

·学科进展·

磁制冷材料研究中的物理问题

戴 闻* 沈保根† 胡凤霞† 高政祥‡

(* 中国科学院低温技术实验中心,北京 100080;

† 中国科学院物理研究所,北京 100080; ‡ 北京大学物理系,北京 100871)

[摘要] 提出并讨论了当前磁制冷材料研究中出现的一些相关物理问题,其中包括:在 $Gd_3Ga_5-xFe_xO_{12}$ 中由于巨自旋团簇的形成而导致的有效制冷温度范围的变化, $Gd_3Ga_5O_{12}$ 中的磁化强度以及比热的模型计算,在磁热效应计算中 Maxwell 关系以及磁 Clausius-Clapeyron 方程的应用,以及重-轻稀土合金中的磁有序性质等。

[关键词] 磁制冷, 磁热效应, 磁制冷材料, 磁有序

磁制冷与传统的气体制冷技术相比,具有循环可逆(从而导致高效)和结构紧凑等特点。1987年,随着禁用氟利昂的蒙特利尔议定书的签署,磁制冷研究曾经受到低温和材料物理学界的广泛重视^[1]。近来,由于在室温磁制冷工质方面取得了显著的进展^[2-5]。新进展援引巨磁熵变材料的发现^[3,4],其中包括一级磁相变材料^[4]。后者的相变过程与晶格结构转变相伴,以致于过程是不可逆的,材料在磁化和退磁化时产生回滞。对于不可逆磁制冷材料的功效问题,存在一些争议^[6]。

对处于绝热环境的磁性材料施加外磁场,材料在磁化的同时伴随有温度的改变 ΔT_{ad} ,这一现象被称为磁热效应。尽管早在 19 世纪末,已有人观察到上述现象,但从理论上认清磁热效应的本质却是在 1926 年。这一年,荷兰物理学家 Debye 和美国低温物理学家 Giauque 分别独立地提出,利用顺磁盐的绝热退磁,可以获得毫开(mK)级的极低温。

在 20 世纪 30 至 50 年代,顺磁盐的绝热退磁冷却逐步发展成为低温物理实验室获得 mK 级低温的标准手段。1956 年美籍华裔物理学家杨振宁和李政道发表了挑战宇称守恒的论文。为了以实验证实他们的物理计算,杨-李二人请物理学家吴健雄做测试宇称守恒的实验。这需要测量中子衰变时发射电子的方向。为此,必须事先将样品 ^{60}Co 冷却到 10 mK 以下,同时施加外磁场强迫 ^{60}Co 原子核自旋排列

整齐。在美国国家标准局的 4 位低温物理学家的帮助下,吴健雄利用顺磁盐硝酸铈镁成功地冷却了样品,以精准的实验结果,将宇称守恒一举推翻。

顺磁盐绝热退磁可获得的极低温下限是 1mK。此时,顺磁离子的磁矩取向被冻结,不能再对外场作出取向反应。结果,在外场 H 的作用下,磁系统的熵变 $\Delta S_M = S_M(T,0) - S_M(T,H)$ 趋于零,没有磁热效应可被观察。

为了达到更低的温度,可以采用核去磁技术。原子核的磁矩约为顺磁离子的 1/1000,弱磁性使得磁矩不易被冻结。即使在 1mK 的低温下,核自旋的取向仍然是杂乱无章的。自从 1956 年第一次核去磁冷却获得成功,这项技术的发展已将极低温记录(核系统本身的温度)推进到 1nK 以下。

无论是顺磁盐的绝热退磁还是核去磁,它们都是一次性的冷却手段。通过磁热效应实现连续的制冷是人们在磁制冷领域的又一个目标。1976 年, Brown 利用水冷比特式磁体所提供的高达 7 T 的外场,构成了一台以金属 Gd 为工质的磁制冷机^[7]。该机在零负载的条件下,达到了 46 度的制冷温跨, $T_{高} = 320$ K 和 $T_{低} = 274$ K,从而展示了在室温以下整个低温温区实现循环磁制冷的可行性。随着温度降低,Gd 在居里温度 $T_c = 293$ K 发生“顺磁-铁磁”相变。在 T_c 附近,7 T 的外场能使 Gd 获得 $\Delta T_{ad} \approx$

