



# 巨磁热材料相变过程晶格熵变和自旋熵变符号问题研究

郝嘉政<sup>1</sup>, 胡凤霞<sup>1,2,3\*</sup>, 尉紫冰<sup>1,2</sup>, 沈斐然<sup>1,2</sup>, 周厚博<sup>1,2</sup>, 高怡红<sup>1,2</sup>, 乔凯明<sup>1,2</sup>, 梁文会<sup>1,2</sup>, 张丞<sup>1,2</sup>, 王晶<sup>1,2,4</sup>, 孙继荣<sup>1,2,3</sup>, 沈保根<sup>1,5,2,3</sup>

1. 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

3. 松山湖材料实验室, 东莞 523808;

4. 中国科学院福建创新研究院, 福州 350108;

5. 中国科学院赣江创新研究院, 赣州 341000

\*联系人, E-mail: [fxhu@iphy.ac.cn](mailto:fxhu@iphy.ac.cn)

收稿日期: 2020-08-24; 接受日期: 2020-11-17; 网络出版日期: 2021-05-18

国家重点研发计划(编号: 2019YFA0704900, 2020YFA0711502, 2018YFA0305704, 2017YFA0206300, 2017YFA0303601)、国家自然科学基金(编号: U1832219, 52088101, 51771223, 51971240, 11921004, 11934016)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(编号: XDB33030200)和中国科学院重点项目资助

**摘要** 基于磁热效应的固态制冷技术由于绿色环保、高效节能等优势具有广阔的应用前景. 具有巨大磁热效应的一级相变材料的共同特征是磁相变伴随晶胞参数或晶体对称性的不连续变化, 其中一些材料体系在铁磁(FM)-顺磁(PM)相变过程中伴随晶格的负热膨胀. 通常地, 较大晶格体积相的声子振动模较软, 进而具有较大的晶格熵. 但实验和理论研究表明不同负热膨胀材料的声子振动模演化机制存在巨大差异. 特别地, 声子振动模在材料发生磁相变时的强化或软化决定相变时的晶格熵变的大小和符号. 因此, 具有负热膨胀特点的巨磁热材料相变过程中的晶格熵变和自旋熵变的符号相同还是相反一直存在争议. 我们结合前人核共振非弹性X射线散射(NRIXS)等相关研究, 并利用热流测量和德拜理论计算澄清了具有负热膨胀特点的巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物和六角 $\text{MM}'\text{X}$ 合金(M,  $\text{M}'$ =过渡族元素、X=主族元素)的晶格熵变和自旋熵变的符号问题. 结果表明,  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物和 $\text{MM}'\text{X}$ 合金在磁有序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. 这项工作有助于全面理解具有负热膨胀行为的磁晶耦合材料巨磁热效应的内在物理机制及其多场调控原理.

**关键词** 晶格熵变符号, 自旋熵变符号, 相变, 负热膨胀, 磁热效应

**PACS:** 75.30.Sg, 65.40.Gr, 68.35.Rh, 65.40.De

**引用格式:** 郝嘉政, 胡凤霞, 尉紫冰, 等. 巨磁热材料相变过程晶格熵变和自旋熵变符号问题研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067520  
Hao J-Z, Hu F-X, Yu Z-B, et al. Sign of lattice and spin entropy change during phase transition in giant magnetocaloric materials (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2021, 51: 067520, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0328](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0328)

## 1 引言

基于磁热效应的固态制冷技术由于绿色环保、高效节能的优势引起人们的广泛关注<sup>[1-4]</sup>. 近年来人们发现多种一级相变巨磁热材料, 大大促进了磁制冷技术的发展<sup>[5-19]</sup>. 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. 研究发现, 巨磁热效应来源于同时发生的磁性和结构相变, 其中晶格熵变的贡献可达到总熵变的50%–60%<sup>[5,12]</sup>. 晶格熵变 $\Delta S_{\text{Latt}}$ 的大小和符号与相变过程中的体积变化 $\Delta V/V$ 的大小和符号密切相关<sup>[5]</sup>. 铁磁(FM)至顺磁(PM)相变过程中磁无序度增加, 自旋熵变 $\Delta S_{\text{Spin}}$ 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<sup>[6,20]</sup>或负的<sup>[3,7-10,16-18]</sup>晶格膨胀, 晶格熵变符号问题并不明确. 磁-结构/磁弹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, 那么通过外部手段开发材料晶格和自旋熵变来增强材料固态热效应的研究路径则需要进一步调整. 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 $\Delta V/V \sim +(0.4\% - 1.0\%)$ <sup>[6,20]</sup>. 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 $\Delta S_{\text{Latt}}$ 的符号与自旋熵变 $\Delta S_{\text{Spin}}$ 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 $\Delta V/V \sim -(1.2\% - 1.6\%)$ <sup>[3,7,21]</sup>. 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 $\alpha$ -MnAs相(NiAs型结构, 空间群为 $P6_3/mmc$ )到小体积PM正交 $\beta$ -MnAs相(MnP型结构, 空间群为 $Pnma$ )的磁-结构相变, 伴随的显著晶格收缩

幅度约为 $\Delta V/V \sim -(1.1\% - 2.1\%)$ <sup>[9,10]</sup>. 此外, MnCoGe/MnNiGe基磁热材料在发生从正交TiNiSi型FM相向六角 $\text{Ni}_2\text{In}$ 型PM相转变过程中伴随 $\Delta V/V \sim -(2.8\% - 3.9\%)$ 异常晶格收缩<sup>[17,18,22,23]</sup>. 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, 人们通常认为相变过程是自旋熵减小同时晶格熵增加的过程, 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<sup>[24-26]</sup>, 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<sup>[25-27]</sup>. 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<sup>[24]</sup>, 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等人<sup>[27]</sup>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, 因而总熵变为负值. 以上结果均与人们普遍认识一致. 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等人<sup>[25,26]</sup>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 $\Delta S_{\text{Latt}}$ , 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 $\Delta S_{\text{Latt}}$ 和自旋熵变 $\Delta S_{\text{Spin}}$ 的符号是相同的<sup>[22,23]</sup>. 本文结合前人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的问题, 符合熵增原理.

