

物理所在巨压热效应材料研究中获进展

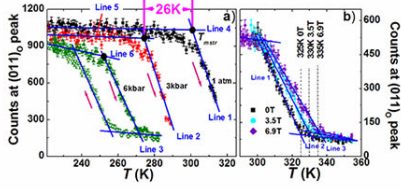


图1 (a) 静水压、(b) 磁场对MnCoGe_{0.99}In_{0.01}体系磁-结构相变的影响

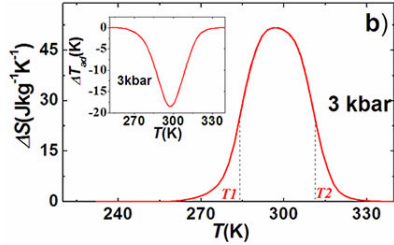


图2 MnCoGe_{0.99}In_{0.01}体系的压热效应

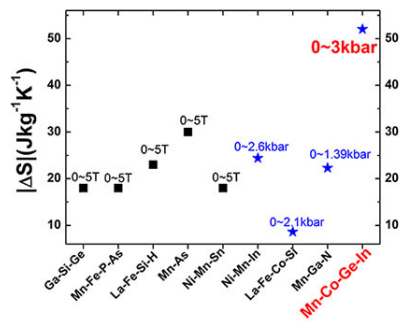


图3 不同材料体系压热、磁热效应对比

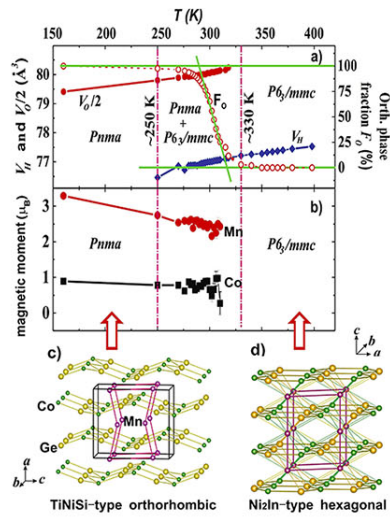


图4 MnCoGe_{0.99}In_{0.01}体系的a) 晶胞体积、相比例分数、b) Mn/Co磁矩对温度的依赖关系, 以及c) 正交d) 六角结构示意图。

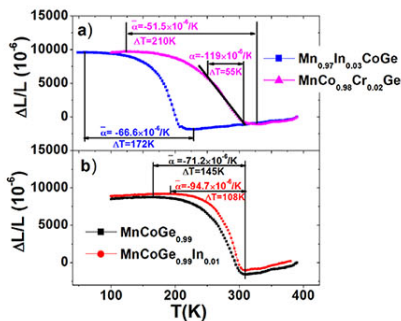


图5 MnCoGe-基材料体系的线膨胀对温度的依赖关系

人工制冷技术是现代工业文明的重要标志之一，在日常生活、工业、农业、商业、医疗、航空、军事等领域有着广泛应用。目前的气压缩制冷技术消耗大量能源，且对环境产生严重影响。开发既环保又高效节能的新型制冷技术已成为世界范围亟待解决的问题。

近10多年来，基于磁热效应的磁制冷技术得到了长足的发展，相继发现了几类巨磁热效应材料，包括中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)磁学国家重点实验室发现的La(Fe,Si)₁₃基化合物、NiMnGa合金等。这些新材料的共同特点是磁相变与结构相变交织在一起，因此产生巨磁热效应的同时往往也伴随由结构相变导致的巨弹性热效应/巨压热效应(即外场驱动的多卡效应)。经典热力学指出，物质中任何有序度的改变(如：磁有序、晶格序、电极化有序等)均伴随熵的改变从而伴随热效应。除了外加磁场引起磁热效应，压力也可引起压热效应。然而，通常情况下无结构相变的固态材料的压热效应都比较小，很少引起人们注意。

最近，物理所磁学国家重点实验室研究员胡凤霞、副研究员王晶及博士研究生武荣荣、赵莹莹等在巨磁热效应材料长期研究积累的基础上，与美国国家标准局(NIST)教授黄清镇、超导国家重点实验室研究员董晓莉、极端条件重点物理实验室研究员靳常青，以及广西桂林科技大学教授饶光辉等合作进一步研究了具有磁-结构耦合材料的压热效应，在室温/近室温巨压热效应材料的研究方面取得了新进展。在六角Ni₂In-型化合物中首次发现了由于磁-结构耦合相变引起的巨压热效应。

