

《物理学报》创刊 90 周年

相变调控、磁热效应和反常热膨胀*

林源¹⁾³⁾ 胡凤霞^{1)3)4)†} 沈保根^{1)2)3)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

3) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023 年 7 月 10 日收到; 2023 年 8 月 1 日收到修改稿)

相变作为广泛存在于自然界中的一种现象很早就受到了广泛的关注, 并且已经被应用于相变制冷、相变存储、相变储能和负热膨胀等领域中. 基于磁热、电热和机械热效应不断发展起来的固态制冷技术具有环保、高效、低噪声和易小型化等优点, 被视为替代汽压缩制冷的新型制冷技术. 其中, 磁热效应是研究历史最悠久的一种. 然而, 单磁场驱动磁热效应的诸多不足限制了其固态制冷应用, 如热效应幅度不够高、滞后损耗大、制冷温跨窄等, 因此多场调控和多卡效应应运而生. 本文主要介绍笔者团队近期开展的多场调控磁热效应、以及磁热材料的反常热膨胀行为的研究.

关键词: 相变调控, 磁热效应, 耦合热效应, 反常热膨胀

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.30.Sg, 65.40.De

DOI: 10.7498/aps.72.20231118

1 引言

相是指各部分化学组成和物理性质完全相同且均匀的宏观物理系统, 相变是指物质从一个相向另一个相的转变过程, 该过程伴随着物理性质的改变. 相变广泛存在于自然界和日常生活之中, 例如水的三态变换和蛋白质变性等. 相变中因物理性质改变而展现出许多新奇的物理现象, 比如晶胞体积或晶格对称性的变化、磁有序度的变化、相变潜热和分子集团构象序的变化等, 很早就受到了广泛关注, 并且已经被应用于各个领域, 如相变制冷、相变储能、相变存储、零热膨胀和负热膨胀材料的制作等.

近些年, 相比于传统的汽压缩制冷技术, 基于固态相变热效应不断发展起来的固态制冷技术由于具有绿色环保、高效节能、低噪声和容易小型化等优点, 引起了广泛关注. 这些固态热效应包括由磁场驱动的磁热效应^[1-4]、电场驱动的电热效应^[5-8]、静水压/单轴力/扭力驱动的机械热效应^[9-11]. 固态制冷技术的核心问题之一在于固态制冷工质热效应的大小, 尽可能地提高制冷工质的热效应是固态制冷研究领域长期追求的目标. 因此一系列巨热、庞热材料被陆续发现, 包括: FeRh^[12,13], Gd₅Si₂Ge₂^[14,15], La(Fe, Si)₁₃^[16] 等巨磁热材料; PVDF^[5,6], PZT^[7], PMN-PT^[8] 等电热材料; Heusler 合金、NiTi 等巨弹热/扭热材料^[11,17,18], 以及近年发现的塑晶^[10] 等庞压热材料^[19,20].

* 国家自然科学基金委基础科学中心项目 (批准号: 52088101)、国家自然科学基金 (批准号: 92263202, U23A20550, 51971240)、国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3501202, 2019YFA0704900, 2021YFA1400300, 2022YFB3505201) 和中国科学院战略性先导科技专项 B 类 (批准号: XDB33030200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fxhu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: shenbg@iphy.ac.cn

其中, 磁热效应和磁制冷技术是研究历史最悠久的一种. 早在 1905 年, Langevin 证明了顺磁体磁化强度的改变可引起可逆的温度变化. 随后, 顺磁盐的绝热退磁技术逐步发展成为低温物理学家获得 mK 级超低温的标准手段^[21,22]. 然而, 1 mK 时多数顺磁离子的磁矩取向被冻结, 由于原子核的磁矩仅为顺磁离子的 1/1000, 因此利用核去磁制冷可以将超低温记录推进到 10^{-6} K 以下, 这项技术已成为现代低温物理不可缺少的研究手段之一^[23]. 另一方面, 利用铁磁体居里温度附近的磁相变可以获得液氮、液氢、室温温区的磁制冷. 近年来国际上相继发现的多种新型磁制冷材料大大推动了磁制冷技术的发展, 这些材料包括相变温度位于液氮、液氢温区的众多稀土金属间化合物 (RT_2 ^[24-26], RGa ^[3,27], $RTSi$ ^[4], $RTAl$ ^[4], $LiRF_4$ ^[28] 等 (R 为稀土元素, T 为过渡族金属元素)), 以及室温附近具有磁共结构相变的巨磁热效应材料^[12-16].

研究发现, 在具有巨热效应的铁性材料体系中, 不同铁性序参量间存在强的耦合作用, 因而可以在相变附近响应磁场、应力场和电场等多个物理场, 进而产生多场调控的耦合热和多卡效应^[29]. 与单场诱导产生的热效应相比, 设计合适的多物理场共同作用, 会产生更大的热效应、更宽的相变温度窗口以及更大的制冷能力, 从而克服单场热效应背后物理机制的固有局限性以及实际应用中存在的缺陷和问题. 在这样的研究背景和潜在需求的推动下, 多场调控的固态热效应以及多卡效应的研究受到了特别的关注. 近期, 我们阐明了在巨磁热材料 $MM'X$ 基合金 (M, M' 是过渡族元素, X 是主族元素) 和 $La(Fe, Si)_{13}$ 基化合物中, 尽管在从顺磁到铁磁或反铁磁的磁结构相变过程中伴随有晶胞体积的膨胀, 该相变的晶格熵变和自旋熵变的符号是一致的^[30]. 在进一步提高热效应方面, 通过静水压和磁场的双场调控, 先后在 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ 和 $HoCuSi$ 化合物中分别将 5 T 场下的磁熵变提升到 2 倍^[31] 和 1 T 场下的磁熵变提升 150%^[32]. 在拓宽相变温区方面, 通过恒定电场和磁场双场调控, 将 PMN-PT 衬底上的 FeRh 薄膜的可用制冷温区动态拓宽至 60 K (327—387 K)^[33]. 在减小滞后损耗方面, 通过使用 -6 kV/cm 脉冲电场 (诱发的非易失应变) 和磁场双场调控, 使 PMN-PT 衬底上的 FeRh 薄膜整个相变温区 (310—360 K) 内滞后损耗降低了 56% 左右^[34]; 并且, 为满足实际制

冷需求进一步研究了 FeRh 磁热材料的循环稳定性^[35]. 依据热力学关系, 定量地研究了 $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ 合金在静水压和磁场下的耦合热效应, 揭示了压力通过增强该类材料中磁-结构耦合强度, 导致磁场驱动的相变过程中熵变增强的规律^[36].

另一方面, 现代工业特别是新兴精密制造业的快速发展迫切需要可以精确控制热膨胀系数甚至零膨胀的材料. 研究开发工作温区宽、热膨胀系数可调、性能优异的负热膨胀材料已成为当今凝聚态物理学、材料学的研究热点之一. 人们为寻找符合不同工业需求的负膨胀材料付出了诸多努力. 一系列具有巨大负热膨胀效应的材料被依次发现, 例如 $ZrWO_8$ 系列材料^[37], CuO 纳米颗粒^[38], $(Bi, La)NiO_3$ ^[39], $PbTiO_3$ ^[40] 基化合物, 反钙钛矿锰氮化合物^[41-46], $La(Fe, Co, Si)_{13}$ ^[47] 和 Ca_2RuO_4 ^[48] 等. 但这些材料由于有限的负热膨胀系数、窄的工作温区、低的力学性能、低的导电/导热特性等因素, 仅有少数能用于实际需要.

具有强磁晶耦合的巨磁热材料体系由磁性原子主导的相变和晶格效应为反常热膨胀材料的研究提供了天然平台. 其中, 具有 Ni_2In 型六角结构的三元 $MM'X$ (M 和 M' 是过渡族元素, X 是主族元素) 合金呈现丰富的磁性和马氏相变性质, 磁共结构相变伴随大的磁热和压热效应^[49-51]. 通过引入残余应力拓宽相变温区^[52], 在磁热材料 $Mn_{0.97}In_{0.03}CoGe$, $MnCo_{0.98}Cr_{0.02}Ge$, $MnCoGe_{0.99}$ 和 $MnCoGe_{0.99}In_{0.01}$ 体系获得宽温区巨大负热膨胀. 进一步地, 通过高能球磨控制晶化度和相转变, 利用非晶相的自补偿效应在 $MnCoGe_{0.99}In_{0.01}$ 中实现了超低热膨胀^[53], 200—310 K (110 K 温跨) 的线性热膨胀系数为 $+6.8 \times 10^{-7} K^{-1}$. 利用磁场、静水压下的中子衍射研究了掺 Fe-MnNiGe 合金磁结构随磁场、静水压、温度的演化规律, 揭示自旋序和晶格序的关联关系^[54], 并利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应获得巨大负热膨胀^[55], 在 195 K (80—275 K) 的宽温区范围内, $Mn_{0.87}Fe_{0.13}NiGe$ 粘样样品最大线性负热膨胀幅度 $\Delta L/L \sim -23690 \times 10^{-6}$, 达到其平均晶格贡献 (-7121×10^{-6}) 的 3.3 倍. 最近, 我们利用中子衍射特有的对相邻 Fe, Co 元素的分辨能力, 首次确定了 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 磁热材料的 Co 原子占位, 并通过电子结构调控获得力学性能优异兼具大磁热效应的超因瓦零膨胀材料, 5—250 K 温区的热膨胀系数 $\alpha_1 \sim 4.5 \times 10^{-8} K^{-1}$ 优于已报道的其他零膨胀材料^[56-58].

2 相变调控和磁热效应

2.1 晶格熵变和自旋熵变的符号问题

一级相变巨磁热材料的共同特征是磁相变伴随晶胞参数和/或晶体对称性的不连续变化. 铁磁 (FM) 至顺磁 (PM) 相变过程中磁无序度增加, 自旋熵变 ΔS_{Spin} 为正值. 但是, 不同的巨磁热材料在 FM 至 PM 相变过程中可能会伴随正的^[59,60] 或负的^[2,16,52,61-65] 晶格膨胀, 晶格熵变符号问题并不明确. 磁共结构相变材料的总熵变主要来源于晶格和自旋两部分贡献的加和, 如果这两者符号相同, 则可以通过增强两者对总熵变的贡献实现热效应的显著增强; 相反, 两者相互抵消. 因此, 正确区分晶格和自旋熵变的符号是研究巨磁热材料固态热效应物理机制的重要前提.

然而, 对于许多一级相变磁热材料, 磁相变和结构相变通常是耦合在一起的, 很难将它们完全分离, 如 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物、MnAs 基化合物和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物. 一般而言, 较大的晶格体积相由于软的声子振动模具有较大的晶格熵. 以具有正膨胀的 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物为代表, 其磁-结构相变过程是由低温 FM 小体积正交结构向高温 PM 大体积单斜晶格的相变, FM-PM 相变过程中体积膨胀约为 $\Delta V/V \sim +(0.4\%—1.0\%)$ ^[59,60]. PM 态的自旋熵大于 FM 态的自旋熵. 因此, 容易理解 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物在磁-结构相变过程中的晶格熵变 ΔS_{Latt} 的符号与自旋熵变 ΔS_{Spin} 的符号相同. 相反, 一些巨磁热材料在 FM-PM 相变过程伴随负热膨胀行为, 即晶格收缩. 例如, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁热材料在 FM-PM 相变过程中尽管晶体结构 (空间群: $Fm-3c$) 保持不变, 但伴随着显著晶格收缩, 体积变化幅度达到 $\Delta V/V \sim -(1.2\%—1.6\%)$ ^[2,16,66]. 类似地, MnAs 基磁热材料随着温度的升高, 经历由大体积 FM 六角 α -MnAs 相 (NiAs 型结构, 空间群为 $P6_3/mmc$) 到小体积 PM 正交 β -MnAs 相 (MnP 型结构, 空间群为 $Pnma$) 的磁-结构相变, 伴随的显著的晶格收缩幅度为 $\Delta V/V \sim -(1.1\%—2.1\%)$ ^[62,63]. 此外, MnCoGe/MnNiGe 基磁热材料在发生从正交 TiNiSi 型 FM 相向六角 Ni_2In 型 PM 相转变过程中伴随 $\Delta V/V \sim -(2.8\%—3.9\%)$ 异常晶格收缩^[52,65,67,68]. 由于这些材料的铁磁 FM 相的晶胞体积大于 PM 相的晶胞体积, 施加磁场将使材料发生小体积 PM 相向大体积 FM 相的相变, 在

这种情况下, 通常认为相变过程是自旋熵减小同时晶格熵增大的过程, 即晶格和自旋熵变的符号相反. 但后期详细的理论和实验研究表明^[69-71], 晶格熵变的大小和符号取决于发生磁有序相变过程中声子振动模的软化或者强化机制. 目前, 关于具有负热膨胀特点的巨磁热材料在发生磁-结构/磁弹相变过程中的声子振动模演化机制的实验研究较少, 因此这类材料的晶格和自旋熵变的符号相同还是相反一直困扰着人们^[70-72]. 例如, 对于负热膨胀 MnAs 基磁热材料而言, 基于密度泛函理论的研究表明, 其晶格熵变对总熵变的贡献与自旋熵变的符号相反^[69], 但迄今为止尚无直接实验证据予以证实. 对于负热膨胀 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁热材料, Jia 等^[72] 曾通过理论计算指出, 在施加外加磁场时其自旋熵变为负值, 而晶格熵变为较小的正值, 因此总熵变为负值. 以上结果均与研究者的普遍认识一致. 但是最近的实验研究表明, 包括 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物在内的负热膨胀巨磁热材料的晶格和自旋熵变的符号问题并非如此. Gruner 等^[70,71] 通过核共振非弹性 X 射线散射 (nuclear resonant inelastic X-ray scattering, NRIXS) 研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 化合物的晶格熵变 ΔS_{Latt} , 实验结果表明 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 化合物相变过程中具有大小可观的晶格熵变, 且与自旋熵变的符号相同. 此外, 对于磁相变和结构相变分离的正六角 MnCoGe 和 MnNiGe 合金而言, 尽管合金在经历结构相变时随着温度的升高表现为负热膨胀性质, 但是其晶格熵变 ΔS_{Latt} 和自旋熵变 ΔS_{Spin} 的符号相同^[67,68]. 笔者课题组郝嘉政等结合前人 NRIXS 等相关研究, 并利用热流实验和德拜理论计算方法, 澄清了具有负热膨胀特点的巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物和 MM'X 合金在磁弹/磁-结构相变过程中晶格熵变和自旋熵变的符号始终相同, 符合熵增原理. 温度诱导的磁扰动使高能声子峰在顺磁态消失, 表明声子在高温小体积顺磁态发生软化, 晶格熵增大^[71]. 利用声子态密度计算得到 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.3}$ 的德拜温度 Θ_D 从铁磁态的 $\Theta_D \sim 363$ K 降低到顺磁态的 $\Theta_D \sim 348$ K (图 1(a)—(c)), 与郝嘉政等^[31] 根据德拜理论计算得到的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{13}$ 的 Θ_D 变化趋势和幅度一致 (图 1(d)), 表明晶格熵增大. 这证明 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物尽管经历了从大体积铁磁相向小体积顺磁相的相变, 但相变过程中晶格熵和自旋熵都是增大的, 其符号一致^[71,73].

