磁卡与压卡材料的中子散射

李昂*, 张志东

中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016

*联系人, E-mail: bingli@imr.ac.cn

收稿日期: 2020-08-27; 接受日期: 2020-09-30; 网络出版日期: 2021-05-17

中国科学院基础前沿科学研究计划(编号: ZDBS-LY-JSC002)资助项目

摘要 固态相变制冷材料是指利用外场调控固态相变的熵变来制冷的一类新材料, 其物理本质是材料的结构(磁结构)与原子(自旋)相互作用对相应外场的响应。由于中子散射技术可以探测多个时空尺度的原子/自旋结构与动力学, 同时中子又具有极强的穿透能力可以保证复杂外场样品环境的应用; 因此, 原位外场条件下的中子散射技术是研究固态相变制冷材料的理想手段。本文简要介绍了中子散射技术的基本原理, 并分别以 $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, Mn_5Si_3 , $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ 为例来说明原位压力中子衍射、原位磁场非弹性中子散射和原位压力准弹性中子散射技术在磁卡和压卡材料里的典型应用。

关键词 磁卡效应, 压卡效应, 中子散射

PACS: 75.30.Sg, 64.70.Kb, 68.35.Rh, 61.12.-q, 61.10.Nz

1 引言

相是凝聚态物质科学中的核心概念, 对相及不同相之间相互转化的深入研究不断催生出物质科学研究的新领域。描述物质相变的主要统计物理模型皆基于自旋系统, 因此对磁性相变的研究较为充分。当磁性相变前后的物理性质发生巨大变化时, 可将这一类材料称为磁相变材料, 当物理性能发生跳变时相变为一二级相变。人们很早就开展了对磁性一级相变的研究^[1,2], 磁制冷材料和庞磁电阻锰氧化物的研究引起了大家的广泛兴趣^[3,4]。

法国科学家Weiss^[5]于1921年在镍中发现磁卡效应。1933年, Giauque和MacDougall^[6]用 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

作为介质进行了首次绝热退磁的实验, 获得了1 K以下的超低温。1976年, 美国宇航局的Brown^[7]利用稀土元素Gd首次实现了室温磁制冷。1997年, 美国能源部Ames实验室的Pecharsky和Gschneidner^[3]在以 Gd_5Ge_4 和 Gd_5Si_4 为母体的金属间化合物体系中, 发现半掺杂的 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 在270 K附近出现了超过磁制冷原型材料Gd的磁卡效应, 5 T磁场变化下磁熵变为 $-18 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。之后的深入研究表明, 这一巨磁卡效应由磁场诱导的磁-结构耦合相变过程中的晶体结构熵变和磁熵变共同贡献, 不仅仅是由单纯的磁性有序度变化引起的^[8]。此后, 一级相变磁制冷材料研究拉开了帷幕, 各种新材料不断涌现, 代表性体系有 $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ ^[9], $\text{La}(\text{Fe}_{13-x}\text{Si}_x)$ ^[10], $\text{MnFe}(\text{P}_{0.45}\text{As}_{0.55})$ ^[11], MnNiGe ^[12,13]等。

引用格式: 李昂, 张志东. 磁卡与压卡材料的中子散射. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067505

Li B, Zhang Z D. Neutron scattering of magnetocaloric and barocaloric materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067505, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0333

一级相变磁卡效应的关键物理问题是磁性自由度和晶格自由度的相互耦合. 对该问题的深入研究催生了两个重要的新兴研究方向:

(1) 基于体系多自由度耦合效应的材料物性多场调控, 可以是单相体系^[14,15], 也可以是复相体系^[16,17]. 这项研究又与磁电多铁性相关^[15], 且相互促进.

(2) 与磁卡效应相类比的相关新物理效应, 这一类体系的新颖物性皆可归因于晶格-顺自旋耦合作用.

