低温量热制冷中限制一级相变材料的耗散损失：全过渡金属Ni(-Co)-Mn-Ti赫斯勒合金案例研究

Benedikt Beckmann[a, *]，David Koch[b]，Lukas Pfeuffer[a]，Tino Gottschall[c]，Andreas Taubel[a]，Esmaeil Adabifiroozjaei[d]，Olga N. Miroshkina[e]，Stefan Riegg[a]，Timo Niehoff[c, f]，Nagaarjhuna A. Kani[a, d]，MarkusE. Gruner[e]，Leopoldo Molina-Luna[d]，Konstantin P. Skokov[a] 和 Oliver Gutfleisch[a]

[a]功能材料，材料科学研究所，达姆施塔特工业大学，达姆施塔特*64287*，德国[b]结构研究，材料科学研究所，达姆施塔特工业大学，达姆施塔特*64287*，德国[c]德累斯顿强磁场实验室（*HLD-EMFL*），亥姆霍兹德累斯顿-罗森多夫研究中心（*HZDR*），德累斯顿*01328*，德国[d]先进电子显微学（*AEM*），材料科学研究所，达姆施塔特工业大学，达姆施塔特*64287*，德国[e]物理学院与杜伊斯堡-埃森纳米集成中心（*CENIDE*），杜伊斯堡-埃森大学，杜伊斯堡*47057*，德国[f]固体物理与材料物理研究所，德累斯顿工业大学，德累斯顿*01069*，德国

文章信息

关键词：赫斯勒合金 磁结构转变 马氏体相变 固态量热制冷 氢

摘要

镍锰基霍斯勒合金，尤其是全过渡金属 Ni(-Co)-Mn-Ti，是高能效固态制冷极具前景的材料，因为其磁结构马氏体相变过程中可以实现显著的多重热效应。然而，迄今为止，针对 Ni(-Co)-Mn-Ti 至关重要的相变熵变 Δs_t 尚无全面研究。在此，我们系统研究了 Δs_t的成分和温度依赖性。结果表明，结构熵变贡献约为 65 J(kgK)$^{-1}$，而在较低温度下，磁子系统相关的日益增大的负熵变对其进行了补偿。这使得 $Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和 $Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$分别在75开尔文和 300开尔文出现补偿温度 T_{comp}，低于该温度时马氏体相变会受到阻滞。此外，我们同时测量了温度和磁场诱导的马氏体相变过程中磁、结构和电子子系统的响应，研究温度接近 T_{comp}时磁滞的异常增大以及由此导致的耗散能增加。在脉冲磁场中同步测量磁化强度和绝热温变 ΔT_{ad} 显示，ΔT_{ad} 发生了变号，并且在 15开尔文下最高可达 15开尔文的显著正向且不可逆的 ΔT_{ad}，这是耗散损失增加和热容降低共同作用的结果。最重要的是，这一现象具有普适性，适用于任何具有不可忽略磁滞的一阶材料以及任何刺激因素，从而有效限制了其热效应用于低温气体液化的可能性。

1. 引言

在人为气候变化和自然能源资源日益枯竭成为全球最紧迫的社会与生存挑战之际，探索节能且环境友好型技术至关重要。这一发展与全球人口增长和生活水平提高密切相关 [1], ，进而带来不断增长的制冷需求[2, 3], ，据预测，本世纪制冷能耗将超过供暖能耗 [4]。目前，大多数室温制冷设备仍采用已有 120 年历史的蒸气压缩制冷循环，其热力学效率低下，并对环境造成严重负面影响 [5]。此外，用于氢液化的压缩式制冷过程效率也被认为较低；而氢对于向可再生能源转型而言，是一种至关重要的替代能源载体 [6, 7], 。[8, 9]因此，未来的制冷用于室温和低温应用的技术需要提供节能且环境友好的替代方案。

因此，固态量热制冷利用热效应材料对外部刺激（如电场或磁场）的响应 [10],静水压力 [11, 12] 和单轴应力 [13]。多重热效应材料可响应一种以上的刺激 [14, 15], 从而能够设计先进的制冷循环，例如先后利用磁场和单轴应力 [16]。根据所选的热力学边界条件，刺激会使材料产生等温熵变 Δs_T 或绝热温变 ΔT_{ad}。常规热效应材料在施加特定外部刺激时会产生$\Delta s_T < 0$ 和 $\Delta T_{ad} > 0$，而逆热效应材料则会表现出 $\Delta s_T > 0$ 和 $\Delta T_{ad} < 0$ [14]。在所有铁性制冷技术中，磁热学被认为是研究最充分的领域 [17, 18], 与广泛使用的基于压缩的技术相比，其热力学效率更高 [19, 20]。

*通讯作者benedikt.beckmann@tu-darmstadt.de (Beckmann) ORCID：0000-0002-2232-1804 (Beckmann)

然而，寻找有前景的磁热材料仍在继续。

自从在 $Gd_5Si_2Ge_2$ [21], 中发现巨磁热效应以来，人们发现了多种因一级相变而具有增强磁热性能的材料体系[22]。其中最具代表性的材料体系包括 La(Fe,Si)$_{13}$ [23, 24], Fe_2P 型化合物 [25–27], 、镍锰基霍斯勒合金 [10, 28–31] ，以及一定程度上的 Fe-Rh [32–34]。在镍锰基霍斯勒合金中，巨热效应与低温马氏体和高温奥氏体之间的一级磁结构马氏体相变相关联。本研究考察了多热效应全过渡金属 Ni(-Co)-Mn-Ti 霍斯勒合金；由于其机械稳定性得到改善 [39, 40], 、体积变化较大[46] ，且马氏体相变温度 T_t 和奥氏体居里温度 T_C^A [38, 46, 47] 易于调控，这类合金近年来在磁热 [35–38], 、弹热[39–42], 、压热 [43, 44] 及多热学 [45] 领域备受关注。

一般而言，了解任何特定热效应材料中相变熵变 Δs_t 对成分和温度的依赖关系，对于开发具有定制性能、适用于固态制冷的样品至关重要。因此，无论选择何种外部刺激来驱动相变，相变熵变都具有普遍重要性，其表达式为

$$\Delta s_t = \Delta s_{lat} + \Delta s_{mag} + \Delta s_{el} \quad (1)$$

其中， Δs_{lat}、 Δs_{mag} 和 Δs_{el} 分别是结构、磁性和电子子系统所对应的熵变贡献。Kihara 等人指出，赫斯勒合金中马氏体相变的熵变主要由结构子系统主导，而电子子系统的贡献可以忽略不计[48], ，即 $|\Delta s_{lat}| > |\Delta s_{mag}| >> |\Delta s_{el}|$。在 Ni(-Co)-Mn-Ti 等逆磁热赫斯勒合金中，主导项 Δs_{lat} 为正，而 Δs_{mag} 在低温下逐渐变得更负。晶格熵变的正贡献与磁熵变的负贡献相互对抗，由此产生了“逆磁热材料的困境”[49] ，并在补偿温度T_{comp}处相互抵消；低于该温度时，由于缺乏驱动力，马氏体相变会受到热力学抑制。在文献中，这种热力学效应通常称为动力学冻结，并已在多种经典 Ni(-Co)-Mn-X 赫斯勒合金中得到描述，其中 X 为主族元素，包括 Sn [50], 、Sb [51], 、Al [52] 和 In [49, 53–55]。然而，冻结现象并不限于赫斯勒合金，也会出现在其他逆磁热材料中，例如 Fe-Rh化合物 [34]。

在本研究中，我们厘清了多热效应全过渡金属 Ni(-Co)-Mn-Ti霍斯勒合金中磁结构马氏体相变的转变熵变各组成部分，因为迄今尚无针对该材料体系中 Δs_t 的全面研究，尽管转变熵变是决定所有热效应的基本材料性质。在此基础上，我们分析了磁、结构和电子子系统对温度诱导和磁场诱导马氏体相变的响应，发现温度接近及低于 T_{comp}时，磁滞宽度异常增大。基于此，我们揭示了不可忽略的磁滞及一级相变相关耗散损失对绝热温变的不利影响，这对于近年来逐渐受到关注的低温热效应制冷应用（例如氢液化 [56–58]）构成了关键限制。

2. 实验细节

2.1. 合成

通过在保护性氩气氛中电弧熔炼高纯元素，合成了各种 $Ni_{50-x}Co_xMn^{50-y}Ti_y$ (x=0,15,17 & 6≤y≤17) 样品。由于存在蒸发损失，额外添加了 3% 的锰。每份 10 g 样品均至少翻转并重熔五次，以确保元素均匀分布。根据参考文献 [38], 中优化的热处理条件，铸锭在氩气氛下密封于石英安瓿中，并在 1323 K 下退火 96 h。随后，将石英管在水中打破，使样品淬火。

2.2. 微观结构与结构表征

通过透射几何下的粉末X射线衍射（XRD）表征晶体结构和物相纯度。室温XRD采用 *Stoe* Stadi P 衍射仪进行，使用 Mo $K_{\alpha 1}$ 辐射和位置敏感探测器， 2θ 范围为 5° 至 50°，有效步长为 0.01°。温度依赖的XRD采用专用衍射仪进行，使用 Mo $K_{\alpha 1}$ 辐射和*Dectris* Mythen 1K R 硅条探测器， 2θ 范围为 7° 至 58°，有效步长为 0.009°。有关该装置的详细说明见参考文献 [59]。在此装置中，粉末样品与 *NIST* SRM 640d 硅标准粉末混合，并粘附在石墨箔上。退火后的电弧熔炼块体样品被研磨成粒径为 <80 μm 的粉末。为释放球磨诱导应力，对粉末进行退火再结晶。采用里特维尔德精修进行结构分析：奥氏体和非调制马氏体使用 *FullProf* 软件包 [60], 调制马氏体使用 *JANA2006*[61] 。晶体结构图像使用 *VESTA* [62]生成。

采用背散射电子（BSE）成像和能谱对微观结构和化学成分进行了分析

使用搭载于*Tescan* Vega3扫描电子显微镜（SEM）上的能量色散X射线谱（EDX）。使用*Zeiss* Axio Imager.D2M获取奥氏体和马氏体的光学显微照片。基于高分辨率透射电子显微镜，对选定样品在室温下的纳米结构进行了表征

（HRTEM）图像和选区电子衍射（SAED）图样由一台200 kV *JEOL* JEM 2100-F透射电子显微镜（TEM）获取。透射电子显微镜薄片在80 K下使用Gatan 691精密离子抛光系统（PIPS），按照参考文献 [63]中描述的流程，通过两步离子研磨工艺制备。