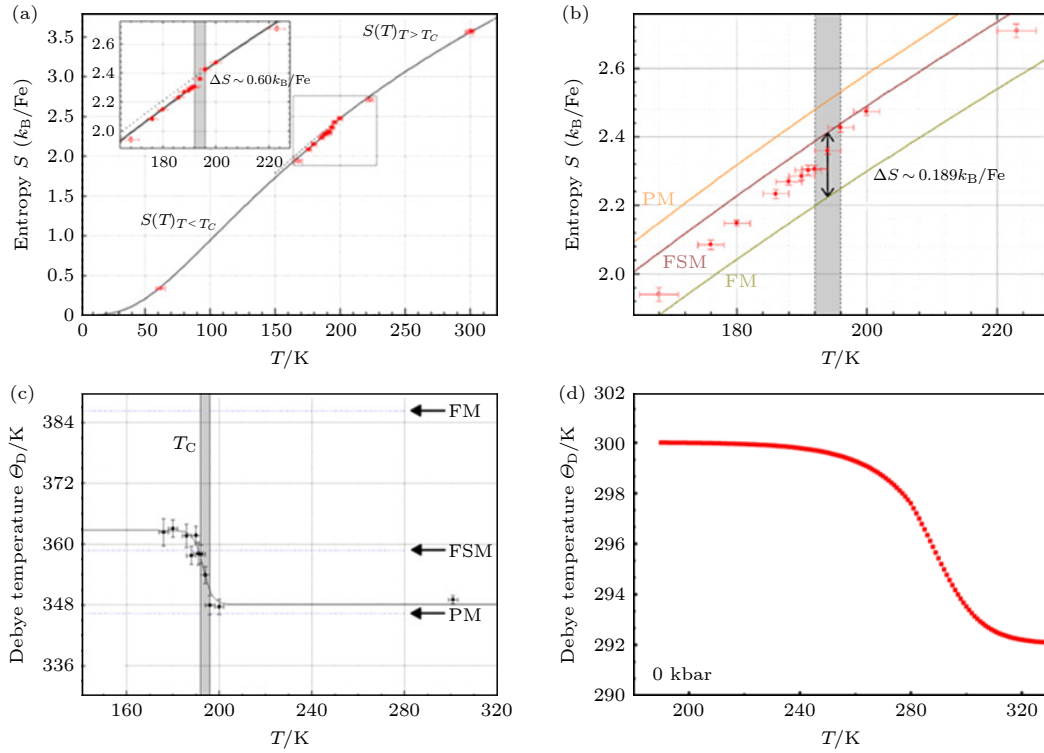


图 1 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.3}$ 化合物通过 (a) 核共振非弹 X 射线散射和 (b) 密度泛函理论计算得到的晶格熵随温度的变化曲线, 以及由此得到的 (c) 德拜温度 Θ_D 随温度的变化曲线^[71]; (d) 利用德拜近似得到的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的德拜温度 Θ_D 随温度的变化曲线^[31]

Fig. 1. Temperature dependence of the experimental (a) and DFT-computed (b) vibrational entropy $S_{\text{latt}}(T)$ of the Fe sublattice for $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound; (c) temperature dependence of the Debye temperature Θ_D of the $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound^[71]; (d) temperature dependence of Θ_D for $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ calculated using the Debye approximation^[31].

2.2 静水压增强的磁热效应

2.2.1 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物静水压调控的磁热和压热效应

研究了巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物静水压调控的磁热和压热效应, 发现静水压可同时使磁热和压热效应大幅增强. 11.3 kbar (1 kbar = 100 kPa) 压力使磁热熵变增大到 2 倍, 9 kbar 压力使压热熵变增大到 3 倍 (图 2(a), (b)). 利用中子衍射并结合第一性原理计算从原子尺度揭示了压力作用下原子局域环境的改变和相变性质、磁热/压热效应的内在关联^[31].

NaZn_{13} 型立方结构的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物存在 5 种 Fe—Fe 键长: 二十面体团簇内部和表面的 B1, B2, B3 键长以及二十面体团簇之间的 B4, B5 键长. 原位加压中子粉末衍射结果表明, 物理压力通过压缩 B1, B2, B3 使二十面体接近等比例收缩, 而 B4, B5 键长则基本不随压力发生变化 (图 3). 这与 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物中引入间隙 H 原子所

产生的化学压力对原子局域环境的影响显著不同, 占据 24d 间隙位置 H 原子的引入仅影响其近邻的 B4 键^[74] (图 2(c)). 物理压力使相变性质从二级转变为一级, 磁有序伴随的晶胞体积变化显著增大, 进而导致显著增强的磁热和压热效应, 而 H 原子的引入基本不影响相变性质和磁热效应幅度.

利用第一性原理计算研究 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 顺磁态的电子态密度随压力的演化规律 (图 4), 并根据朗道相变理论在费米能级处的顺磁态电子态密度定量计算判定相变性质的模-模耦合系数 b 的数值^[61,75]. 计算结果表明, $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物在 $P = 0$ kbar 时的模-模耦合系数为 $b \sim 1.76 \times 10^{-7}$, 而在 $P = 9$ kbar 时化合物的模-模耦合系数为 $b \sim -5.4 \times 10^{-7}$, 即随着压力的增大, 模-模耦合系数 b 的符号由正变为负, 表明物理压力施加使得化合物的相变从二级相变转变为一级相变, 进而揭示了物理压力通过引入特殊的晶格畸变以及原子局域环境的变化使 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的相变性质从二级转变为一级的物理机制.

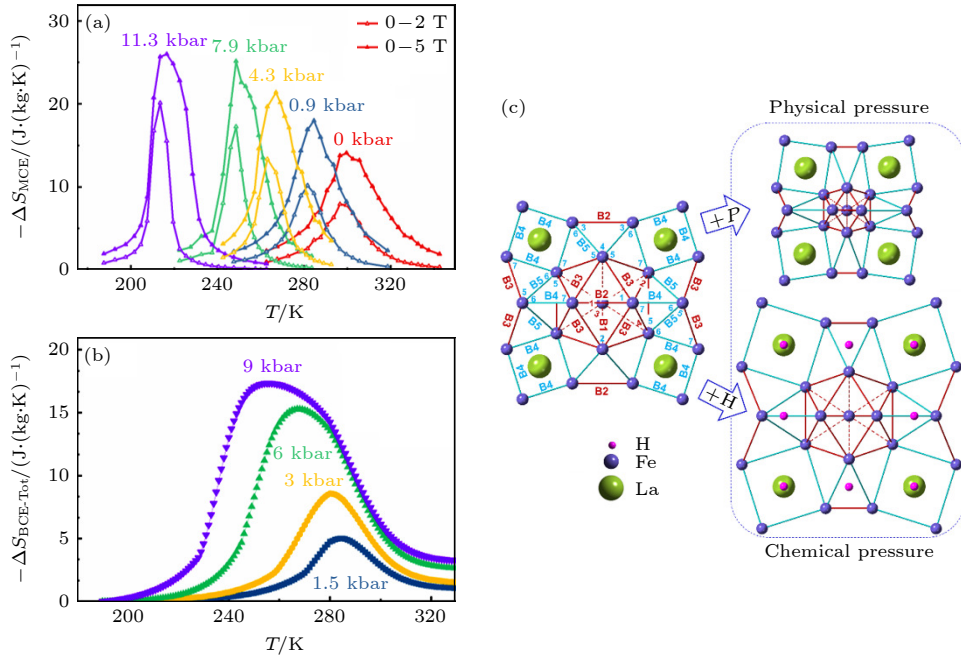


图 2 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ 化合物在不同压力下 (a) 磁热熵变 (磁场 0–2 T, 0–5 T) 和 (b) 压热熵变随温度的变化; (c) 物理压力和 H 原子引入的化学压力对原子局域环境影响的对比示意图^[31]

Fig. 2. For the $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ compound, (a) entropy change for the magnetic field changes of 0–2 T and 0–5 T under different pressures, and (b) entropy change for different pressure changes as a function of temperature; (c) schematic diagram indicating the variations of atomic local environments caused by physical pressure and chemical pressure^[31].

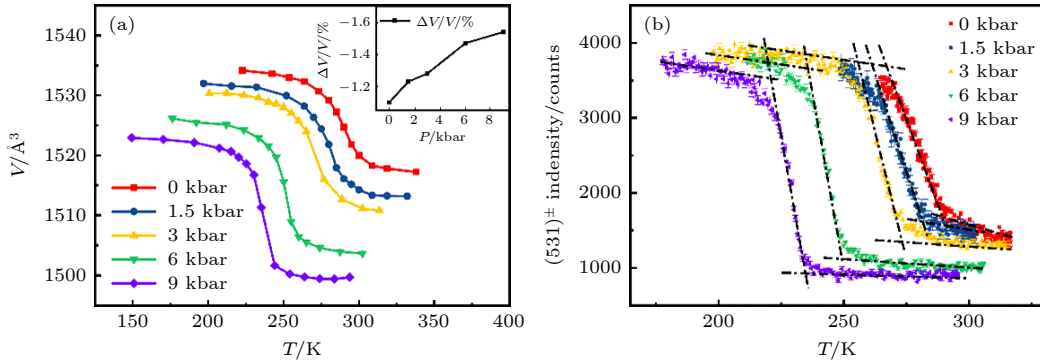


图 3 (a) 不同物理压力下 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ 化合物晶胞体积随温度的变化曲线, 插图给出了相变过程中相对体积变化 $\Delta V/V$ 随压力的变化曲线; (b) 不同压力下中子衍射 $(531)^\pm$ 特征峰的峰强计数随温度的变化曲线^[31]

Fig. 3. (a) The lattice volume as a function of temperature for $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ compound under different pressures. Inset shows the relative volume change $\Delta V/V$ as a function of pressure; (b) neutron intensity (with error bars) of the $(531)^\pm$ reflection as a function of temperature under different pressures^[31].

德拜近似理论定量计算表明, 9 kbar 的压力使化合物在相变过程中的晶格熵变 ΔS_{Latt} 从环境压力下的 $\sim 8.9 J/(kg \cdot K)$ 增大到 $\sim 12.2 J/(kg \cdot K)$, 增大了 37%. 这表明相变过程中的晶格熵变随着压力的增大而显著增大. 进一步, 当压力为 9 kbar 时, 压力诱导的晶格熵变的贡献 $\Delta S_{BCE-Latt}$ 的峰值为 $\sim 11.0 J/(kg \cdot K)$, 与 1.5 kbar 的晶格熵变相比增大了 3 倍. 同时, 9 kbar 压力下的压热熵变的峰值可达到 $\Delta S_{BCE-Tot} \approx 17.4 J/(kg \cdot K)$, 这比 1.5 kbar 压力下的峰值 ($\Delta S_{BCE-Tot} \approx 5.0 J/(kg \cdot K)$) 大 3.48 倍

(图 2(b)). 此外, 磁热熵变的计算结果表明当压力从环境压力增大到 11.3 kbar 时, 磁热熵变的峰值从 $-14.1 J/(kg \cdot K)$ 增大为 $-26.0 J/(kg \cdot K)$ (图 2(a)), 增加了 1.8 倍, 并且制冷能力 RC 有了 13.5% 的提升. 制冷能力 RC 可由

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT$$

得到, 其中 T_1 和 T_2 分别代表材料等温熵变峰值的半高直线与磁热熵变曲线的两个交点的温度值,

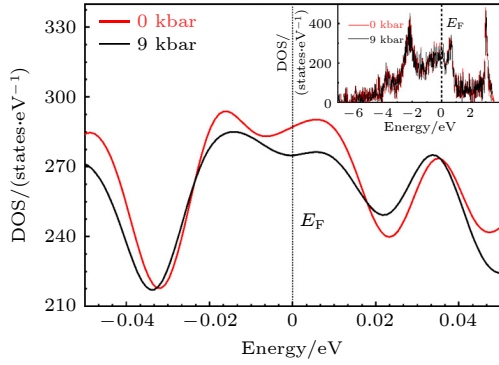


图 4 0 kbar 和 9 kbar 物理压力下 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的顺磁态电子态密度在费米能级处的分布情况; 插图给出了 0 kbar 和 9 kbar 压力下的顺磁态总电子态密度曲线^[31]

Fig. 4. The details of total density of states near the Fermi level E_F of $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ compound in the nonmagnetic state under pressures 0 and 9 kbar. The inset shows the total DOS in the nonmagnetic state, the Fermi energy is shifted to zero^[31].

ΔS_M 则为材料等温熵变的峰值. 上述结果表明, 静水压力通过增强化合物的晶格熵变在总熵变中的贡献来提高 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的磁热效应以及压热效应. 此外, 与前人利用原位压力下的直接测量的压热熵变结果对比发现, 我们的计算结果与实验测量的结果具有良好的一致性^[76]. 因此, 这项工作提出并验证了一种结合压力下的结构分析技术 (如中子衍射、同步辐射) 和理论计算获得差式扫描量热仪 (DSC) 难以达到的高压力下压热效应的有效方法.

这项工作表明了物理压力通过影响特定原子局域环境获得大幅增强热效应的巨大潜力, 对于实现其他与压力相关的新效应 (如可控的负热膨胀) 也具有重要意义.

2.2.2 HoCuSi 化合物静水压调控的相变和磁热效应

HoCuSi 化合物由于其低温区可逆的巨磁热效应被认为是一种极具应用前景的低温区磁制冷材料^[4], 其磁热熵变达到 $33.1 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (0—5 T), 和 ErCo_2 巨磁热材料相比拟^[77]. 我们通过引入静水压调控磁结构和磁化过程, 获得了低磁场下大幅增强的巨磁热效应, 0—1 T 磁场变化下的熵变和有效制冷能力分别增大 150% 和 134% (6.6 kbar 压力), 并且磁化过程保持可逆无滞后^[32] (图 7). HoCuSi 在奈尔温度 $T_N \sim 7 \text{ K}$ 以下呈现反铁磁基态 (图 5), 磁结构是 Ho^{3+} 离子形成的具有传播矢量 $k = (1/15,$

$0, 1/6)$ 的正弦波调制结构, Ho^{3+} 离子磁矩为 $3.3(1)\mu_B$, 与 c 轴成 $61(6)^\circ$ 的夹角, 与 a 轴成 $132(6)^\circ$ ^[78]. HoCuSi 化合物的复杂非线性的正弦波调制磁结构来源于磁交换以及晶体场作用之间的竞争, 表现出对原子局域环境高度敏感^[79]. 研究发现, 物理压力的施加影响晶胞参数、稀土 Ho^{3+} 离子间的距离以及局域环境, 从而调制磁结构, 表现出铁磁耦合作用的显著增强, 居里-外斯定律得到的有效磁矩 M_{eff} 和顺磁居里温度 θ_p 均随压力增大而增大 (见图 6). 6.6 kbar 压力下调制的磁结构在 5 K 温度下 1 T, 2 T 和 5 T 磁场时的磁化强度相比于常压分别提高了 46%, 28% 和 11%, 但相应的磁结构的磁化过程仍保持可逆无滞后, 从而实现了低磁场下可逆磁热效应的大幅增强 (见图 7). 上述结果表明物理压力可以通过调节化合物的晶胞参数以及原子局域环境, 调节化合物的非共线磁结构和磁化过程, 同时保持磁化过程的可逆性. 这项工作发现了一种不同于之前文献报道的通过压力调控磁结构, 实现可逆磁热效应显著增强的新机制, 对于开发低温区双场驱动的制冷材料和应用具有重要意义.

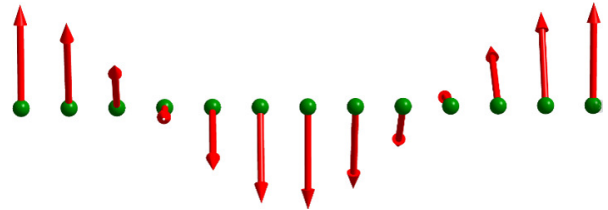


图 5 HoCuSi 化合物正弦波调制的反铁磁基态

Fig. 5. The AFM ground state of HoCuSi compound with a sin wave modulation spin structure.