我们认为正是在此基础上, 逐渐形成了磁相变材料的称谓. 当强调材料在热学性质及其在制冷方面的应用时, 常称为固态相变制冷材料(即 Caloric Materials). 过去的数十年里, 在新材料探索、材料可控制备与加工、综合物性的全面优化、制冷系统的设计等方面均取得了重要进展^[18-21]. 然而, 多自由度的耦合为深入研究材料一级相变的机制带来不少挑战. 以磁-弹性一级相变体系为例, 其主流物理机制为巡游电子变磁性. 在研究中, 常将体系自由能的朗道展开系数与自旋涨落参量相联系来唯象地描述一级相变. 然而, 自旋涨落本身却较少被精确地研究^[22].

中子散射技术在材料科学、凝聚态物理、生命科学、化工能源等多个领域均具有极其重要的应用^[23-29]. 中子散射可以在多个时空尺度上对原子/磁矩的结构与动力学进行表征, 中子又具有强穿透能力从而保证了复杂外场样品环境的应用. 因此, 原位环境中中子散射技术是研究磁相变及相关材料的理想手段. 本文将先分析磁相变及相关材料的物理特征; 其次, 介绍原位环境中中子散射技术及其特殊优势; 最后, 以三个典型研究实例来说明该技术的应用. 希望通过此文的简单介绍, 能够引起本领域科研工作者学习并运用该技术的兴趣.

2 磁相变及相关材料的物理本质

以磁卡效应作为参照, 类似的物理效应主要有铁电体系的电卡效应、铁弹马氏体体系的弹卡效应和压卡效应. 需要指出的是, 相比于其他三类效应, 压卡效应并不具有体系选择性. 实质上, 压力总是控制原子体系自由能的一个参量, 所以原则上压卡效应普遍存在于各色材料体系里. 另外, 压力是标量, 而磁场、电场、应力皆为矢量.

一级相变磁卡效应的核心自然是磁相变, 分为两

类: 晶体学对称性未变、但晶胞体积发生突变的磁-弹性相变和晶体学对称性与磁性同时发生变化的磁-结构相变. 不论哪一类, 明确磁结构与晶格结构的变化及其对磁场的响应规律是理解磁相变材料的关键. 从元激发角度讲, 自旋波和声子分别决定了材料体系中磁性相互作用和原子相互作用的能量尺度, 某些特定的动力学模式的温度依赖关系则与相变发生的微观机制密切相关, 自旋-声子耦合又恰恰是材料物性变化的动力学本源.

压卡效应是磁卡效应在 P - V 体系里的对应和延伸, 本质是外加静压对固态相变熵的调控作用. 在研究磁-弹性耦合磁卡效应材料时, 人们也相继发现由磁-结构耦合导致的较大的压卡效应, 如 NiMnIn ^[30] 和 La(Fe, Si)_{13} ^[31]. 在反铁磁性的 Mn_3GaN ^[32] 中, 压力对磁性阻挫效应的调控使得在较低压力下获得了较大的压卡效应. 在非磁性的 NiMnTi ^[33,34] 中, 马氏体和奥氏体相的较大体积差也导致了非常大的压卡效应. 我们在一系列有机塑晶材料中发现了最高达 $687 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的等温熵变, 较传统固态制冷材料高出一个数量级^[35]. 显然, 揭示这些材料在静压力下的(磁)结构与动力学演化行为, 对深入理解这些体系的压卡效应具有关键意义.

综上, 可以看出磁卡效应和压卡效应的物理本质为材料的结构与相互作用对相应外场的响应, 而电卡效应和弹卡效应也概莫能外. 关于这四类效应的相变过程示意性归纳于图1.

3 中子散射技术简介

中子的质量与质子相近, 无电荷, 有磁矩. 因此中子既可以和原子产生相互作用, 也可以和自旋产生相互作用. 中子散射就是通过研究中子与样品内部原子或磁矩的相互作用来反推材料性质的研究方法^[36]. 中子与物质的相互作用遵守动量守恒和能量守恒定律, 其中散射过程的动量转移和能量转移分别为

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (1)$$

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2), \quad (2)$$

其中, $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 分别是入射和散射中子的波矢, m 为中子的质量, $\hbar$ 为普朗克常数. $\mathbf{Q}$ 又常称为散射矢量, 方程(1)定义了散射过程的矢量三角形. 如图2(a)所示, 当散射过

图 1 (网络版彩图) 四类基本的固态相变制冷材料的相变过程示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of phase transitions of four types of caloric materials.