2.3. 磁测量

磁测量使用*LakeShore* 振动样品磁强计（VSM）和*Quan-tum Design*物性测量系统（PPMS- 14T）进行。定磁场测量的升温和降温速率为 2 $Kmin^{-1}$。等温测量的磁场扫描速率为 5 mTs^{-1}。为消除磁场诱导相变的残留效应，每次等温磁测量后均采用间断式温度程序。在该程序中，样品先加热至转变温度以上，再于零场下冷却至转变温度以下。根据依赖于磁场的磁测量结果，按照参考文献 [64, 65] 中的指南，利用麦克斯韦关系计算磁场诱导马氏体相变的等温熵变 $\Delta s_T(T,H)$

$$\Delta s_T(T,H) = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \tag{2}$$

根据定磁场磁测量结果，利用克劳修斯–克拉佩龙（CC）方程估算转变熵变 Δs_t

$$\frac{\Delta M}{\Delta s_t} = \frac{dT_t}{\mu_0 dH} \tag{3}$$

利用 1特斯拉下相变过程中磁化强度的变化 ΔM，以及基于 $M(T)$ 在 0.1、1 和 2特斯拉下的测量结果确定的相变对磁场刺激的敏感性 $dT_t/\mu_0 dH$。下文将利用克劳修斯–克拉佩龙方程估算的相变熵变标记为 $\Delta s_{t,\,CC}$。

为监测补偿温度附近及以下马氏体相变过程中材料三个子系统的响应，我们采用专为 PPMS-14T 振动样品磁强计选件设计的插入装置，同时测量了磁化强度 M、应变 $\Delta L/L_0$ 和电阻率 ρ。为尽量降低织构的影响并提高统计稳健性，应变取两只应变计检测值的平均值；这两只应变计分别平行和垂直于磁场方向粘贴在样品表面。通过同时测量粘贴在石英样品架上的两只参考应变计，对应变计自身受温度和磁场影响产生的响应进行了校正。电阻率采用两触点法测定。该装置的详细说明见参考文献[66]。

2.4. 量热法

使用 PPMS-14T 在 0、2、5 和 14 T 的磁场下，于 2 K 至 395 K 的温度范围内测量了磁场相关的热容 $c_p(T,H)$。材料的总熵 $s(T,H)$ 计算如下：

$$s(T,H) = \int_{2K}^{T} \left(\frac{c_p}{T}\right)_H dT. \tag{4}$$

基于该测量结果计算的磁场依赖性相变熵变，下文标记为 $\Delta s_t^{H_i,\ c_p}$。

使用 *Netzsch* DSC 404 F1 Pegasus 差示扫描量热仪，在 150 K 至 700 K 的温度范围内进行差示扫描量热法（DSC）测量，供暖和制冷速率为 5 $Kmin^{-1}$。为此，在配备液氮冷却系统的银炉装置中使用了铝坩埚。通过对相变区间内经基线校正的质量比热流 $\dot{Q}$ 进行积分，确定逆向马氏体相变（即马氏体向奥氏体转变）的相变熵变 Δs_t

$$\Delta s_t = \int_{A_s}^{A_f} \left(\dot{Q} - \dot{Q}_{Baseline}\right) T^{-1} \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1} dT \tag{5}$$

其中，A_s 和 A_f 分别为相变的起始温度和终止温度。对于选定的样品，通过使用蓝宝石作为热容标准物质进行额外的校准测量，并据此计算零场热容，验证了这一流程。为区分这两种方法，下文使用 $\Delta s_t^{0T,\ \dot{Q}}$ 和 $\Delta s_t^{0T,\ c_p}$。

2.5. 绝热温变测量

在德累斯顿强磁场实验室（HLD），通过螺线管磁体在10、14、20、30和50 T的脉冲磁场中，同时测量了样品的磁化强度和与磁热效应相关的绝热温变 ΔT_{ad}。磁场通过经校准的拾取线圈测定。每个脉冲的最大场强总是在13 ms后达到。绝热温变采用一根薄型T型热电偶测量，该热电偶用银环氧树脂粘接在两片样品之间[67]。与此同时，使用绕在样品周围的补偿式分裂线圈测量样品的磁化强度；该线圈还包括一个绕线方向相反的非磁性对应线圈（见补充材料S1）。对电压信号进行数值精细补偿，利用拾取线圈的磁场诱导信号施加小幅修正，随后积分得到无量纲磁化强度。

在配备温度箱的*Instron* 5967 30 kN 万能试验机上，检测到了与弹热效应相关的绝热温变。分别通过安装在靠近试样的压缩压板上以及载荷传感器上的应变计引伸计监测应变和力。为确保

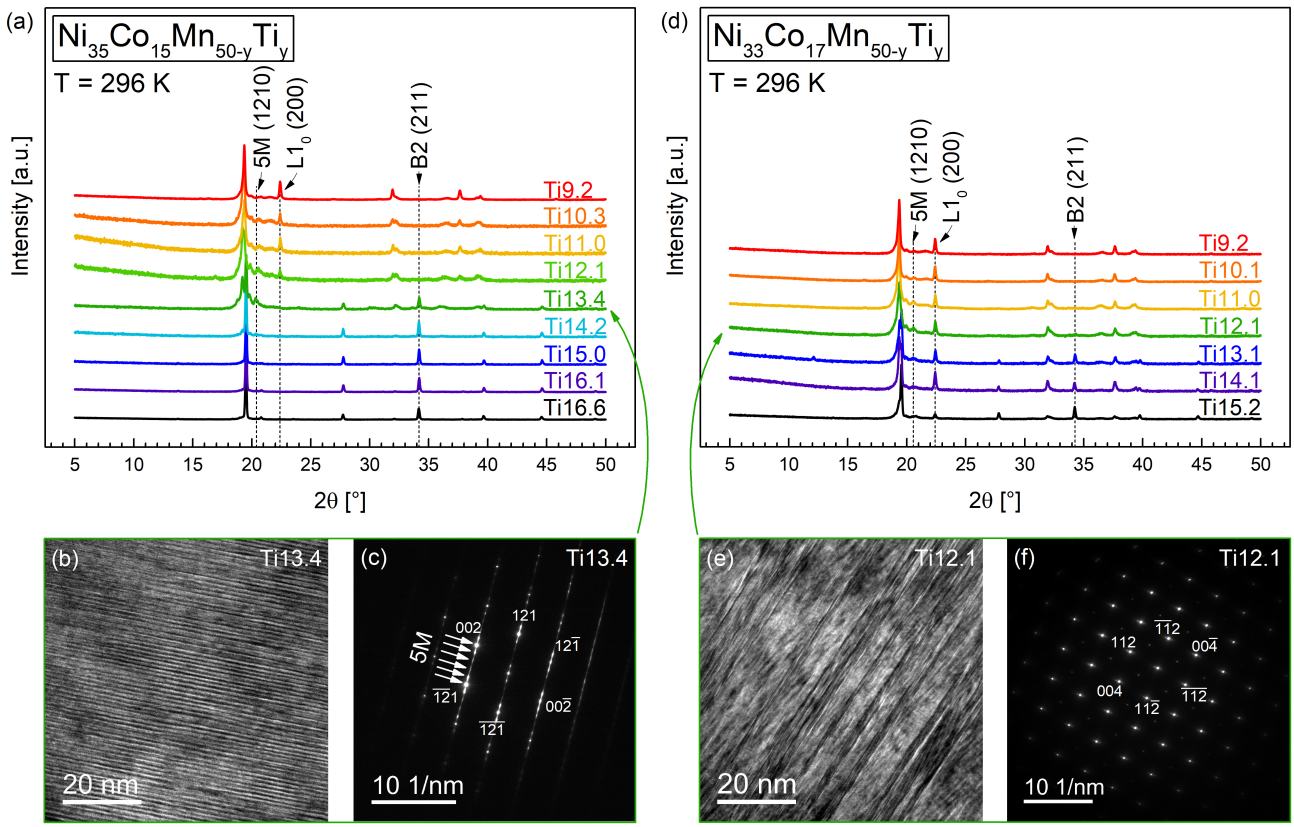


图 1：退火后名义成分为 $Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ (a) 和 $Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ (d) 粉末的室温X射线衍射图谱，显示随着Ti含量降低，晶体结构逐渐从立方B2奥氏体转变为非公度调制单斜相与非调制四方$L1_0$ 的混合相，最终转变为单相$L1_0$ 马氏体（见竖直虚线）。每个图谱的强度均已归一化。图谱根据能量色散X射线谱测得的Ti含量标注。高分辨透射电子显微镜图像（b、e）和选区电子衍射图谱（c、f）分别显示了$Ni_{33.9}Co_{14.6}Mn_{38.1}Ti_{13.4}$ (b、c)中的5M调制马氏体，以及$Ni_{31.6}Co_{16.6}Mn_{39.7}Ti_{12.1}$ (e、f)中的非调制$L1_0$ 马氏体。5M调制马氏体和非调制$L1_0$ 马氏体的选区电子衍射图谱分别沿 [420] 和 [110] 带轴获得。

准绝热条件，采用了 $3 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ 的应变速率 [63]。ΔT_{ad} 使用安装在样品表面的 K 型热电偶进行了测量。

2.6. 密度泛函理论（DFT）

为深入考察钴对磁性特性的影响，我们基于XRD实验测得的晶格参数，对铁磁性立方B2奥氏体进行了密度泛函理论计算。化学无序在相干势近似（CPA）框架内通过解析方法建模，从而能够在较小的晶胞中模拟无序结构。我们采用慕尼黑SPR-KKR代码 [68, 69] 的全势模式，并结合标量相对论修正，通过Korringa–Kohn–Rostoker（KKR）方法获得总磁化强度和交换常数。交换关联泛函采用Perdew、Burke和Ernzerhof（PBE）方案 [70]，并在广义梯度近似（GGA）框架下处理。角动量展开至 $l_{max} = 3$（f态）。我们假定，当势函数误差降至 10^{-6}以下时，电子自洽即已达到。布里渊区积分采用特殊点方法，使用包含1540个点的规则 k点网格，该网格对应于整个布里渊区中的 39×39×39网格。按照Liechtenstein方法 [71]，计算了海森堡模型交换参数 J_{ij}，这些参数对应于团簇半径为四个晶格常数范围内、不同化学类型和位置的原子对 i 和 j。

3. 结果与讨论

3.1. 结构分析

名义成分和化学均匀的全过渡金属 Ni_{35}钴$_{15}$锰$_{50-y}$Ti$_y$ (9≤y≤17) 以及 Ni_{33}钴$_{17}$锰$_{50-y}$Ti$_y$ (9≤y≤15赫斯勒合金的室温X射线衍射图谱分别如图1 (a)和(d)所示。与 [47], 随着Ti含量降低，立方B2奥氏体逐渐转变为非公度调制单斜相与非调制四方$L1_0$，最终形成单相$L1_0$ 马氏体的现象相符。在两个系列中，这表明可以通过成分调控马氏体相变。所有样品中均未检测到马氏体和奥氏体以外的其他相。随着Ti含量降低，$L1_0$ 马氏体的体积分数增加，这与经典赫斯勒