国家自然科学基金资助项目。
本文于 2000 年 1 月 28 日收到。

14 K的绝热温变。铁磁性 Gd 与顺磁盐的根本区别在于:其内部的交换相互作用与外场 ($H_{\text{外}}$) 的协同合作,增强了 Gd 磁矩取向的有效场, $H_{\text{有效}} = H_{\text{外}} + \lambda M$, 其中 M 是磁化强度, λ 是由材料特性决定的无量纲分子场系数^[8]。于是,人们便可以利用目前在实验室中能够达到的场强 (~ 10 T), 有效地抑制室温下相当大的热骚动。鉴于在不同的温区磁制冷循环分别具有各自的特点, 本文将分节讨论磁制冷材料的研究进展和尚待解决的所谓“开放问题”。

1 稀土氧化物晶体磁制冷材料

为对磁制冷循环作出合理的热力学过程分析, 首先应对特定的工质材料构建温熵图 ($S - T$)。在以 S 为纵轴, T 为横轴的坐标系内, 不同外场 H 所对应的 $S(T)$ 关系表现为从原点出发, 先发散而后收敛的曲线簇^[9]。这意味着, 特定的外场变化所引起的等温熵变 ΔS_M 仅在某一特定的温度达到最大。例如, 对于磁工质材料 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (以下称 GGG), 在 6 Tesla 的外场下, ΔS_M 最大发生在 $T \sim 2$ K。因此, GGG 是 4.2 K - 1.8 K 磁制冷 (以获取超流 He 为目的) 的理想工质材料。当温度升至 15 K, 同样是 6 Tesla 的外场, 它排出磁熵的能力将降至 2 K 时的 20%, 即 GGG 的工作温区不适于扩展到 15 K 以上。

为了扩展稀土氧化物晶体制冷材料的有效制冷温度范围, 美国国家标准技术研究院的 Shull 等设计了一种称为“磁有序团簇”的新型磁工质— $\text{Gd}_3\text{Ga}_5-x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ^[10]。在这种材料中, 由于 Fe^{3+} 离子的中介交换作用, 一定数量的 Gd^{3+} 结合成团簇巨自旋。举例说, 原来有 5 000 个彼此独立的 Gd^{3+} , 形成了 50 个巨自旋团簇; 每个团簇包含有 100 个 Gd^{3+} 离子, 它们的自旋取向一致。孤立的 Gd^{3+} , 磁矩是 $7\mu_B$ (μ_B 是玻尔磁子); 巨自旋团簇的磁矩是 Gd^{3+} 的 100 倍, 即 $700\mu_B$ 。按照磁热力学的 Maxwell 关系, 外场 H 引起系统的磁熵变

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, 0) - S_M(T, H) = - \int_0^H \mu_0 \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

在较高温度的条件下 (即 T 高于上述 ΔS_M 最大所对应的温度), 磁化强度服从居里定律,

$$M = n\mu^2 H / 3k_B T, \quad (2)$$

其中 μ 是孤立磁离子或团簇的磁矩, n 是孤立磁离子或团簇的数量。于是, 我们有高温近似

$$\Delta S_M = n\mu_0\mu^2 H^2 / 6k_B T^2. \quad (3)$$

显然, 孤立 Gd^{3+} 系统和巨自旋团簇系统的 $n\mu^2$ 值是不同的, 对前者 $n\mu^2 = 5\,000(7\mu_B)^2$, 对后者 $n\mu^2 = 50(700\mu_B)^2$; 后者是前者的 100 倍。Shull 的结论是, 在 $T \sim 20$ K 的较高温下, 构成巨自旋系统的 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5-x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 将具有更大的磁热效应。应该强调指出, 上述在较高温下磁热效应的增强是以牺牲低温端性能为代价的。也就是说, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5-x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ 作为磁制冷材料, 其优点在于: 实现了有效制冷温度范围的转移。