2.2.3 PrGa 化合物静水压调控的自旋重取向和磁热效应

PrGa 化合物具有正交 CrB 型结构, 空间群为 $Cmcm$ (#63). 根据常压下的中子衍射研究, 虽然化合物的晶体结构在整个温度范围内保持晶格对称性不变, 但晶胞参数 a , b 和 c 均伴随着自旋重取向相变和铁磁相变发生变化^[80], 结果如图 8 所示. 随着温度的降低, 晶胞参数 a 单调增大, 而 b 减小 (图 8(a), (b)). 晶胞参数 c 的情况较为特殊, 其在居里温度处出现一个小的突变, 而在自旋重取向温度处出现一个更加陡峭的变化, 随着温度的降低, 晶胞参数 c 迅速增大. 这种行为与化合物自发磁致伸缩密切相关. 此外, 晶胞参数 c 对温度的依

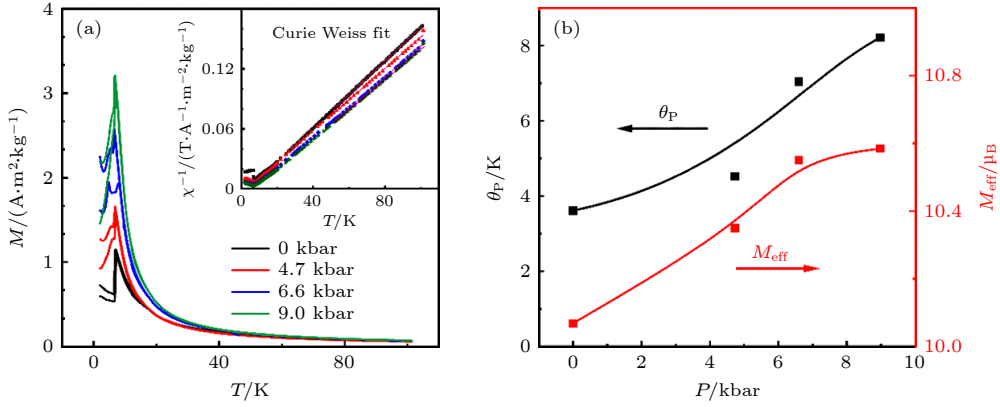


图 6 (a) 不同物理压力下 HoCuSi 化合物在 0.01 T 磁场时的升温 (ZFC) 和降温 (FC) 过程中的热磁曲线, 插图为不同物理压力下的磁化率倒数 ($1/\chi$) 与温度的关系; (b) 基于 (a) 图中 M - T 曲线, 根据居里-外斯定律推导得到的有效磁矩 M_{eff} 以及顺磁居里温度 θ_p 压力依赖关系^[32]

Fig. 6. (a) Temperature dependences of the ZFC and FC magnetizations for HoCuSi in a magnetic field of 0.01 T under different pressures. The inset shows $1/\chi$ - T curves under different pressures; (b) the pressure dependences of paramagnetic Curie temperature θ_p and effective magnetic moment M_{eff} derived from the M - T curves in Fig.6(a)^[32].

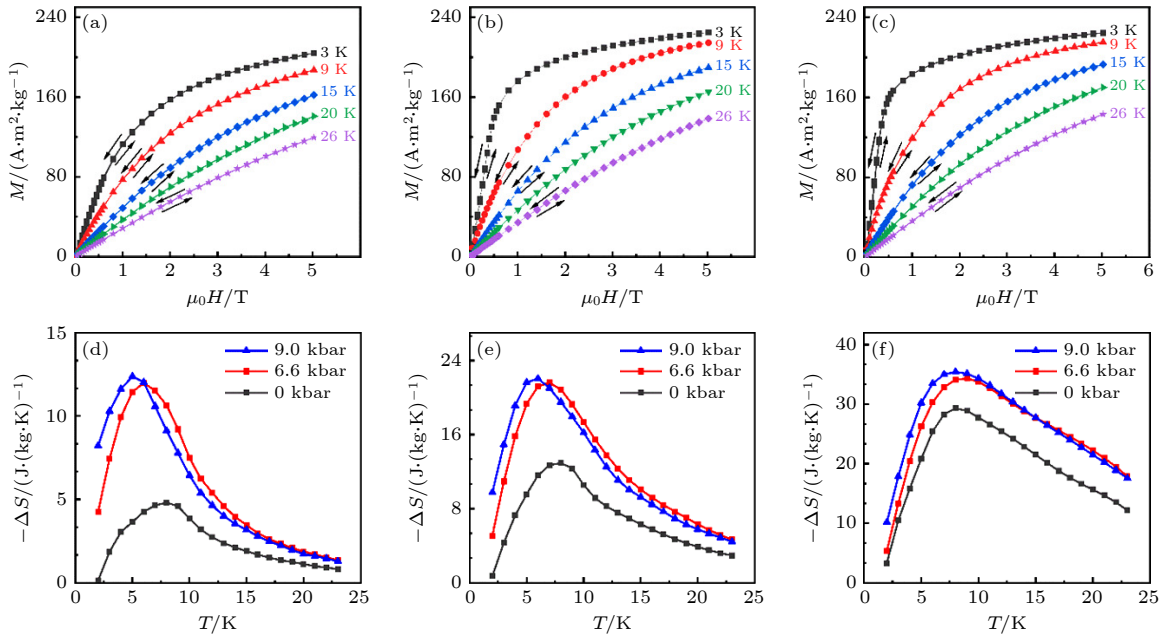


图 7 HoCuSi 化合物不同物理压力下相变温度附近的等温磁化曲线 (a) 0 kbar, (b) 6.6 kbar, (c) 9.0 kbar; HoCuSi 化合物在不同磁场变化、不同压力下的磁热熵随温度的变化曲线 (d) 0—1 T, (e) 0—2 T, (f) 0—5 T^[32]

Fig. 7. Magnetization isotherms of HoCuSi measured on increasing and decreasing fields under (a) 0 kbar, (b) 6.6 kbar, (c) 9.0 kbar, where the arrows indicate the ramping direction of magnetic field; entropy change under different pressures at (d) 0—1 T, (e) 0—2 T, and (f) 0—5 T magnetic field change^[32].

赖性与化合物沿 c 轴的磁矩温度依赖性非常相似, 如图 8(d) 所示. 说明自旋重取向和磁相变引起的晶格参数的特殊演化规律将导致化合物自旋重取向温度和居里温度对压力具有不同的响应行为.

通过引入压力调控化合物的自旋重取向相变实现了化合物的制冷温区的大幅度拓宽. 具有 CrB 型正交结构的 PrGa 的自旋重取向来源于磁交换和晶体场作用之间的竞争^[82], 其 c 轴伴随自旋重取向转变发生突变, 表现出对物理压力敏感, 为研究

物理压力调控的自旋重取向和磁热效应提供了平台. 研究发现, 施加 11.4 kbar 的物理压力使自旋重取向温度 T_{SR} 从 28 K 下降到 16 K, 而居里温度 T_c 几乎保持不变, 进而增大了 T_{SR} 与 T_c 之间的温跨 (图 9). 同时, 物理压力显著增强了自旋重取向相变的一级相变性质. 在 11.4 kbar 的压力下, 尽管磁热熵变有所降低, 但熵变曲线随磁场增大发生不对称展宽, 导致磁热熵变曲线呈现平台状, 使有效制冷能力提升 10%^[81] (图 10).

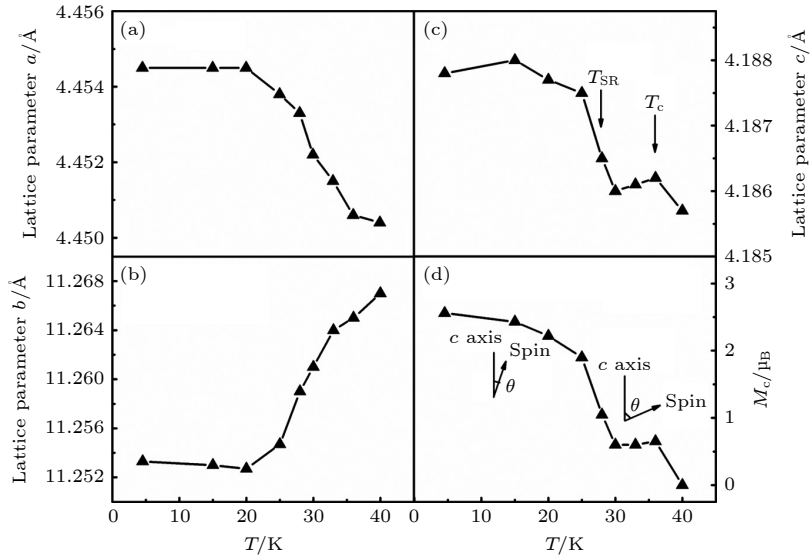


图 8 PrGa 化合物在环境压力下晶胞参数随温度的变化曲线, 其中箭头指向自旋重取向温度 T_{SR} 和居里温度 T_C (a) 晶胞参数 a ; (b) 晶胞参数 b ; (c) 晶胞参数 c ; (d) Pr^{3+} 的磁矩沿 c 轴 (M_c) 的投影^[81]

Fig. 8. Temperature dependence of the lattice parameter (a) a , (b) b , (c) c , where the arrows indicate the positions of T_{SR} and T_C ; (d) the projection of the magnetic moment along the c axis (M_c)^[81].

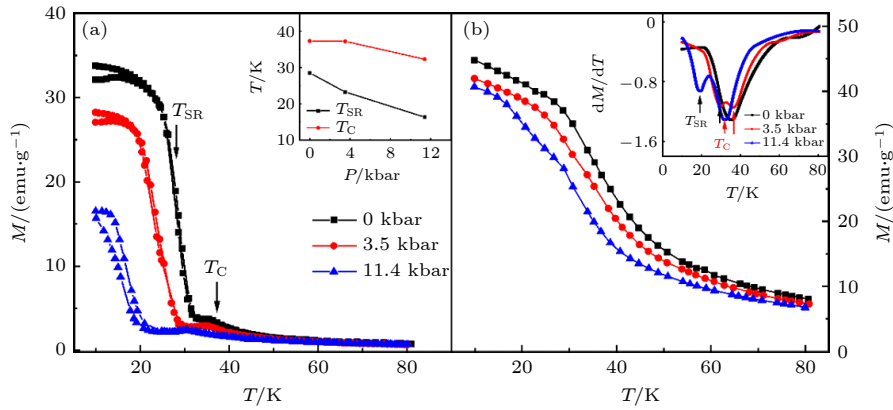


图 9 (a) 不同物理压力下 PrGa 化合物在 0.5 T 磁场时的升温 (ZFC) 和降温 (FC) 过程中的热磁曲线, 其中插图显示了 T_{SR} 和 T_C 与压力的关系; (b) PrGa 化合物在 5 T 磁场下的磁化强度随温度的变化曲线, 插图给出了不同压力下的 dM/dT 曲线^[81]

Fig. 9. (a) Temperature dependence of the ZFC and the FC magnetization for PrGa under a field 0.5 T, where the inset shows the dependence of T_{SR} and T_C on the application of pressure; (b) temperature dependence magnetization for PrGa under a field 5 T, where the inset shows the corresponding dM/dT curves under different pressures^[81].

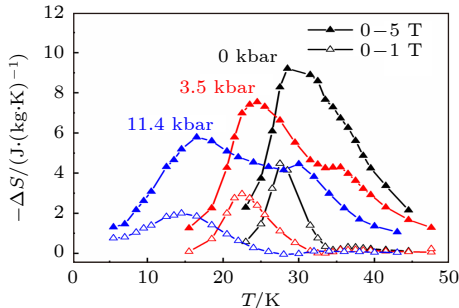


图 10 不同物理压力下 PrGa 化合物在磁场变化为 0—1 T 和 0—5 T 时的等温熵热随温度的变化曲线^[81]

Fig. 10. Temperature dependences of magnetic entropy change under 0 kbar, 3.5 kbar, 11.4 kbar for the field changes of 0–1 T and 0–5 T, respectively^[81].

这项工作表明, 可以通过物理压力调控 PrGa 化合物的多个相变来实现化合物制冷温区的拓宽和有效制冷能力的优化, 这对于具有丰富磁相变的重稀土化合物磁热效应的调控具有重要意义。

2.3 PMN-PT/FeRh 异质结电控应变调控的磁热效应

2.3.1 PMN-PT/FeRh 异质结的生长机制

将磁制冷材料薄膜化是制冷器件微型化的发展趋势, 然而将薄膜外延/取向生长在其晶格失配大的衬底上非常困难. 根据晶格对应关系定量计

算得到立方 FeRh 合金与菱方 PMN-PT 衬底之间的晶格失配高达 5.42% 和 25.4%^[83,84]. 通过优化生长条件在不引入缓冲层的情况下成功地在 (001) 和 (011) 取向的 PMN-PT 衬底上生长出具有良好

外延/取向的 FeRh 薄膜 (图 11(a), (b)). 利用球差电镜技术 (ac-STEM)、电子能量损失谱 (EELS) 和能量色散 X 射线光谱 (EDX) 等手段揭示了 FeRh/PMN-PT 异质结的外延/取向生长机理. HADDF 图

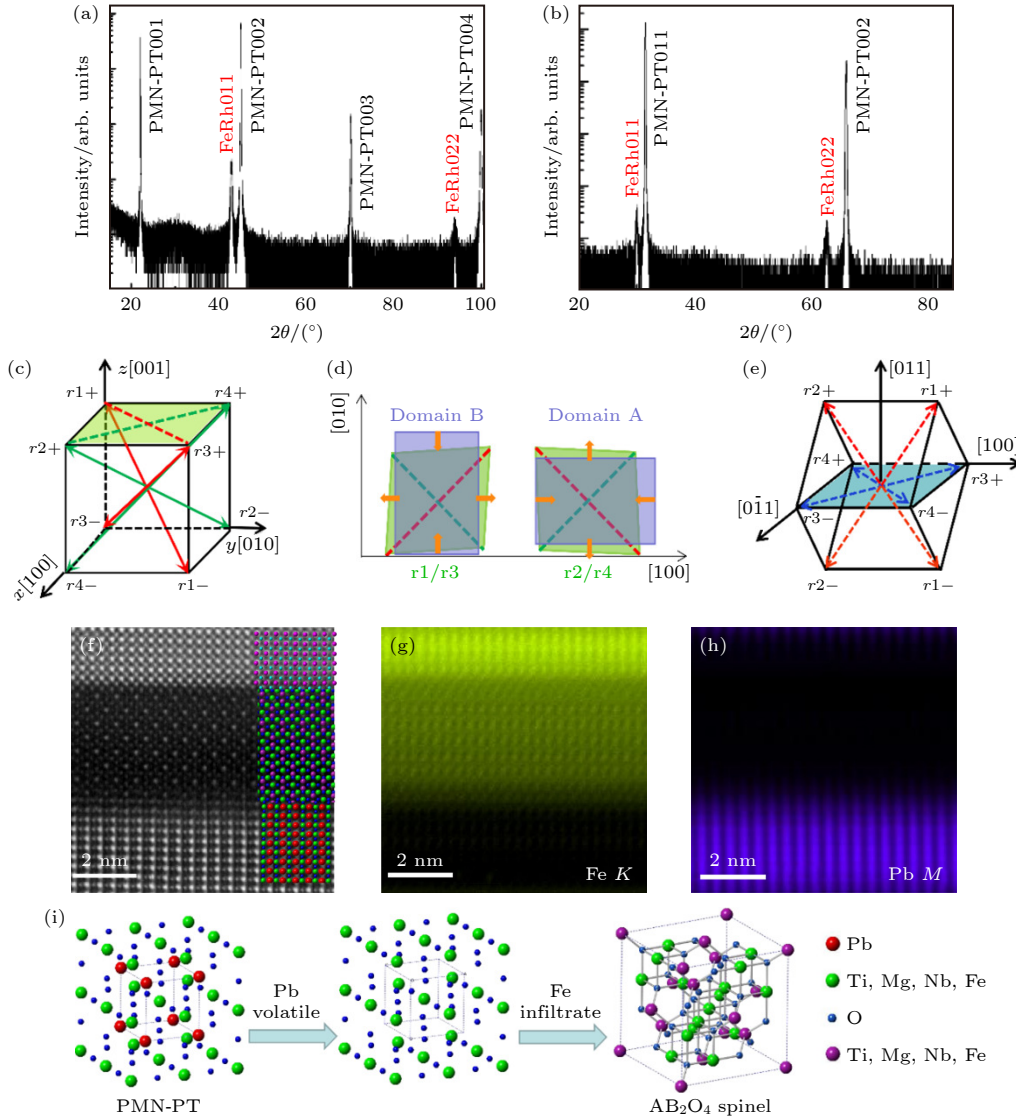


图 11 FeRh/PMN-PT 异质结 XRD 图谱、球差电镜结果及 PMN-PT 多畴结构示意图 (a) FeRh(011)/(001)PMN-PT 与 (b) FeRh(001)/(011)PMN-PT 异质结室温下的 XRD 图谱; (c) (001)PMN-PT 单晶多畴结构示意图以及 (d) 不同铁电畴和 FeRh 畴在 (001) 面内晶胞参数示意图; (e) (011)PMN-PT 单晶多畴结构示意图; (f) FeRh(001)/(011)PMN-PT 异质结横截面的球差电镜 HAADF 图像, 标尺是 2 nm, 右侧展示了相应的 α -FeRh、缓冲层和 PMN-PT 原子排列示意图; 界面附近 (g) Fe (绿色) 和 (h) Pb (蓝色) 的 EDX 元素分布图; (i) 界面尖晶石结构缓冲层形成示意图, ABO_3 钙钛矿结构的 PMN-PT 中 Pb (红色原子) 挥发, 产生空位, 与其相邻的原子偏移, 薄膜生长过程中界面处 Fe 原子渗入基片表面的空位中, 形成尖晶石结构的缓冲层^[33]

Fig. 11. The XRD patterns of (a) FeRh(011)/(001)PMN-PT and (b) FeRh(001)/(011)PMN-PT heterostructure at room temperature; (c) configuration of spontaneous polarization vectors along body diagonals shown by arrows for (001)-oriented PMN-PT single crystal and (d) the projections of ferroelectric domains r1/r3 and r2/r4 in the (001)-plane and the corresponding FeRh domains in (011)-plane; (e) configuration of spontaneous polarization vectors along body diagonals shown by arrows for (011)-oriented PMN-PT single crystal; (f) cross-sectional STEM HAADF image of FeRh(001)/(011)PMN-PT heterostructure and the corresponding atomic arrangement of α -FeRh, buffer layer and PMN-PT; EDX mapping of (g) Fe (green) and (h) Pb (blue) element distribution at the interface, where the scale bar is 2 nm in length; (i) schematic diagram of spinel buffer layer formation. Pb atoms (red) in the ABO_3 perovskite PMN-PT volatilize at high temperature, and Pb vacancies appear, which give rise to the skewing of adjacent atoms. During film growth, Fe atoms at the interface permeate into Pb vacancies, facilitating the formation of a buffer layer with spinel structure^[33].

