



“十二五”国家重点图书出版规划项目
先进技术与研究应用专著系列

磁制冷材料的相变 与磁热效应

王高峰 赵增茹 著 ©



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书出版规划项目
先进技术与研究应用专著系列

磁制冷材料的相变与磁热效应

王高峰 赵增茹 著



哈爾濱工業大學出版社

内容简介

本书共分8章:第1章介绍了磁制冷材料的发展以及磁制冷工质的特征;第2章论述了与磁热效应相关的热力学理论;第3章阐述了与相变相关的物理量以及理论模型,包括一级相变过程的不可逆性、Bean-Rodbell模型和磁热效应的标度律;第4章介绍了磁热效应的测量方法,包括直接测量法和间接测量方法;第5章分析了一级相变材料等温熵变的尖峰效应,并以实验结果进行验证;第6~8章分别介绍了3个不同系列的磁制冷材料的磁热效应及部分材料相变的临界行为。

本书可供材料、物理等领域的研究人员和高校相关专业的研究生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

磁制冷材料的相变与磁热效应/王高峰,赵增茹著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2017.8
ISBN 978-7-5603-6652-4

I. ①磁… II. ①王… ②赵… III. ①制冷材料-相变
②制冷材料-磁热效应 IV. ①TB64

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第108831号

策划编辑 王桂芝 张凤涛
责任编辑 何波玲 王桂芝
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 9 字数 209千字
版 次 2017年8月第1版 2017年8月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-6652-4
定 价 49.80元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

磁制冷材料是利用磁热效应达到制冷目的的一种新型磁性功能材料。这种材料在相变温度附近具有较大的磁热效应,所谓磁热效应是指在绝热过程中磁性材料的温度随外加磁场强度的改变而变化的现象。磁热效应最早是由德国物理学家 Warburg 于 1881 年在纯铁中发现的,后来人们发现磁热效应是磁性材料的一种内禀属性,任何磁性材料都具有磁热效应。20 世纪 30 年代,人们利用顺磁性材料的磁热效应进行制冷,成功获得了 mK 级的极低温度。1976 年,Brown 报道了稀土金属 Gd 在室温附近的磁热效应,从此开启了室温磁制冷材料相关研究的新征程,并以 Gd 作为制冷工质研制出第一台室温磁制冷原理机。1997 年,Pecharsky 等人发现稀土基合金 $Gd_5Si_2Ge_2$ 在室温附近具有巨磁热效应特点,被誉为室温磁制冷材料研究的一个重要里程碑。磁性材料的巨磁热效应源于一级相变的发生。因此,近年来关于其他一级相变材料的巨磁热效应的报道层出不穷。基于作者近年来在磁制冷材料的理论和实验方面的科研成果,撰写了此书。

作者王高峰自 2004 年至今一直在进行与磁制冷材料相关的理论与实验研究,其硕士和博士生论文的内容也都是与磁制冷材料相关的研究。作者赵增茹自 2012 年开始从事与磁制冷材料和永磁材料相关的研究工作。本书的内容是作者对所取得的科研成果的概括和总结。本书是在国家自然科学基金(批准号:11564030)、内蒙古自治区高等学校科学研究项目(批准号:NJZZ14159)、内蒙古科技大学教改项目(批准号:JY2014027)和内蒙古科技大学创新基金(批准号:2016YQL02)的资助下完成的,在此深表感谢。全书共分 8 章,分别讨论了磁制冷材料的发展以及磁制冷工质的特征、与磁热效应相关的热力学理论、与相变相关的物理量以及理论模型、磁热效应的测量方法、一级相变材料的等温熵变的尖峰效应、不同系列磁制冷材料的磁热效应。本书第 3、5、6、7、8 章由王高峰撰写,第 1、2、4 章由赵增茹撰写,全书由王高峰统稿与并定稿。