## 2 负热膨胀巨磁热材料的晶格和自旋熵变

### 2.1 MnAs基合金

MnAs基化合物随着温度的升高, 经历由大体积

FM六角 $\alpha$ -MnAs相(NiAs型结构, 空间群为 $P6_3/mmc$ )到小体积PM正交 $\beta$ -MnAs相(MnP型结构, 空间群为 $Pnma$ )的磁-结构相变, 相变过程中晶格体积收缩为 $\Delta V/V \sim -(1.1\% \sim 2.1\%)$ <sup>[9,10]</sup>. 这类材料的磁相变和结构相变很难分离, 因而MnAs基化合物的晶格和自旋熵变的符号问题存在争议. Łazewski等人<sup>[24]</sup>利用密度泛函理论(DFT)研究了MnAs化合物磁-结构相变的声子机制, 理论结果表明MnAs化合物的晶格熵变 $\Delta S_{\text{lat}}$ 的符号与自旋熵变 $\Delta S_{\text{spin}}$ 的符号相反. 他们首次利用PHONON程序中的直接方法计算得到了大体积FM六角 $\alpha$ -MnAs相的声子色散关系, 如图1(a)所示. 在 $p=0$ 时, 所有声子能量大于零, 没有出现虚频, 说明环境压力下六角相具有动力学稳定性. 当化合物处于正压力 $p=20$  kbar的情况下, 声子振动模在声子色散关系图谱M点处的能量迅速减小并趋于零. 然而, 当化合物处于负压力 $p=-20$  kbar时, 化合物的声子振动模在M点处的频率则会增加. 正是这种声子振动模软化驱动化合物发生六角 $\alpha$ -MnAs相和正交 $\beta$ -MnAs相之间的结构转变.

进一步地, 图1(b)展示的是不同磁矩值以及磁有序状态下的六角 $\alpha$ -MnAs相的声子色散关系图. 图中M点处的声子振动模频率随着磁矩值的减小而减小, 在磁矩值 $m \sim 2.8 \mu_B$ 附近出现虚频, 即频率值小于零, 成为负值. 这说明在磁矩小于 $2.8 \mu_B$ 时, 大体积六角相结构不再稳定, MnAs化合物将发生相变. 这就证明化合物六角铁磁相的声子振动软模和磁矩之间存在强的耦合作用. 结合这两种情况下六角相的声子色散关系谱, 分析表明大体积铁磁六角相存在声子振动模软化现象, 正是这种声子软模和磁矩的强耦合导致化合物发生一级磁-结构相变.

此外, 他们还根据声子色散关系分别计算了 $p=0$  kbar和 $p=20$  kbar两个压力下六角相和正交相的晶格熵, 从而估算了化合物在相变过程中的晶格熵变的大小和符号, 如图2所示. 随着温度的升高, 由于化合物的结构相变伴随晶胞体积减小, 那么, 在相变温度以下的温区内, 六角相 $p=0$ 的晶格熵对应于大体积铁磁相的晶格熵; 而在相变温度以上的温区内, 正交相 $p=20$  kbar的晶格熵对应于小体积顺磁相的晶格熵. 此时, 两相之间的相对体积变化为 $\Delta V/V_0 = -2.6\%$ , 与实验值 $(-2\%)$ 基本一致. 随着磁场的增大, 磁场诱导化合物从小体积正交相向大体积六角相转变的相变过程是晶格熵增同时自旋熵减的过程, 即晶格熵变的符号是正的, 与自旋熵变

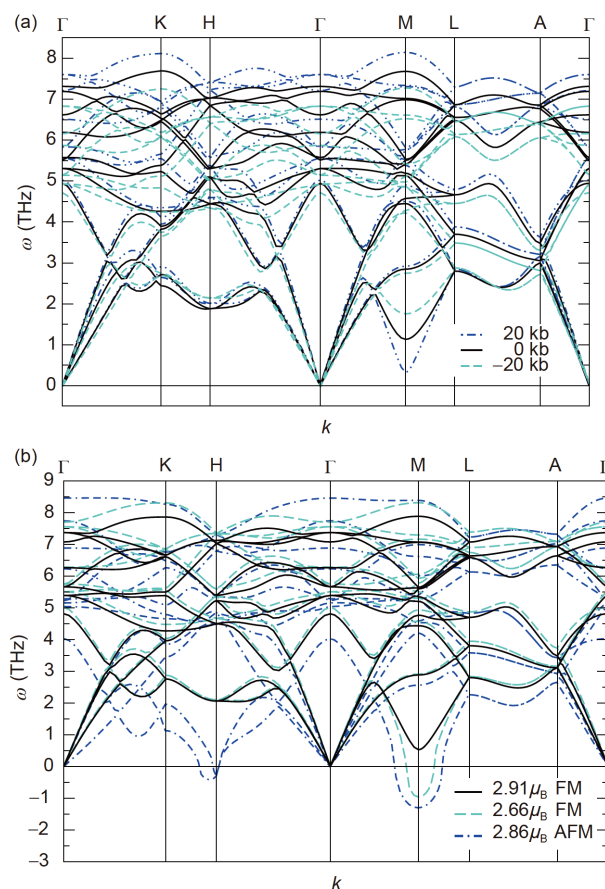


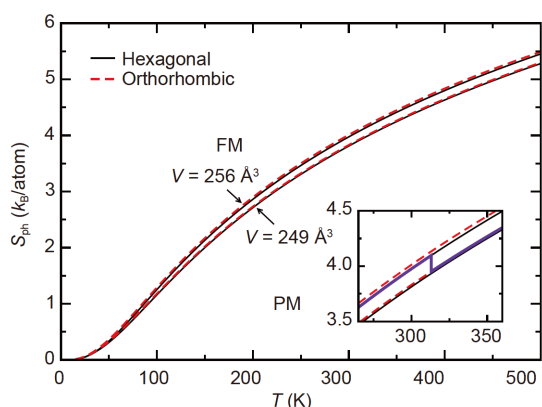
图1 (网络版彩图) (a) MnAs化合物在不同压力下大体积六角 $\alpha$ -MnAs相的声子色散关系曲线; (b) 不同磁矩值以及磁有序状态下的六角 $\alpha$ -MnAs相的声子色散关系曲线. 图片来源于文献<sup>[24]</sup>, 已获得授权

**Figure 1** (Color online) (a) Phonon dispersion relation curves of large volume hexagonal  $\alpha$ -MnAs phase of MnAs compound under different pressures; (b) phonon dispersion relation curves of the hexagonal  $\alpha$ -MnAs phase with different magnetic moment values and magnetic order (reprinted with permission from ref. <sup>[24]</sup>. Copyright 2010, APS Publishing Limited).