程无能量转移($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$)时, 为弹性散射; 且满足

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \boldsymbol{\tau}, \quad (3)$$

会发生布拉格衍射. 这里 $\boldsymbol{\tau}$ 为倒易晶格矢量. 当 $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$ 时, 散射过程能量转移 $\mathbf{Q}$ 不为0, 则发生非弹性散射(图2(b)). 非弹性散射方程为

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}, \quad (4)$$

其中 $\mathbf{q}$ 为声子、自旋波等元激发的波矢.

中子与物质相互作用较弱, 可用费米黄金法则和玻恩近似来处理散射关系. 中子二阶微分总散射截面表示为相干散射截面和非相干散射截面之和^[36]

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{tot}} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}}, \quad (5)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = N \frac{k'}{k} \langle b \rangle^2 S_{\text{coh}}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (6)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} = N \frac{k'}{k} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (7)$$

其中, Ω 表示空间角, N 为体系原子数, b 为散射长度的平均值. $S(\mathbf{Q}, \omega)$ 称为动力学结构因子, 是 $\mathbf{Q}$ 和 ω 的函数, 反映了原子的时空关联. 中子与原子相互作用不仅与元素有关, 也和量子态有关. 相干散射反映体系的不同原子之间的干涉与叠加, 是集体行为; 非相干散射来源于体系散射长度的无序与差异, 反映了单个原子的孤立行为. 类似地, 对于磁性散射可以得到散射截面为^[36]

图 2 (网络版彩图) (a) 弹性中子散射的倒空间示意图; (b) 非弹性中子散射的倒空间示意图; (c) 各种散射过程的能谱分布. 引自文献[36]

Figure 2 (Color online) Schematic diagrams of elastic scattering (a) and inelastic scattering (b) in crystallographic reciprocal space. (c) Energy spectrum distributions of various scattering processes. Cited from ref. [36].

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{magn}} &= (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \\ &\times \sum_{\alpha, \beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega), \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $\alpha, \beta = x, y, z$, γ 为旋磁比, r_0 为经典电子半径, $F(\mathbf{Q})$ 为无量纲的磁性形成因子, $e^{-2W(\mathbf{Q})}$ 为Debye-Waller因子, $\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}$ 为极化因子, $S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$ 为磁散射函数. 中子散射测量的主要目的就是获得材料的 $S(\mathbf{Q}, \omega)$.

如图2(c)所示, 在能谱结构上, 弹性散射强度最强, 表现为一个峰位位于 $\hbar\omega = 0$ 的尖峰, 可由仪器固有分辨率宽化的Delta函数来描述. 如前所述, 满足布拉格条件的弹性散射即为布拉格衍射峰. 非弹性散射强度比弹性散射要弱得多, 是一系列出现在 $\hbar\omega \neq 0$ 处具有有限宽度的峰, 其峰位可表征元激发的频率, 而线宽

与元激发的寿命有关. 测量不同散射矢量 $\mathbf{Q}$ 处的非弹性散射信号, 即可确定元激发的色散关系(即动量-能量关系). 有一类特殊情况为准弹性散射, 它如同弹性散射一样, 峰值位于 $\hbar\omega = 0$, 但是谱线宽度远远大于仪器固有分辨率, 且常常可由洛仑兹函数描述, 其线宽则代表了相应动力学过程的特征时间.