作者期望本书的出版对磁性材料学习者有所帮助,但由于作者能力和水平有限,时间仓促,书中不妥之处敬请读者不吝指正。

作 者

2017 年 1 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 磁制冷技术概述	1
1.2 磁热效应	1
1.3 磁制冷材料的发展	2
1.4 磁制冷工质的必要特征	3
参考文献	3
第2章 磁热效应的热力学基本理论	6
2.1 热力学函数	6
2.2 熵、等温熵变和绝热温变	7
2.3 比热容	10
参考文献	11
第3章 相变及其相关特性	12
3.1 相变引起的焓变和熵变	12
3.2 磁制冷能力	13
3.3 理论模型	14
3.4 一级相变的不可逆性	15
3.4.1 恒定磁场下磁熵的不可逆性	15
3.4.2 等温磁化过程的不可逆性	18
3.5 临界现象与相变理论	19
3.6 磁热效应的标度律和归一化	22
参考文献	24
第4章 磁热效应的测量方法	26
4.1 磁性测量法	26
4.2 比热容测量法	27
4.3 直接测量法	27
参考文献	29
第5章 一级相变材料等温熵变的尖峰效应	30
5.1 等温磁化强度测量方案对尖峰效应的影响	30
5.2 尖峰效应的特点	36
5.3 尖峰效应的实验验证	37
参考文献	44

第 6 章 稀土基磁热效应材料	45
6.1 稀土金属钷	45
6.2 Gd-Si-Ge 系列合金	47
6.3 La-Fe-Si 系列合金	53
6.3.1 过渡族金属元素对 La-Fe-Si 合金磁热效应的影响	53
6.3.2 间隙元素对 La-Fe-Si 合金磁热效应的影响	59
参考文献	68
第 7 章 钙钛矿结构磁热效应材料	70
7.1 $\text{Ln}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) 氧化物	70
7.2 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_3$ 氧化物	74
7.3 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33-x}\text{Mg}_x\text{MnO}_3$ 氧化物	80
7.4 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 氧化物	83
7.5 $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 氧化物	90
7.6 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$ 复合材料	95
参考文献	98
第 8 章 过渡族金属磁热效应材料	100
8.1 Fe_2P 型 Mn-Fe 基化合物	100
8.1.1 $\text{MnFeP}_{0.6}\text{Ge}_{0.15}\text{Si}_{0.25}$ 化合物的 X 射线衍射分析	100
8.1.2 $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ 化合物的等温磁化曲线和等温熵变拟合	103
8.1.3 $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$ 系列化合物	105
8.1.4 非化学计量比 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{P}, \text{Si}, \text{Ge})$ 化合物	108
8.1.5 $\text{MnFeP}_{0.75-x}\text{Ge}_x\text{Si}_{0.25}$ 系列化合物	110
8.1.6 $\text{MnFeP}_{0.5}\text{Ge}_{0.5-x}\text{Si}_x$ 系列化合物	113
8.1.7 $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.15}$ 系列化合物	115
8.2 Fe 基非晶合金	122
8.2.1 $\text{Fe}_{86-x}\text{B}_x\text{Mn}_4\text{Zr}_8\text{Nb}_2$ 系列合金	122
8.2.2 $\text{Fe}_{82-x}\text{Co}_x\text{Mn}_4\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_4$ 系列合金	124
8.2.3 $\text{Mn}_{39}\text{Co}_{26}\text{Ge}_{35}$ 合金	127
参考文献	133
名词索引	135

第 1 章 绪 论

1.1 磁制冷技术概述

所谓制冷是指采用人工方法在一定的时间和空间内把低于环境温度的空间或物体的热量转移给环境介质,从而获得低于环境温度的空间或物体的技术。在实际的制冷过程中,制冷剂在制冷机中循环流动并与外界发生能量交换,实现从低温热源吸取热量,向高温热源放出热量的制冷循环。由热力学定律可知,热量只能自动地从高温物体转移到低温物体,因此制冷的实现必须要有能量的消耗,这种被消耗能量可以是机械能、电能、热能、太阳能、化学能等任意形式的能量。目前流行的制冷技术大多采用气体(如氟利昂)作为制冷工质,利用压缩-膨胀的循环方法,当制冷工质蒸发为气体时通过吸热来获得低温环境。但是,使用氟利昂制冷剂不仅会破坏保护地面生物的高空臭氧层,而且排放的气体还会对大气环境造成污染,引起“温室效应”。为了保护我们赖以生存的大气环境,联合国环境规划署已组织 80 个国家签署了一项协议,规定逐渐停止使用含氟制冷剂,到 2000 年全球禁止使用氟制冷剂。因此,我们急需研究和发展新型的制冷技术来取代传统的制冷方法。磁制冷技术就是这样一种新型的、绿色环保制冷技术。