的符号相反. 也就是说, 晶格对总熵变的贡献与自旋的贡献相反. 但是, 这仅是理论计算分析得到的结论, 迄今为止尚没有直接实验证据予以证实.

## 2.2 MM'X基合金

作为典型的MM'X (M, M'为过渡族元素, X为主族元素)基合金, MnCoGe基和MnNiGe基合金在经历从正交TiNiSi型FM/AFM相到六角Ni<sub>2</sub>In型PM态的磁相变过程中伴随着体积变化为 $\Delta V/V \sim -(2.8\% \sim 3.9\%)$ 的晶格负膨胀<sup>[18,22,23,28-31]</sup>. 研究发现, 与La(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub>基化合

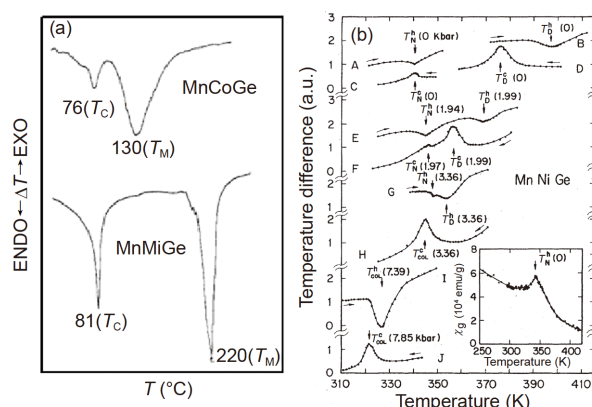


**图 2** (网络版彩图) MnAs化合物的六角相和正交相在压力为 $p=0$  (上曲线)和 $p=20$  kbar (下曲线)时的晶格熵. 插图展示的是居里温度 $T_C$ 处晶格熵的变化. 图片来源于文献[24], 已获得授权

**Figure 2** (Color online) Calculated phonon entropy of MnAs for the hexagonal and orthorhombic structures at  $p=0$  (upper curve) and  $p=20$  kbar (lower curve). The inset shows the change of phonon entropy at  $T_C$  (reprinted with permission from ref. [24]. Copyright 2010, APS Publishing Limited).

物和MnAs化合物类似, MM'X基合金的巨磁热效应来源于同时发生的磁相变和结构相变, 因而相变过程中晶格熵变的贡献对于总熵变而言十分重要. 之前的研究表明, 声子振动模在磁相变过程中的软化或强化决定晶格熵变的大小和符号. 但目前还没有关于MM'X基合金声子振动模演化机理的理论和实验研究. 幸运的是, 通过调整MM'X基合金组分, 可以将结构相变和磁相变分离开来, 这就为通过实验手段研究晶格和自旋熵变的符号问题提供了可能.

早在1975年, Johnson<sup>[22]</sup>研究了正分MnCoGe和MnNiGe合金的磁性和结构相变. 发现这两类正分合金的磁相变和结构相变是分离的. 随着温度的降低, 合金经历两个相变过程: 马氏体结构相变和磁相变. 合金的马氏体结构相变发生在顺磁区域, 并伴随负的体积膨胀, 幅度约 $\Delta V/V \sim -(1.6\% - 3.9\%)$ <sup>[22]</sup>. 图3(a)给出了利用DSC对正分MnCoGe和MnNiGe合金进行热流测量的结果, 可以发现MnCoGe和MnNiGe合金的磁相变和结构相变吸热峰的方向相同, 表明相变热的符号相同, 服从熵增的基本原理. 尽管这两种合金在马氏体相变温度附近随温度上升均表现出晶格收缩, 但都是不断吸收热量的熵增过程. 此外, Anzai和Ozawa<sup>[23]</sup>利用DTA直接热流手段研究了压力对MnNiGe合金的磁相变和结构相变的影响规律. 随着压力的增加, 高温



**图 3** (a) 利用DSC测量得到的升温过程中的MnNiGe和MnCoGe合金的热流吸热峰曲线. 图片来源于文献[22], 已获得授权. (b) 利用DTA测量得到的MnNiGe合金在不同压力下的热流曲线, 其中括号中的数字为压力的大小, 单位为kbar. 图片来源于文献[23], 已获得授权

**Figure 3** (a) DSC traces of endothermic peaks for MnCoGe and MnNiGe (reprinted with permission from ref. [22]. Copyright 1975, ACS Publishing Limited); (b) DTA heat flow curves for MnNiGe under various pressures; the numerical values in parentheses are the pressures in kbars (reprinted with permission from ref. [23]. Copyright 1978, APS Publishing Limited).

区的磁相变和低温区的结构相变逐渐靠近, 当压力增加到3.36 kbar以上时, 演变为一个磁-结构耦合相变, 如图3(b)所示. 这一结果进一步证明了合金的磁-结构相变的相变热是晶格和自旋贡献的加和. 换言之, 对于MM'X基合金的磁-结构相变过程而言, 尽管相变是一个从大体积相到一个小体积相的相变过程, 但其结构相变仍然是一个熵增的过程, 相变过程中晶格熵变符号与磁有序相变的自旋熵变的符号相同, 并且从热流峰的大小可知晶格熵变的贡献大于自旋熵变.

为了获得大的磁热效应, 人们通过在MM'X合金中引入不同半径以及价电子数的原子、空位或者间隙原子来调节合金的马氏体结构相变温度和两相的磁相变温度, 使合金磁相变和结构相变耦合, 实现大磁热效应. Bao等人<sup>[32]</sup>研究了MnCoGe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>的磁-结构相变和磁热效应, 用Al代替Ge原子稳定合金六角相, 使马氏体结构相变温度 $T_M$ 移到较低的温度, 从而在MnCoGe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $x=0.01, 0.02$ )合金中实现了磁相变和结构相变的耦合. 当Al含量进一步增加到 $x=0.03$ , 马氏体结构相变温度 $T_M$ 进一步向较低温度移动, 此时合金的磁相变和结构相变再次分离.