这三类散射过程均涉及相干散射和非相干散射强度, 分别代表了体系不同的物理信息, 如表1^[37]所示. 这些过程在一般体系均同时存在, 必须具体情况具体分析, 要严格区分二者的强度则需要利用先进的极化非弹性中子散射谱仪. 最常用的实验方法是衍射、相干非弹性散射、非相干准弹性散射, 用以分别确定材料的(磁)结构、声子(自旋波)、分子再取向旋转模式. 这些实验分别在衍射仪(如中国散裂中子源CSNS的GPPD^[38])、三轴谱仪^[39](如中国先进研究堆CARR的翠竹)、直接几何飞行时间谱仪(如日本J-PARC的AMATERAS和澳大利亚ANSTO的Pelican)、间接几何飞行时间谱仪(如日本J-PARC的DNA)、背散射谱仪(如法国ILL的IN16B)等完成. 对于含有氢元素H的体系, 由于其非相干散射长度极大, 常利用准弹性散射来研究体系的单粒子动力学行为.

中子另外一个特点就是强穿透性. 表2^[40]给出了中子、X射线在常见物质中的穿透深度, 可见中子在金属铝中的穿透深度近10 cm. 得益于中子的良好穿透

性, 中子散射谱仪可以配备非常复杂的样品环境, 包括低温、等静压、轴向应力、磁场、电场、气氛、光照等. 这些原位样品环境为研究材料对复杂外场的响应提供了绝佳的硬件条件.

4 原位中子散射技术的应用实例

中子散射技术在磁相变及相关的固态相变制冷材料领域具有广泛的应用, 此处仅以 $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 、 Mn_5Si_3 、新戊二醇为例来说明原位压力中子衍射、原位磁场非弹性中子散射和原位压力准弹性中子散射技术在磁卡和压卡材料里的典型应用.

$\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 是巨磁卡效应 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 体系的姊妹化合物, 和 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 发生从单斜(标记为 M 、空间群为 $P2_1/a$)铁磁到正交(标记为 $O(I)$ 、空间群为 $Pnma$)顺磁的磁-结构耦合相变不同, 常压下 $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 在110 K附近发生了一个普通的二级铁磁-顺磁相变, 而随着温度继续降低, 在95 K附近发生了一个晶体结构转变(图3)^[41]. 通过原位磁化和热膨胀系数的测量, 发现这两个相变点在112 K, 0.83 GPa附近重合. 换句话说, 在该压力下发生了和 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 相类似的磁-结构耦合相变. 利用不锈钢clamped cell在法国ILL反应堆中子源D20衍射仪上, 开展了原位压力下中子粉末衍射测量. 0.9 GPa下的粉末衍射数据表明磁性衍射强度确实在112 K处

表 1 常用中子散射方法以及所能给出的物理信息^[37]

Table 1 Essential neutron scattering techniques and delivered physical information [37]

散射类型	弹性散射	非弹性散射	准弹性散射
相干散射	晶体结构、磁结构	声子、自旋波	动态无序、集体扩散
非相干散射	同位素静态变化	分子局域振动	分子再取向旋转、原子扩散

表 2 具有不同能量(E)和波长(λ)的中子与X射线穿透深度(l)的对比^[40]

Table 2 Comparison of penetration depth (l) of neutron and X-ray with different energy (E) and wavelength (λ) [40]

射线参数		热中子	高能同步辐射X射线	实验室Cu靶X射线
E (keV)		2.5×10^5	60	8.05
λ (Å)		1.8	0.21	1.54
l (mm)	Al	96	13	0.076
	Ti	18	3	0.011
	Fe	8	1.1	0.004
	Ni	5	0.8	0.023
	Cu	10	0.7	0.021

图 3 由加压磁化测量和热膨胀测量确定的 $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ 的温度-压力相图. 引自文献[41]

Figure 3 Temperature-pressure phase diagram of $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ determined by pressure-dependent magnetization and linear thermal expansion measurements. Cited from ref. [41].

变为0, 这直接确证了磁化和热膨胀测量的结果. 细致分析衍射数据还发现了复杂的两相共存现象. 该研究直接证明了磁-结构耦合相变体系的熵变由结构相变熵变和磁性相变熵变共同贡献.