磁制冷技术是以磁性材料为制冷工质,利用磁性材料的一种内禀属性,即磁热效应(magnetocaloric effect),来实现制冷目的。磁制冷使用的是固态工质,它具有较大的熵密度,与通常的压缩气体制冷方式相比较,磁制冷机的体积较小。磁制冷机利用磁场变化来取代压力变化,所以在整个系统中省去了压缩机、膨胀机等运动机械,因此其结构相对简单,振动和噪声也大幅度降低。此外,固态工质使所有的热交换能在液态和固态之间进行,因而磁制冷机的功耗低、效率高;磁制冷的效率可达到卡诺循环的 30% ~ 60%,而气体压缩制冷一般仅为 5% ~ 10%,节能优势显著。磁制冷技术最突出的优点是不再使用对大气臭氧层有破坏作用的氟利昂制冷剂,因此被称为无污染的绿色环保制冷技术。由于磁制冷技术具有以上优点,所以作为磁制冷技术成败关键的磁制冷材料的研究激发了人们极大的兴趣。而室温附近的制冷与人们的生活更是息息相关,所以现在人们更为关注的是室温磁制冷。如果能实现室温磁制冷,将会产生巨大的社会效益与经济效益。实现室温磁制冷的关键是开发和研究出实用型的磁制冷工质,因此目前人类致力于寻找高效环保的室温磁制冷材料。

1.2 磁热效应

磁热效应,是指磁性材料在施加磁场时,它的温度升高,当移去磁场时,它的温度则降低的现象。磁热效应是德国物理学家 E. Warburg^[1] 于 1881 年在纯铁中发现的。1918

年, P. Weiss 和 W. F. Piccard^[2] 从实验中发现 Ni 的磁热效应。1926 年 P. Debye^[3] 和 1927 年 Giauque^[4] 两位科学家分别从理论上推导出可以利用绝热去磁制冷的结论后, 极大地促进了磁制冷的发展。1933 年开始, 低温物理学家采用顺磁性材料的磁热效应获得了接近绝对零度的极低温环境。此后关于磁制冷材料的研究得到了蓬勃发展。在极低温(趋于 0 K)、低温(<20 K)及中温温区(20 ~ 80 K)磁制冷材料的研究取得了较大的进展。然而在室温区域进行磁制冷会遇到以下两个问题:

(1) 磁自旋的热激发能量较大, 因此需要施加较强的外磁场才能获得较大的熵变化。

(2) 磁工质的晶格热容量随着温度升高而迅速增大, 其成为自旋系统重要的热负荷。

要解决第一个问题, 需利用铁磁物质在居里温度附近具有最大磁热效应的这一事实, 选用具有较大磁热效应的铁磁工质即可在相对较小的磁场变化下获得较高的等温熵变。要克服第二个障碍, 需要将晶格熵从磁制冷过程分离出来, 这就要求磁制冷系统配有蓄冷器^[5], 同时这也说明卡诺循环不再适宜应用于室温温区。另外, 在如何降低磁制冷所需的磁场强度和提提高磁制冷效率方面的研究中, 需要对磁热效应的机理进行深入研究, 以便通过改进材料的制备工艺和组分等措施制备出性能更优的实用型室温磁制冷材料。

1.3 磁制冷材料的发展

下面分别介绍三个温区的磁制冷材料。

1. 20 K 以下的磁制冷材料

这个温区是利用磁卡诺循环进行制冷, 工作的工质材料处于顺磁状态, 主要包括 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)^[6,7], $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ^[8], $Dy_3Al_5O_{12}$ (DAG)^[9,10], $PrNi_5$ ^[11] 等顺磁材料。4.2 K 以下常用 GGG 和 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 等材料产生液氦流进行制冷, 而 4.2 ~ 20 K 则常用 GGG、DAG 进行氦液化来制冷。

2. 20 ~ 80 K 的磁制冷材料

该温区是液化氢、氮的重要温区, 利用磁埃里克森循环进行制冷。在该温区磁制冷材料主要是一些重稀土元素单晶、多晶材料和 RAI_2 、 RNi_2 型材料^[12]。C. Zimm^[13] 等人研制了一种 $(Dy_{1-x}Er_x)Al_2$ 复合材料, 该材料磁矩大, 利用该材料可以在较宽温区制冷。