为了研究MnCoGe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>合金的晶格熵变问题, 我

们利用直接热流测量(DSC)的方法表征了 $\text{MnCoGe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$ 合金的相变潜热以及总熵随温度的依赖关系,如图4所示.随着温度的升高, $\text{MnCoGe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$ 合金依次经历了低温区的一级马氏体结构相变(由大体积的FM马氏体相转变为小体积的FM奥氏体相)和高温区的FM奥氏体到PM奥氏体相的二级磁相变,相变温度与之前报道的一致<sup>[32]</sup>.如图4所示,随温度升高,结构相变和磁相变的吸热峰同向.利用方程

$$\Delta S_{\text{Tot}} = S_{\text{Tot}}(T) - S_{\text{Tot}}(T_0) = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \frac{\dot{Q}}{\dot{T}} dT$$

可计算得到相变过程的总熵变,其中, $\dot{Q}$ 是热流, $\dot{T}$ 是升温/降温速率<sup>[30,33]</sup>,如图4所示.可以看出,低温区的晶格熵和高温区的磁熵都随温度升高而增加,熵变值均为正值.值得注意的是,合金在低温区的热流峰值远高于高温区的热流峰值,表明马氏体结构相变过程的晶格熵变对总熵变的贡献远大于居里温度附近纯铁磁相变自旋熵变的贡献.基于此,对于Al含量较低的磁-结构耦合的 $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.01, 0.02$ )合金<sup>[32]</sup>而言,磁-结构相变过程中的总熵变由晶格熵变和自旋熵变同向叠加得到.也就是说,对于 $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x=0.01, 0.02, 0.03$ )合金体系,尽管结构相变是从大体积相到小体积相的相变,但晶格收缩引起的晶格熵变和自旋无序化(FM至PM相变)引起的自旋熵变的符号相同,均为正值.

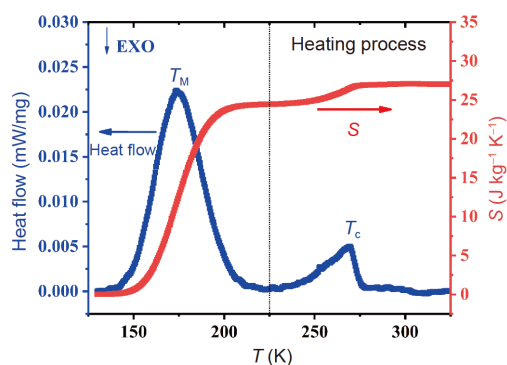


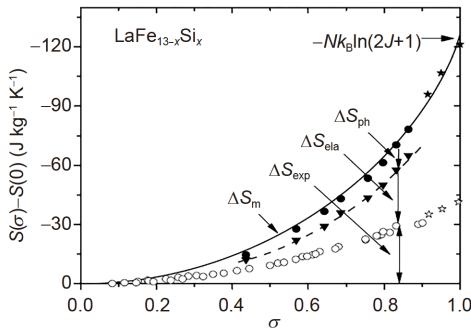
图4 (网络版彩图)  $\text{MnCoGe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$ 合金在零磁场、环境压力下升温过程中的热流(蓝色,吸热曲线)和熵(红色)随温度的变化关系.图片来源于文献<sup>[34]</sup>,已获得授权

**Figure 4** (Color online) Temperature dependence of heat flow (blue, endothermic curve) and entropy (red) of  $\text{MnCoGe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}$  alloy measured on heating process under zero magnetic field and ambient pressure (reprinted with permission from ref. <sup>[34]</sup>). Copyright 2020, Elsevier B.V. Limited.

### 2.3 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物

$\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物作为一种最具应用潜力的室温磁制冷材料,自2000年发现以来就引起了人们的广泛关注<sup>[3,35]</sup>.该化合物的一级磁弹相变是从大体积FM相到小体积PM相的相变,相变过程中晶体结构空间群不发生变化,但伴随负的晶格膨胀,体积变化约为 $\Delta V/V \sim -(1.2\% - 1.6\%)$ <sup>[3,7,21]</sup>. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物的巨磁热效应起源于磁场诱导的巡游电子变磁转变和磁体积效应<sup>[8,36]</sup>.换言之,化合物在相变过程中的总熵变包括自旋、晶格和电子三部分的贡献.为了深入了解 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物巨磁热效应背后的物理机制,区分自旋、晶格和电子熵的贡献是十分必要的.然而, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物的结构相变和磁相变不能分离,很难单独得到其晶格熵变并研究其对总熵变的贡献大小.因此, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物的晶格和自旋熵变的符号相同还是相反始终存在争议<sup>[25-27]</sup>.如果 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物磁弹相变的声子机制与上述的MnAs化合物的一致,大体积铁磁态的声子振动模较软,则晶格熵较大.那么,外加磁场诱导化合物从PM态转变为FM态的相变过程将是晶格熵增加、自旋熵减小的过程.也就是说晶格和自旋熵变的符号相反.这一假设与Jia等人<sup>[27]</sup>曾经的研究结果一致.Jia等人<sup>[27]</sup>基于平均场理论,估算了 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  ( $x=1.2-2.0$ )化合物的自旋、晶格和电子熵变.外加磁场使系统从顺磁相向铁磁相转变,自旋熵变为负,结果如图5所示.同时,材料经历了从小体积相到大体积相的结构转变,晶格熵变为正.即晶格熵变的符号与自旋熵变的符号相反.他们在计算晶格熵变时选用的格林爱森常数为正值,存在一定的不合理性,没有考虑到 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物可能存在特殊的声子振动模软化机制对相变前后两相声子谱能量的影响.但限于当时实验条件的限制,只能通过理论计算讨论化合物相变过程中的晶格和自旋熵变对总熵变的贡献.