合金（如Ni-Mn-Ga、 [72], Ni-Mn-Sn、 [73, 74] 以及Ni-Mn-In）[75]。B2有序奥氏体根据(111)衍射峰的消失和(200)衍射峰的出现来判定。B2有序与近期中子衍射实验结果 [76]高度吻合，并被认为是奥氏体居里温度 T_C^A 依赖于该材料体系中Ti含量的原因 [38]。

图 1（b、e）和（c、f）分别展示了室温下每个Co系列中一个马氏体样品的高分辨透射电子显微镜图像及相应的选区电子衍射图谱。$Ni_{33.9}$钴$_{14.6}$锰$_{38.1}Ti_{13.4}$ 样品（见图 1（b、c））呈现5M调制马氏体，调制产生的卫星衍射峰证实了这一点。对$Ni_{31.6}$钴$_{16.6}$锰$_{39.7}Ti_{12.1}$ （见图 1 （e、f））的透射电子显微镜分析表明，其为非调制$L1_0$ 马氏体。因此，两组选区电子衍射图谱均与粉末X射线衍射结果吻合良好。

3.2. 相变熵变

为详细研究成分变化对全d金属Ni(-Co)-Mn-Ti赫斯勒合金中磁结构马氏体相变的影响，我们对名义成分为$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ (9≤y≤17)和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$(9≤y≤15)的样品进行了1特斯拉等场磁化测量，结果分别见图2（a）和（d）。由于低温弱磁性马氏体向高温顺磁或铁磁奥氏体转变时伴随磁化强度变化，因此马氏体相变清晰可见，且与室温XRD结果吻合良好（见图1（a）和（d））。在每个Co系列中，温度越低，奥氏体饱和磁化强度越高；Ti含量越高， $T_C^A - T_t$ 也越大，因此在较低温度下可获得更大的磁化强度变化。密度泛函理论计算表明，添加Co会提高饱和磁化强度并增强铁磁耦合（见补充材料S2），因此在任一给定转变温度下，$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 的 ΔM 均大于$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 。后文将指出，转变温度较低的样品在低温下磁化强度升高与残余奥氏体的存在有关。马氏体相变温度 T_t 和奥氏体居里温度 T_C^A 与 e/a 的成分依赖关系，在 $T \geq T_{comp}$时可用平均每原子价电子数很好地描述，正如文献 [38]所示。然而，基于 e/a 比值对 T_t 的估算在 $T = T_{comp}$ 时不再适用，因为在Ti含量分别超过16.1原子百分比和12.1原子百分比的$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$及$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列样品中，低于约75开尔文和300开尔文时均观察不到温度诱导的马氏体相变。这与 [47]的结果吻合，其中名义成分为$Ni_{33}Co_{17}Mn_{35}Ti_{15}$ 的样品未观察到相变。

已进行零场差示扫描量热测量，以分析Ni(-Co)-Mn-Ti 中马氏体相变相关转变熵变的温度依赖性。热流数据如下所示：镍$_{35}$钴$_{15}$锰$_{50-y}$钛$_y$ 和镍$_{33}$钴$_{17}$锰$_{50-y}$钛$_y$ 分别见图2 （b）和（e）。冷却和升温过程中，正向和逆向马氏体相变分别表现为清晰可见的放热峰和吸热峰。转变熵变根据升温曲线下方的面积计算（见公式5）。从定性角度看，可以清楚地看到，随着马氏体相变温度升高、Ti含量相应降低， Δs_t 均有所增加， ΔM 和 $T_C^A - T_t$ 在两个系列中均如此。

图2(c)和(f)分别展示了$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 中马氏体到奥氏体相变的相变熵变。在两个系列中，用于确定 Δs_t 的各种方法所得结果与文献值 [35, 37, 39, 42, 44]均吻合得非常好。正的晶格熵变 Δs_{lat} 与随温度降低而逐渐增大的负磁熵变Δs_{mag} 相互竞争，导致 $T_t \leq T_C^A$ 的 $\Delta s_t = \Delta s_{lat} + \Delta s_{mag}$总体下降。在 T_{comp}处，两种熵变贡献相互抵消；对于$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列，这一温度分别约为75开尔文和300开尔文。这些补偿温度与图2(a、d)所示的等场磁化曲线高度吻合，因为在相应的T_{comp}以下未观察到相变。两个系列之间 T_{comp} 的显著差异源于：在任意给定温度下，$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 的负磁熵变贡献更大，这是由于Co含量增加使奥氏体相中的铁磁耦合和饱和磁化强度增强。

如果由于奥氏体相中不存在铁磁有序， $T_t \geq T_C^A$ ，Δs_{mag} 趋近于零，且相变熵变完全由结构子系统贡献 Δs_{lat} [49]定义，其值约为65 J(kgK)$^{-1}$。由于两组系列在 $T_t \geq T_C^A$ 时的 Δs_t 相同， Δs_{lat} 不受化学成分这些细微调整的影响。为估算Ni(-Co)-Mn-Ti赫斯勒合金在更宽成分范围内的 Δs_{lat} ，我们分析了$Ni_{47.9}Mn_{34.2}Ti_{17.9}$（见补充材料S3）；其成分与$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列有显著差异，而且不含Co，因而可确保马氏体态和奥氏体态 [47]均不存在铁磁有序。测得的相变熵变为66.2 J(kgK)$^{-1}$ ，表明 Δs_{lat} 与Co含量无关，因此代表了全过渡金属Ni(-Co)-Mn-Ti赫斯勒合金中 Δs_t 的上限。该数值也与文献 [40]中报道的标称成分$Ni_{50}Mn_{31.75}Ti_{18.25}$ 的66.1 J(kgK)$^{-1}$高度吻合。鉴于 Δs_{lat} 显然不受Co和Ti含量巨大差异的影响，可以假定在高于 T_C^A 的温度下，$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列的相变熵变也保持恒定。然而，确切规律仍不清楚，因为Ti含量低于约9原子百分比的样品会形成两种截然不同的富Ti相和贫Ti相，且各自具有不同的马氏体相变温度

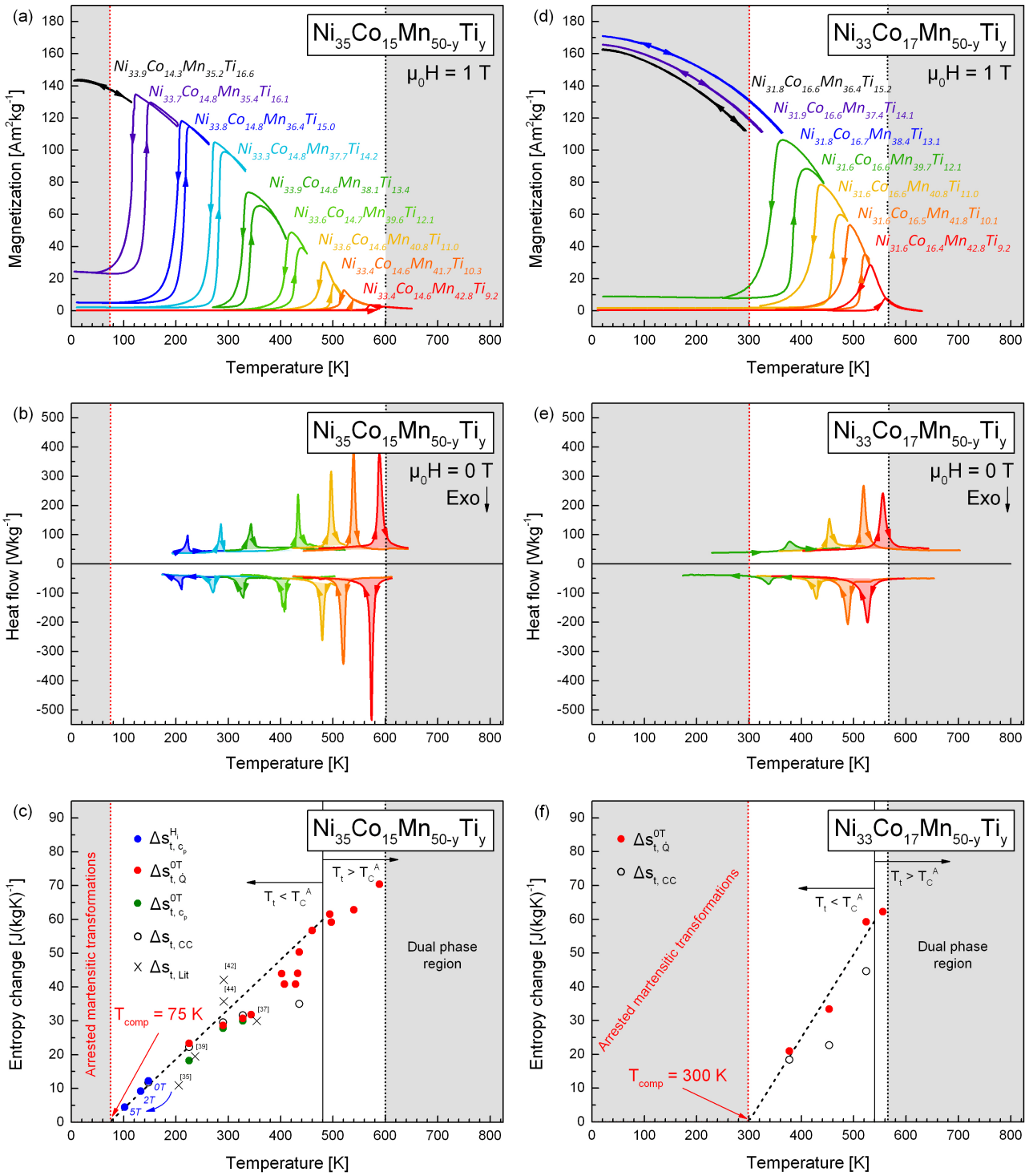


图2：$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列（a、b、c）和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列（d、e、f）的1特斯拉等场磁化曲线（a、d）、零场热流曲线（b、e）和相变熵变（c、f）。所有样品均以能量色散X射线谱测定的成分标记。（b、e）热流曲线下方的阴影区域定性地示意了相变熵变。（c、f）相变熵变由PPMS-14T c_p 测量（蓝色）、经蓝宝石校准的DSC c_p 测量（绿色）、DSC热流测量（红色）以及克拉修斯-克拉珀龙关系（空心圆）确定。文献值 [35, 37, 39, 42, 44]（叉号）用于对比。虚线用于引导视线。$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 系列的补偿温度 T_{comp} 估计分别为75开尔文和300开尔文。估算的马氏体相变温度 T_t 等于奥氏体居里温度T_C^A 时的温度以垂直实线表示。低温和高温处的阴影区域分别示意马氏体相变受阻区域和化学成分不均匀的双相微观结构区域。

