.217502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51322605, 51501005, 11274357, 51271192, 51531008, 51271196), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-15-010A1), and the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (Grant No. 2016M591071).

† Corresponding author. E-mail: jshen@mail.ipc.ac.cn