像分析表明,在两种取向的 PMN-PT 衬底和 FeRh 薄膜界面处均自然生成了厚度约为 4 nm 的尖晶石结构的缓冲层,其取向依赖于 PMN-PT 衬底的取向(图 11(f)).根据界面处的外延关系,定量计算表明,自然生成的缓冲层使 FeRh 薄膜由于晶格失配产生的应变降至 0.8% 以下,对于 FeRh 薄膜外延生长起着关键性作用.界面处 EELS 和 EDX 元素分析结果表明,缓冲层中含有衬底中除 Pb 元素以外的所有元素,还含有来自薄膜的 Fe 元素(图 11(g), (h)),由此推断尖晶石结构缓冲层的形成是由于薄膜生长过程中衬底中的 Pb 原子挥发,薄膜中的 Fe 原子渗入 Pb 空位形成的(图 11(i)).揭示 FeRh 薄膜在大失配 PMN-PT 基片上的外延生长机理为获得调控的一级相变特性和磁热性能提供了重要基础保障.

2.3.2 拓宽相变温区

制冷温区窄是一级相变磁热材料在制冷应用中面临的一大挑战.利用处于菱方 R 相的 PMN-PT 衬底多畴结构特点在 FeRh 薄膜中诱导产生具

有不同应变的双畴结构,由此使 (001) 和 (011) 取向的 PMN-PT 衬底上生长的 FeRh 薄膜均出现连续的两步相变,从而大幅拓宽制冷温区^[33].具体地,对于 (011)FeRh/(001)PMN-PT 异质结,利用 -8 kV/cm 电场诱导的铁电畴翻转对 FeRh 薄膜相变过程进行调控,可使 FeRh 薄膜的可用的制冷温区由不加电压时的 34 K (327—361 K) 拓宽至 60 K (327—387 K),增大了将近 1 倍.用 $+8\text{ kV/cm}$ 电场诱发的铁电畴翻转,可以使 FeRh 薄膜同时应用于两个连续的制冷温区 (322—351 K 和 361—387 K),最终在不同强度电场的激励下实现了在 60 K 宽制冷温区内的磁熵变值和制冷能力连续可调(图 12(a)).对于 (001)FeRh/(011)PMN-PT 异质结,利用 $+6\text{ kV/cm}$ 或 -6 kV/cm 电场诱发的 R-O 铁电相变,可以使 FeRh 薄膜的两步相变合并,两个磁熵变峰合并为一个峰,磁熵变峰值增大 8%.因此,通过电场调控可以使 FeRh 薄膜的制冷能力和磁熵变峰分布或集中在不同的温度区间以满足不同的制冷需求,同时将 FeRh 薄膜的可用制冷温区由不加电压时的 25 K (331—356 K) 拓宽

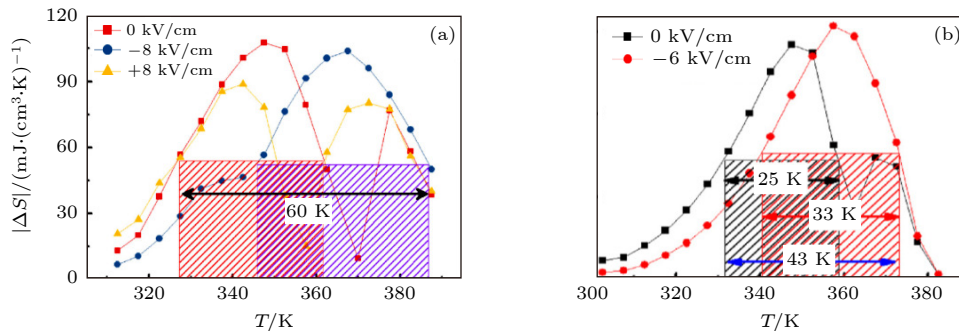


图 12 (a) (011)FeRh/(001)PMN-PT 异质结中在电场调控下 FeRh 薄膜 0—5 T 磁场的磁熵变随温度的变化; (b) (001)FeRh/(011)PMN-PT 异质结中在电场调控下 FeRh 薄膜 0—5 T 磁场的磁熵变随温度的变化^[33]

Fig. 12. The comparison of ΔS curves at 0—5 T under different electric field, where the corresponding refrigeration temperature spans are marked for (a) (011)FeRh/(001)PMN-PT and (b) (001)FeRh/(011)PMN-PT^[33].

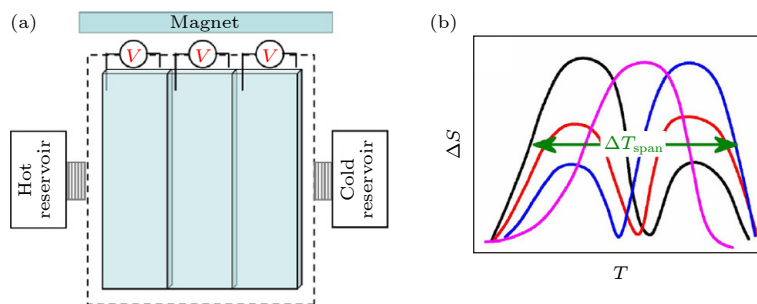


图 13 AMR 循环设计示意图 (a) 磁场电场双场激励的 AMR 循环示意图; (b) 通过 PMN-PT 基片的铁电畴翻转/相变调控 FeRh 薄膜的 $\Delta S-T$ 曲线^[33]

Fig. 13. Schematic diagram of AMR cycle: (a) Schematic diagram of dual field stimulated AMR cycle; (b) the $\Delta S-T$ curves of FeRh layer tuning by FE domains of PMN-PT substrates^[33].

至 43 K (331—374 K) (图 12(b)). 在此基础上设计了电场磁场双场激励的 AMR 循环^[85] (图 13). 这项工作为利用铁电畴拓宽一级相变材料可用制冷温区, 调控磁熵变峰值和制冷能力提供了实验基础.

2.3.3 滞后损耗的非易失性下降

早在 1990 年 FeRh 合金就被发现具有大的磁热效应^[12], 但是由于大的磁滞后损耗, FeRh 合金很少被考虑用于磁制冷设备. 我们通过将铁电 PMN-PT 基片在脉冲电场诱导下产生的非易失性

应变引入到磁制冷循环, 首次实现了 FeRh 薄膜磁滞后损耗的非易失性降低^[34].

之前的研究中, 在多场激励下虽然实现了磁滞后损耗的降低, 但是整个退磁过程中需要恒定静水压或恒定电场的引入, 限制了双场激励的磁制冷样机的设计^[86]. 我们通过将铁电 PMN-PT 基片在脉冲电场诱导下产生的非易失性应变与磁制冷循环相结合 (图 14(a)), 首次实现了 FeRh 薄膜磁滞后损耗的非易失性降低 (图 14(b)). 当在 5 T 磁场点施加 -6 kV/cm 的脉冲电场时, FeRh 合金薄膜在

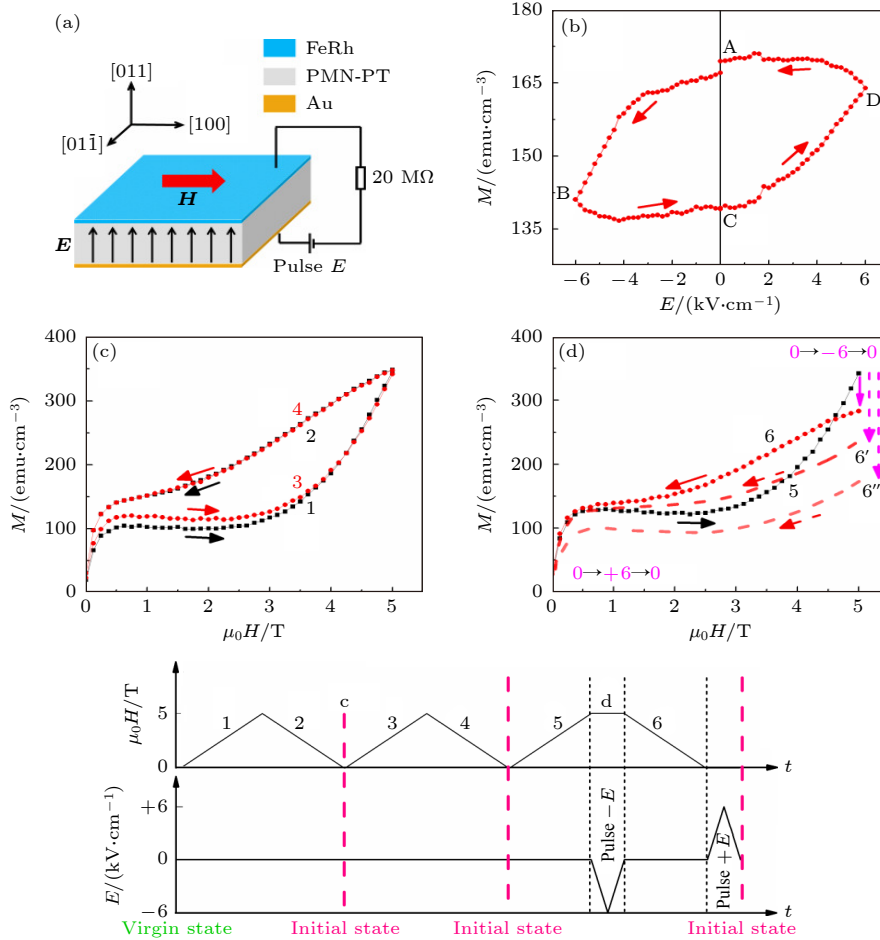


图 14 引入应变记忆效应的实验测量 (a) FeRh(001)/PMN-PT(011) 异质结测量模型示意图, 其中 H 和 E 分别表示施加的磁场和电场; (b) 在 5 T 和 310 K 下 FeRh 薄膜磁化强度随电场的变化曲线, A—B, 施加 -6 kV/cm 电场由基片引入的压应变使部分 FM 相转化为 AFM 相, 磁化强度下降, B—C, 移去 -6 kV/cm 电场, 应变记忆效应使磁化强度近似保持不变, C—D, 施加 +6 kV/cm 电场释放应变使部分 AFM 相回到 FM 相, 磁化强度上升, D—A, 移去 +6 kV/cm 电场, 应变记忆效应使磁化强度近似保持不变; (c) 零电场下前两圈磁场循环 FeRh 薄膜磁化强度随磁场的变化曲线; (d) 在 5 T 和 0 T 恒定磁场下施加脉冲电场 FeRh 薄膜磁化强度随磁场的变化曲线. 假设脉冲电场产生的应变更大, 路径 6 将沿路径 6' 或路径 6'' 可以看出, 由路径 5—6, 5—6', 5—6'' 围成的面积远小于图 (c) 中 3—4 围成的面积甚至变成负的 (路径 5, 6, 6', 6'' 仅有磁场没有电场), 表示应变记忆效应导致的滞后损耗的非易失性大幅下降, 其来源于应变产生的机械功的补偿作用, 下部分的图对应于上述过程中磁场和电场随时间的变化曲线^[34]

Fig. 14. Regulation of hysteresis loss by non-volatile strain: (a) Sketch of the FeRh/PMN-PT heterostructure; (b) the loop-like $M-E$ curve measured at 5 T and 310 K; (c) $M-H$ curves in the absence of electric field; (d) $M-H$ curves with a pulse electric field $0 \rightarrow -6 \rightarrow 0$ kV/cm applied at 5 T. Supposing the produced strain could be larger, path 6 would be along path 6' or path 6'' instead, and then the enveloped area by path 5—6' or 5—6'' would approach zero or turn out to be inverse. Lower panel, an exploded diagram corresponds to the above processes^[34].

310—360 K 整个相变温区内的非易失性磁滞后损耗的降低比率平均为 56%, 使 FeRh 薄膜有效制冷能力 (RC_{effe}) 由 68%RC (258 J/kg) 提高至 86%RC (325 J/kg)(图 14(c), (d)). 原位电场下的 XRD 和 RSM 结果证明 PMN-PT 铁电基片在脉冲电场下诱发的非易失性应变来源于 PMN-PT 基片中的不可逆 R-O 相变, 在面内 [100] 方向非易失性压应变达到了 -0.2% ^[87,88], 且该非易失性应变具有循环可重复性. 通过定量分析表明, 当引入的非易失性应变足够大 ($> |-0.35\%|$) 时, FeRh 薄膜的磁滞后损耗有望降低为 0, 甚至变为负值. 此时, FeRh 薄膜有效制冷能力 (RC_{effe}) 可以通过利用外部机械功提升至 100%RC(图 14(d)).

薄膜制冷材料与基片的热交换无法避免, 引发的漏热问题限制微纳制冷器件的设计与发展. 我们通过有限元模拟研究了将不同高热导率材料 Cu, Ag, Au, Pt, 石墨烯等物质分别作为固态传热介质时薄膜体系里基片的漏热行为 (图 15(a)). 结果表明, 影响传热性能的因素不仅与固态传热介质的热导率有关, 还依赖于其比热容和密度. 模拟结果显示, 作为传热介质, Cu 或 Ag 的传热效果都优于石墨烯, 当选择 Cu 为固态换热介质时, 基片的漏热仅为 0.8%(图 15(b)). 同时, 为了验证模拟结果的有效性, 实验上构建了由 Cu 层、FeRh 层和 PMN-PT 基片组成的三明治结构, 绝热温变测量结果表

明, 当 Cu 作为传热介质时, PMN-PT 基片的漏热可忽略不计, 与有限元模拟结果一致.

该工作首次提出了制冷循环与非易失性应变相结合的新方法, 避免了在磁化和退磁过程中引入恒定电场, 从而有效解决了磁制冷样机设计中遇到的双场循环的瓶颈问题. 并发现, 通过选择合适的换热介质可以有效解决基片的漏热问题, 为制冷材料的薄膜化研究提供了实验支撑.

2.4 FeRh 磁热材料的循环稳定性研究

功率密度是衡量磁制冷设备制冷效率的重要参数之一, 它与磁制冷材料在循环磁场中的绝热温变值和磁场循环频率有关. 研究磁制冷材料的绝热温变在磁场循环中的制冷性能对于其应用具有重要意义. 以流体为换热介质的传统 AMR 由于对流传热的限制工作频率通常较低, 不利于制冷效率的提高^[89]. 全固态磁制冷模型有望解决换热效率低的问题^[90].