3. 80 K ~ 室温的磁制冷材料

在 80 K 以上温区, 因温度较高, 晶格熵较大, 顺磁工质已不适宜作为磁制冷工质了, 需要用铁磁工质。过渡族元素中的 3d 电子层和稀土元素中重稀土元素的 4f 电子层有较多的未成对电子, 使原子自旋磁矩较大, 可能具有较大的磁热效应。因此在该温区, 以过渡族金属和稀土金属及其化合物为主要研究对象^[14]。主要包括稀土金属 Gd 及其合金^[15-18]、Gd-Si-Ge 系列合金^[19,20]、Mn-As-Sb 系列合金^[21,22]、Mn-Fe-P-As 系列合金^[23-25]、La-Fe-Si 合金^[26,27]、La-Ca-Mn-O 系列氧化物^[28,29]、Ni-Mn 基哈斯勒合金^[30]、Fe 基非晶合金^[31] 等。

1.4 磁制冷工质的必要特征

选择实用型的室温磁制冷工质,要求磁性材料必须具有以下特征:

①由于材料在相变温度处的磁热效应最大,所以所选取的磁性工质的居里温度应处于所要求的制冷温度范围内。

②应选取热滞小或无热滞的磁性材料作为制冷工质,在磁化和退磁过程中,较大的热滞会导致较多的能量损耗,从而降低了材料的制冷效率。

③磁性材料的等温熵变与其磁矩的大小有关,因此要求磁性材料具有较大的总角动量子数 J 和朗德因子 g ,这样可以充分利用有限的磁场获得较大的磁热效应。

④在制冷过程中只有磁熵对磁制冷有贡献,而磁性物质还有不可忽略的晶格熵,所以应选择具有较小晶格熵和较大磁熵变的磁性材料,以保证在磁制冷循环中热负荷尽量小。

⑤制冷工质在热循环过程中要进行热交换,因此要求磁制冷材料具有较高的热导率,以减少热交换时间和热量损失,提高制冷效率。

⑥磁制冷工质还应具有较大的电阻,在外磁场变化下较小的电阻会产生较大的涡流效应,增加热负荷,从而降低了工质的制冷能力。

⑦应尽量选取加工性能良好、价格便宜又易获得的铁磁材料作为室温磁制冷材料。

参考文献

- [1] WARBURG E. Magnetische untersuchungen [J]. Annalen der Physik, 1881, 249(5): 141-164.
- [2] WEISS P, PICCARD A. Sur un nouveau phénomène magnéto-calorique et la chaleur spécifique [J]. Comptes Rendus, 1918, 166: 325-328.
- [3] DEBYE P. Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur [J]. Annalen der Physik, 1926, 386(25): 1154-1160.
- [4] GIAUQUE W F. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute [J]. Journal of the American Chemical Society, 1927, 49(8): 1864-1870.
- [5] 韩鸿兴, 寿卫东. 高温区磁制冷——循环和工质特性研究 [J]. 低温工程, 1991 (2): 13-20.
- [6] MCMICHEAL R D, RITTER J J, SHULL R D. Enhanced magnetocaloric effect in $Gd_3Ga_{5-x}Fe_xO_{12}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1993, 73(10): 6946-6948.
- [7] SHULL R D, MCMICHAEL R D, RITTER J J, et al. Magnetic nanocomposites as magnetic refrigerants [C]. Proceedings of the 7th International Cryocooler Conference, Santa Fe, 1992: 1133-1144.
- [8] GIAUQUE W F, MACDOUGALL D P. Attainment of temperatures below 1 absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [J]. Physical Review, 1933, 43(9): 768.