随后的实验研究发现, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物强的磁弹耦合使其表现出特殊的声子振动模软化机制.2015年和2018年,Grüner等人<sup>[25]</sup>和Landers等人<sup>[26]</sup>利用NRIXS研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 材料的晶格熵变<sup>[25,26]</sup>.由于NRIXS对磁性不敏感,因而可以用来单独分析过渡族金属在相变过程中的晶格熵变,从而为判定 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物的晶格熵变符号问题提供了直接的实验证



**图 5** La(Fe, Si)<sub>13</sub>基化合物的熵变与磁化强度的关系. 空心圆圈代表总熵变的实验结果, 实线代表理论计算的自旋熵变的结果, 实心三角形代表不考虑弹性性能影响的总熵变结果, 实心圆圈代表不考虑弹性能和声子影响的总熵变结果. 图片来源于文献[27], 已获得授权

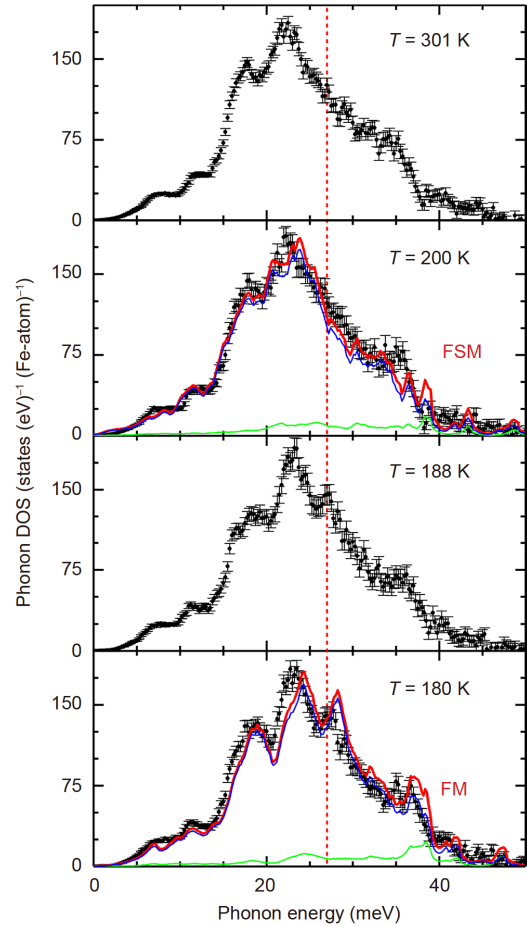
**Figure 5** Entropy changes against magnetization variation for La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based compound. Measured entropy changes are represented by hollow circles. The solid line represents the result of the theoretically calculated spin entropy change. The solid triangle represents the result of the total entropy change without considering the effect of elastic energy, and the solid circle represents the total entropy change without considering the effect of elastic and phonons energy (reprinted with permission from ref. [27]. Copyright 2006, AIP Publishing Limited).

据. 他们利用<sup>57</sup>Fe核共振非弹性X射线散射测量了一级相变LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>材料在磁弹相变温度附近的声子态密度(VDOS)曲线, 如图6所示<sup>[26]</sup>. 可以看出, 铁磁态(FM) ( $T=180$  K)的VDOS曲线在27 meV附近存在一个声子峰. 随着温度的升高, 温度诱导的磁干扰使高能声子峰在顺磁态(PM)消失. 这表明随着温度的升高, 声子振动模在PM态下发生软化, 此时Fe原子次晶格的晶格熵 $S_{\text{Latt}}$ 显著增加. 他们还基于密度泛函理论(DFT), 利用广义梯度近似计算了LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>化合物的声子态密度(VDOS)曲线, 计算结果与实验结果吻合较好, 如图6中实线所示.

进一步地, 他们基于一系列特定温度下测得的声子态密度实验数据, 利用热力学公式

$$S_{\text{latt}}(T) = 3k_B \int_0^{\infty} g(E) \left[ \frac{\beta E (e^{\beta E} + 1)}{2(e^{\beta E} - 1)} - \ln \left( e^{\frac{\beta E}{2}} - e^{-\frac{\beta E}{2}} \right) \right] dE$$

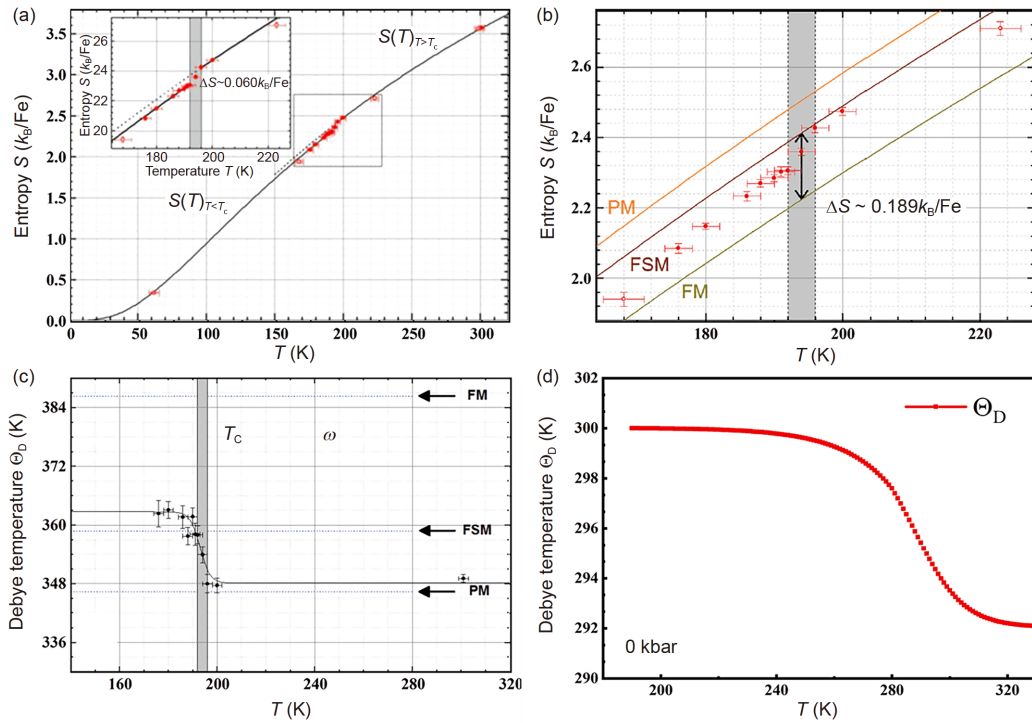
计算得到了化合物的晶格熵随温度的变化曲线, 如图7(a)所示<sup>[26]</sup>. 随着温度的升高, Fe原子次晶格的晶格熵在FM-PM相变时突然增加. 定量计算表明, LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>在温度场驱动的相变过程中的晶格熵变为 $6.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 晶格熵变对总熵变的贡献约为29%–38%. 此外,