磁性有序-无序转变附近常发生正常磁卡效应, 即磁场诱导的熵变为负值. 然而, 在磁性有序-有序相变时, 大部分呈现逆磁卡效应, 即磁场诱导的熵变为正值; 在少数体系里, 也发现了正常的磁卡效应. 我们之前的研究[42], 通过分析诱导相变发生的临界磁场和温度的依赖关系来唯象地说明了正常抑或是逆磁卡效应的发生. 若临界磁场与温度呈负相关, 即为逆磁卡效应; 若为正相关, 则为正常磁卡效应. 然而其内在的物理本质却不得而知. 而从下面 Mn_5Si_3 的研究中可以看到中子散射技术能够揭示出逆磁卡效应出现的微观物理原因.

如图4所示, 随着温度降低, Mn_5Si_3 先后在100和66 K连续发生了两个磁-结构耦合一级相变. 首先, 具有六方 $P6_3/mmc$ 结构的顺磁相转变为具有正交 $Cmcm$ 结构的反铁磁相(AFM2), 再转变为具有正交 $Cc2m$ 结构的另一个反铁磁相(AFM1). 在该化合物中Mn原子具有两个晶体学位置, AFM1相中两个位置的Mn原子均具有磁矩, 且分布呈现反平行排列; 而在反铁磁相AFM2中, 仅有一个晶体学位置的Mn原子具有磁矩. AFM1至AFM2相变处, 具有逆磁卡效应. 为了深入理解这一现象, 开展了原位磁场下的单晶非弹性中子散

图 4 (网络版彩图) (a) Mn_5Si_3 各相的磁结构; (b) 温度-磁场相图. 引自文献[43]

Figure 4 (Color online) (a) Magnetic structures of various phases of Mn_5Si_3 ; (b) temperature-magnetic field phase diagram. Cited from ref. [43].

射研究[43].

上述三个相在(1, 2, 0)布里渊区附近的低能激发谱如图5所示. AFM2反铁磁相在散射矢量 $Q_h=0.9, 1.1$ 处具有两个峰, 这是典型的自旋波激发, 分居于布里渊区中心两侧, 定义了自旋波色散关系. 然而反铁磁相AFM1和顺磁相却表现出了与之不同的特征, 为居于布里渊区中心单个宽化峰, 这是自旋涨落的特征. 接下来的加场实验直接表明磁场抑制了AFM1相中的自旋波激发, 诱导了自旋涨落. 换句话说, 磁场使得反铁磁AFM1相越发无序, 这直接导致了逆磁卡效应. 该项研究从本质上阐明了逆磁卡效应发生的物理缘由, 原位磁场非弹性中子散射方法值得借鉴.

塑晶是一类高度无序的固体材料, 其有机分子或者无机结构单元的取向完全无序, 但是质心位置却构成了长程有序的晶格. 因此, 塑晶又被称为旋转无序晶体. 随着温度的降低, 塑晶会转变为常规的晶体态, 取向有序, 导致晶体对称性破缺形成新的晶体结构, 这一过程和磁性材料中的自旋有序过程完全类似. 由于

图 5 (网络版彩图) (a) Mn_3Si_3 三个相的非弹性散射谱; (b) 反铁磁 AFM1 相在磁场下的非弹性散射谱. 引自文献[43]

Figure 5 (Color online) (a) Inelastic neutron scattering spectra of three phases of Mn_3Si_3 ; (b) inelastic neutron scattering spectra of AFM1 phase under magnetic fields. Cited from ref. [43].

塑晶态的无序自由度在系统总自由度的占比接近维持固体刚性的极限, 故材料中储存的绝大多数热会在塑晶至晶体相变过程释放. 塑晶的一大特征是固态转变的焓变/熵变远大于熔化焓变/熵变. 这些结构特征导致塑晶转变对压力极为敏感, 数十 MPa 的压力即可诱发相变, 释放巨大潜热, 产生庞压卡效应. 基于这一思路, 在原型材料新戊二醇(英文名为 neopentylglycol, 缩写为 NPG, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$, IUPAC 名称为 2,2-Dimethylpropane-1,3-diol)里发现了高达 $389 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的熵变, 如图 6 所示[35].