根据其 e/a 比值（见补充材料S4），由于相应非相变相的寄生贡献，这些相变可检测到的热流对于 Δs_t 测定而言并不可靠。有趣的是，具有 $T_t \geq T_C^A$ 的化学均匀单相样品表现出相似的转变熵变$\Delta s_t = \Delta s_{lat}$，约为65 J(kgK)$^{-1}$，尽管存在不同的马氏体晶体结构。将调制正交4O(IC) $Ni_{47.9}Mn_{34.2}Ti_{17.9}$（$a = 4.37$ Å、 $b = 5.50$ Å、 $c = 4.27$ Å、$\beta = 90°$、 $q = (0, 0, 0.498)$，300开尔文时，见补充材料S3）与几乎相同的非调制$L1_0$ $Ni_{33.4}Co_{14.6}Mn_{42.8}Ti_{9.2}$（$a = 3.64$ Å、 $c = 7.27$ Å，296 K时，见图1（a））以及 $Ni_{31.6}Co_{16.4}Mn_{42.8}Ti_{9.2}$（$a = 3.64$ Å、$c = 7.25$Å，296 K时，见图1（d））进行比较即可证明这一点。

与具有逆磁热效应的经典赫斯勒合金相比，[49–55]，75开尔文和300开尔文的补偿温度分别代表着最低和最高的 T_{comp} 值之一，凸显了全d金属Ni(-Co)-Mn-Ti体系的多样性。$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 中300开尔文的补偿温度也清楚表明，受阻的马氏体相变源于热力学因素，而非动力学起源。在 $T_t \geq T_C^A$ 下，65 J(kgK)$^{-1}$ 的相变熵变远高于经典赫斯勒合金的典型值：Ni-Mn-Ga约为30 J(kgK)$^{-1}$，Ni-Mn-In [77, 78], 45 J(kgK)$^{-1}$，Ni-Mn-Sn [79], 50 J(kgK)$^{-1}$，Ni-Co-Mn-Sn [80] J(kgK)$^{-1}$，而Ni-Co-Mn-In为55 J(kgK) [49]。

结合参考文献中发表的Ni-Co-Mn- Ti相图[38], ，转变熵变的温度依赖性（见图2(c, f)）可通过调节Ni/Co和Mn/Ti比，为任意给定的热效应制冷应用设计具有定制性能的样品。对于以下基于 Δs_t 在转变温度范围内 $T_{comp} \leq T_t \leq T_C^A$ 的底层通用设计概念的简化说明，假设转变宽度 $A_f - A_s$ 为恒定且不可忽略。在任意固定的 T_t条件下，Co含量较高的样品表现出较小的 Δs_t和较大的 ΔM 值，根据克劳修斯-克拉佩龙关系（见公式3），这会提高相变的磁场敏感性 $dT_t/\mu_0 dH$。因此，由于 $dT_t/\mu_0 dH$增强，这类样品在最高达2 T的适中磁场变化下可产生较大的非饱和磁热效应。然而，由于 Δs_t相对较小，饱和磁热效应会受到限制。相反，在相同的 T_t条件下，Co含量较低的样品表现出较大的 Δs_t 和较小的 ΔM 值，因此在足够大的磁场中，克服相变较低的磁场敏感性后，可获得更大的饱和磁热效应。增强的饱和磁热效应与提高的机械稳定性[39, 40]相结合，可理想地应用于多热效应制冷循环[16], ，使全d金属Ni-Co-Mn-Ti赫斯勒合金优于经典赫斯勒合金；后者由于 Δs_t 值较小而饱和磁热效应较低，且脆性更大 [81]。

对于$Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$，随着磁场增强，转变熵变逐渐减小（见图2 (c)，蓝色实心圆），这表明就 T_t 向 T_{comp}及其以下移动而言，化学成分与磁场具有等效作用；这一点将在图3 和4的讨论中进一步详述。

3.3. 受阻的马氏体相变

为分析$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$中补偿温度附近及以下、由温度和磁场诱导的马氏体相变对磁性、结构和电子子系统的响应，我们对$Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$进行了磁化强度 M、应变$\Delta L/L_0$ 和电阻率 ρ 的同步测量。等磁场曲线和等温曲线分别如图3(a)和(b)所示。从两幅图中可以看出，马氏体是低温、低磁化强度和高电阻率相。两个应变计测得的平均应变与[47] 以及变温X射线衍射测量结果（见补充材料S5）吻合良好；这些结果表明，对于无织构多晶样品，从调制单斜6M(IC)马氏体（20 K时$a = 4.34$ Å、 $b = 5.46$ Å、$c = 4.24$ Å、 $\beta = 93.4°$、$q = (0, 0, 0.345)$）转变为立方B2奥氏体（300 K时 $a = 2.950$ Å）期间，平均各向同性应变约为0.4%。应变值的微小偏差源于热处理 [38]期间异常晶粒长大形成的优化微观结构，其晶粒尺寸较大。马氏体相中电阻率升高是由于形成了孪晶界（见图3(b)插图），这会增大电子散射截面。绝对ρ值与名义成分为$Ni_{35}Co_{15}Mn_{35}Ti_{15}$ [47] 和$Ni_{35}Fe_{15}Mn_{35}Ti_{15}$ [82]的样品相近。

所有子系统的温度依赖性（见图3 （a））表明，磁场使高温铁磁奥氏体得以稳定，从而导致可观测到的转变温度随磁场强度增加而降低。低温下残余奥氏体的含量随磁场增强而增加，这是因为微观尺度上由轻微化学成分不均匀性造成的局部转变温度分布越来越多地移至 T_{comp} [49]以下。场冷后的高磁化强度和应变值以及低电阻率同时测量结果证实了这一点。该趋势持续发展，直至马氏体相变在大于5特斯拉的磁场中完全受抑。马氏体相变受抑制的温度与75开尔文的补偿温度高度吻合；该补偿温度是根据成分对 Δs_t 在Ni_{50-x}钴$_x$锰$_{50-y}Ti_y$系列中的影响确定的，如图2 （c）所示，这表明在此情境下化学成分与磁场的影响等效。等温磁化曲线（见图3 （b））显示，磁场诱导相变一直延续至10开尔文，因为每个测量温度均在零场下达到。低

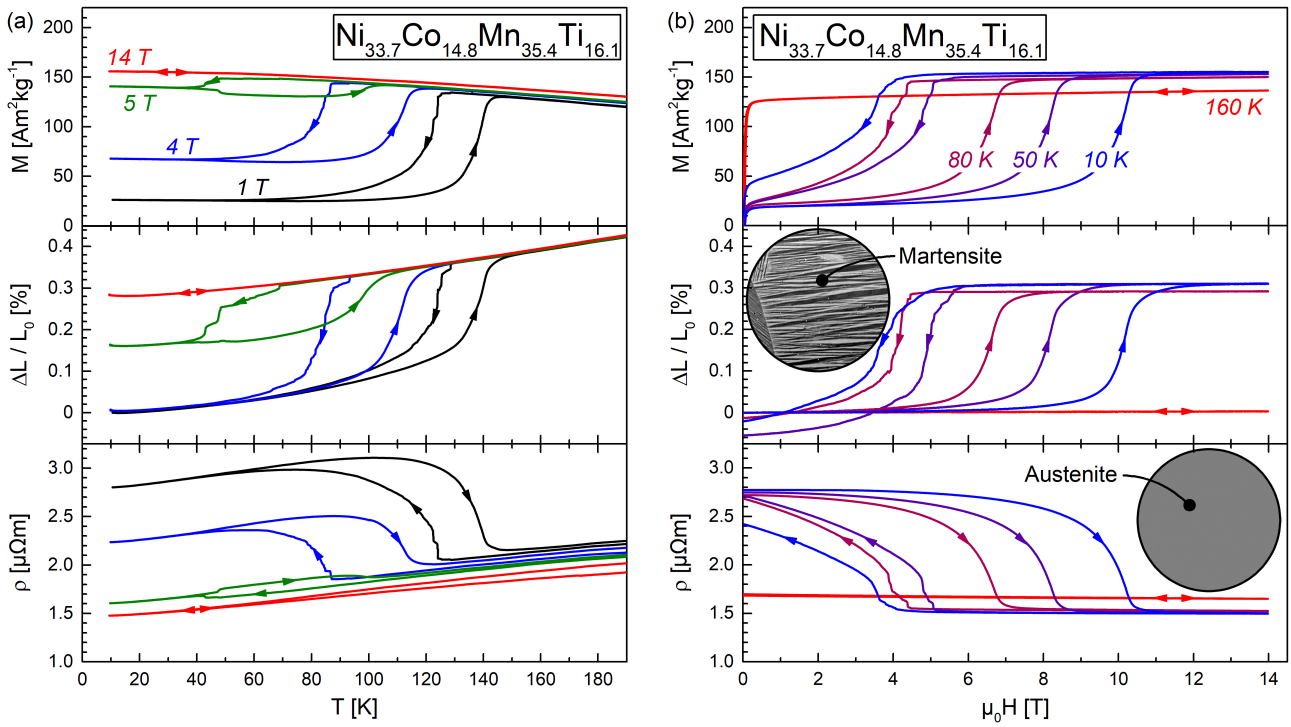


图3： $Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}Ti_{16.1}$ 样品的磁化强度 M、应变 $\Delta L/L_0$ 和电阻率 ρ 等磁场 (a) 与等温 (b) 同步测量结果。(a) 显示了在 1 、 4 、 5 和 14 特斯拉下的温度依赖性。(b) 显示了在 10 、 50 、 80 和 160 K 下的磁场依赖性。图中还给出了马氏体和奥氏体微观结构的示例光学显微照片，分别拍摄于低磁场和强磁场条件下。

磁场下磁化信号中的铁磁背景表明存在残余奥氏体。等磁场和等温测量分别显示，低温下热磁滞宽度和磁滞宽度显著增大。

$Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}Ti_{16.1}$ 中与温度和磁场相关的磁滞结果已汇总于图4(a)所示的相图中。该相图基于通过双切线法确定的马氏体开始温度 M_s 和奥氏体终了温度 A_f 点。为使图示清晰，省略了马氏体终了温度 M_f 和奥氏体开始温度 A_s 。相图显示，等温测量和定磁场测量所得的相变开始点和终了点高度一致。在 M_s达到最大值时，可以清楚地识别出受阻的马氏体相变，因为这表明超过该磁场后，冷却过程中便无法诱发相变。磁滞宽度 H_{Hys} 在 $T \le T_{comp}$处呈现异常行为：随着温度降低，正向马氏体相变向较低磁场方向移动。这种高度非线性且非单调的移动，与高温区（90 K $\le T \le$ 150 K）形成对比；在该温区，随着温度降低，A_f 和 M_s均线性地向较高磁场方向移动。在 $T \le T_{comp}$ 处，当撤去磁场时，磁场诱导的高温相向低温相转变起始点表现异常，导致磁滞加宽并伴随耗散能增加；这似乎是多种材料的一般特征磁热材料，例如经典的镍锰基霍斯勒合金[50–52] 和 Fe-Rh [34]。