以 FeRh 合金块体为研究对象, 利用直接测量手段研究了 FeRh 合金的绝热温变 ΔT_{ad} 在磁场循环和温度循环下的稳定性以及频率依赖性质. 发现 r-FeRh 和 α -Fe 第 2 相的引入可大幅增强 FeRh 磁热效应的循环稳定性 (图 16(c)—(e))^[35]. 在 1.8 T, 0.13 Hz 的交变磁场下, ΔT_{ad} 降低 14%, 稳定后的绝热温变值为 4.1 K, 与 Gd 单质的绝热温变值

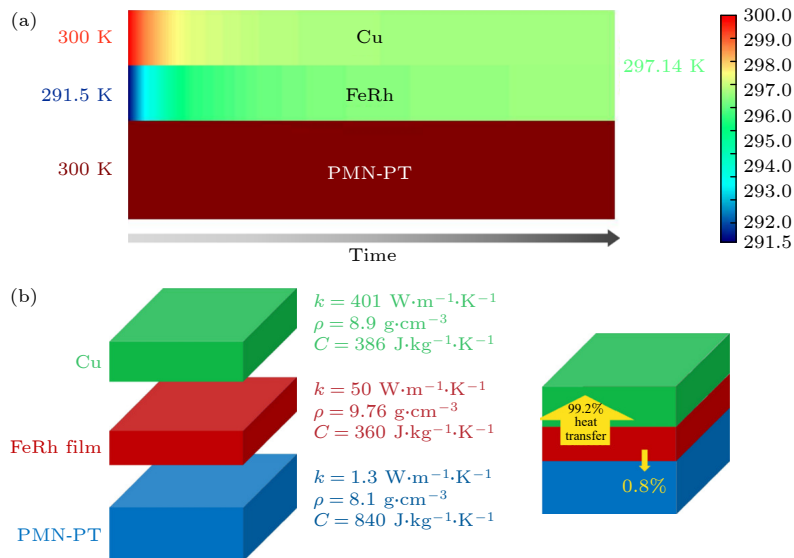


图 15 FeRh 层向 Cu 层和 PMN-PT 层热传导示意图 (a) 以 Cu 为传热介质时, 有限元模拟得到的 Cu 层, FeRh 层和 PMN-PT 层的温度随时间的变化结果; (b) 热量从 FeRh 层传导到传热介质 (Cu 层) 和 PMN-PT 基片层的示意图^[34]

Fig. 15. Schematic diagram of heat flow from FeRh to Cu and PMN-PT: (a) Taking Cu as the heat medium, temperature evolution with time indicated by colors for the 3 layers of Cu, FeRh, and PMN-PT based on finite element simulation; (b) schematic diagram of heat flow from FeRh film to the heat transfer medium (Cu) and the PMN-PT substrates^[34].

5 K (0—2 T) 接近, 并大幅优于之前报道的单相 FeRh 的 ΔT_{ad} (下降 40%—50%)^[91] (图 16(a), (b)). 更重要的是, 第二相的引入使得反铁磁-铁磁相变能够由较低的磁场驱动. 因此, ΔT_{ad} 在 0.62 T,

1 Hz 的交变磁场下显著增强, 其值高于先前报道的单相 FeRh 的 70%^[92]. 尽管 ΔT_{ad} 表现出对频率依赖, 但在交变磁场下, 当频率从 1 Hz 增大到 18.4 Hz 时, 功率密度增大了 11 倍, 从 0.17 增大到

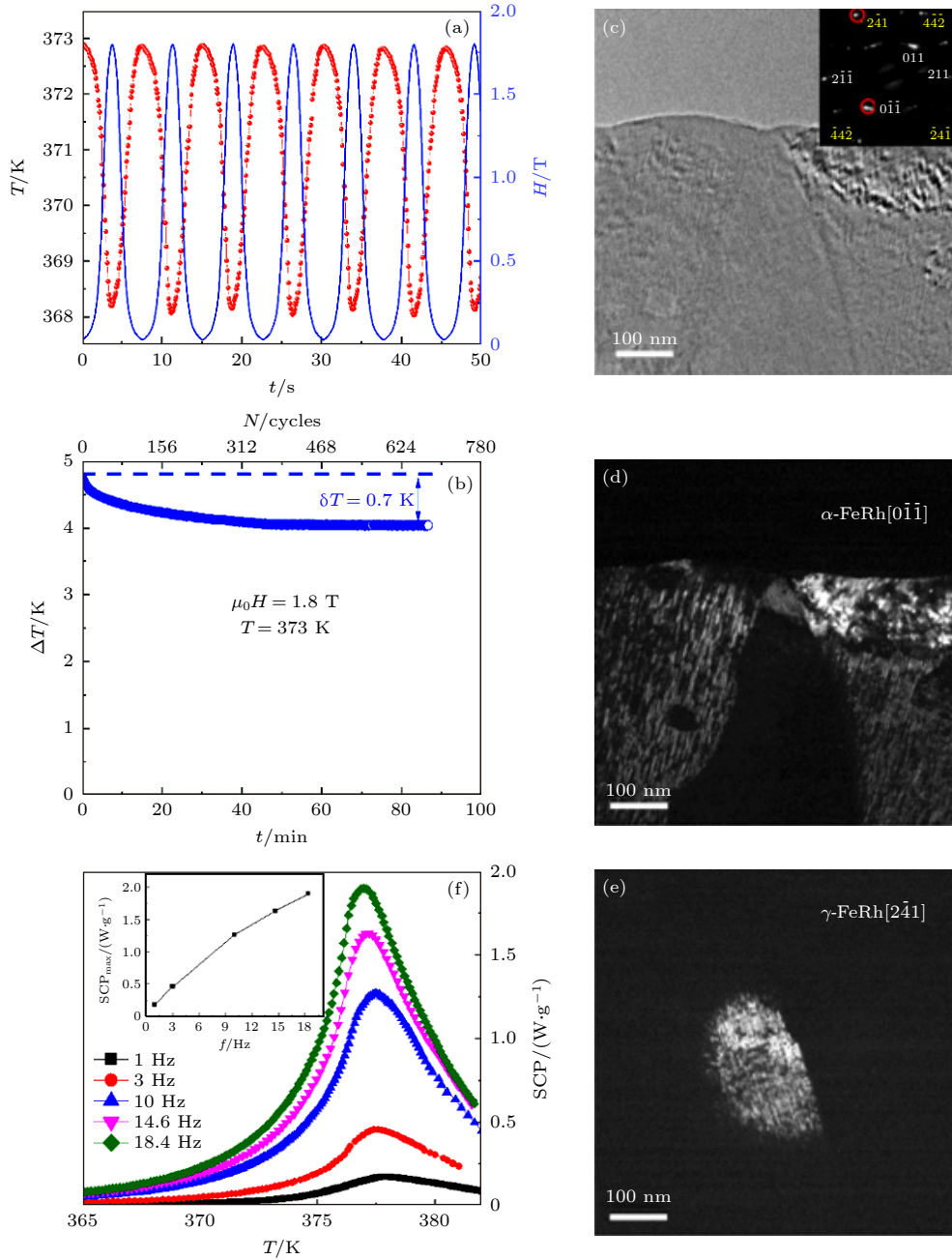


图 16 (a) 373 K, FeRh 合金的温度和交变磁场的强度随时间的变化; (b) 373 K, FeRh 合金在 1.8 T 磁场 820 次循环下绝热温变随时间的变化曲线; (c) α -FeRh 相边界 TEM 图像, 右上角为选定区域的电子散射图谱; (d), (e) 是与 (c) 相同区域的暗场 TEM 图谱, 其中 (d), (e) 分别允许 FeRh $[0\bar{1}1]$ 和 γ -FeRh $[2\bar{4}1]$ 散射点通过物镜孔径; (f) 不同频率下 FeRh 合金的功率密度 SCP 随温度的变化曲线, 插图为 SCP 峰值随频率的依赖曲线^[35]

Fig. 16. (a) Temperature of FeRh alloys and the alternative magnetic field as a function of time at $T = 373$ K; (b) time dependence of adiabatic temperature change ΔT for FeRh alloys at 373 K under 820 cycles of 1.8 T magnetic field; (c) TEM image at the position of phase boundaries for α -FeRh, the inset shows the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern; (d), (e) dark-field TEM images recorded from the same region as (c), where the diffraction spots of (d) α -FeRh $[0\bar{1}1]$ and (e) γ -FeRh $[2\bar{4}1]$ are allowed to pass through the hollow objective apertures; (f) temperature dependent SCP curves under different frequency, the inset shows the peak value of SCP as a function of frequency^[35].

1.9 W/g (图 16(f)). 基于磁弛豫测量对相变动力学的分析表明, 由于 FeRh 合金中存在第二相, 激活能垒降低, 导致驱动场降低^[93]. 这项工作为通过引入第二相提高 FeRh 合金中 ΔT_{ad} 在交变磁场下的循环稳定性和低磁场性能提供了一种有效的方法. 引入第二相后 FeRh 合金的绝热温变虽然随着循环次数的增加有所降低, 但是稳定后仍能够与 Gd 单质相比拟, 且随着频率的增大, FeRh 合金制冷功率密度 SCP 逐渐增大. 该项研究为 FeRh 合金的磁制冷应用提供了直接的实验支持.

2.5 多卡和耦合热研究

2.5.1 磁场和压力场作用下多卡效应的热力学描述

对于磁晶耦合材料来说, 磁热效应的响应函数是 $\xi_T^H = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$, 其中 M 和 H 分别对应磁化强度和磁场. 而压热效应对应的响应函数是 $\xi_T^P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. 根据基本的热力学特性和麦克斯韦关系: $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H}$.

磁热效应可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{MCE} &= \int_0^H \xi_T^H dH = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \\ &= \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH. \end{aligned} \quad (1)$$

相应地, 压热效应则可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{BCE} &= \int_0^P \xi_T^P dP = \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H} dP \\ &= \int_0^P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP. \end{aligned} \quad (2)$$

但是, 在某些情况下, 熵也可以作为扩展变量的函数, 假设 $S = S(T, M, V)$, 那么, 根据麦克斯韦关系 $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,M} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M}\right)$, 压热效应可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{BCE} &= \int_{M(P=0)}^{M(P)} \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,V} dM \\ &= - \int_{M(P=0)}^{M(P)} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M} dM, \end{aligned} \quad (3)$$

其中内部的积分项可以分别表示为

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,H=0} dP, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T. \quad (5)$$

对于具有强磁晶耦合的材料, 同时施加或者顺序施加磁场和压力场, 材料产生的热响应不仅包括零压力下的磁热效应和零磁场下的压热效应, 磁晶耦合作用也会在磁场和压力场的共同作用下产生相应的耦合热效应:

$$\Delta S_{CP}(0 \rightarrow H, 0 \rightarrow P) = \int_0^P \int_0^H \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH, \quad (6)$$

其中, $\chi_{12} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,H}$ 为交叉耦合系数, 在磁晶耦合体系中代表磁体积耦合系数, 反映了材料本身磁性和晶体结构之间的耦合程度的强弱, 因此, 磁体积耦合系数也可以表示为 $\chi_{21} = \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,P}$, ($\chi_{21} = \chi_{12}$), $\chi_{12} = \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial H}$ 则代表交叉响应函数.

磁场和压力场共同作用下总的热效应, 即多卡效应, 则可以表示为零场压热、零压磁热和耦合热三项的总和^[29]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{MultiCE} [(0, 0) \rightarrow (H, P)] &= \Delta S_{BCE}(0, 0 \rightarrow P) + \Delta S_{MCE}(0 \rightarrow H, 0) \\ &\quad + \Delta S_{CP}(0 \rightarrow H, 0 \rightarrow P) \\ &= \int_0^P \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,0} dP \\ &\quad + \int_0^H \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P=0,H} dH \\ &\quad + \int_0^P \int_0^H \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH. \end{aligned} \quad (7)$$

2.5.2 Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ 合金的耦合热效应

Liang 等^[36] 在不同压力下磁测量的基础上研究了 Heusler 合金 Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ 静水压和磁场驱动的耦合热效应. 通过连续测量 7 个压力下的磁化强度与温度的变化关系, 得出磁化强度 M 与磁场、压力场、温度场 (H, P, T) 的对应关系. 在 5 T 磁场下, 相变温度区间内, 通过 tanh 拟合出磁化强度 M 与压力 P 关系曲线; 在远离相变温区的温度处, 通过 e 指数函数关系, 拟合出磁化强度 M 与

压力 P 关系曲线. 由拟合曲线得到 5 T 磁场下, 磁体积耦合系数 $\chi_{12} = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, 5T}$ 与压力以及温度的变化关系, 计算出 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金中耦合热 $\Delta S_{\text{cp}} = \int_0^{H_0} \int_0^{P_0} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH$ 的具体表现形式 (图 17(a)). 结果显示, 随着压力的增大, 耦合热在零压下相变温度处逐渐出现一个大小和位置与原磁热峰相一致的负峰; 而在高温区则逐渐出现一个正的峰. 通过耦合热对零压下磁热峰的调节作用, 耦合热中的负峰的作用主要是抵消掉零压下原磁热峰, 而高温处正的磁热峰则表示随着压力的增大, 相变被驱动到更高的温度处, 在磁场的驱动下, 相变在高温处发生并带来熵变. 此外, 压力的增大虽然会导致其相变前后磁矩值变化量降低, 但是由于其一级相变性质增强, 所以相变过程中熵变的峰值反而有所增大, 在 9.95 GPa 压力下, 熵变峰值增大 8%. 对比耦合热对零压下磁热调节后的结果与特定压力下利用 Maxwell 关系计算结果可知, 压力下磁场驱动相变过程的热效应是耦合热对零压力下磁场驱动相变过程热效应的调节 (图 17(b)). 该研究通过对磁体积耦合系数 χ_{12} 以及耦合热的定量分析, 揭示了压力通过增强该类材料中磁-结构耦合强度, 导致磁场驱动的相变过程中熵变增强的规律以及压力拓宽相变温区的本质.

3 磁热材料的反常热膨胀

具有 Ni_2In 型六角结构的三元 MM'X 合金体

系由于其丰富的磁性和马氏相变性质起了广泛关注 [50,94,95], 作为 MM'X 系列合金家族的成员, 正分的 MnCoGe , MnNiGe 合金室温分别呈现铁磁性和反铁磁性 [94,96], 顺磁区域出现无扩散马氏体结构相变: 从高温的 Ni_2In 型六角结构 (空间群: $P63/mmc$) 的奥氏体母相转变为低温的 TiNiSi 型 (空间群: $Pnma$) 正交结构的马氏体相, 正分的 MnCoGe , MnNiGe 合金马氏结构相变和磁相变并不重合. 但是, 这些具有六角结构的三元体系 MM'X 中磁交换作用和晶格稳定性均表现出对化学压力敏感. 通过引入不同半径、不同价电子数的元素替代 $\text{Mn}(\text{Co}, \text{Ni})\text{Ge}$ 中的 Mn , Co , Ge , Ni 位, 均可调节马氏结构相变 (T_{stru}) 和磁相变温度 (T_C/T_N), 使 T_{stru} 向低温移动. 对于合适的组分可以出现磁共结构相变 (T_{mstru}), 即磁相变和马氏结构相变同时发生, 并观察到了巨大磁热效应 [65,95,97]. 我们 [52,53,55] 研究了 MM'X 合金体系的反常热膨胀, 并在 RCO_2 [98] 和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 磁热材料体系获得近零热膨胀和力学性能优异的超因瓦效应.