- [9] SHULL R D, MCMICHEAL R D, RITTER J J. Magnetic nanocomposites for magnetic refrigeration [J]. *Nanostructured Materials*, 1993, 2(2): 205-211.
- [10] SHULL R D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 2614-2615.
- [11] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR K A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 200(1): 44-56.
- [12] INOUE T, SANKAR S G, CRAIG R S, et al. Low temperature heat capacities and thermal properties of DyAl_2 , ErAl_2 and LuAl_2 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1977, 38(5): 487-497.
- [13] ZIMM C, JASTRAB A, STERNBERG A, et al. Description and performance of a near-room temperature magnetic refrigerator [J]. *Advances in Cryogenic Engineering*, 1993, 43:1759-1766.
- [14] TISHIN A M, SPICHKIN Y I. The magnetocaloric effect and its applications [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.
- [15] BROWN G V. Magnetic heat pumping near room temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(8): 3673-3680.
- [16] DAN' KOV S Y, TISHIN A M, PECHARSKY V K, et al. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(6): 3478.
- [17] SMAÏLI A, CHAHINE R. Composite materials for ericsson-like magnetic refrigeration cycle [J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(2): 824-829.
- [18] KORTE B J, PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR K A. The influence of multiple magnetic ordering on the magnetocaloric effect in RNiAl alloys [J]. *Advances in Cryogenic Engineering*, 1998, 43:1737-1744.
- [19] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER JR K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(23): 4494.
- [20] GSCHNEIDNER JR K A, PECHARSKY V K, TSOKOL A O. Recent developments in magnetocaloric materials [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2005, 68(6): 1479-1539.
- [21] WADA H, TANABE Y. Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(20): 3302-3304.
- [22] DE CAMPOS A, ROCCO D L, CARVALHO A M G, et al. Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10): 802-804.
- [23] TEGUS O, BRÜCK E, BUSCHOW K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications [J]. *Nature*, 2002, 415(6868): 150-152.
- [24] OU Z Q, WANG G F, LIN S, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x$ compounds [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18

(50): 11577.

- [25] BRÜCK E, TEGUS O, LI X W, et al. Magnetic refrigeration-towards room-temperature applications [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, 327(2): 431-437.
- [26] HU F, SHEN B, SUN J, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(23): 3675-3677.
- [27] SHEN B G, SUN J R, HU F X, et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(45): 4545-4564.
- [28] PHAN M H, YU S C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 308(2): 325-340.
- [29] WEI Z, CHAK-TONG A, YOU-WEI D. Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(5): 057501.
- [30] KRENKE T, DUMAN E, ACET M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 450-454.
- [31] FRANCO V, BLÁZQUEZ J S, MILLÁN M, et al. The magnetocaloric effect in soft magnetic amorphous alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): 09C503.

第 2 章 磁热效应的热力学基本理论

2.1 热力学函数

从热力学上来说,磁热效应是通过一个外加磁场,使系统的熵发生改变,从而进一步使系统的温度发生变化。对一个磁性系统来说,描述系统的热力学函数包括内能 U 、焓 \mathcal{H} 、Helmholtz 自由能 F 以及 Gibbs 自由能 G 。

一个磁性系统的内能是熵 S 、磁化强度 M 、体积 V 和摩尔数 N 的函数,表示为

$$U = U(S, M, V, N) \quad (2.1)$$

则该系统的温度 T 、外加磁场强度 H 、压力 p 和电化学势 μ 可以表示为

$$T(S, M, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{M, V, N} \quad (2.2)$$

$$H(S, M, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V, N} \quad (2.3)$$

$$p(S, M, V, N) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, M, N} \quad (2.4)$$

$$\mu(S, M, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, M, V} \quad (2.5)$$

考虑一个给定的磁性系统,其摩尔数 N 为常数,描述系统的焓 \mathcal{H} 可以表示为

$$\mathcal{H} = U + pV - HM \quad (2.6)$$

因此,系统的内能和焓的微分式为

$$dU = TdS - pdV + HdM \quad (2.7)$$

$$d\mathcal{H} = TdS + Vdp - MdH \quad (2.8)$$

磁性系统的温度、磁化强度和体积可表示为

$$T(S, H, p) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial S} \right)_{H, p} \quad (2.9)$$

$$M(S, H, p) = - \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H} \right)_{S, p} \quad (2.10)$$

$$V(S, H, p) = \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \right)_{H, S} \quad (2.11)$$

磁性系统的 Helmholtz 自由能为

$$F = U - TS - HM \quad (2.12)$$

Helmholtz 自由能的微分式为

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (2.13)$$

则磁性系统的熵、磁化强度和压力可以表示为

$$S(T, H, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H, V} \quad (2.14)$$

$$M(T, H, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, V} \quad (2.15)$$

$$p(T, H, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, H} \quad (2.16)$$

磁性系统的 Gibbs 自由能表达式为

$$G(M, T) = U - TS + pV - HM \quad (2.17)$$

对固体磁性材料来说,忽略其体热膨胀,可认为压力恒定,即不考虑压力 p 对系统自由能的影响。

对体统的 Gibbs 函数进行微分可得到

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (2.18)$$

因此,从上式可以得到 S 、 V 、 M 的表达式:

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, H} \quad (2.19)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, H} \quad (2.20)$$

$$M(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{p, T} \quad (2.21)$$

对式(2.19)和式(2.21)求二阶导数,可以得到与磁性参量相关的 Maxwell 关系式:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, H} \quad (2.22)$$

将 Gibbs 自由能对温度求二阶导数可以得到在恒定外场(磁场和压强)下的比热容:

$$C_{p, H} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, H} \quad (2.23)$$

将式(2.19)带入式(2.23),可以得到

$$C_{p, H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} \quad (2.24)$$

2.2 熵、等温熵变和绝热温变

对一个给定的磁性系统来说,其熵是温度、外加磁场和压强的函数,熵的微分形式可以表示为

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H, T} dp \quad (2.25)$$

从式(2.25)可以看出,系统的熵变由三部分组成,第一项表示由于温度的变化而引起的熵变,第二项表示由于外加磁场变化而引起的熵变,最后一项表示由于外加压强变化而引起的熵变。对等温且等压的过程来说(即 $dT=0, dp=0$),式(2.25)中只有第二项不为零。利用 Maxwell 关系式(2.22)可得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.26)$$

当外加磁场改变为 $\Delta H = H_f - H_i$ 时 (H_i 和 H_f 分别是初始和终了磁场), 那么外磁场变化引起的等温熵变 ΔS_T 可由式(2.26)的积分得到

$$\Delta S_T = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.27)$$

对绝热且等压过程来说(即 $dS=0, dp=0$), 式(2.25)的右边为零、右边第三项为零。将式(2.22)和式(2.24)带入式(2.25)可得

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.28)$$

对式(2.28)积分可得外加磁场改变为 $\Delta H = H_f - H_i$ 时由外磁场变化引起的绝热温变 ΔT_S 的表达式:

$$\Delta T_S = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T}{C_{p,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad (2.29)$$

对于固体磁性材料来说,在压强不大时都可认为是等压的,因此式(2.26)~(2.29)中的角标“p”都可以省略不写。

一般来说,磁性材料的总熵包括三部分之和:分别是源于晶格振动的晶格熵(S_l)、源于电子态占位的电子熵(S_e)、源于自旋的磁熵(S_m)以及源于原子核的核熵(S_n),其中核熵只有在极低温下才被考虑。因此磁性材料的总熵为

$$S(T, H) = S_l(T, H) + S_m(T, H) + S_e(T, H) \quad (2.30)$$

磁性材料的这三部分熵都是温度和磁场的函数,一般不可区分,特别是在低温区域($<20\text{ K}$)时的电子熵也是不可忽视的。为了简化,通常认为晶格熵和电子熵只是温度的函数,与外磁场无关,这样外磁场的变化只会引起磁熵的改变,即当温度一定时,外磁场的变化引起的磁熵变与材料的总熵变相等。

系统的晶格熵是由于原子在平衡位置发生的振动引起的,可用最简单的 Debye 模型对其描述^[1]:

$$S_l = N_a R \left[12 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 3 \ln(1 - e^{-T_D/T}) \right] \quad (2.31)$$

式中, N_a 是材料的化学式中的原子数; R 是气体普适常数; T_D 是德拜温度。

系统的电子熵与温度成正比例关系,可以由电子比热容系数 γ_e 给出:

$$S_e = \gamma_e T \quad (2.32)$$

系统的磁熵可以由统计的方法给出,若系统包含 N 个具有总量子数 J 的磁性原子,则其磁熵可以表示为

$$S_m = N k_B \left[\ln \frac{\sinh \left(\frac{2J+1}{2J} x \right)}{\sinh \left(\frac{1}{2J} x \right)} - x B_J(x) \right] \quad (2.33)$$

其中 x 定义为

$$x = \frac{g J \mu_B H}{k_B T} \quad (2.34)$$

式中, k_B 是 Boltzmann 常数; μ_B 是 Bohr 磁子; g 是 Lande 劈裂因子; $B_J(x)$ 是 Brillouin 函数, 其表达式为