为分析相变熵变的磁场依赖性 Δs_t 接近 T_{comp}的情况，对 $Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}Ti_{16.1}$ 进行了热容测量，结果如图 4 （b）所示。数据集与图3 一致，因为在高于 5特斯拉的磁场中，温度无法诱发任何相变。在 0、2 和 5特斯拉下测得的相变熵变（见图 2 （c），蓝色实心圆）逐渐减小，这是因为随着 T_t 低于 T_{comp}，发生相变的材料越来越少。 $s(T)$ 图显示，其与 Δs_T 通过麦克斯韦关系确定的结果高度吻合（见公式 2），且只能观察到较小的等温熵变 Δs_T 和绝热温变 ΔT_{ad} ，因为 T_t 接近补偿温度。此外，热容测量清楚地揭示了升温和制冷过程中逆向马氏体相变与正向马氏体相变分别呈现连续和不连续的特征 [83]。

对 $Ni_{31.6}Co_{16.6}Mn_{39.7}Ti_{12.1}$ 进行磁化强度和应变的同步等磁场测量，发现其行为与 $Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$ 相同：随着磁场增强，制冷后残余奥氏体逐渐增多，这是由 T_t 逐渐向T_{comp} 以下移动所致（见补充材料 S6）。然而，由于其 $dT_t/\mu_0 dH$ 值较小，为 -5.1 KT^{-1} ，而 $Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}$Ti16.1 的该值为 -9.1 KT^{-1} ，因此 14 T 的磁场不足以完全抑制相变，并且

观察到由于 M_s 在 $T \leq T_{comp}$处的异常行为而导致的磁滞展宽。

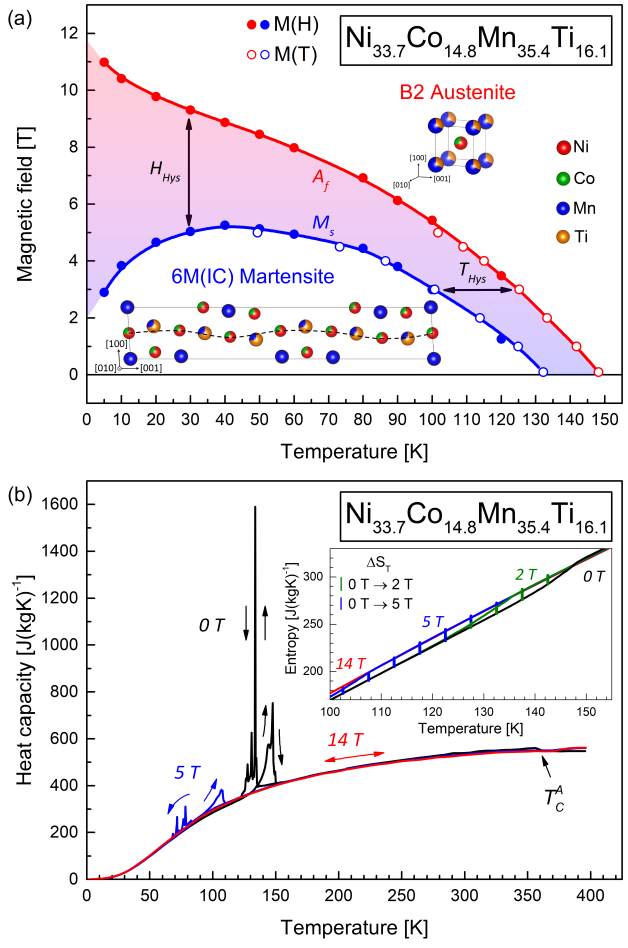


图4： (a) $Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}$$Ti_{16.1}$ 样品的温度和磁场依赖相图，以及高温B2奥氏体和低温6M（IC）马氏体相对应的晶体结构，其中包括原子位置的非公度调制示意图（虚线）。基于 A_f（红色）和马氏体起始温度 M_s （蓝色）测定奥氏体终了温度，二者定义了磁滞和热滞后宽度 H_{Hys} 和 T_{Hys}，其测定基于 $M(H)$ （实心圆）和 $M(T)$（空心圆）测量结果，分别见图3 (b) 和 (a)。(b) $Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}$$Ti_{16.1}$的温度和磁场依赖热容测量。插图显示了基于供暖过程中的 $s(T)$测量结果得到的c_p 图。竖线表示根据麦克斯韦关系计算的等温熵变（见公式2）。

3.4. 脉冲磁场测量

为了考察磁滞的影响，以及其对 ΔT_{ad} 的影响，在接近和低于 T_{comp} 的温度下，对 $Ni_{33.7}$钴$_{14.8}$锰$_{35.4}$$Ti_{16.1}$ 在脉冲磁场中进行了绝热温变测量。磁场诱导的马氏体向奥氏体转变所产生的绝热温变如图 5 (a) 显示了在 15、90 和 170 K 温度下施加各种磁场脉冲的结果。

在 170 K 时，可观察到较小的正 ΔT_{ad} ，这是由于铁磁奥氏体的常规二级磁热效应所致；该温度下仅存在这一相（见图3 (a)）。脉冲磁场在绝热条件下使磁矩部分取向，导致磁熵降低；由于总熵保持不变，晶格熵相应增加。这使得 ΔT_{ad} 随磁场强度增加而呈现明显的单调上升。

在 90 K 时，脉冲磁场诱导马氏体向奥氏体转变，因为磁场稳定了铁磁奥氏体。该转变伴随着较小的负 ΔT_{ad}，这是因为磁热效应呈逆效应特征，且脉冲前的初始温度接近 Ni35钴15锰50-yTiy 系列的 75开尔文补偿温度（见图2 (c)）。与磁场诱导转变相关的逆磁热效应在约 20 T 时达到饱和，温度变化约为 -2.8 K，此时转变已完成（见图3 (b)和图5 (a)）。在 90 K 和 170 K 下，脉冲磁场中测得的绝热温变与基于 ΔT_{ad} 得出的间接c_p数值一致，表明在如此高的温度下，两种测量技术具有良好的可比性。

然而，在 15 K 下，观测到的正ΔT_{ad} 值是在 20 T 磁场下完全诱导马氏体向奥氏体转变时达到的，为 90 K 时的七倍。此外，直接测得的 ΔT_{ad} 与根据图中 ΔT_{ad} 测量结果确定的 c_p 微小负值4 (b) 强烈矛盾。然而，脉冲磁场中测得的绝热温变与诱导的磁结构相变密切相关，并非由人为信号贡献造成；比较样品随磁场变化而同时测得的热响应和磁响应即可明显看出这一点（见图 5 (a) 插图）。这清楚表明，在如此低的温度下，存在一种主导材料热响应的额外效应。 ΔT_{ad} 符号变化及不可逆性的根源在于$q_{diss} = \mu_0 \oint H\,dM$ 如此低温下相变过程中耗散能增加（见补充材料 S7），这是由于磁滞宽度增大（见图4 (a)），再加上比热容极低（见图4 (b)），共同导致材料产生显著的正热响应 $\Delta T_{diss} = 0.5 \cdot q_{diss} c_p^{-1}$。系数 0.5 考虑到磁场施加和撤除期间都会发生耗散损失。为纳入磁场脉冲期间绝热条件对 ΔT_{diss}的影响，基于场诱导马氏体向奥氏体转变开始和结束时的 ΔT_{diss} 值，分别计算出 q_{diss} 和 c_p 的上下限。因此，总绝热温变 ΔT_{ad} 是微小负逆磁热效应与

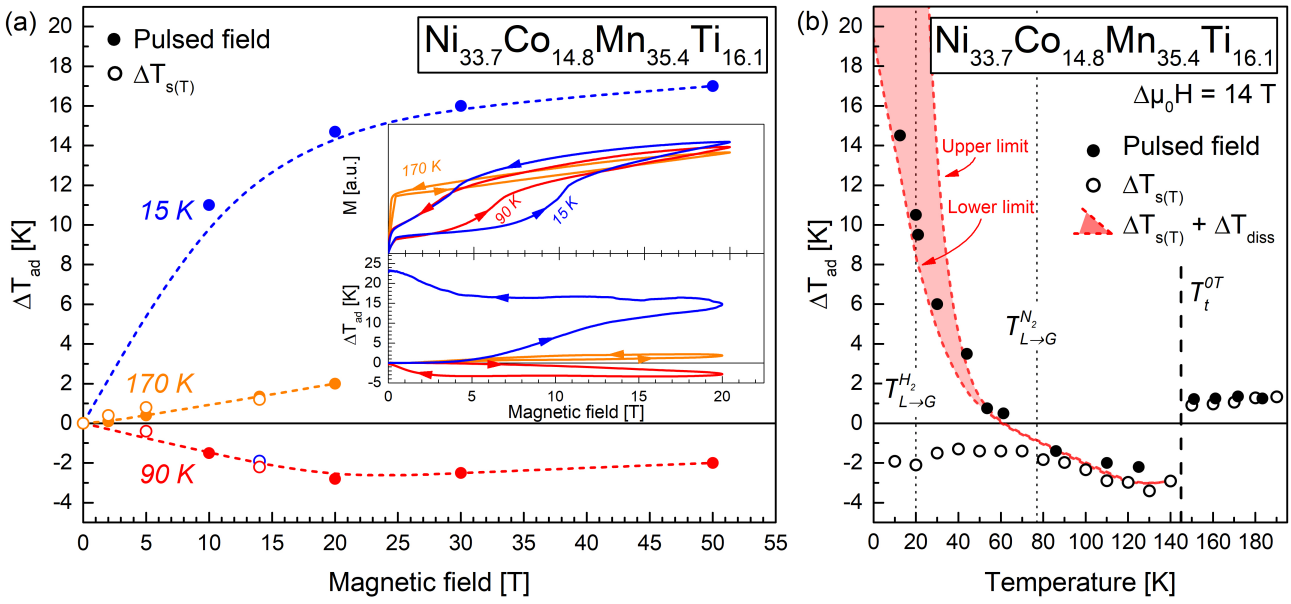


图 5： (a) Ni ΔT_{ad} $Co_{33.7}Mn_{14.8}Ti_{35.4}$在 15、90 和 170 K 下的绝热温变$_{16.1}$。 ΔT_{ad} 值基于脉冲磁场中的直接测量（实心圆）以及依据c_p 测量结果进行的间接确定（$\Delta T_{s(T)}$，空心圆）。为清晰起见，仅给出每个脉冲最大磁场强度下的 ΔT_{ad} 值。虚线用于引导视线。插图显示了在 15、90 和 170 K 下，20 T 脉冲磁场中同步测得的磁化强度（上图）和绝热温变（下图）的磁场依赖性。(b) 在 14 T 磁场变化下，利用脉冲磁场测得（实心圆）以及依据c_p 测量结果确定（$\Delta T_{s(T)}$，空心圆）的绝热温变的温度依赖性。耗散损失对最终绝热温变的估算影响ΔT_{diss} 由 $\Delta T_{ad} = \Delta T_{s(T)} + \Delta T_{diss}$给出。估算的上限和下限（红色虚线）分别根据绝热场诱导马氏体向奥氏体转变开始和结束条件下的 q_{diss} 值和c_p 值计算。H_2 和 N_2 的沸点分别以$T_{L\to G}^{H_2}$ 和$T_{L\to G}^{N_2}$表示（竖直点线）。0 T 下的马氏体向奥氏体转变温度以 T_t^{0T} 表示（竖直虚线）。