**图 6** (网络版彩图) LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub>化合物在磁场为 $\mu_0 H \sim 0.7$  T时利用<sup>57</sup>Fe核共振非弹性X射线散射(NRIXS)测量得到的不同温度下的典型Fe原子部分声子态密度(VDOS)曲线(黑色带误差棒的实心圆圈). 红线代表通过密度泛函理论计算得到的FM态、PM态和固定自旋矩FSM态的声子态密度曲线. 蓝色和绿色实线分别代表计算得到的Fe<sub>2</sub>(96i)位(蓝色)和Fe<sub>1</sub>(8b)位(绿色)的部分声子态密度曲线. 图片来源于文献[36], 已获得授权

**Figure 6** (Color online) Typical Fe-partial vibrational density of states (VDOS) of LaFe<sub>11.6</sub>Si<sub>1.4</sub> obtained from <sup>57</sup>Fe NRIXS measured at different temperatures in a magnetic field  $\mu_0 H \sim 0.7$  T (black circles with error bars). Red curves are DFT-computed Fe-partial VDOS for the FM state, PM state and the FSM state. Thick lines show the calculated Fe-partial VDOS of (96i) Fe<sub>2</sub> (blue) and (8b) Fe<sub>1</sub> sites (green) (reprinted with permission from ref. [26], Copyright 2018, APS Publishing Limited).

Landers等人<sup>[26]</sup>还比较了利用密度泛函理论计算得到的化合物在恒定体积下的FM态、PM态和固定自旋矩的FSM态的晶格熵随温度的变化曲线( $S_{\text{Latt}}(T)-T$ 曲线), 计算结果与实验结果相一致, 如图7(b)所示. 以上实验和理论结果表明, 在化合物从低温FM态到高温PM态的磁相变过程中, 晶格熵 $S_{\text{Latt}}$ 增加, 晶格熵变 $\Delta S_{\text{Latt}}$ 符号



**图 7** (网络版彩图)  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  化合物通过实验数据(a)和密度泛函理论(b)计算得到的晶格熵随温度的变化曲线. (c)  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  化合物的德拜温度  $\Theta_D$  随温度的变化曲线. 图片来源于文献[26], 已获得授权. (d)  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  化合物的德拜温度  $\Theta_D$  随温度的变化曲线. 图片来源于文献[37], 已获得授权

**Figure 7** (Color online) Temperature dependence of the experimental (a) and DFT-computed (b) vibrational entropy  $S_{\text{latt}}(T)$  of  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  compound. (c) Temperature dependence of the Debye temperature  $\Theta_D$  of the  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  compound (reprinted with permission from ref. [26]. Copyright 2018, APS Publishing Limited). (d) Temperature dependence of  $\Theta_D$  for  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  calculated using the Debye approximation (reprinted with permission from ref. [37]. Copyright 2020, ACS Publishing Limited).

为正.

此外, 由于  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  基化合物的这种特殊的顺磁态声子振动模软化机制, 化合物的声子态密度随着磁有序的变化发生重整化效应, 居里温度  $T_C$  附近原子间位势发生显著变化. 因此, 严格意义上, 简化的格林爱森物理图像不再适用于该化合物, 化合物的格林爱森常数不再在 1-3 之间取值.  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  化合物的格林爱森常数  $\gamma$  可以通过来自 NRIXS 的 VDOS 红移 (声子振动模软化) 的能量根据公式  $\Delta E/E = -\gamma(\Delta V/V)$  计算得到, 即  $\gamma = -1$ . 他们还利用 Lamb-Mössbauer 因子  $f_M$  计算了化合物的德拜温度  $\Theta_D$  随温度的变化曲线, 如图 7(c) 所示<sup>[38]</sup>. 可以看到, 德拜温度从铁磁态的 363 K 降低到顺磁态的 348 K, 降低比例 ~4%, 与我们根据德拜理论计算得到的类似组分  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  的  $\Theta_D$  的变化趋势一致<sup>[37]</sup>, 表明晶格熵增大. 根据德拜理论

$$S_{\text{latt}} = -3Nk_B \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right] + 12Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx,$$

德拜温度  $\Theta_D$  的降低意味着晶格熵  $S_{\text{latt}}$  的增加<sup>[12,37,39]</sup>. 我们的研究表明<sup>[37]</sup>, 在相变温度附近,  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  化合物的德拜温度随温度升高从  $\Theta_D \sim 300$  K (FM) 下降到  $\Theta_D \sim 292$  K (PM), 降幅为 ~3%, 如图 7(d) 所示<sup>[37]</sup>. 与  $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$  相比,  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  的  $\Theta_D$  降幅稍小, 这是由于前者强的一级相变性质使其在相变过程中伴随较大的晶胞体积变化  $\Delta V/V$  所导致<sup>[3]</sup>. 这些结果进一步表明基于德拜理论计算得到的德拜温度的合理性, 并验证了从大体积 FM 相到小体积 PM 相的相变是一个晶格熵增的过程, 和自旋熵增符号一致. 即对于  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  基化合物, 尽管其 PM 相的体积小于 FM 相, 相变过程中晶格熵变与自旋熵变的符号始终相同.

此外, Gruner 等人<sup>[25,26]</sup> 的研究表明,  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  基

化合物顺磁态的声子振动模软化源于费米能级处的电子态密度随着磁有序的破坏而引起的绝热电子-声子耦合作用. 图8给出了利用密度泛函理论计算得到的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物的 $\text{Fe}_I$ 和 $\text{Fe}_{II}$ 原子铁磁态FM、顺磁态PM和固定自旋矩的FSM态的d电子少数自旋的电子态密度曲线DOS(E). 对于这两个不同占位的Fe原子, 铁磁态的DOS(E)曲线费米能级位于+2.0 eV和-1.8 eV的极大值之间的峰谷处, 即出现极小值. 但是, 当材料发生从铁磁态到顺磁态的相变时, 化合物的磁有序被破坏, 近邻原子间的磁矩不再平行, 进而某一Fe原子的上自旋子带与近邻Fe原子的下自旋子带杂化, 能带发生移动. 费米面附近的电子可以像自由电子一样随着固体中原子的微小移动而重新分布, 电子的重新分布会对原子运动产生屏蔽效应, 化合物产生绝热电子-声子耦合作用. 利用密度泛函理论计算得到化合物铁磁态和顺磁态的平均磁矩分别为 $2.2 \mu_B/\text{Fe}$ 和 $1.7 \mu_B/\text{Fe}$ , 在居里温度 $T_C$ 处Fe磁矩减小, 磁有序被破坏, 少数自旋的电子态密度的稳定极小值偏离费米能级, 进而反映了 $T_C$ 周围声子态密度的破坏性变化. 如图8所示,  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物在铁磁态向顺磁态转变的过程中费米能级处的电子态密度明显增加, 化合物发生绝热电子-声子耦合, 进而导致化合物顺磁态的声子振动模软化. 上述结果表明, 任何关于磁-结构/磁弹相变和

晶格熵变的理论研究都需要考虑相变过程中电子能带结构的演化.