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad (2.35)$$

在高温且低磁场的情况下, 即 $x \ll 1$, $B_J(x)$ 可以表示为 x 的幂函数。此时可认为材料处于高度磁无序的顺磁态。由 $\sinh(x) \approx x$ 可得磁熵的表达式简化为

$$S_m = Nk_B \left[\ln(2J+1) - \frac{J+1}{3J} x^2 \right] \quad (2.36)$$

当系统处于完全的无序状态时, 即 $T \rightarrow \infty$, $H \rightarrow 0$, 系统的熵达到最大值, 表达式为

$$S_{m,\max} = Nk_B \ln(2J+1) \quad (2.37)$$

对于含有 1 mol 磁性原子的系统来说, 最大磁熵变为

$$\Delta S_{m,\max} = N_A k_B \ln(2J+1) = R \ln(2J+1) \quad (2.38)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数。

综上所述, 一个系统的总熵既是温度的函数, 也是外加磁场的函数。对于一个简单的铁磁性材料来说, 在其居里温度附近, 不同外加磁场下的总熵随温度的变化关系可用图 2.1 的曲线表示。从图中可以看出, 总熵在给定的磁场下随着温度的升高而增加, 而在给定的温度下随着磁场的增强而减小。外加磁场的变化不仅能引起系统的熵的变化, 而且还能导致系统的温度发生变化。在等温条件下, 由外加磁场变化引起系统的熵的变化称为系统的等温熵变 (ΔS_T); 在绝热条件下, 由外加磁场引起系统的温度的变化称为系统的绝热温变 (ΔT_S)。等温熵变和绝热温变是描述一个磁性材料的磁热效应大小的重要参数。

由图 2.1 可以看出, 当外加磁场在等温条件下从 H_i 增加为 H_f 时 (磁场变化为 $\Delta H = H_f - H_i$), 系统从状态 A 变为状态 B。外加磁场引起了系统磁熵的减小, 因此系统的总熵也降低, 其变化为

$$\Delta S_T(T, \Delta H) = S' - S = S(T, H_f) - S(T, H_i) \quad (2.39)$$

此外, 当外加磁场在绝热条件下从 H_i 增加为 H_f 时, 系统从状态 A 变为状态 C。这时系统的总熵保持不变, 外磁场的增加引起了系统磁熵的减小, 进而导致系统的晶格熵增加, 因此系统的温度会升高, 温度的变化为

$$\Delta T_S(T, \Delta H) = T' - T = T(S, H_f) - T(S, H_i) \quad (2.40)$$

关于施加退磁场的情况, 和上面的分析类似, 读者可自行分析。

一般来说, 在磁场增大的情况下, 磁性材料的等温熵变为负值, 绝热温变为正值, 这时称材料具有正常的磁热效应 (Normal MCE)。在有些情况下, 在磁场增大的情况下, 磁性材料的等温熵变为正值, 绝热温变为负值, 这时称材料具有反磁热效应 (Inverse MCE)。

根据式 (2.26) 和式 (2.28), 绝热温变和等温熵变微分之间的关系为

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}} dS \quad (2.41)$$

在远离居里温度的温区内, 由于外加磁场对比热容的影响较小, 式 (2.41) 中的 $T/C_{p,H}$ 可视为与外磁场无关, 那么对式 (2.41) 两边进行积分可得

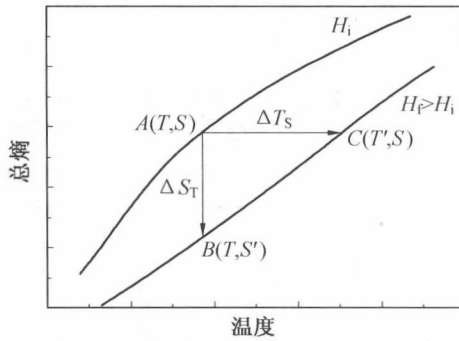


图 2.1 总熵在不同外加磁场下随温度的变化关系图

$$\Delta T_S = -\frac{T}{C_{p,H}} \Delta S_T \quad (2.42)$$

从式(2.41)和式(2.42)可以看出,磁性材料的等温熵变与绝热温变具有相反的符号,而绝热温变 ΔT_S 与 $T/C_{p,H}$ 和 ΔS_T 成正比。因此,要获得具有大磁热效应的材料,其比热容越小越好,且等温熵变绝对值越大越好。需要注意的是,不论是一级相变材料还是二级相变材料,在相变点附近, $T/C_{p,H}$ 都受外加磁场的影响较大,式(2.42)的定量误差较大。但是 ΔT_S 与 ΔS_T 之间的确切关系可表示为^[2]

$$\Delta S_T(T) = - \int_T^{T+\Delta T_S} \frac{C_{p,H_i}(T)}{T} dT \quad (2.43)$$