通过高精度准弹性中子散射测量, 发现 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ 分子在低温单斜相静止, 而在高温塑晶相具有超快的再取向旋转. 高压同步辐射衍射技术表明压力可以诱发从塑晶相到晶态相的转变, 那么取向无序是否确实能被压力所抑制呢? 利用高中子透过率、极低背景散射

的铝合金高压样品腔, 开展原位高压准弹性中子散射测量, 直接观测到了压力对准弹性强度的抑制作用. 如图 7 所示, 分布于弹性线($E=0$)附近的准弹性散射强

图 6 (网络版彩图) 加压条件下新戊二醇的等温熵变随温度的变化. 引自文献[35]

Figure 6 (Color online) Temperature dependence of isothermal entropy changes of $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ under pressures. Cited from ref. [35].

图 7 (网络版彩图) 新戊二醇在常压(a)和 286 MPa (b) 时的准弹性中子散射谱. 引自文献[35]

Figure 7 (Color online) Quasi-elastic neutron scattering spectra of $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$ under ambient pressure (a) and 286 MPa (b). Cited from ref. [35].

度在 286 MPa 的外加压力下被明显抑制. 塑晶分子的取向可以视为赝自旋, 塑晶相变是晶格结构(质心位置)和该赝自旋之间相互作用的结果. 在这一点上, 塑晶相变与磁-结构耦合相变类似.

5 结语与展望

从以上三个典型的研究案例可以看到原位中子散射技术的确为固态相变制冷材料的研究提供了绝佳的机遇, 能够深入揭示其中所蕴含的丰富的物理内涵, 构建完整的物理机制, 为进一步优化材料的性能甚至开发新材料提供了原理性指导. 今后有两个方面的研究值得关注. 中子散射综合极端样品环境的配备, 将为多卡效应提供条件. 比如在温度-磁场-压力三元样品环境中, 开展衍射甚至非弹性中子散射测量, 有望发

现全新的相变、熵变调控作用. 近年来, 中子散射技术本身也在经历着快速的发展, 倒空间分辨率和能量分辨率都在持续提高. 利用全新的中子散射谱仪, 对经典的磁相变体系进行深入的再研究, 有望获得全新的理解, 建立较完整的物理机制. 比如磁-弹性相变体系的物理机制常常笼统地归因于巡游电子变磁性, 其精准的物理意义尚需深入挖掘; 另外, 对于磁-结构耦合相变, 自旋-声子相互作用需要深入研究.

随着国家科技投入的持续、大幅提高, 中国绵阳研究堆、中国先进研究堆及中国散裂中子源相继落成, 我国中子散射基础条件得到空前改善. 中国散裂中子源的首批三台谱仪已经投入使用^[44], 在 GPPD 谱仪上已开展了压卡材料的研究^[45]. 今后, 随着二期谱仪工程的完成和样品环境持续优化, 中国散裂中子源将为磁相变和相关材料的研究提供强大的支撑作用.

致谢 感谢张召同学在排版和制图方面的帮助.

参考文献

- 1 Bean C P, Rodbell D S. Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Phys Rev*, 1962, 126: 104–115
- 2 Grazhdankina N P. Magnetic first order phase transitions. *Sov Phys Usp*, 1969, 11: 727–745
- 3 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 4 Kuwahara H, Tomioka Y, Asamitsu A, et al. A first-order phase transition induced by a magnetic field. *Science*, 1995, 270: 961–963
- 5 Weiss P. Le phénomène magnéto-calorique. *J Phys Radium*, 1921, 2: 161–182
- 6 Giauque W F, MacDougall D P. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Phys Rev*, 1933, 43: 768
- 7 Brown G V. Magnetic heat pumping near room temperature. *J Appl Phys*, 1976, 47: 3673–3680
- 8 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$: An extremum material. *Adv Mater*, 2001, 13: 683–686
- 9 Guo Z B, Du Y W, Zhu J S, et al. Large magnetic entropy change in perovskite-type manganese oxides. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1142–1145
- 10 Hu F, Shen B, Sun J, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 11 Tegos O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 12 Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, et al. Magnetostructural phase transition and magnetocaloric effect in off-stoichiometric $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ alloys. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 122505
- 13 Liu E, Wang W, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873, arXiv: 1103.1313
- 14 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 15 Meng H, Li B, Ren W, et al. Coupled caloric effects in multiferroics. *Phys Lett A*, 2013, 377: 567–571
- 16 Gong Y Y, Wang D H, Cao Q Q, et al. Electric field control of the magnetocaloric effect. *Adv Mater*, 2015, 27: 801–805
- 17 Qiao K, Hu F, Liu Y, et al. Novel reduction of hysteresis loss controlled by strain memory effect in FeRh/PMN-PT heterostructures. *Nano Energy*, 2019, 59: 285–294