3.1 MnCoGe 基合金的负热膨胀

MnCoGe 基合金马氏结构相变过程中均伴随显著负热膨胀, 但是一直都没有作为负膨胀材料进行研究. 原因是其相变温区窄, 力学性能差, 材料易碎. 利用电弧熔炼技术制备了系列 MnCoGe 基合金材料. 通过粘结、压制成型引入残余应力的方法改变原子的局域环境, 共价键的强度和 3d 电子

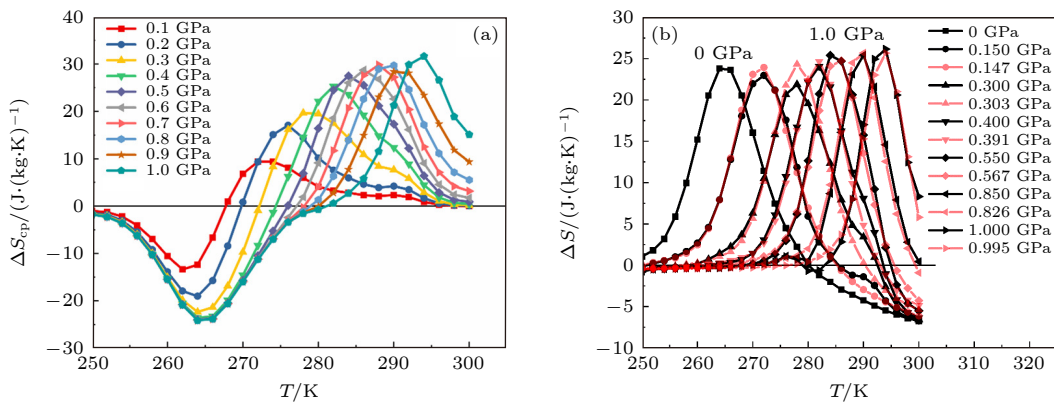


图 17 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金 (a) 耦合热熵变; (b) 通过在不同压力下麦克斯韦关系计算得到的多卡熵变 (黑色) 和通过常压下磁热熵变与耦合热熵变的加和得到的多卡熵变 (红色) [36]

Fig. 17. For $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy: (a) Two-dimensional plots of the coupled caloric effect $\Delta S_{\text{cp}} = \int_0^{H_0} \int_0^{P_0} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH$ as a function of pressure and temperature under a magnetic field change of 5–0 T; (b) comparison of the entropy change at ambient pressure adjusted by the coupled effect [$S_{0 \text{ GPa}}(T, 5 \text{ T}-0) + S_{\text{cp}}(T, P, 5 \text{ T}-0)$, black curves] and magnetocaloric results at a specific pressure [$S(T, P, 5 \text{ T}-0)$, red curves] calculated using Maxwell's relation [36].

的有效带宽, 从而影响材料的磁相变和结构相变过程. 引入少量的环氧树脂胶 (3%—4%) 粘结压片一方面解决了材料易碎的问题, 另一方面引入的残余应力有效地拓宽了相变温区 (图 18(b)). 粘结 $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}$ 和 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 样品相应的工作温区分别为 172 K (58—230 K), 210 K (122—332 K), 145 K (165—310 K) 和 108 K (192—310 K), 平均负膨胀系数分别为 $-66.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, $-51.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, $-71.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $-94.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[52] (图 18(c), (d)). 其负膨胀性质超过当时报道的所有其他材料, 例如 Zr_2WO_8 的平均负热膨胀系数为 $-9 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[37].

3.2 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 体系非晶相的自补偿效应导致的超低热膨胀

利用高能球磨改变样品颗粒尺寸、控制晶化度和相转变, 在 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粉末粘结样品中, 通过非晶相的自补偿效应实现了超低热膨胀行为^[53]. 高分辨透射电子显微镜图像表明随着颗粒尺寸的减小, 样品中开始出现大量的非晶相, 大块晶粒也逐渐破碎成充斥缺陷的微粒. 其中, 颗粒尺寸为 0.3—1.0 μm 的小颗粒样品 P5 的非晶相比例达到了 40%, 晶粒的平均尺寸只有 8 nm (图 19(a)).

其中的非晶结构表现为正热膨胀行为, 对于材料的负热膨胀性质具有补偿作用. 另一方面, 中子衍射和 X 射线衍射数据的精修结果表明, 随着颗粒尺寸的减小, 微晶相中越来越多的奥氏体失去了马氏体相变, P5 中失去相变的微晶相占比为 55.2%. 此外, 残余的马氏体相变也随着颗粒尺寸的减小而变得平缓. 最终, 通过改变样品颗粒尺寸、控制晶化度和相转变的方式, 实现了对于 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粉末样品的负热膨胀性的连续调控. 通过非晶相的自补偿效应和微晶相马氏体相变比例的减少以及相变的变缓, 在 P5 (0.3—1.0 μm) 的粘结样品上实现了 200—310 K (110 K 温跨) 的线性热膨胀系数为 $+6.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 的超低热膨胀行为 (图 19(b)).

3.3 Mn-Fe-Ni-Ge 体系无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和巨大负热膨胀 (NTE)

选择掺 Fe 的 MnNiGe 基合金, 利用中子衍射技术成功解析出其马氏体相呈现无公度圆锥螺旋磁结构, 并且随温度下降在 150 K 以下演变为一种对压力敏感的摆线型螺旋反铁磁结构 ($\text{C}_y\text{S-AFM}^b$), 建立了磁相图^[54]. 利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应实现了巨大 NTE 行为^[55].

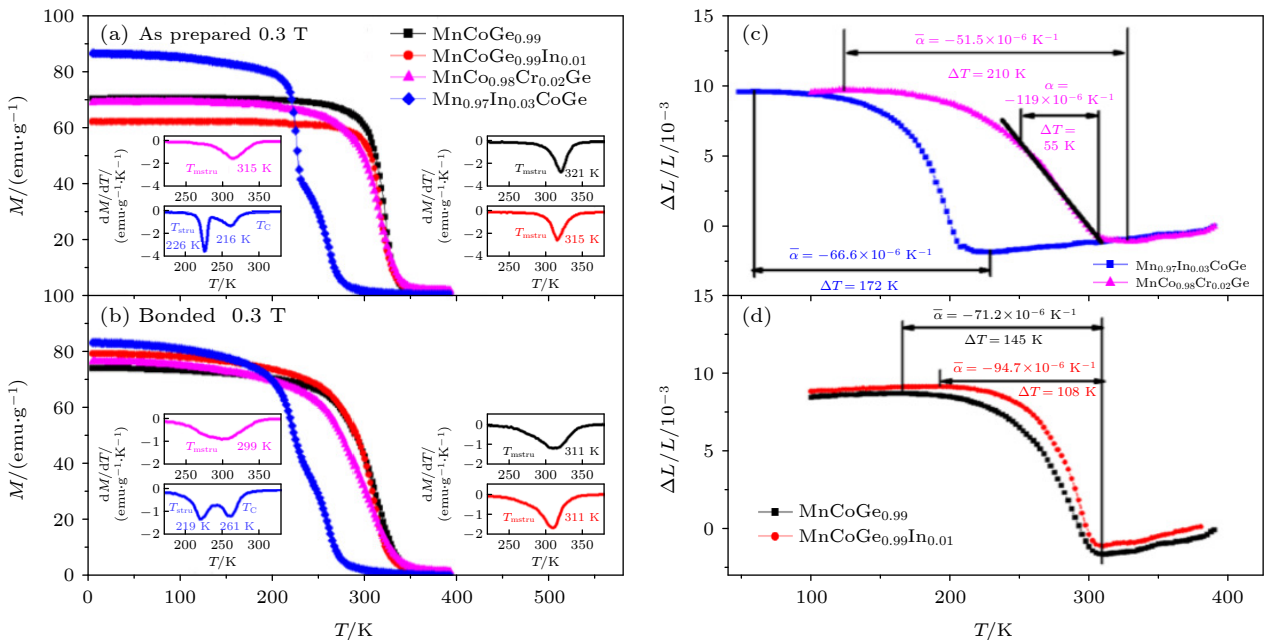


图 18 环氧树脂粘结 (a) 前和 (b) 后各粉末样品的 $M-T$ 曲线; 环氧树脂粘结压片的 (c) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}$ 和 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 粉末样品的线性热膨胀系数^[52]

Fig. 18. Temperature dependence of magnetization under a magnetic field of 0.3 T for (a) as-prepared and (b) bonded samples; temperature dependence of linear thermal expansions $\Delta L/L$ for bonded samples with compositions (c) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, and (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ ^[52].

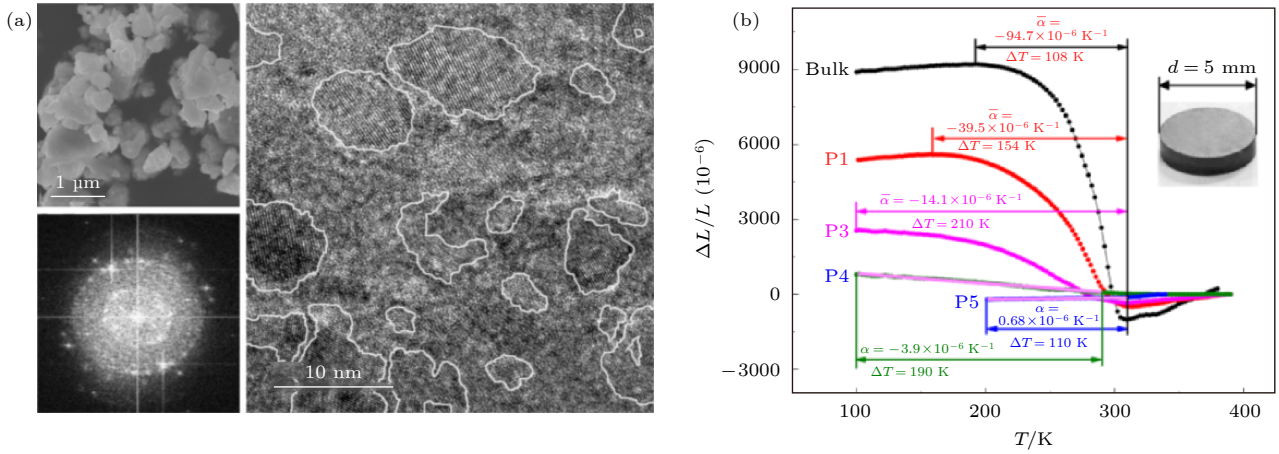


图 19 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金 (a) P5 样品的扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和通过傅里叶变换得到的电子散射图像; (b) 粘结的粉末样品和块材的线性热膨胀率, 颗粒尺寸: P1(10—20 μm), P4(2—5 μm), P3(1—2 μm) 和 P5(0.3—1.0 μm)^[53]

Fig. 19. For $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ alloy: (a) SEM image, high-resolution TEM image, and electron diffraction pattern from Fourier transform, P5 (0.3–1.0 μm), circled regions by the white line indicate the nanocrystallites; (b) linear thermal expansion $\Delta L/L$ for the bonded particles compared with the bulk (the reference temperature is 390 K). Particle size: P1 (10–20 μm), P3 (2–5 μm), P4 (1–2 μm), and P5 (0.3–1 μm). The inset shows the morphology of the bonded particles^[53].

前人研究表明, 正分 MnNiGe 合金的马氏体相呈现无公度平面螺旋反铁磁磁结构^[96], 在 MnNiGe 中引入 Fe 会引入 Mn-Fe 铁磁耦合并瓦解本征的 Mn-Mn 反铁磁 (AFM) 耦合^[65]. 我们通过与中子散射中子源 (CSNS) 以及美国国家标准局 (NIST) 合作, 利用中子衍射技术, 对掺 Fe 的 MnNiGe 体系合金中马氏体相的磁结构进行解析. 其中, 散射中子源的 GPPD 谱仪上收集到的 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 合金的中子衍射精修结果表明, 其马氏体相的磁矩局限于 Mn/Fe 位, 表现为一种无公度的圆锥螺旋磁结构 (cone-spiral), 其螺旋轴沿 a 轴, 磁矩与螺旋轴的夹角为 80° , 这是 GPPD 谱仪成功采集并解析出的首个无公度螺旋磁结构. 同期在美国 NIST 的 BT-1 谱仪上收集的同系列的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金中子衍射精修结果表明, 其磁结构与 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 类似, 唯一差异在于其磁矩与螺旋轴的夹角减小为 70° . $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$ 系列合金的宏观磁测量 ($M-H$ 曲线) 结果表明, 随着 Fe 掺杂量的增大, 饱和磁场单调下降, 意味着其磁矩与螺旋轴的夹角将单调减小, 这与上述中子精修结果一致 (图 20). 我们利用 GPPD 谱仪并与国际上先进的 BT-1 谱仪进行中子衍射的对照实验研究, 不仅成功解析出了掺 Fe 的 MnNiGe 体系合金中马氏体相的圆锥螺旋磁结构, 更重要的是, 这项工作验证了 GPPD 中子衍射谱仪的科学有效性与重要价值.

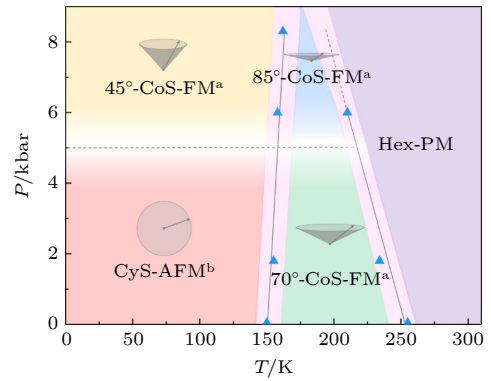


图 20 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金的磁相图^[54]

Fig. 20. Magnetic phase diagram of $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ ^[54].

利用第一性原理计算, 研究了 Fe 掺杂 MnNiGe 合金中圆锥螺旋磁结构的稳定性. 由于 Magmom 受限于空间直角坐标系, 通常仅能够针对线性磁结构进行计算. 我们将螺旋磁结构参数转换到直角坐标系, 在 Magmom 文件中针对螺旋磁结构建模. 为验证其合理性, 首先选择正分 MnNiGe , 计算线性 AFM 与平面螺旋 AFM 自旋结构的能量. 发现两种磁结构都能够收敛, 并且在实验值处, 平面螺旋 AFM 结构的总能量 (-78.557 eV/f.u.) 低于共线 AFM 结构的总能量 (-78.272 eV/f.u.), 即平面螺旋 AFM 结构更加稳定, 与实验事实相符. 进一步选择 Fe 掺杂的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$, 分别计算其在平面螺旋 AFM 与圆锥螺旋磁结构下的能量. 结果表明, 圆锥螺旋磁结构比平面螺旋 AFM 结构的

能量低 0.8 meV/f.u., 即圆锥螺旋磁结构更加稳定, 与中子衍射结果一致 [54].

进一步研究发现, 无公度圆锥螺旋磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 与线性铁磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ [99] 两种合金马氏相变过程中表现出显著不同的晶格畸变 (图 21(a), (c)). 研究发现, 无公度圆锥螺旋磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 与线性铁磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 的马氏体, 由于磁交换作用的不同, 二者最近邻 Mn—Mn(d1) 与次近邻 Mn—Mn(d2) 的键长差异分别达到了 3.61% 与 2.60%. 相对地, 对于顺磁态的六角奥氏体, 由于没有磁交换作用的影响, 二者的 Mn—Mn 键长基本没有差异. 这导致在马氏体相变过程中, 两种合金表现出不同的晶格各向异性变化. 圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Ni}_{0.13}\text{FeGe}$ 合金马氏相变过程中晶格沿六角结构 c 轴扩展 12.01%, 而沿着六角结构的 a 轴收缩 9.19%; 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金的晶格则沿着六角结构的 c 轴扩展 11.3%, 而沿着六角结构的 a 轴收缩 6.8%. 我们进一步利用

$$\Delta_{\text{ani}} = \left\{ \frac{1}{3} \cdot [(\Delta a/a - \Delta l/l)^2 + (\Delta b/b - \Delta l/l)^2 + (\Delta c/c - \Delta l/l)^2] \right\}^{1/2}$$

定量计算了马氏体相变前后晶格各向异性畸变度 Δ_{ani} . 结果表明圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 的

晶格畸变度达到 $\Delta_{\text{ani}} = 8.68\%$, 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 的为 $\Delta_{\text{ani}} = 7.49\%$, 前者高于后者 15%.