或

$$\Delta S_T(T + \Delta T_S) = - \int_T^{T+\Delta T} \frac{C_{p,H_i}(T)}{T} dT \quad (2.44)$$

式中, C_{p,H_i} 和 C_{p,H_i} 分别是外磁场为 H_i 和 H_i 时的比热容。可以看出,当 $\frac{C_{p,H_i}}{T} = \frac{C_{p,H_i}}{T} = \frac{C_{p,H}}{T}$ 时,即 $\frac{C_{p,H}}{T}$ 与外加磁场无关时,式(2.43)和式(2.44)可以简化为式(2.42)。

2.3 比热容

热容是材料的一个基础物理参量。热容表示物体的温度升高或降低 1 K 时,物体吸收或放出的热量。任一物质在任意温度 T 时的热容可以用下式表示:

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow \infty} \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (2.45)$$

式中, δT 和 δQ 分别表示该物质的温度改变量和吸收的热量值。单位质量或 1 mol 物质的热容称为质量比热容或摩尔比热容,简称比热。

对于非磁性材料来说,其热容由晶格热容和电子热容构成。常用到的有等体热容 (C_v) 和定压热容 (C_p), 可分别表示为

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.46)$$

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (2.47)$$

对于磁性材料来说,其热容包含三部分,分别是晶格热容、电子热容和磁热容:

$$C_p = C_{p,l} + C_{p,e} + C_{p,m} \quad (2.48)$$

通常情况下,固体材料的 C_p 和 C_v 之间的差别比较小(在室温附近约为5%),并且随着温度的降低差别迅速减小。因此,对固体材料可认为 C_p 和 C_v 近似相等。根据 Debye 模型,固体材料的 C_v 可以表示为^[1]

$$C_{p,l} \approx C_{v,l} = 9N_a R \left[4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{T_D/T}{e^{T_D/T} - 1} \right] \quad (2.49)$$

在高温极限下,即 $T \gg T_D$,由近似关系式 $e^x - 1 \approx x$,当 $|x| \ll 1$ 时可得

$$C_{p,l} \approx 3N_a R \quad (2.50)$$

式(2.50)的热容值与 Dulong-Petit 定律给出的结果一致。

在低温极限下,即 $T \ll T_D$,式(2.49)简化为

$$C_{p,l} \approx \frac{12\pi^4}{5} N_a R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (2.51)$$

在金属中,除了源于晶格贡献的内能,传导电子对内能也有一定贡献,尤其是在低温温区,由传导电子引起的内能是不可忽略的。实验研究表明,传导电子对热容的贡献与温度成正比例关系。若金属中的自由电子遵循 Fermi-Dirac 统计及其电子能带结构,那么传导电子热容可表示为

$$C_{v,e} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 D(E_F) T = \gamma_e T \quad (2.52)$$

式中, γ_e 是电子热容系数, $\gamma_e = \pi^2 k_B^2 D(E_F)/3$; $D(E_F)$ 是 Fermi 能级 E_F 处的电子态密度。

由上述可知,在恒定外加磁场下(包括零磁场),非磁性物质在低温区($T \ll T_D$)的等压热容为

$$C_{p,H} \approx C_{v,H} = \gamma_e T + \frac{12\pi^4}{5} N_a R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (2.53)$$

将式(2.51)可简写为

$$\frac{C_{p,H}}{T} \approx \gamma_e + \alpha T^2 \quad (2.54)$$

式中,系数 $\alpha = 12\pi^4 N_a R / (5T_D^3)$ 。这样可以通过线性拟合低温区的 $C_{p,H} - T^2$ 实验数据求得材料的电子热容系数和 Debye 温度。

参考文献

- [1] TISHIN A M, SPICHKIN Y I. The magnetocaloric effect and its applications [M]. Boca Raton FL: CRC Press, 2016.
- [2] WANG G F. Magnetic and calorimetric study of the magnetocaloric effect in intermetallics exhibiting first-order magnetostructural transitions [M]. Zaragoza: Prentice Hall de Zaragoza, 2012.