- 18 Li Z X, Li K, Shen J, et al. Progress of room temperature magnetic refrigeration technology (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 110701 [李振兴, 李珂, 沈俊, 等. 室温磁制冷技术的研究进展. *物理学报*, 2017, 66: 110701]
- 19 Qian S X, Yuan L F, Yan G, et al. State-of-the-art and prospects of elastocaloric cooling technology (in Chinese). *Int J Refrig*, 2018, 1: 1 [钱苏昕, 袁丽芬, 晏刚, 等. 弹热制冷技术的发展现状与展望. *制冷学报*, 2018, 1: 1]
- 20 Zheng X Q, Shen J, Hu F X, et al. Research progress in magnetocaloric effect materials (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2016, 65: 217502 [郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 等. 磁卡效应材料的研究进展. *物理学报*, 2016, 65: 217502]
- 21 Bai Y, Li J T, Qin S Q, et al. Ferroelectric ceramics for high-efficient solid-state refrigeration (in Chinese). *J Adv Ceram*, 2018, 39: 369–389 [白洋, 李建厅, 秦士强, 等. 面向高效固态制冷应用的铁电陶瓷材料. *现代技术陶瓷*, 2018, 39: 369–389]
- 22 Fujita A, Fujieda S, Fukamichi K, et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetovolume effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds. *Phys Rev B*, 2001, 65: 014410
- 23 Cheng H, Zhang W, Wang F W, et al. Applications of the China Spallation Neutron Source (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 701–707 [程贺, 张玮, 王芳卫, 等. 中国散裂中子源的多学科应用. *物理*, 2019, 48: 701–707]
- 24 Wo H L, Wang Q S, Shen Y, et al. Neutron scattering studies on unconventional superconductors (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 790–799 [沃弘樾, 王奇思, 沈瑶, 等. 非常规超导体的中子散射研究. *物理*, 2019, 48: 790–799]
- 25 Sheng J M, Tong X, Wu L S. Investigation of the spin dynamic in d-d perovskites by inelastic neutron scattering (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 800–807 [盛洁明, 童欣, 吴留锁. 非弹性中子散射在稀土钙钛矿研究中的应用. *物理*, 2019, 48: 800–807]
- 26 Han J J, Chu X Q. Using neutron scattering to explore the mysteries in biophysical sciences (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 780–789 [韩晶晶, 储祥嵩. 利用中子散射探索生命世界中的物理奥秘. *物理*, 2019, 48: 780–789]
- 27 Wang G H, Jiao J L, Ma J. Neutron scattering studies on functional materials (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 715–725 [王国华, 焦金龙, 马杰. 中子散射技术在功能性材料中的应用. *物理*, 2019, 48: 715–725]
- 28 Zhang C S, Peng M, Sun G A. Neutron scattering: A necessary tool for understanding engineering materials (in Chinese). *Physics*, 2015, 44: 169–178 [张昌盛, 彭梅, 孙光爱. 中子散射: 理解工程材料的必要工具. *物理*, 2015, 44: 169–178]
- 29 Guo E J, Zhu T. Investigation of magnetic materials by neutron scattering (in Chinese). *Physics*, 2019, 48: 708–714 [郭尔佳, 朱涛. 中子散射在磁性材料研究中的应用. *物理*, 2019, 48: 708–714]
- 30 Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nat Mater*, 2010, 9: 478–481
- 31 Mañosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-Co compound. *Nat Commun*, 2011, 2: 595
- 32 Matsunami D, Fujita A, Takenaka K, et al. Giant barocaloric effect enhanced by the frustration of the antiferromagnetic phase in Mn_3GaN . *Nat Mater*, 2015, 14: 73–78
- 33 Aznar A, Gràcia-Condal A, Planes A, et al. Giant barocaloric effect in all-*d*-metal Heusler shape memory alloys. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 044406
- 34 Wei Z, Shen Y, Zhang Z, et al. Low-pressure-induced giant barocaloric effect in an all-*d*-metal Heusler $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ magnetic shape memory alloy. *APL Mater*, 2020, 8: 051101
- 35 Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567: 506–510, arXiv: 1808.07834
- 36 Furrer A, Mesot J F, Strässle T. Neutron Scattering in Condensed Matter Physics. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2009 [Furrer A, Mesot J F, Strässle T. 中子散射在凝聚态物理中的应用. 刘本琼, 孙光爱, 龚建, 等译. 北京: 国防工业出版社, 2017]
- 37 Fernandez-Alonso F, Price D L. Neutron Scattering—Fundamentals. San Diego: Elsevier, 2013
- 38 Chen J, Kang L, Lu H, et al. The general purpose powder diffractometer at CSNS. *Physica B-Condensed Matter*, 2018, 551: 370–372
- 39 Li S L, Dai P C. The principle, technology and applications of the neutron triple-axis spectrometer (in Chinese). *Physics*, 2011, 40: 33–39 [李世亮, 戴鹏程. 中子三轴谱仪的原理, 技术与应用. *物理*, 2011, 40: 33–39]
- 40 Withers P J. Depth capabilities of neutron and synchrotron diffraction strain measurement instruments. I. The maximum feasible path length. *J Appl Crystlogr*, 2004, 37: 596–606
- 41 Morellon L, Arnold Z, Magen C, et al. Pressure enhancement of the giant magnetocaloric effect in $\text{Tb}_3\text{Si}_2\text{Ge}_2$. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 137201
- 42 Li B, Liang W, Ren W, et al. Normal or inverse magnetocaloric effects at the transition between antiferromagnetism and ferromagnetism. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 242408