效应 $\Delta T_{s(T)}$ 之和；该效应可根据 c_p 测量结果，利用 $s(T)$ 图估算，此外还有较大的正耗散损失 ΔT_{diss}。

图 5(b)表明，$Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$ 的实测绝热温变可以用 $\Delta T_{ad} = \Delta T_{s(T)} + \Delta T_{diss}$很好地描述。在低温下， ΔT_{diss} 急剧上升，导致仅依据等温或等磁场条件下获得的数据集，通过间接方法估算温度变化失效，因为 ΔT_{diss} 会显著影响 ΔT_{ad}。这尤其值得关注，因为在低温磁热学中，通常根据 $s(T)$ 图[84] 或根据 Δs_T 和 c_p [85, 86]来估算 ΔT_{ad}。因此，对于在如此低温下表现出磁场诱导一级相变且磁滞不可忽略的材料，未来必须直接测量并据此验证 ΔT_{ad}。然而，需要注意的是，在 $T \leq 35$ K 下精确确定 ΔT_{diss} 和 ΔT_{ad} 颇具挑战，因为c_p 的微小偏差都会显著影响 ΔT_{diss} （见图 5(b)）。根据用于估算 ΔT_{diss}的公式，假设c_p为常数本身最终会导致 ΔT_{diss} 上限在 $T \to 0$处呈发散行为，因为若 $c_p \to 0$，则 $\Delta T_{diss} \to \infty$。尽管如此，考虑到绝热磁场诱导之前及之后的条件

马氏体向奥氏体转变，因此可以对 ΔT_{ad} （见图5 (b)).

因此，正的 ΔT_{ad} 的起源并非与磁热效应从逆效应转变为常规效应有关；根据图2 (c)中将 $\Delta s_t(T)$ 线性外推至 $T < T_{comp}$，可以提出这种解释，而这会导致 Δs_t 符号反转，进而使 ΔT_{ad}反转。这种情形不太可能，因为移除磁场时的绝热温变，即奥氏体向马氏体转变，仍为正值且符号未变（见图5 (a)插图）。此外，同样的论据不仅适用于磁热效应，也应适用于弹热效应；不仅适用于Ni35钴15锰50-yTiy 系列，也适用于Ni33钴17锰50-yTiy 系列。然而，在$Ni_{31.9}$钴$_{16.6}$锰$_{37.4}$Ti14.1中，由单轴应力诱导的奥氏体向马氏体转变在300开尔文的 T_{comp} 以下表现出受阻转变（见图2 (d)），而在220.9 K的绝热条件下，该材料显然呈现出符合预期的常规弹热效应（见补充材料S8）。

ΔT_{ad} 在低温下符号的改变和不可逆性，不仅对于从基础层面理解决定热效应材料对外部刺激热响应的内在与外在参数之间的相互作用颇有意义，也提出了一个重要问题

：鉴于近期研究对利用磁热材料在低温下进行气体液化的兴趣日益浓厚 [56, 58]，目前此类应用中最具前景的材料之一是基于 RT_2的 Laves 相，其中 T 和 R 分别代表过渡金属（T）和关键稀土（R）元素。《金属间化合物》RCo_2 [84, 85] 和 RAl_2 [87, 88] 等材料展现出高度可调的相变，温度可低至 10 K。与室温磁热效应类似，若能利用与一级磁相变或磁结构相变耦合的巨磁热效应，便可提升性能，进而提高该技术的整体可行性；但这有赖于能够获得足够大的磁场变化，以克服不可忽视的磁滞。然而，本文报告的、迄今被忽视的低温磁热效应中的磁滞问题，会因耗散损失导致绝对值显著且不可逆地增加 ΔT_{ad}，从而严重限制了此类应用；这是因为 ΔT_{diss} 在$T \leq 50$ K 时显然主导热响应（见图5 （b））。结合逆磁热 Fe-Rh[34] 在较高温度下、逆弹热 Co-Cr-Al-Si [89]和常规弹热 Ti-Ni-Cu-Al [90] 以及 Ti-Ni 基、Cu 基和 Ni-Mn 基形状记忆合金 [91], 中类似的、不可逆且为正值并经直接测量得到的 ΔT_{ad} 信号，我们预计这种效应并非特定于某种材料或刺激，而是从根本上与具有磁滞的相变相关。这凸显了掌控所有发生一级相变的热效应材料中的磁滞所具有的普遍重要性，尤其是在如此低的温度下。

4. 结论

我们系统研究了多热效应全过渡金属 Ni(-Co)-Mn-Ti赫斯勒合金的转变熵变 Δs_t。所获得的成分依赖性Δs_t 对于设计材料至关重要，可针对未来任何热效应制冷应用定制其相变特性。通过调节Ni/Co和Mn/Ti比，进而改变马氏体转变温度 T_t和奥氏体居里温度 T_C^A，我们分离出了与结构子系统 Δs_{lat} 相关的65 $J(kgK)^{-1}$相变熵变，使得 $T_t \geq T_C^A$。由于本文报告的 Δs_t 值远高于经典赫斯勒合金，全过渡金属Ni(-Co)-Mn-Ti在热效应制冷应用中的性能将更为优异，能够利用增强的饱和热效应，充分发挥相变的潜力。对于 $T_t \leq T_C^A$，我们发现晶格正熵变贡献与磁熵变负贡献之间存在竞争，导致Δs_t 随温度降低而减小。这种内在竞争产生了75开尔文和300开尔文的补偿温度 T_{comp}，低于该温度时，$Ni_{35}Co_{15}Mn_{50-y}Ti_y$ 和$Ni_{33}Co_{17}Mn_{50-y}Ti_y$ 中的马氏体相变分别受到抑制。

基于 Δs_t的成分依赖性，我们同时测量了磁性、结构和电子子系统在补偿温度 T_{comp} 附近及以下的响应，研究对象为$Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$ 和$Ni_{31.6}Co_{16.6}Mn_{39.7}Ti_{12.1}$。所有子系统的温度依赖性均表明，磁场会稳定高温铁磁奥氏体，使 T_t 逐渐降至 T_{comp} 以下，直至马氏体相变在足够强的磁场中完全受阻。等磁场测量显示，低温下磁滞显著增大，因而耗散能也随之增加，这主要是由于温度降低时，正向马氏体相变向较小磁场方向偏移。

在脉冲磁场中同时测量 $Ni_{33.7}Co_{14.8}Mn_{35.4}Ti_{16.1}$ 的磁化强度和绝热温变，结果显示 ΔT_{ad} 的符号发生变化；由于耗散能增加且热容降低，在 15 K 时其正值最高可达 15 K，且不可逆。因此，本文报道的 ΔT_{ad} 不可逆性揭示了此前被忽视的一项限制：在低温下，利用具有不可忽略磁滞的相变进行磁热气体液化受到限制。此外，由于耗散损失与具有磁滞的一级相变有本质关联，因此这一观察到的效应对于低温下所有一级材料的热效应制冷应用都具有普遍意义。

致谢

我们感谢德国研究联合会（DFG）通过 CRC/TRR 270（项目编号 405553726）和 BEsT（项目编号 456263705）提供的经费支持，并感谢欧洲研究理事会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划（资助编号 743116）提供的支持。我们感谢 HZDR 下属 HLD 的支持；HLD 是欧洲磁场实验室（EMFL）的成员。

参考文献

[1] 联合国经济和社会事务部人口司，《世界人口展望2019：要点》，联合国，2019年。[2] D. Coulomb、J. L. Dupont、A. Richard，《制冷在全球经济中的作用》。 29th《制冷技术信息说明》，国际制冷学会（IIR），2015年。[3] J. L. Dupon、P. Domanski、P. Lebrun、F. Ziegler，《制冷在全球经济中的作用》。 38th《制冷技术信息说明》，国际制冷学会（IIR），2019年。[4] M. Isaac、D. P. van Vuuren，在气候变化背景下对全球住宅部门供暖和空调能源需求进行建模，《能源政策》37（2）（2009年）507–521。doi:10.1016/j.enpol. 2008.09.051。[5] V. Morlet、D. Coulomb、J. L. Dupont，制冷部门对气候变化的影响， 35th《制冷技术信息说明》，国际制冷学会（IIR），2017年。[6] A. Züttel、A. Remhof、A. Borgschulte、O. Friedrichs，氢：未来的能源载体，《英国皇家学会哲学汇刊 A 辑》368（1923）（2010年）3329–3342。doi:10.1098/rsta.2010.0113。