$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 不仅是一种优良的低温磁制冷材料, 而且是颇具基础研究价值的凝聚态物质客体。GGG 具有 $\Theta_{\text{cw}} = -2.3$ K 的居里-外斯温度常数, 但在零场下低到 25 mK 的热磁实验中均未观察到磁有序的证据, 其独特的性质令人费解。

我们曾通过对实验数据的综合分析, 提出了一个能级模型, 用于解释 GGG 反常的热磁特性^[9]。在这个模型中, Gd^{3+} 离子基态 ($S_{7/2}$) 的 8 个简并能级在零场下劈裂为 4 对 kramers 二重态, 二重态在外磁场的作用下进一步劈裂。模型给出 $\Theta_{\text{cw}} = -1.5$ K 的理想结果, 同时对 GGG 的 $M(T, H)$ 行为作出了满意的拟合。模型计算与实验的相符主要在于, 二者均给出 GGG 的剩熵行为: 当温度趋于绝对零度, 不同磁场下的 $M(T)$ 曲线并不一致地趋于饱和 ($7\mu_B$), 而是趋于一些分立值 ($0, 1\mu_B, 5\mu_B, 7\mu_B$ 等)。

吕诗勤等人曾经从理论角度研究过磁相互作用窘挫二维模型的热力学性质^[11]。结果也给出 $T = 0$ 处磁化强度的阶跃行为, $M(0, H)$ 的相对值分别为 0.5, 1.487 和 2.0 等。我们的模型与文献[11]之所以取得类似的结果, 其实质在于: 导致零场劈裂的晶场、偶极和超交换等相互作用均具有时间反演对称, 这些相互作用不能解除 Kramers 二重态的简并, 因而可用我们的模型作统一的 (近似的) 描述。

1999 年, Ramirez 等人从比热的角度研究了烧绿石 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 磁性晶体的剩熵问题^[12]。在 $T \sim 12$ K 的温度下, 从零场比热数据导出的摩尔 Dy^{3+} 的绝对磁熵是 $0.67 Nk_B \ln 2$, 其中 N 是阿佛伽德罗常数。另一方面, 按照热力学第三定律 (在平衡条件下, 当 $T = 0$ K, 晶体中磁性离子磁矩只具有唯一的排列方式), 绝对磁熵为 $Nk_B \ln 2$ 。除非假定 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 具有 $0.229 Nk_B$ 的剩熵, 上述实验结果不能得到解释。由此, Ramirez 等联想到水冰中的剩熵—每摩尔氢 $0.203 Nk_B$, 进而推断: 尽管烧绿石和水冰是两个完

全不同的系统,二者具有相近的剩熵,意味着它们服从同一的统计力学模型。在此基础上,Ramirez等给出了 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中 Dy^{3+} 磁矩取向的基态图像。

对于GGG,人们的认识还没有达到对烧绿石理解的深度。1991年,Ramirez等人曾对GGG作出了磁场下的比热研究。他们发现,在 $1\text{ T} < \mu_0 H < 2\text{ Tesla}$ 和 $0.2\text{ K} < T < 0.4\text{ K}$ 的范围内,GGG的比热出现尖峰型反常^[13]。无独有偶,在我们的能级模型中^[9],外场下能级的重入(reentrant)简并行为正好发生在 $1 \sim 2\text{ Tesla}$ 的条件下。既然我们的能级模型正确地描述了GGG的 $M(T, H)$ 行为,那么它也应该能够预言Ramirez等观察到的尖峰型比热反常。不幸,在文献[9]中,我们未能正确地使用磁热力学关系,以至于在比热计算中发生偏差。现在认识到,为计算等磁场比热,应该通过磁焓 $E = U - MH$ (其中 U 是内能),而不是简单地使用 dU/dT 。正确的关系式是:

$$C_H(T) = (\partial E / \partial T)_H = T(\partial S_M / \partial T)_H, \quad (4)$$