- 43 Biniskos N, Schmalzl K, Raymond S, et al. Spin fluctuations drive the inverse magnetocaloric effect in Mn_5Si_3 . *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 257205, arXiv: [1802.07511](https://arxiv.org/abs/1802.07511)
- 44 Chen H, Wang X L. China's first pulsed neutron source. *Nat Mater*, 2016, 15: 689–691
- 45 Lin J, Tong P, Zhang X, et al. Giant room-temperature barocaloric effect at the electronic phase transition in $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$. *Mater Horiz*, 2020, 7: 2690–2695

Neutron scattering of magnetocaloric and barocaloric materials

LI Bing^{*} & ZHANG ZhiDong

*Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences,
Shenyang 110016, China*

Caloric materials are systems that exhibit significant thermal effects at phase transitions induced by external fields like temperature, pressure, stress, magnetic fields, and so forth. They can be used for the solid-state refrigeration through a designated cooling cycle. The core physical issue of caloric materials is the evolutions of atomic structures and interactions as a function of these driving forces in multiple spatial and temporal scales. State-of-the-art characterization techniques based on large-scale facilities such as neutron scattering are highly desirable in this case due to the powerful experimental abilities and versatile sample environments. In this review, the fundamentals of neutron scattering are first briefly introduced. Then, three typical systems are present as benchmarks, i.e., pressure-dependent neutron diffraction on magneto-structurally coupled $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, magnetic-field-dependent inelastic neutron scattering on inverse magnetocaloric Mn_5Si_3 , and pressure-dependent quasi-elastic neutron scattering on colossal barocaloric plastic crystal $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$. By doing so, it is expected that *in-situ* neutron scattering techniques are promoted to clarify some fundamental issues in caloric materials.

magnetocaloric effect, barocaloric effect, neutron scattering

PACS: 75.30.Sg, 64.70.Kb, 68.35.Rh, 61.12.-q, 61.10.Nz

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0333](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0333)