以上研究表明, 在 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物中, 绝热电子-声子耦合机制主导化合物的磁弹相互作用. 尽管化合物在发生磁弹相变过程中体积大幅度减小, 但从铁磁相转变为顺磁相的磁性相变引起声子振动模软化, 进而晶格熵增大, 即晶格熵变为正值. 同时, 磁相变过程中的自旋熵变也为正值. 因此,  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物的晶格和自旋熵变的符号相同, 并且晶格熵变与自旋熵变的贡献处在同一数量级, 两者对化合物的总熵变起到协同作用.

### 3 结论

结合前人NRIXS等相关研究、并利用热流测量和德拜理论计算, 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合金相变过程自旋熵变和晶格熵变的符号问题. 一直以来, 具有负热膨胀行为的巨磁热材料体系晶格熵变和自旋熵变的符号相同还是相反备受争议. 巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物和MM'X合金具有相似的特点, 即磁有序相变过程伴随晶格巨大负热膨胀. MM'X合金可通过组分调节使磁相变和结构相变分离. 热流实验结果表明, 不论负热膨胀发生在顺磁区还是铁磁区域, MM'X合金的晶格熵变和自旋熵变的符号始终相同, 符合熵增原理. 对于磁相变和结构相变不能分离的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 巨磁热体系, 结合前人的NRIXS实验结果, 并利用德拜理论计算说明 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物尽管经历从大体积FM到小体积PM相的相变, 但相变过程中的晶格熵仍是熵增的过程, 其自旋和晶格熵变的符号相同, 并且两者协同贡献了整个磁弹相变过程中的总熵变. 此外, 根据MnAs基合金和 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ 基化合物晶格熵变符号的相关理论和实验研究, 磁相变过程中发生声子振动模软化的相则具有更大的晶格熵, 从而决定相变过程中晶格熵变的符号. 这项工作澄清了长期困扰磁热材料研究的难题, 有助于全面理解具有负热膨胀行为的磁晶耦合材料巨磁热效应的内在物理机制及其多场调控原理.

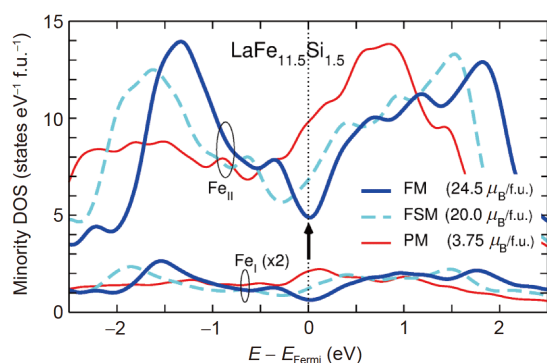


图8 (网络版彩图)基于密度泛函理论计算得到的 $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$ 化合物的 $\text{Fe}_I$ 和 $\text{Fe}_{II}$ 原子的d电子少数自旋的电子态密度曲线DOS(E). 图片来源于文献[26], 已获得授权

Figure 8 (Color online) DFT-computed DOS(E) for minority d electrons of  $\text{Fe}_I$  and  $\text{Fe}_{II}$  in  $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$  (reprinted with permission from ref. [26]. Copyright 2018, APS Publishing Limited).

### 参考文献

- Gschneider Jr. K. A., Pecharsky V. K. Magnetic refrigeration materials (invited). *J Appl Phys*, 1999, 85: 5365–5368



- 2 Franco V, Blázquez J S, Ipus J J, et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices. *Prog Mater Sci*, 2018, 93: 112–232
- 3 Shen B G, Sun J R, Hu F X, et al. Recent progress in exploring magnetocaloric materials. *Adv Mater*, 2009, 21: 4545–4564
- 4 Taguchi Y, Sakai H, Choudhury D. Magnetocaloric materials with multiple instabilities. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606144
- 5 Gschneidner Jr. K A, Mudryk Y, Pecharsky V K. On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition. *Scripta Mater*, 2012, 67: 572–577
- 6 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 7 Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound  $LaFe_{1.4}Si_{1.6}$ . *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 8 Fujita A, Fukamichi K, Wang J T, et al. Large magnetovolume effects and band structure of itinerant-electron metamagnetic  $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$  compounds. *Phys Rev B*, 2003, 68: 104431
- 9 Wada H, Tanabe Y. Giant magnetocaloric effect of  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3302–3304
- 10 Wada H, Matsuo S, Mitsuda A. Pressure dependence of magnetic entropy change and magnetic transition in  $MnAs_{1-x}Sb_x$ . *Phys Rev B*, 2009, 79: 092407
- 11 Hu F X, Shen B G, Sun J R. Magnetic entropy change in  $Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8}$  alloy. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3460–3462
- 12 Li B, Ren W J, Zhang Q, et al. Magnetostructural coupling and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 172506
- 13 Gong Y Y, Wang D H, Cao Q Q, et al. Electric field control of the magnetocaloric effect. *Adv Mater*, 2015, 27: 801–805
- 14 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 15 Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 16 Trung N T, Biharie V, Zhang L, et al. From single-to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric  $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$  compounds. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 162507
- 17 Zhao Y Y, Hu F X, Bao L F, et al. Giant negative thermal expansion in bonded  $MnCoGe$ -based compounds with  $Ni_2In$ -type hexagonal structure. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1746–1749
- 18 Liu E K, Wang W H, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magneto-responsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873
- 19 Brück E, Kamarad J, Sechovsky V, et al. Pressure effects on the magnetocaloric properties of  $MnFeP_{1-x}As_x$ . *J Magn Magn Mater*, 2007, 310: e1008–e1009
- 20 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Phase relationships and crystallography in the pseudobinary system  $Gd_5Si_4-Gd_5Ge_4$ . *J Alloys Compd*, 1997, 260: 98–106
- 21 Hu F X, Gao J, Qian X L, et al. Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems  $La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.9}Si_{1.1}$ . *J Appl Phys*, 2005, 97: 10M303
- 22 Johnson V. Diffusionless orthorhombic to hexagonal transitions in ternary silicides and germanides. *Inorg Chem*, 1975, 14: 1117–1120
- 23 Anzai S, Ozawa K. Coupled nature of magnetic and structural transition in  $MnNiGe$  under pressure. *Phys Rev B*, 1978, 18: 2173–2178
- 24 Łazewski J, Piekarczyk P, Tobała J, et al. Phonon mechanism of the magnetostructural phase transition in  $MnAs$ . *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 147205
- 25 Gruner M, Keune W, Roldan Cuenya B, et al. Element-resolved thermodynamics of magnetocaloric  $LaFe_{1.3-x}Si_x$ . *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 057202
- 26 Landers J, Salamon S, Keune W, et al. Determining the vibrational entropy change in the giant magnetocaloric material  $LaFe_{11.6}Si_{1.4}$  by nuclear resonant inelastic X-ray scattering. *Phys Rev B*, 2018, 98: 024417
- 27 Jia L, Liu G J, Sun J R, et al. Entropy changes associated with the first-order magnetic transition in  $LaFe_{1.3-x}Si_x$ . *J Appl Phys*, 2006, 100: 123904
- 28 Caron L, Trung N T, Brück E. Pressure-tuned magnetocaloric effect in  $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$ . *Phys Rev B*, 2011, 84: 020414
- 29 Trung N T, Zhang L, Caron L, et al. Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 172504
- 30 Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. Giant barocaloric effect in hexagonal  $Ni_2In$ -type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature. *Sci Rep*, 2015, 5: 18027
- 31 Aznar A, Lloveras P, Kim J Y, et al. Giant and reversible inverse barocaloric effects near room temperature in ferromagnetic  $MnCoGeB_{0.03}$ . *Adv Mater*, 2019, 31: 1903577