其中, $S_M(T, H)$ 通过(1)式计算。相信,在文献[9]模型的基础上,利用(1)和(4)式将会得到GGG比热尖峰型反常的结果。

2 合金和金属间化合物磁制冷材料

循环可逆是磁制冷技术的重要特点。在已知的磁制冷材料中,具有可逆磁热行为的最佳材料是金属Gd。为了获得比Gd更大的磁热效应,人们曾考虑具有一级磁相变的材料。在这种材料(例如FeRh合金^[14])中,磁有序类型的转变(在FeRh中是“反铁磁-铁磁”转变)可经外加磁场而诱发。在 2 T 的外场下,FeRh合金的绝热磁化温变 $\Delta T_{ad} \sim 8\text{ K}$,高于同样外场下金属Gd的 $\Delta T_{ad} \sim 5.5\text{ K}$ ^[5,15]。当磁场减小到零,尽管这类材料一般不具有剩磁,但等温磁化曲线 $M(H)$ 的磁滞将给磁制冷循环带来损失。从磁热力学的角度看,由于过程本征的不可逆,因而不能用可逆过程热力学关系式加以描述。不过,如果不可逆性较小,在外场增加或减小的过程中分别使用上述经典关系式,仍然是一种分析磁热效应的近似手段。

1997年,Pecharsky等人发表了关于 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 磁热效应的研究结果^[3,4]。按照作者的观点,这个新材料系列与金属Gd相比,可具有2倍于后者的“巨磁熵变”和130%的绝热磁化温变。上述估计是根据等温磁化实验数据,通过公式(1)得到的。1999年,Giguere等对文献[3,4]的结论提出了

质疑^[6]。后者根据与Pecharsky等相似的 $M(T, H)$ 数据,区别加场和减场情况,计算了 $\Delta S_M(T, H)$ 。结果表明,对于 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$,加场和减场过程的 ΔS_M 极大发生在不同的温度,分别是 $T = 275\text{ K}$ 和 $T = 310\text{ K}$ 。此外,Giguere等还测量了 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 的绝热磁化温变 ΔT_{ad} 。结果表明, $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 具有与Gd大致相当的 ΔT_{ad} ,不存在所谓“巨磁热效应”。

针对上述矛盾,Giguere等人认为,由于在 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 中发生的是一级磁相变,不能简单地套用磁热力学中的Maxwell关系来计算磁熵。一级相变具有潜热,因此,在零场和加场条件下, $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ 的二条 $S(T)$ 曲线应该形成具有二条等温边的曲线四边形。其中,二条等温边分别对应零场和加场条件下的一级相变温度,而在这二个温度下熵值的跳跃则等于相变潜热 Δl 与温度 T 之比。按照上述封闭成四边形的熵图,很容易求得绝热磁化温变的幅值, ΔT_{ad} 正是 $S(T, 0)$ 和 $S(T, H)$ 二条曲线之间的水平距离。 ΔT_{ad} 是否能够被实际观察到,还要看绝热磁化以前的初始温度。在四边形熵图的 $S(T, 0)$ 曲线上选取一点,并通过此点画一条等熵线;如果等熵线正好与 $S(T, H)$ 的等温边相交,那么人们将不可能在实验中观察到 ΔT_{ad} 。观察到 ΔT_{ad} 的可能性与磁场诱发一级磁相变的性质密切相关:设外场 H 引起磁相变温度的漂移是 $\Delta\theta$,则 $\Delta\theta$ 越大,观察到 ΔT_{ad} 的温度范围就越大。反之,如果 $\Delta\theta$ 小于四边形熵图中二条曲线边之间的水平距离,则无论选择何种初始状态,都不可能看到实际的 ΔT_{ad} 。

Giguere等提出的问题是重要的,对于那些相变温区极窄的材料,情况确如他们所预言的那样。然而,目前引起广泛兴趣的磁制冷材料不属于上述极端情况。特别是某些多晶材料(例如FeRh合金^[14]),虽然它们的 $S(T)$ 曲线在相变温度表现为突升或突降,但并不是严格的等温突变。在这种情况下,利用磁热力学中的Maxwell关系式分析问题仍是有效的。对于FeRh合金, 0.5 T 的外场引起一级磁相变的温度从 315 K 漂移至 311 K ,即 $\Delta\theta = 4\text{ K}$,它小于 $S(T, 0)$ 和 $S(T, 0.5\text{ T})$ 二条曲线间的水平距离(9 K)。按照Giguere等的观点,人们将看不到绝热磁化温变。事实上,在上述条件下,文献[14]实测的最大 $\Delta T_{ad} = 3.5\text{ K}$ 。总之,在计算磁热效应的过程中,是否利用Maxwell关系应该通过具体分析而作出决定。