SEM 结果表明, 具有更大晶格畸变度的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粉末颗粒断面出现明显的解理纹路, 而 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 粉末断面上则没有. 依据 Griffith 模型 [100] $\sigma = [(2\gamma E)/(\pi c)]^{1/2}$, 解理的临界应力 σ 正比于解理晶面所需的表面能 γ . $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金由于无公度圆锥螺旋磁结构诱导了显著晶格畸变, 其晶格内部产生了大量的微裂纹, 降低了解理晶面所需的表面能 γ , 使其相比于 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金更容易发生解理. 六角晶格结构中平行于 c 轴的晶面之间具有相对低的表面能, 倾向于沿着 c 轴方向解理. 圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金沿六角结构 c 轴方向解理, 产生可控的织构效应. XRD 结果表明, $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粘结样品表面具有很强的 (110) 六角晶面的织构效应, 即六角结构的 c 轴方向倾向于躺在面内; 相比较, 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粘结样品则没有表现出明显的织构效应 (图 21(d)). 晶格畸变和织构效应显著增强了 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粘结合金面内 NTE 行为, 出现巨大 NTE, 最大线性负热膨胀幅度达到 $\Delta L/L \sim -23690 \times 10^{-6}$, 是其平均晶格贡献 (-7121×10^{-6}) 的 3.3 倍 (图 21(b)). 这项工作

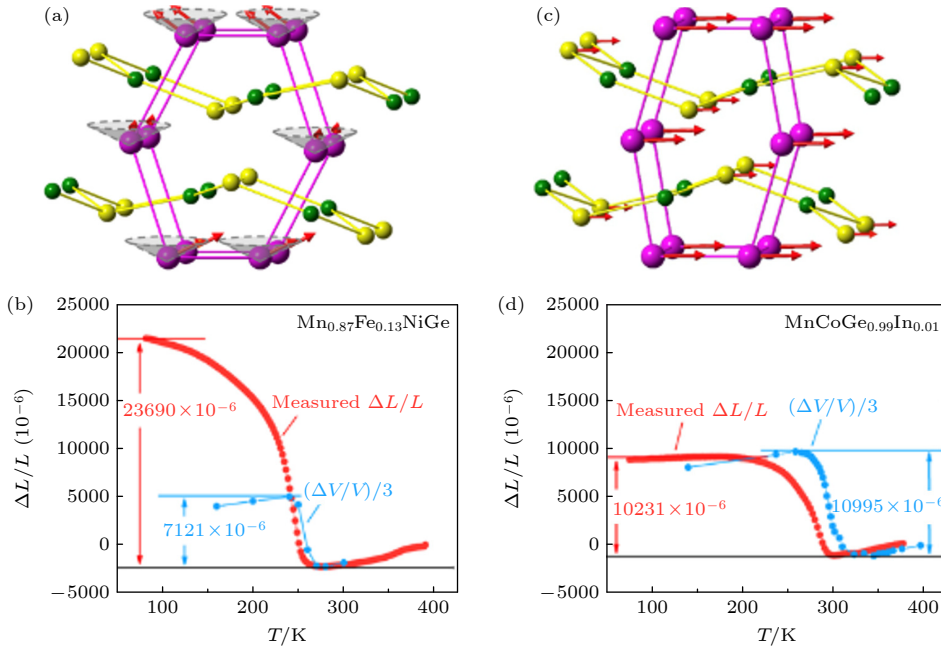


图 21 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金的 (a) 磁结构、晶体结构以及 (b) 负热膨胀行为; $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金的 (c) 磁结构、晶体结构以及 (d) 负热膨胀行为 [55]

Fig. 21. The comparison between the magnetic structure, crystal structure, measured $\Delta L/L$, and the calculated $(\Delta L/L)_0 = (\Delta V/V)_3$ for bonded (a), (b) $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ and (c), (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ [55].

首次利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应实现巨大 NTE 行为, 为探索 NTE 材料提供了新策略.

3.4 $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ 磁热合金的超低热膨胀

Laves 相金属间化合物 RCo_2 (R 为稀土) 由于大的磁热效应 (MCE) 为人们所熟知 [77,101,102]. 特别是, ErCo_2 被认为是低温区最具 [103] 代表性的 MCE 材料, 居里温度 $T_C \sim 32$ K, 0—5 T 下的磁熵变高达 $-\Delta S \sim 37.2$ J/(kg·K) [77]. R^{+3} 的高磁矩和 T_C 附近大的晶格畸变被认为是巨大 MCE 的来源. 在 RCo_2 中, Co 亚晶格的磁有序不是本征的, 而是由稀土离子的分子场作用所引起 [103,104].

例如, 当 R 位置被非磁性的 Y 和 Lu 离子填充时, 交换增强的泡利顺磁性在样品中占主导地位 [104]. 相反, 当磁性稀土元素占据 R 位时, 4f 和 3d 电子间的交换相互作用诱导 Co 磁矩. 对于重稀土 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er), R 和 Co 之间的交换耦合导致亚铁磁性 (FIM), 而轻稀土元素导致铁磁性 (FM) [103]. ErCo_2 , HoCo_2 和 DyCo_2 在居里温度附近表现出一级相变和大的磁体积效应, 从 FIM 到顺磁 (PM) 的磁相变伴随反常晶格收缩 [77,105,106]. 随着 R 元素序数的增加, 一级相变性质和晶格畸变度均逐渐减弱. 对于 TbCo_2 和 GdCo_2 , 理论和实验研究都证明 T_C 附近呈现二级相变并具有可忽略的晶格畸变 [107,108]. 通过在 Co 的位置引入 Fe, Si, Al 等元素影响交换作用、调控相变温度和相变过程获得了宽温区的反常热膨胀 [109–112].

我们希望通过稀土 R 位的适当混合调节磁体积效应并实现超低热膨胀. 我们制备了 $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 化合物, 通过调节

Gd 浓度实现了宽温区的超低热膨胀 [98]. 在低 Gd 含量 $x = 0, 0.1$ 时, 由于在磁结构转变过程中的显著晶格贡献, 材料表现出大的 MCE (图 22). 而对于 $x = 0.3, 0.5$, FIM 区域出现超低热膨胀 (图 23(e), (f)), 其原因归因于 FIM 区的磁体积效应和非谐晶格振动之间的平衡, 其中 R 离子在菱方 FIM 相中沿 c 轴的排列在调节磁致伸缩过程中起着主导作用. 此外, 对于 $x = 0.5$, 由于 Gd 掺杂抑制了晶格畸变, 在 T_C 周围相变区也发生了超低热膨胀 (图 23(e), (f)). 连续温区 (5—280 K) 的热膨胀系数 CTEs $\alpha_1 \sim +1.3 \times 10^{-6}$ K^{-1} (5—220 K), -1.5×10^{-6} K^{-1} (220—280 K) 均优于因瓦合金 $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ ($\alpha_1 \sim 1.5 \times 10^{-6}$ K^{-1} , 193—373 K, $\Delta T \sim 180$ K), 并且通过线性拟合粗略估计的平均 CTE 可以低至 $\alpha_1 \sim +6.9 \times 10^{-7}$ K^{-1} (5—280 K) (图 23(e)). 这项工作为探索超低热膨胀材料提供了新思路.

3.5 $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.4}$ 磁热材料的电子结构调控和因瓦效应

通过电子结构调控, 我们在 $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.4}$ 磁热材料中实现了具有优异力学性能的因瓦效应 [113]. 线膨胀系数 ($\alpha_1 \sim 1.5 \times 10^{-8}$ K^{-1} , 5—250 K) 优于大多数已报道的零热膨胀材料, 包括著名的因瓦合金 $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ [56–58]. 利用中子衍射对 Fe, Co 相邻元素的独特分辨能力, 确定了 Co 原子的位置占有率. 在此基础上, 利用第一性原理计算研究了原子分辨的电子结构. Co 原子的引入增加了 3d 成键电子数, 从而改变了电子转移特性, 导致自发磁致伸缩被抑制, 在 $\text{LaFe}_{10.6}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.4}$ 的铁磁区域出现超因瓦效应. 电子局域函数 (ELF) 计算证实了 Fe—Co 键合强度的提高和优异力学性能的来源. 测得的抗压强度达到 ~ 340 MPa, 这赋予了 $\text{LaFe}_{10.6}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.4}$

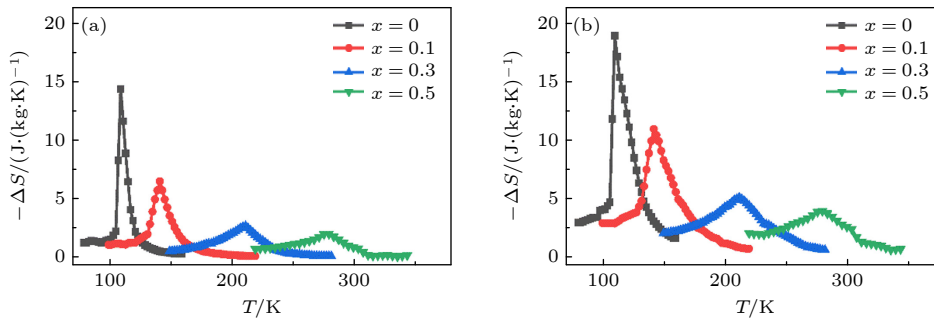


图 22 $\text{Gd}_x(\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ 合金体系的不同组分 ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 在 (a) 0—2 T 和 (b) 0—5 T 磁场下的磁熵变随温度的变化 [98]

Fig. 22. For $\text{Gd}_x(\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ compounds, entropy change ΔS under (a) 0—2 T and (b) 0—5 T magnetic field change for the samples with various Gd contents, $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ [98].

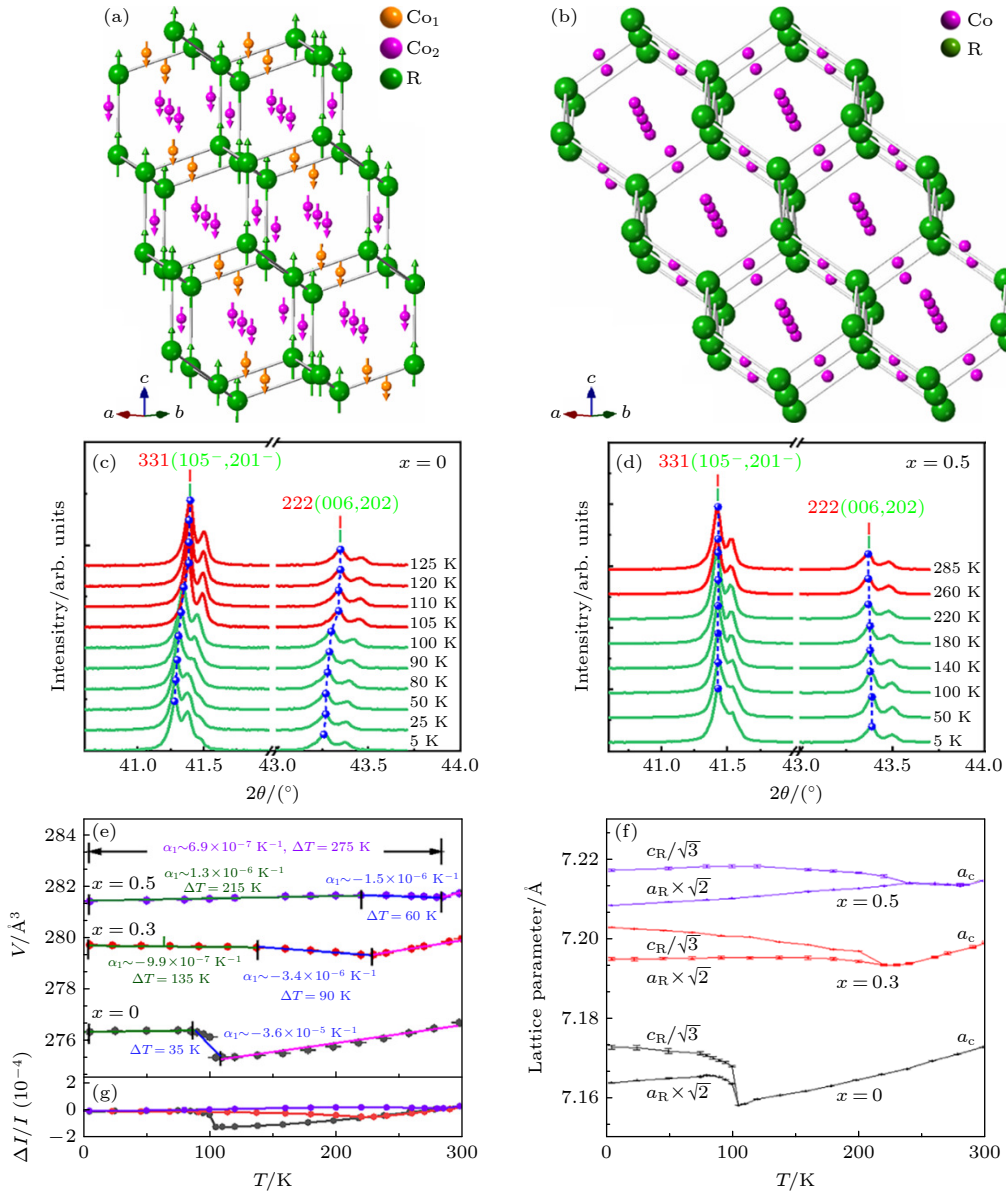


图 23 $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ 合金体系 (a) 菱方亚铁磁结构和 (b) 立方顺磁结构的示意图, 其中箭头方向表示磁矩的方向; 该体系 (c) $x=0$ 和 (d) $x=0.5$ 的组分的变温 XRD 图谱, 该体系 $x=0, 0.3, 0.5$ 的组分的晶格体积 (e) 和晶格参数 (f) 随温度的变化, 其中线性热系数 α_1 和相应的操作间隔 ΔT 已标记^[98].

Fig. 23. The sketches of (a) rhombohedral FIM and (b) cubic PM structure of $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ compounds. Arrows indicate the directions of magnetic moments. The variable temperature XRD patterns around the cubic (311) and (222) peaks of $\text{Gd}_x(\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ for (c) $x=0$ and (d) $x=0.5$, where the blue balls marked on the peaks' top and the lines guide eyes. Temperature dependence of (e) the lattice volume and (f) the lattice parameters for $x=0, 0.3, 0.5$, where the linear thermal coefficients α_1 and the corresponding operation intervals ΔT are marked^[98].

良好的加工能力. 此外, 根据态密度 (DOS) 计算的模耦合系数 b 解释了 Co 掺杂引起的相变性质的演变. 这项工作从电子结构调制的角度为开发 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 合金的多功能应用提供了基础.

4 总结与展望

固态制冷技术因具有环保、高效、低噪和易小

型化等优点被视为替代汽压缩制冷技术的理想选择之一. 本文介绍了我们近期利用多场调控在增大磁熵变幅度、拓宽工作温区和减小滞后损耗等方面取得的系列进展. 目前的研究大多集中于压力、磁场的双场调控, 利用压力、电场以及电场、磁场对铁性材料的相变调控仍需进一步研究. 此外, 对于耦合热和多卡效应的理论和实验研究仍不足: 不同体系深层次的物理机理有待深入; 实验研究尚处于

初级阶段. 从目前已有的压力、磁场双场调控所取得的成就来看, 多卡效应的研究还有很大空间. 目前已有的固态制冷器件绝大部分都是基于单场调控的单卡效应, 适用于多场调控的多卡效应的制冷器件的设计和制作踏足不够, 利用多卡效应的新型固态制冷器件极有可能具有更高的制冷效率和制冷功率, 期待人们去探索. 另一方面, 反常热膨胀(零热膨胀、负热膨胀)材料在精密制造业具有重要应用, 具有强磁晶耦合的巨磁热材料体系由磁性原子主导的相变和晶格效应为反常热膨胀材料的研究提供了天然平台, 但目前人们仅探索了 MMX , RCO_2 和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 典型磁热体系的反常热膨胀行为. 众多磁热材料表现出强的磁晶耦合特性, 具有探索宽温域反常热膨胀性质的巨大潜力, 并且其热膨胀系数和温域具有磁场可调控的特点. 广泛深入的材料研究不仅有利于机理探索, 而且对于设计具有多功能物性的实用型相变材料具有重要指导意义.