研究发现静水压能驱动磁-

⁻¹K⁻¹

，最大绝热温变为18.5K(图2)，远超过现有绝大多数熵变材料在同等压力或5T磁场驱动下的表现(图3)。进一步，高分辨中子衍射研究发现MnCoGe_{0.99}In_{0.01}的顺磁六角相到铁磁正交相的磁-结构耦合相变伴随巨大晶格负膨胀，单胞体积变化达到3.9%(图4)，远高于已报导的具有晶格贡献的其它巨磁热/压热材料。中子衍射实验的晶体结构分析显示压力下MnCoGe_{0.99}In_{0.01}磁-结构相变附近Mn-Mn层间原子间距收缩急剧加快($-2.9 \times 10^{-2} \text{ \AA/kbar}$)而Co-Ge则保持不变。压力导致的Mn-Mn原子间距急剧减小使Mn-Mn共价键得到增强，稳定了六角奥氏体相并影响到有效的3d能带宽度，进而影响到相变前后的磁交换耦合能、晶格振动能，出现巨压热效应。由于3kbar的压力利用现有实验室手段很容易实现，这一结果为发展基于巨压热效应的固态制冷技术奠定了基础，对进一步探索多场调控的固态制冷工质，发展固态混合制冷技术具有重要启示。该研究结果发表在【Scientific Reports,5,18027(2015);doi:10.1038/srep18027】上。

与此相关，由于精密光学和电子学工业对具有特定精确膨胀系数甚至零膨胀复合材料的迫切需求，具有大负热膨胀的材料引起人们的广泛研究兴趣。胡凤霞、王晶等在巨压热效应研究中发现MnCoGe基化合物在奥氏体相变附近具有巨大晶格负热膨胀。然而，由于相变温度窗口不够宽并且材料极易碎，该类化合物此前未被考虑过作为负热膨胀材料。他们选取了具有磁-结构相变的MnCoGe基系列样品，利用应力干预的方法，加入极少比例的环氧树脂粘接从而极大地改善了样品的机械性能。

更重要的是，研究发现通过引入的残余应力可使材料声学支声子软化，增加晶格的不稳定性，从而大幅展宽结构相变窗口，且可通过改进制备条件尽量保留样品内禀的巨大晶格负热膨胀，进而实现宽温区内的巨大晶格负热膨胀。在MnCo_{0.98}Cr_{0.02}Ge粘接样品中观察到的平均热

膨胀系数高达 -51.5×10^{-6}
/K，且操作温区宽达210K

。更有趣的是，在室温附近约55K范围内，其膨胀

系数($\sim -119 \times 10^{-6}$

/K)基本不随温度变化(图5)。这一结果大大超过已报道的绝大多数候选负热膨胀材料。与目前已得到普遍应用的负膨胀材料ZrW₂O₈相比较，MnCoCrGe粘接样品的线膨胀系数是其最好数值的10倍之多。

即使相对现有已报道具有最大负膨胀系数的Bi_{0.95}La_{0.05}NiO₃

材

料，

也超过50

%。MnCoGe基系

列粘接样品负膨胀系数的绝对值不

仅超过了金属中相对较高的铝合金 ($\sim 23.8 \times 10^{-6}$

/K)，且首次达到了有机玻璃 ($\sim 130 \times 10^{-6}$

/K)、高分子聚合塑料如尼龙 ($110-140 \times 10^{-6}$

/K) 及工程热塑料如PTFE-聚四氟乙烯 (140×10^{-6}

/K) 等材料的范围，可有效补偿该类材料的热膨胀，有可能实现对有机材料热膨胀性能的精确控制，进而制备零膨胀有机复合材料。该项研究为负热膨胀材料的研究拓展了新的空间，研究成果具有优秀的应用前景。相关结果已发表在近期美国化学学会期刊【*Journal of American Chemical Society* 137,1746 – 1749(2015)】上，后续研究正在稳步推进。

该系列工作得到了中国科学院、科技部、国家自然科学基金的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87925.html>