对于一级磁相变材料,测量相变前后的磁化强度 M_1 和 M_2 ,有助于导出相变前后的磁熵突变 $|S_1$

$-S_2 | = \Delta l / T$ 。为此,可利用磁 Clausius-Glapecyron 方程,

$$\frac{\Delta \Theta}{\Delta H} = \frac{\mu_0 V (M_2 - M_1)}{S_1 - S_2}, \quad (5)$$

其中 Θ 是随外场而变的相变温度, V 是摩尔体积。在应用(5)式时,应注意单位制的正确使用: $\Theta \rightarrow \text{K}$, $\mu_0 H \rightarrow \text{Tesla}$, $V \rightarrow \text{m}^3/\text{mol}$, $M \rightarrow \text{A/m}$ 和 $S \rightarrow \text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。从比热的测量结果计算固体的一级磁相变潜热是困难的,(5)式提供了一条从磁化强度计算 Δl 的简单路径。

稀土 Dy 具有复杂的磁热行为^[5,16],当外场从零增至 1.2 Tesla,其一级相变(从 Helix 态到铁磁态)特征温度相应地从 86K 增至 178.5K。此外,在 $T_N = 178.5 \text{ K}$, Dy 还经历“顺磁-Helix”二级相变,相变特征温度 T_N 独立于外场。利用已经精确测得的 $M(T, H)$ 数据,通过(5)式建立起 Dy 的 $S(T, H)$ 图,将是一项有意义的工作。

FeRh 合金的一级相变特征温度可因外加磁场发生漂移(如前所述),此外,相变特征温度也可因外加应力而发生漂移。于是,在这一合金中,除了磁热效应,还可发生所谓“弹热效应”,即由应力引起的绝热温变^[14]。将磁热效应和弹热效应结合在一起研究,将有助于加深人们对多场耦合机制的理解。

3 不同的磁制冷循环对工质材料的要求

Brown 磁制冷机由 3 大部件组成^[7]: (1) 一根竖直放置的管,管内充满酒精水溶液作为回热流体。管的上端是制冷机的热端, $T_{\text{高}}$; 下端是制冷机的冷端, $T_{\text{低}}$ 。(2) 具有间隙的 Gd 片堆,它可在管内上下运动,其间隙作为回热流体的通道。(3) 磁场线圈套在管外,它的通电断电以及上下运动使 Gd 工质经历所谓“Ericsson 制冷循环”。该循环包括 2 个等温过程和 2 个等磁场过程。在循环过程中的任何时刻, Gd 工质的各个部分体验到同样的磁场并具有同样的温度。在零场过程, Gd 工质从 $T_{\text{低}}$ 向 $T_{\text{高}}$ 运动,从回热流体中吸热;在加场的等磁场过程中, Gd 工质从 $T_{\text{高}}$ 向 $T_{\text{低}}$ 运动,向回热流体放热。2 个过程吸、放热量大致相等,这使得制冷机得以产生较大的制冷温跨($T_{\text{低}} = 274\text{K}$, $T_{\text{高}} = 320\text{K}$; 而 7 T 的外场所产生的绝热温变仅 14K)。整个制冷机的温度梯度由回热流体保持,回热流体不具磁性,这种回热方式属于“被动蓄冷”。

对于这类循环,要求磁工质在整个工作温区($T_{\text{低}} < T < T_{\text{高}}$) 具有大致相等的磁熵变 $\Delta S_M(T,$

$H)$ 。鉴于单一磁工质不可能达到这一要求,为提高制冷循环的热力学完善度,已经考虑由不同居里温度的材料(例如 Gd 和 Tb) 构成复合工质片堆的方案^[8]。