[7] M. Pagliaro、A. G. Konstandopoulos、R. Ciriminna、G. Palmisano，太阳能氢：不久的将来燃料，《能源与环境科学》3（3）（2010年）279。doi:10.1039/b923793n。[8] T. Numazawa、K. Kamiya、T. Utaki、K. Matsumoto，用于氢液化的磁制冷机，《低温学》62（2014年）185–192。doi:10.1016/j.cryogenics.2014.03.016。[9] T. Feng、R. Chen、R. V. I hnfeldt，利用永磁体磁热循环进行氢液化的建模，《国际制冷杂志》119（2020年）238–246。doi:10.1016/j.ijrefrig.2020.06.032。[10] J. Liu、T. Gottschall、K. P. Skokov、J. D. Moore、O. Gutfleisch，结构相变驱动的巨磁热效应，《自然·材料》11（7）（2012年）620–626。doi:10.1038/nmat3334。[11] J. Lyubina、K. Nenkov、L. Schultz、O. Gutfleisch，磁制冷剂La(Fe,Si)13Hx中的多重变磁转变，《物理评论快报》101（17）（2008年）177203。doi:10.1103/physrevlett.101. 177203。[12] L. Mañosa、X. Moya、A. Planes、O. Gutfleisch、J. Lyubina、M. Barrio、J. L. Tamarit、S. Aksoy、T. Krenke、M. Acet，静水压力对Ni-Mn-In磁性超弹性合金的磁性和马氏体相变的影响，《应用物理快报》92（1）（2008年）012515。doi:10.1063/1.2830999。[13] L. Mañosa、A. Planes，具有巨大力热效应的材料：通过强度实现冷却，《先进材料》29（11）（2016年）1603607。doi:10.1002/adma.201603607。[14] X. Moya、S. Kar-Narayan、N. D. Mathur，铁性相变附近的热效应材料，《自然·材料》13（5）（2014年）439–450。doi:10.1038/nmat3951。[15] H. Hou、S. Qian、I. Takeuchi，多热效应制冷的材料、物理学与系统，《自然综述：材料》（2022年3月）。doi:10.1038/s41578-022-00428-x。[16] T. Gottschall、A. Gràcia-Condal、M. Fries、A. Taubel、L. Pfeuffer、L. Mañosa、A. Planes、K. P. Skokov、O. Gutfleisch，一种利用热滞后的多热效应制冷循环，《自然·材料》17（10）（2018年）929–934。doi:10.1038/s41563-018-0166-6。[17] I. Takeuchi、K. Sandeman，利用热效应材料实现固态制冷，《今日物理》68（12）（2015年）48–54。doi:10.1063/pt.3.3022。[18] A. Kitanovski，磁热材料的能源应用，《先进能源材料》10（10）（2020年）1903741。doi:10.1002/aenm. 201903741。[19] O. Gutfleisch、M. A. Willard、E. Brück、C. H. Chen、S. G. Sankar、J. P. Liu，21世纪的磁性材料与器件：更强、更轻、更节能，《先进材料》23（7）（2010年）821–842。doi:10.1002/adma.201002180。[20] V. Franco、J. S. Blázquez、J. J. Ipus、J. Y. Law、L. M. Moreno-Ramírez、A. Conde，磁热效应：从材料研究到制冷设备，《材料科学进展》93（2018年）112–232。doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.005。[21] V. K. Pecharsky、K. A. Gschneidner Jr.，Gd5(Si2Ge2)中的巨磁热效应，《物理评论快报》78（23）（1997年）4494–4497。doi: 10.1103/physrevlett.78.4494。[22] T. Gottschall、K. P. Skokov、M. Fries、A. Taubel、I. Radulov、F. Scheibel、D. Benke、S. Riegg、O. Gutfleisch，明智选择：磁制冷材料库，《先进能源材料》9（34）（2019年）1901322。doi:10.1002/aenm.201901322。[23]A. Fujita、S. Fujieda、Y. Hasegawa、K. Fukamichi，La(FexSi1-x)13化合物及其氢化物中的巡游电子变磁转变与巨大磁热效应，《物理评论B辑》67（10）（2003年）104416。doi:10.1103/physrevb.67.104416。[24] O. Gutfleisch、A. Yan、K.-H. Müller，熔纺LaFe13-xSix中的巨大磁热效应，《应用物理学杂志》97（10）（2005年）10M305。doi:10.1063/1.1847871。[25] O. Tegus、E. Brück、K. H. J. Buschow、F. R. de Boer，用于室温应用的过渡金属基磁制冷剂，《自然》415（6868）（2002年）150–152。doi:10.1038/415150a。[26] M. Fries、L. Pfeuffer、E. Bruder、T. Gottschall、S. Ener、L. V. B. Diop、T. Gröb、K. P. Skokov、O. Gutfleisch，Mn-Fe-P-Si（Fe2P型）磁热化合物的微观结构与磁性，《材料学报》132（2017年）222–229。doi:10.1016/j.actamat.2017.04。

040.[27] M. Fries, T. Gottschall, F. Scheibel, L. Pfeuffer, K. P. Skokov, I. Sk- ourski, M. Acet, M. Farle, J. Wosnitza, O. Gutfleisch，锰1.3铁0.7磷0.5硅0.55中的磁弹相变动力学与绝热温变，《磁体与磁性材料杂志》477（2019年）287–291。doi:10.1016/j.jmmm.2018.12.086.[28] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa，铁磁形状记忆合金NiMnX（X=In、Sn、Sb）的磁性相变与马氏体相变，《应用物理快报》85（19）（2004）4358。doi:10.1063/1.1808879.[29] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes，铁磁性Ni-Mn-Sn合金中的逆磁热效应，《自然·材料》4（6）（2005）450–454。doi:10.1038/ nmat1395.[30] I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler, N. Ali，含X=Ga、Sb、In的Ni–Mn–X基赫斯勒合金中的磁热效应，《磁体与磁性材料杂志》321（7）（2009）754–757。doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.043.[31] T. Gottschall, K. P. Skokov, B. Frincu, O. Gutfleisch，Ni-Mn-In-Co中的巨大可逆磁热效应，《应用物理快报》106（2）（2015）021901。doi:10.1063/1.4905371.[32] S. A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A. M. Tishin, M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan, A. L. Tyurin，Fe49Rh51 化合物中的磁热效应，Phys. Lett. A 148（6-7）（1990）363–366。doi:10.1016/0375-9601(90)90819-a.[33] A. Chirkova, K. P. Skokov, L. Schultz, N. V. Baranov, O. Gutfleisch, T. G. Woodcock，循环条件下直接测量证实FeRh合金中存在巨大绝热温度变化，《材料学报》106（2016）15–21。doi:10.1016/j.actamat.2015.11.054.[34] A. M. Chirkova, K. P. Skokov, Y. Skourski, F. Scheibel, A. Y. Karpenkov, A. S. Volegov, N. V. Baranov, K. Nielsch, L. Schultz, K.-H. Müller, T. G. Woodcock, O. Gutfleisch，Ni掺杂FeRh在一级变磁转变中的磁热性能及磁滞特性，《物理评论材料》5（6）（2021）064412。doi:10.1103/physrevmaterials.5.064412.[35] H. N. Bez, A. K. Pathak, A. Biswas, N. Zarkevich, V. Balema, Y. Mudryk, D. D. Johnson, V. K. Pecharsky，快速凝固显著增强NiCoMnTi的磁热响应，《材料学报》173（2019）225–230。doi:10.1016/j.actamat.2019.05.004.[36] K. Liu, S. Ma, C. Ma, X. Han, K. Yu, S. Yang, Z. Zhang, Y. Song, X. Luo, C. Chen, S. U. Rehman, Z. Zhong，全d金属Ni-Co-Mn-Ti合金带材中的马氏体相变与巨大磁功能特性，《合金与化合物杂志》790（2019）78–92。doi:10.1016/j. jallcom.2019.03.173.[37] K. Liu, X. Han, K. Yu, C. Ma, Z. Zhang, Y. Song, S. Ma, H. Zeng, C. Chen, X. Luo, S. U. Rehman, Z. Zhong，全d金属Ni36.0Co14.0Mn35.7Ti14.3 合金带材中的磁场诱导变磁逆马氏体相变与磁热效应，Inter- metallics 110（2019）106472。doi:10.1016/j.intermet.2019.106472.[38] A. Taubel, B. Beckmann, L. Pfeuffer, N. Fortunato, F. Scheibel, S. Ener, T. Gottschall, K. P. Skokov, H. Zhang, O. Gutfleisch，通过实验与理论相结合的研究调控全d金属Ni-Co-Mn-Ti赫斯勒合金的磁热效应，《材料学报》201（2020年）425–434。doi:10.1016/j.actamat.2020.10.013.[39] Z. Y. Wei, W. Sun, Q. Shen, Y. Shen, Y. F. Zhang, E. K. Liu, J. Liu，通过数字图像相关法和红外热成像研究全d金属赫斯勒NiMnTi(Co)磁性形状记忆合金的弹热效应，《应用物理快报》114（10）（2019）101903。doi:10. 1063/1.5077076.[40] H. L. Yan, L. D. Wang, H. X. Liu, X. M. Huang, N. Jia, Z. B. Li, B. Yang, Y. D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo，全d金属Ni-Mn-Ti合金的巨大弹热效应与优异力学性能：实验与第一性原理研究，Mater. Des. 184（2019）108180。doi:10.1016/j.matdes.2019.108180.[41] D. Cong, W. Xiong, A. Planes, Y. Ren, L. Mañosa, P. Cao, Z. Nie, X. Sun, Z. Yang, X. Hong, Y. Wang，铁弹性Ni-Mn-Ti合金中的巨大弹热效应，《物理评论快报》122（25）（2019）255703。doi:10.1103/physrevlett.122.255703。

[42] Y. Shen, Z. Wei, W. Sun, Y. Zhang, E. Liu, J. Liu，定向凝固全d金属赫斯勒变磁形状记忆合金中的巨大弹热效应，《材料学报》188（2020年）677–685。doi:10.1016/ j.actamat.2020.02.045.[43] A. Aznar, A. Gràcia-Condal, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J. L. Tamarit, W. Xiong, D. Cong, C. Popescu, L. Mañosa，全d金属赫斯勒形状记忆合金中的巨大压热效应，《物理评论材料》3（4）（2019年）044406。doi:10.1103/physrevmaterials.3. 044406.[44] Z. Wei, Y. Shen, Z. Zhang, J. Guo, B. Li, E. Liu, Z. Zhang, J. Liu，低压诱导全d金属赫斯勒$Ni_{35.5}Co_{14.5}Mn_{35}Ti_{15}$磁性形状记忆合金中的巨大压热效应，《应用物理快报材料》8（5）（2020年）051101。doi:10.1063/5.0005021.[45] T. Gottschall, E. Bykov, A. Gràcia-Condal, B. Beckmann, A. Taubel, L. Pfeuffer, O. Gutfleisch, L. Mañosa, A. Planes, Y. Skourski, J. Wos- nitza，脉冲磁场下多热效应材料的先进表征，《应用物理学杂志》127（18）（2020年）185107。doi:10.1063/ 5.0006079.[46] Z. Y. Wei, E. K. Liu, Y. Li, X. L. Han, Z. W. Du, H. Z. Luo, G. D. Liu, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, G. H. Wu，全d金属赫斯勒合金中具有大体积变化和磁应变的磁结构马氏体相变，《应用物理快报》109（7）（2016年）071904。doi:10.1063/1.4961382.[47] Z. Y. Wei, E. K. Liu, J. H. Chen, Y. Li, G. D. Liu, H. Z. Luo, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, G. H. Wu，在全d金属赫斯勒相中实现多功能形状记忆铁磁体，《应用物理快报》107（2）（2015年）022406。doi:10.1063/1.4927058. [48] T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, M. Tokunaga，直接测量变磁形状记忆合金NiCoMnIn中的逆磁热效应，《物理评论B辑》90（21）（2014年）214409。doi: 10.1103/physrevb.90.214409.[49] T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, M. E. Gruner, O. Gutfleisch，磁性贡献在逆磁热赫斯勒材料中的矛盾作用，《物理评论B辑》93（18）（2016年）184431。doi:10.1103/physrevb.93.184431.[50] R. Y. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma，变磁形状记忆合金NiCoMnSn马氏体相变中的动力学冻结行为，《合金与化合物杂志》509（5）（2011年）1389–1393。doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.176.[51] R. Umetsu, X. Xu, W. Ito, T. Kihara, K. Takahashi, M. Toku- naga, R. Kainuma，$Ni_{41}Co_9Mn_{39}Sb_{11}$ 合金中磁场诱导的逆马氏体相变与热致相变冻结现象，《金属》4（4）（2014年）609–622。doi:10.3390/ met4040609.[52] X. Xu, W. Ito, M. Tokunaga, T. Kihara, K. Oka, R. Umetsu, T. Kanomata, R. Kainuma，NiCoMnAl赫斯勒合金中的热致相变冻结现象，《金属》3（3）（2013年）298–311。doi:10.3390/met3030298.[53] W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, T. Kanomata，变磁性形状记忆合金NiCoMnIn中的马氏体相变动力学冻结，《应用物理快报》92（2）（2008年）021908。doi:10.1063/ 1.2833699.[54] J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, C. Gómez- Polo, S. Kustov, E. Cesari, Ni-Mn-In-Co形状记忆合金中与冻结奥氏体相关的磁场诱导马氏体相变，《应用物理学杂志》109（9）（2011年）093515。doi:10.1063/ 1.3585827.[55] T. Fukuda, T. Kakeshita, Y. Lee，$Ni_{45}Co_5Mn_{36.5}In_{13.5}$ 合金中马氏体相变动力学的一种解释，《材料学报》81（2014年）121–127。doi:10.1016/j.actamat.2014.08.018.[56] H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin，氮和氢液化温度范围内磁制冷材料与器件综述，Phys. B: Condens. Matter 558（2019年）65–73。doi:10.1016/j.physb.2019.01. 035.[57] J. Lai, H. Sepehri-Amin, X. Tang, J. Li, Y. Matsushita, T. Ohkubo, A. T. Saito, K. Hono，降低磁滞