参考文献

- [1] Gschneidner K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [2] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [3] Zheng X Q, Shen B G 2017 *Chin. Phys. B* **26** 027501
- [4] Zhang H, Shen B G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 127504
- [5] Neese B, Chu B, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821
- [6] Qian X, Han D, Zheng L, et al. 2021 *Nature* **600** 664
- [7] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [8] Mischenko A S, Zhang Q, Whatmore R W, Scott J F, Mathur N D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242912
- [9] Moya X, Mathur N D 2020 *Science* **370** 797
- [10] Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. 2019 *Nature* **567** 506
- [11] Wang R, Fang S L, Xiao Y C, et al. 2019 *Science* **366** 216
- [12] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Tishin A M, Annaorazov M P, Asatryan K A, Tyurin A L 1990 *Phys. Lett. A* **148** 363
- [13] Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, Asatryan K A, Dovletov A K 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1689
- [14] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [15] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **167** L179
- [16] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [17] Hou H, Simsek E, Ma T, Johnson N S, Qian S, Cisse C, Stasak D, Al Hasan N, Zhou L, Hwang Y, Radermacher R, Levitas V I, Kramer M J, Zaem M A, Stebner A P, Ott R T, Cui J, Takeuchi I 2019 *Science* **366** 1116
- [18] Chluba C, Ge W, de Miranda R L, Strobel J, Kienle L, Quandt E, Wuttig M 2015 *Science* **348** 1004
- [19] Gao Y, Liu H, Hu F, et al. 2022 *Npg Asia Mater.* **14** 34
- [20] Yu Z, Zhou H, Hu F, et al. 2022 *Npg Asia Mater.* **14** 96
- [21] Giauque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
- [22] Giauque W F, MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 0768
- [23] Kurti N, Robinson F N H, Simon F, Spohr D A 1956 *Nature* **178** 450
- [24] Wada H, Tanabe Y, Shiga M, Sugawara H, Sato H 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 245
- [25] Nobrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08q103
- [26] von Ranke P J, Grangeia D F, Caldas A, de Oliveira N A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4055
- [27] 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
- [28] Mo Z J, Gong J J, Xie H C, Zhang L, Fu Q, Gao X Q, Li Z X, Shen J 2023 *Chin. Phys. B* **32** 027503
- [29] Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, Shen F R, Zhou H B, Gao Y H, Qiao K M, Li J, Zhang C, Liang W H, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 047504
- [30] Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, Shen F R, Zhou H B, Gao Y H, Qiao K M, Liang W H, Li J, Zhang C, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **512** 166983
- [31] Hao J Z, Hu F X, Wang J T, Shen F R, Yu Z B, Zhou H B, Wu H, Huang Q, Qiao K M, Wang J, He J, He L, Sun J R, Shen B G 2020 *Chem. Mater.* **32** 1807
- [32] Hao J Z, Hu F X, Zhou H B, Liang W H, Yu Z B, Shen F R, Gao Y H, Qiao K M, Li J, Zhang C, Wang B J, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *Scripta Mater.* **186** 84
- [33] Qiao K M, Wang J L, Hu F X, et al. 2020 *Acta Mater.* **191** 51
- [34] Qiao K M, Hu F X, Liu Y, Li J, Kuang H, Zhang H, Liang W H, Wang J, Sun J R, Shen B G 2019 *Nano Energy* **59** 285
- [35] Qiao K M, Wang J L, Zuo S L, et al. 2022 *ACS Acs Appl. Mater. Inter.* **14** 18293
- [36] Liang F X, Hao J Z, Shen F R, Zhou H B, Wang J, Hu F X, He J, Sun J R, Shen B G 2019 *APL Mater.* **7** 051102
- [37] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [38] Zheng X G, Kubozono H, Yamada H, Kato K, Ishiwata Y, Xu C N 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 724
- [39] Azuma M, Chen W T, Seki H, Czapski M, Olga S, Oka K, Mizumaki M, Watanuki T, Ishimatsu N, Kawamura N, Ishiwata S, Tucker M G, Shimakawa Y, Attfield J P 2011 *Nat. Commun.* **2** 347
- [40] Chen J, Nittala K, Forrester J S, Jones J L, Deng J, Yu R, Xing X 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11114
- [41] Takenaka K, Takagi H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261902
- [42] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, Takagi H, Takigawa M, Shamoto S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 205901
- [43] Sun Y, Wang C, Wen Y, Chu L, Nie M, Liu F 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 650
- [44] Song X Y, Sun Z H, Huang Q Z, Rettenmayr M, Liu X M, Seyring M, Li G N, Rao G H, Yin F X 2011 *Adv. Mater.* **23** 4690
- [45] Wang C, Chu L H, Yao Q R, Sun Y, Wu M M, Ding L, Yan J, Na Y Y, Tang W H, Li G N, Huang Q Z, Lynn J W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 220103
- [46] Lin J C, Tong P, Tong W, Lin S, Wang B S, Song W H, Zou Y M, Sun Y P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 082405
- [47] Huang R, Liu Y, Fan W, Tan J, Xiao F, Qian L, Li L 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 11469
- [48] Takenaka K, Okamoto Y, Shinoda T, Katayama N, Sakai Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14102

- [49] Gercsi Z, Sandeman K G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224426
- [50] Gercsi Z, Hono K, Sandeman K G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 174403
- [51] Trung N T, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Bruck E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 172504
- [52] Zhao Y Y, Hu F X, Bao L F, et al. 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1746
- [53] Shen F R, Kuang H, Hu F X, Wu H, Huang Q Z, Liang F X, Qiao K M, Li J, Wang J, Liu Y, Zhang L, He M, Zhang Y, Zuo W L, Sun J R, Shen B G 2017 *APL Mater.* **5** 106102
- [54] Shen F R, Zhou H B, Hu F X, et al. 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 6798
- [55] Shen F, Zhou H, Hu F, Wang J T, et al. 2020 *Mater. Horiz.* **7** 804
- [56] Chen J, Hu L, Deng J, Xing X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 3522
- [57] Hartmann P, Jedamzik R, Carre A, Krieg J, Westerhoff T 2021 *J. Astron. Telesc. Inst.* **7** 020901
- [58] Marinkovic B A, Ponton P I, Romao C P, Moreira T, White M A 2021 *Front. Mater.* **8** 741560
- [59] Pecharsky V K, Gschneidner, Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4
- [60] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *J. Alloys Compd.* **260** 98
- [61] Fujita A, Fukamichi K, Wang J T, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104431
- [62] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [63] Wada H, Matsuo S, Mitsuda A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092407
- [64] Trung N T, Biharie V, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Brück E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 162507
- [65] Liu E, Wang W, Feng L, Zhu W, Li G, Chen J, Zhang H, Wu G, Jiang C, Xu H, de Boer F 2012 *Nat. Commun.* **3** 873
- [66] 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
- [67] Johnson V 1975 *Inorg. Chem.* **14** 1117
- [68] Anzai S, Ozawa K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2173
- [69] Łażewski J, Piekarz P, Toboła J, Wiendlocha B, Jochym P T, Sternik M, Parlinski K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 147205
- [70] Gruner M E, Keune W, Roldan Cuenya B, Weis C, Landers J, Makarov S I, Klar D, Hu M Y, Alp E E, Zhao J, Krautz M, Gutfleisch O, Wende H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 057202
- [71] Landers J, Salamon S, Keune W, Gruner M E, Krautz M, Zhao J, Hu M Y, Toellner T S, Alp E E, Gutfleisch O, Wende H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 024417
- [72] Jia L, Liu G J, Sun J R, Zhang H W, Hu F X, Dong C, Rao G H, Shen B G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 123904
- [73] von Ranke P J, de Oliveira N A, Mello C, Carvalho A M G, Gama S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054410
- [74] Jia L, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhao T Y, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 5804
- [75] Moriya T 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 357
- [76] Manosa L, Gonzalez-Alonso D, Planes A, Barrio M, Tamarit J-L, Titov I S, Acet M, Bhattacharyya A, Majumdar S 2011 *Nat. Commun.* **2** 595
- [77] Wada H, Tomekawa S, Shiga M 1999 *Cryogenics* **39** 915
- [78] Oles A, Duraj R, Kolenda M, Penc B, Szytula A 2004 *J. Alloys Compd.* **363** 63
- [79] Strydom A M 2010 *Eur. Phys. J. B* **74** 9
- [80] 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
- [81] Hao J Z, Liang F X, Liu Y, Li J, Qiao K M, He J, Hu F X, Wang J, Sun J R, Shen B G 2018 *J. Alloys Compd.* **744** 426
- [82] Delyagin N N, Krylov V I, Rozantsev I N 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 74
- [83] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gao J, Ye Z G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054104
- [84] Ohtani Y, Hatakeyama I 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3328
- [85] Russek S L, Zimm C B 2006 *Int. J. Refrig.* **29** 1366
- [86] Liu Y, Phillips L C, Mattana R, Bibes M, Barthelemy A, Dkhil B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11614
- [87] Shanthi M, Lim L C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 114116
- [88] Sun E, Cao W 2014 *Prog. Mater. Sci.* **65** 124
- [89] Yu B F, Gao Q, Zhang B, Meng X Z, Chen Z 2003 *Int. J. Refrig.* **26** 622
- [90] Liu G Q, Ke Y J, Zhang K B, He X, Luo F, He B, Sun Z G 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 217501 (in Chinese) [刘国强, 柯亚娇, 张孔斌, 何雄, 罗丰, 何斌, 孙志刚 2019 物理学报 **68** 217501]
- [91] Aliev A M, Batdalov A B, Khanov L N, Kamantsev A P, Koledov V V, Mashirov A V, Shavrov V G, Grechishkin R M, Kaul A R, Sampath V 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 202407
- [92] Aliev A M, Batdalov A B, Khanov L N, Koledov V V, Shavrov V G, Tereshina I S, Taskaev S V 2016 *J. Alloys Compd.* **676** 601
- [93] Zhang H W, Wang F, Zhao T Y, Zhang S Y, Sun J R, Shen B G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 212402
- [94] Niziol S, Weselucha A, Bazela W, Szytula A 1981 *Solid State Commun.* **39** 1081
- [95] Caron L, Trung N T, Bruck E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020414
- [96] Bazela W, Szytula A, Todorovic J, Tomkowicz Z, Zieba A 1976 *Phys. Status Solidi A* **38** 721
- [97] Liu E K, Zhang H G, Xu G Z, Zhang X M, Ma R S, Wang W H, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Feng L, Zhang X X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 122405
- [98] Hao J Z, Shen F R, Hu F X, et al. 2020 *Scripta Mater.* **185** 181
- [99] Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. 2015 *Sci. Rep.* **5** 18027
- [100] Siemens B, Domke C, Ebert P, Urban K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3000
- [101] de Oliveira N A, von Ranke P J, Tovar Costa M V, Troper A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094402
- [102] Singh N K, Suresh K G, Nigam A K, Malik S K, Coelho A A, Gama S 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **317** 68
- [103] Driver S L, Herrero-Albillos J, Bonilla C M, Bartolome F, Garcia L M, Howard C J, Carpenter M A 2014 *J. Phys-condens. Mat.* **26** 056001
- [104] Zhuravleva I P, Grechnev G E, Panfilov A S, Lyogenkaya A A 2017 *Low Temp. Phys.* **43** 597
- [105] von Ranke P J, de Oliveira N A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6967
- [106] Morrison K, Dupas A, Mudryk Y, Pecharsky V K, Gschneidner K A, Caplin A D, Cohen L F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134421
- [107] Lizarraga R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 174201
- [108] Ouyang Z W, Wang F W, Hang Q, Liu W F, Liu G Y, Lynn J W, Liang J K, Rao G H 2005 *J. Alloys Compd.* **390** 21
- [109] Li W J, Lin K, Yan Y, et al. 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109592
- [110] Cao Y L, Lin K, Khmelevskiy S, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 055501
- [111] Song Y Z, Shi N K, Deng S Q, Xing X R, Chen J 2021 *Prog. Mater. Sci.* **121** 100835
- [112] Song Y Z, Chen J, Liu X Z, Wang C W, Zhang J, Liu H, Zhu H, Hu L, Lin K, Zhang S T, Xing X R 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 602
- [113] Zhou H B, Yu Z B, Hu F X, et al. 2023 *Acta Mater.* **260** 119312

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Phase transition regulation, magnetocaloric effect, and abnormal thermal expansion*

Lin Yuan¹⁾³⁾ Hu Feng-Xia^{1)3)4)†} Shen Bao-Gen^{1)2)3)‡}1) (*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 10 July 2023; revised manuscript received 1 August 2023)

Abstract

As a common phenomenon in nature, phase transition has received much attention for a long time. It has been applied to various fields, such as refrigeration, information and energy storage, and negative thermal expansion. Solid refrigeration technology based on magnetocaloric effect, electrocaloric effect, and mechanocaloric effect has the advantages of environmental protection, high efficiency, no noise, and easy miniaturization, and is expected to replace vapor compression technology. Among them, the magnetocaloric effect has the longest research history. However, the shortcomings of magnetocaloric effect driven by a single magnetic field limit its solid-state refrigeration application, such as insufficient amplitude of caloric effect, large hysteresis loss, and narrow refrigeration temperature span. To solve these problems, multifield tuning and multicaloric effect have come into people's sight. This paper introduces our recent research on improving the caloric effect by applying multifield, such as increasing entropy change, expanding transition temperature range, adjusting transition temperature, and reducing hysteresis losses. The thermodynamics of multifield and coupled-caloric effect are presented in the meantime. On the other hand, materials with abnormal thermal expansion (zero thermal expansion, negative thermal expansion) have important applications in precision manufacturing. The phase transition and lattice effect dominated by magnetic atoms in the giant magnetocaloric materials with strong magnetic-crystal coupling provide an ideal platform for exploring abnormal thermal expansion. This paper also introduces our recent research on abnormal thermal expansion in magnetocaloric materials, and looks forward to future relevant research.

Keywords: phase transition regulation, magnetocaloric effect, coupled-caloric effect, abnormal thermal expansion

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.30.Sg, 65.40.De

DOI: 10.7498/aps.72.20231118

* Project supported by the Science Center of the National Science Foundation of China (Grant No. 52088101), the National Natural Sciences Foundation of China (Grant Nos. 92263202, U23A20550, 51971240), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFB3501202, 2019YFA0704900, 2021YFA1400300, 2022YFB3505201), and the Strategic Priority Research Program B of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33030200).

† Corresponding author. E-mail: fxhu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shenbg@iphy.ac.cn



相变调控、磁热效应和反常热膨胀

林源 胡凤霞 沈保根

Phase transition regulation, magnetocaloric effect, and abnormal thermal expansion

Lin Yuan Hu Feng-Xia Shen Bao-Gen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231118

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231118>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿锰氧化物的磁相变临界行为及磁热效应研究进展

Research progress of critical behaviors and magnetocaloric effects of perovskite manganites

物理学报. 2021, 70(15): 157501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210097>

HoCoSi快淬带的磁性和各向异性磁热效应

Magnetic and anisotropic magnetocaloric effects of HoCoSi fast quenching ribbons

物理学报. 2022, 71(16): 167501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220683>

间隙原子H,B,C对LaFe_{11.5}Al_{1.5}化合物磁性和磁热效应的影响

Influences of interstitial atoms H, B and C on magnetic properties and magnetocaloric effect in LaFe_{11.5}Al_{1.5} compound

物理学报. 2018, 67(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172250>

一级磁结构相变材料Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5}和Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄的磁热效应与磁场的线性相关性

Linear dependence of magnetocaloric effect on magnetic field in Mn_{0.6}Fe_{0.4}NiSi_{0.5}Ge_{0.5} and Ni₅₀Mn₃₄Co₂Sn₁₄ with first-order magnetostructural transformation

物理学报. 2018, 67(20): 207501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180927>

Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M=Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm)的磁性和磁热效应

Magnetic and magnetocaloric effects of Eu_{0.9}M_{0.1}TiO₃ (M=Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm) compounds

物理学报. 2018, 67(24): 247502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181750>

非晶态Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀合金的制备与磁热性能

Preparation and magnetocaloric properties of Gd₄₅Ni₃₀Al₁₅Co₁₀ amorphous alloy

物理学报. 2022, 71(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211530>