磁制冷中经常采用的另一种循环,叫做主动磁蓄冷(AMR)循环。AMR 与被动蓄冷循环的主要区别在于:在前者的回热管内充满着磁工质材料(其中留有换热流体的通道)。仍以 $T_{\text{低}}$ 和 $T_{\text{高}}$ 代表管两端的温度,在 AMR 磁制冷机中温度梯度由磁工质本身维持。既然磁热效应在居里温度附近达到最大,为提高 AMR 制冷机的效率,回热管内的磁工质应由不同居里温度的材料串联而成,它们的 T_C 从 $T_{\text{低}}$ 逐步变化到 $T_{\text{高}}$ 。

在 AMR 制冷机中,回热管内的每一小段磁工质所经历的循环各不相同,即每一小段磁工质仅在其居里温度附近磁化、退磁化。在管内全体磁工质同步地磁化之后,换热流体(高压 He 气)从 $T_{\text{低}}$ 流向 $T_{\text{高}}$,迫使每一小段磁工质冷却到磁化之前的温度;在全体磁工质同步地退磁之后,高压 He 气从 $T_{\text{高}}$ 流向 $T_{\text{低}}$,加热磁工质。上述高压 He 气的二次流动,其总效果是从 $T_{\text{低}}$ 吸热并向 $T_{\text{高}}$ 放热。

显然,一台 AMR 制冷机需要多种不同居里温度的磁工质。考虑理想的可逆循环:在 $T_{\text{低}}$ 和 $T_{\text{高}}$ 之间的任何位置,嫡流等于常数;换热流体(高压 He 气)与磁工质之间的传热系数趋于无穷大;在此基础上,如果进一步假定换热流体的比热是温度的缓变函数,则可以证明:每一小段磁工质的磁热特性应满足 $\Delta T_{\text{ad}} \propto T$ 的关系,即循环效率的最佳化要求每一小段磁工质的绝热温变正比于它们所处的温度^[17]。

为 AMR 磁制冷机寻找适用的磁工质是一项浩大的工程。一般说来,重稀土金属及其合金是理想的候选材料。与脆性的含稀土金属间化合物不同,纯稀土易于加工成蓄冷器所需的形状(例如,碾压成片)。不幸,绝大多数稀土合金的第一磁有序相都是反铁磁的(当温度从室温下降,从顺磁态首先进入的是反铁磁有序态),从而导致相变点附近的负磁热效应,即磁化降温而退磁升温。固然,可以通过增加外场,强迫磁热效应由负变正,但相应的嫡变将小于从顺磁转变为铁磁的情况,也就是说,这将导致效率上的损失。

美国宇航中心的 Zimm 发展了 $\text{Er}_{0.8}\text{La}_{0.2}$ 稀土合金,该材料在室温以下的整个低温温区具有唯一的磁有序相—铁磁相,居里温度为 40K ^[18]。戴闻和沈保根等人发展了 Gd-Dy-Nd 合金^[19,20],在 $165\text{K} < T$

< 235K 温区具有与 $\text{Er}_{0.8}\text{La}_{0.2}$ 类似的性质。在未来的 AMR 磁制冷机中, 这些合金有可能作为磁工质被应用。

在 $\text{Er}_{0.8}\text{La}_{0.2}$ 和 Gd - Dy - Nd 合金中, 反铁磁相的抑制有赖于轻稀土 La 和 Nd 的引入。接下来的物理问题是: 为什么所有的重稀土合金, 在 $T < 180\text{K}$ 的低温下, 其第一磁有序相都是反铁磁的? 轻稀土的引入导致磁有序性质改变的机理是什么? 此外, 在我们制备的重 - 轻稀土合金中, 还观察到明显的时效现象, 即样品制成之后, 随着时间的推移(1 年以后), 其磁性作为温度和磁场的函数会发生较大的变化。这表明, 重 - 轻稀土合金的铁磁相具有某种非平衡性质。研究其中的非平衡机制, 进而“固化”我们所需要的磁热特性, 将是一个具有研究兴趣的课题。