$(La_{1-x}Ce_x)_y$(锰$_z$$Fe_{11.4-z}$)$Si_{1.6}$ 用于低温磁制冷的磁热化合物，《材料学报》220 (2021) 117286. doi:10.1016/j.actamat.2021.117286.[58] X. Tang, H. Sepehri-Amin, N. Terada, A. Martin-Cid, I. Kurniawan, S. Kobayashi, Y. Kotani, H. Takeya, J. Lai, Y. Matsushita, T. Ohkubo, Y. Miura, T. Nakamura, K. Hono，用于氢液化所需完整温度范围的磁制冷材料，Nat. Commun. 13 (1) (2022) 1817. doi:10.1038/s41467-022-29340-2.[59] T. Faske, W. Donner，用于研究温度和磁场诱导结构相变的X射线衍射仪，J. Appl. Crystallogr. 51 (3) (2018) 761–767. doi:10.1107/ s1600576718004892.[60] J. Rodríguez-Carvajal，通过中子粉末衍射确定磁结构的最新进展，Phys. B: Condens. Matter. 192 (1-2) (1993) 55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-i.[61] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus，晶体学计算系统 JANA2006：一般特征，Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 229 (5) (2014) 345–352. doi:10.1515/zkri-2014-1737.[62] K. Momma, F. Izumi, 用于三维可视化的 *VESTA* 3

f

晶体、体积和形貌数据，《J. Appl. Crystallogr.》44 (6) (2011年) 1272–1276. doi:10.1107/s0021889811038970.[63] L. Pfeuffer, J. Lemke, N. Shayanfar, S. Riegg, D. Koch, A. Taubel, F. Scheibel, N. A. Kani, E. Adabifiroozjaei, L. Molina-Luna, K. P. Skokov, O. Gutfleisch，通过铁掺杂对亚铁磁性镍锰基霍斯勒化合物进行微观结构工程：兼具优异循环稳定性和显著弹热与磁热效应的路线图，《材料学报》221 (2021) 117390. doi:10.1016/j.actamat.2021.117390.[64] L. Caron, Z. Q.Ou, T. T. Nguyen, D. T. C. Thanh, O. Tegus, E. Brück, 一级相变材料磁熵变的测定，《J. Magn. Magn. Mater.》321 (21) (2009) 3559–3566. doi:10.1016/j.jmmm.2009.06.086.[65] H. N. Bez, H. Yibole, A. Pathak, Y. Mudryk, V. K. Pecharsky，基于体积测量评估磁热效应的最佳实践

k

磁化测量，《J. Magn. Magn. Mater.》458 (2018) 301–309。doi:10.1016/j.jmmm.2018.03.020.[66] D. Y. Karpenkov、A. Y. Karpenkov、K. P. Skokov、I.A. Radulov、M. Zheleznyi、T. Faske、O. Gutfleisch，压力依赖性

f

La(Fe,Si)$_{13}$中的磁性：多重刺激响应性 f

通过建模和实验研究热效应，《物理评论应用》13 (3) (2020) 034014. doi:10.1103/physrevapplied.13.034014.[67] T. Gottschall, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, Y. Skourski, M. Fries, O. Gutfleisch, M. G. Zavareh, D. L. Schlagel, Y. Mudryk, V. Pecharsky, J. Wosnitza, 强磁场下轧的磁热效应，《物理评论B辑》99 (13) (2019年4月). doi:10.1103/physrevb.99.134429.[68]H. Ebert, 等，《用于计算固体性质的自旋极化相对论 Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR) 代码》，版本 7.7，https://www.ebert.cup.uni-muenchen.de/kkr/kkrlicense/ （访问于2022年7月19日）。[69] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár，利用KKR格林函数方法计算凝聚态物质性质——近期进展与应用，《物理学进展报告》74 (9) (2011年) 096501.doi:10.1088/0034-4885/74/9/096501.[70] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof，广义梯度近似简明介绍，《物理评论快报》77 (18) (1996) 3865–3868.doi:10.1103/physrevlett.77.3865.[71] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov，铁磁金属与合金中交换相互作用理论的局域自旋密度泛函方法，J. Magn. Magn. Mater. 67 (1) (1987) 65–74. doi:10.1016/0304-8853(87)90721-9.[72] A. Çakır, L. Righi, F. Albertini, M. Acet, M. Farle, S. Aktürk，对 Ni-Mn-Ga磁性形状记忆合金中马氏体间相变的深入研究：详细测定相图，《应用物理学杂志》114 (18) (2013年) 183912. doi:10.1063/1.4831667.[73] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes，Ni-Mn-Sn 合金奥氏体态和马氏体态中的马氏体相变及铁磁性的本质，《物理评论B辑》

72 (1) (2005) 014412. doi:10.1103/physrevb.72.014412.[74] A. Çakır, L. Righi, F. Albertini, M. Acet, M. Farle，$Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ 霍斯勒合金中的马氏体间相变与相稳定性，《材料学报》99 (2015年) 140–149. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.072.[75] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes，Ni-Mn-In 合金奥氏体态和马氏体态中的铁磁性，《物理评论B辑》73 (17) (2006) 174413. doi:10.1103/ physrevb.73.174413.[76] D. Koch, B. Beckmann, N. M. Fortunato, O. N. Miroshkina, M. E. Gruner, H. Zhang, O. Gutfleisch, W. Donner，全 d 金属赫斯勒合金中的化学长程有序，《应用物理学杂志》131 (7) (2022) 073903. doi:10.1063/5.0079952.[77] V. V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi，铁磁形状记忆合金 $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ 马氏体相变时的熵变，《应用物理学杂志》93 (10) (2003) 8483–8485. doi:10. 1063/1.1556218.[78] V. L'vov, E. Cesari, A. Kosogor, J. Torrens-Serra, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal，铁磁形状记忆合金马氏体相变引起的熵变，《金属》7 (11) (2017) 509. doi:10.3390/met7110509.[79] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, V. Zablotskii, E. Cesari, S. Kustov，变磁形状记忆合金中与马氏体相变相关的熵变，《材料学报》60 (6- 7) (2012) 3168–3175. doi:10.1016/j.actamat.2012.02.022.[80] Y. Qu, A. Gràcia-Condal, L. Mañosa, A. Planes, D. Cong, Z. Nie, Y. Ren, Y. Wang，镍锰基多功能合金具有出色的热卡性能，可实现高能效多热效应冷却，《材料学报》177 (2019) 46–55. doi:10.1016/j.actamat.2019.07.029.[81] M. Imran, X. Zhang，弹热材料循环稳定性的最新进展，Mater. Des. 195 (2020) 109030. doi:10.1016/ j.matdes.2020.109030.[82] Q. Zeng, J. Shen, H. Zhang, J. Chen, B. Ding, X. Xi, E. Liu, W. Wang, G. Wu，全 d 金属赫斯勒合金马氏体相变过程中的电子行为，J. Phys. Condens. Matter 31 (42) (2019) 425401. doi:10.1088/1361-648x/ab2bd8.[83] A. Planes, E. Vives，热驱动马氏体相变中的雪崩临界性：形状记忆材料正向与逆向相变的不对称性，J. Phys. Condens. Matter 29 (33) (2017) 334001. doi:10.1088/1361-648x/aa78d7.[84] J. Ćwik, T. Palewski, K. Nenkov, O. Gutfleisch, J. Klamut，Er 取代对 $Dy_{1-x}Er_xCo_2$ 固溶体磁性和磁热性能的影响，《金属间化合物》19 (11) (2011) 1656– 1660. doi:10.1016/j.intermet.2011.07.012.[85] N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, S. Gama，RCo_2基 Laves 相化合物中的巡游电子变磁性与磁热效应，J. Magn. Magn. Mater. 317 (1-2) (2007) 68–79. doi:10.1016/j.jmmm.2007.04.009.[86] T. Tohei, H. Wada，Ni 取代引起的 $Ho(Co_{1-x}Ni_x)_2$，中磁热效应特征变化，J. Magn. Magn. Mater. 280 (1) (2004) 101–107. doi:10.1016/j.jmmm.2004.02.026.[87] F. W. Wang, X. X. Zhang, F. X. Hu，$TbAl_2$ 和 $(Tb_{0.4}Gd_{0.6})Al_2$，中的巨大磁熵变，《应用物理快报》77 (9) (2000) 1360– 1362. doi:10.1063/1.1290389.[88] P. J. von Ranke, N. A. de Oliveira, M. V. T. Costa, E. P. No- brega, A. Caldas, I. G. de Oliveira，晶体电场对 RAl_2 系列（R=-Pr、Nd、Tb、Dy、Ho、Er 和 Tm）磁热效应的影响，J. Magn. Magn. Mater. 226-230 (2001) 970–972. doi:10.1016/s0304-8853(00)01162-8.[89] T. Odaira, S. Xu, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma，再入马氏体转变诱导的弹热开关效应，《应用物理评论》7 (3) (2020) 031406. doi:10.1063/5.0007753. [90] H. Chen, F. Xiao, Z. Li, X. Jin, L. Mañosa, A. Planes，纳米晶粒 Ti-44Ni-5Cu-1Al（原子百分比）形状记忆合金具有宽温度范围和低能量损耗的弹热效应，《物理评论材料》5 (1) (2021) 015201. doi:10.1103/physrevmaterials.5.015201.[91] K. Niitsu, Y. Kimura, T. Omori, R. Kainuma，具有巨大弹热效应的低温超弹性，NPG Asia Mater. 10 (1) (2018) e457–e457. doi:10.1038/am.2017.213.

[92] O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K. P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle，掌控磁热材料中的磁滞，《英国皇家学会哲学汇刊 A 辑》374 (2074) (2016年) 20150308. doi:10.1098/rsta.2015.0308。