- 32 Bao L F, Hu F X, Wu R R, et al. Evolution of magnetostructural transition and magnetocaloric effect with Al doping in  $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{Al}_x$  compounds. [J Phys D-Appl Phys](#), 2014, 47: 055003
- 33 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
- 34 Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, et al. The sign of lattice and spin entropy change in the giant magnetocaloric materials with negative lattice expansions. [J Magn Magn Mater](#), 2020, 512: 166983
- 35 Hu F X, Shen B G, Sun J R, et al. Great magnetic entropy change in  $\text{La}(\text{Fe}, M)_{13}$  ( $M = \text{Si}, \text{Al}$ ) with Co doping. [Chin Phys](#), 2000, 9: 550–553
- 36 Fujita A, Fujieda S, Hasegawa Y, et al. Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides. [Phys Rev B](#), 2003, 67: 104416
- 37 Hao J Z, Hu F X, Wang J T, et al. Large enhancement of magnetocaloric and barocaloric effects by hydrostatic pressure in  $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$  with a  $\text{NaZn}_{13}$ -type structure. [Chem Mater](#), 2020, 32: 1807–1818
- 38 Rosén J, Grimvall G. Anharmonic lattice vibrations in simple metals. [Phys Rev B](#), 1983, 27: 7199–7208
- 39 Ranke P J, de Oliveira N A, Mello C, et al. Analytical model to understand the colossal magnetocaloric effect. [Phys Rev B](#), 2005, 71: 054410

## Sign of lattice and spin entropy change during phase transition in giant magnetocaloric materials

HAO Jia-Zheng<sup>1</sup>, HU Feng-Xia<sup>1,2,3\*</sup>, YU Zi-Bing<sup>1,2</sup>, SHEN Fei-Ran<sup>1,2</sup>, ZHOU Hou-Bo<sup>1,2</sup>,  
GAO Yi-Hong<sup>1,2</sup>, QIAO Kai-Ming<sup>1,2</sup>, LIANG Wen-Hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Cheng<sup>1,2</sup>,  
WANG Jing<sup>1,2,4</sup>, SUN Ji-Rong<sup>1,2,3</sup> & SHEN Bao-Gen<sup>1,5,2,3</sup>

<sup>1</sup> Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

<sup>2</sup> School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>3</sup> Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China;

<sup>4</sup> Fujian Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350108, China;

<sup>5</sup> Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China

Solid-state refrigeration based on the magnetocaloric effect (MCE) has garnered worldwide attention because of its superior energy conservation and environment friendliness. A common feature of giant magnetocaloric materials is the simultaneous magnetic and lattice transitions, while some of them undergo negative expansion, i.e., lattice contraction, during the transition from the ferromagnetic (FM) to the paramagnetic (PM) phase. Generally, a larger lattice volume indicates softer phonons and therefore a larger phonon entropy. However, experimental and theoretical studies have shown that there are great differences in the mechanism of phonon modes for different materials. In particular, the strengthening or softening of the phonon vibration mode during magnetic phase transition determines the magnitude and sign of lattice entropy change. Therefore, for the giant MCE materials with negative thermal expansion, whether the sign of lattice and spin entropy change is the same or the opposite has always been controversial. Combined with previous studies of nuclear resonance inelastic X-ray scattering (NRIXS), and by means of heat flow measurements and Debye theory calculations, we have clarified the sign of lattice and spin entropy change of giant magnetocaloric La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based compounds and MM'X alloys with negative thermal expansion. Results show that the lattice and spin entropy changes retain the same sign for La(Fe, Si)<sub>13</sub>-based compounds and MM'X (M, M' = transition element, X = main element) alloys, which conforms to the principle of entropy increase. This work is helpful in fully understanding the intrinsic mechanism of giant magnetocaloric effect and its multi-field regulation for magnetostructural/magnetoelastic materials with negative thermal expansion during phase transition.

**sign of lattice entropy change, sign of spin entropy change, phase transition, negative lattice expansion, magnetocaloric effect**

**PACS:** 75.30.Sg, 65.40.Gr, 68.35.Rh, 65.40.De

**doi:** [10.1360/SSPMA-2020-0328](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0328)