参 考 文 献

- [1] 戴闻. 宽温区磁制冷机工质材料的优化. 物理, 1996, 25(4): 224—228.
- [2] 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(6): 1 142—1 145.
- [3] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. Phys. Rev. Lett., 1997, 78(23): 4 494—4 497.
- [4] Pecharsky V K, Gschneidner Jr K A. Tunable magnetic refrigerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290K. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(24): 3 299—3 301.
- [5] Tishin A M, Gschneidner Jr K A, Pecharsky V K. Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region. Phys. Rev. B, 1999, 59(1): 503—511.
- [6] Giguere A, Foldeaki M, Gopal B R et al. Direct measurement of the “giant” adiabatic temperature change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. Phys. Rev. Lett., 1999, 83(11): 2 262—2 265.
- [7] Brown G V. Magnetic heat pumping near room temperature. J. Appl. Phys., 1976, 47(8): 3 673—3 680.
- [8] Dai W. Regenerative balance in magnetic Ericsson refrigeration cycles. J. Appl. Phys., 1992, 71(10): 5 272—5 274.
- [9] Dai W, Gmelin E, Kremer R. Magnetothermal properties of sintered $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. J. Phys. D: Appl. Phys., 1988, 21: 628—635.
- [10] McMichael R D, Ritter J J, Shull R D. Enhanced magnetocaloric effect in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$. J. Appl. Phys., 1993, 73(10): 6 946—6 948.
- [11] 吕诗勤, 于工, 沈觉涟. 外磁场中一个受抑重组二维模型的热力学性质. 中国科学(A 辑), 1989(3): 301—306.
- [12] Ramirez A P, Hayashi A, Cava R J et al. Zero-point entropy in ‘spin ice’. Nature, 1999, 399: 333—335.
- [13] Ramirez A P, Kleiman R N. Low-temperature specific heat and thermal expansion in the frustrated garnet $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. J. Appl. Phys., 1991, 69(8): 5 252—5 254.
- [14] Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L et al. Anomalously high entropy change in FeRh alloy. J. Appl. Phys., 1996, 79(3): 1 689—1 695.
- [15] Dankov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K et al. Magnetic phase transition and the magnetothermal properties of gadolinium. Phys. Rev. B, 1998, 57(6): 3 478—3 490.
- [16] 戴闻. 重稀土 Dy 磁热效应的分子场计算. 低温物理学报, 1992, 14(6): 433—441.
- [17] Zimm C B, Ludeman E M, Severson M C et al. Materials for regenerative magnetic cooling spanning 20K to 80K. Advances in Cryogenic Engineering, 1992, 37B: 883—890.
- [18] Zimm C B. Properties of ductile magnetic refrigerant. Advances in Cryogenic Engineering, 1994, 40: 647—653.
- [19] 戴闻, 沈保根, 李德新等. Dy-Y 和 Dy-Nd 合金的磁性及光电子能谱. 中国科学(E 辑), 1996, 26(3): 232—239.
- [20] Dai W, Yang J X, Shen B C et al. Effect of introduction of light rare-earth into heavy ones on magnetic properties of the alloys. J. Mater. Sci. Technol., 1997, 13(4): 293—295.

PHYSICAL TOPICS IN STUDIES OF MAGNETIC REFRIGERANTS

Dai Wen^{*} Shen Baogen[†] Hu Fengxia[†] Gao Zhengxiang[‡]

(* Cryogenic Laboratory, CAS, Beijing 100080; †Institute of Physics, CAS, Beijing 100080;

‡Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract In this paper we propose and discuss some interesting physical subjects related to recent studies of magnetic refrigerants, which include the change of the effect refrigeration temperature range in $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ due to the formation of giant magnetic moment clusters, the model calculation of the magnetization and the specific heat in $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, the application of the Maxwell relations and the magnetic Clausius-Clapeyron equation for calculating magnetocaloric effects and the magnetically ordered features in heavy-light rare-earth alloys.

Key words magnetic refrigeration, magnetocaloric effect, magnetic refrigerant, magnetic ordering