

甘肃省大学生创新创业训练计划 项目申报表 (创新训练项目)

推荐学校：西北师范大学（盖章）
纳米尺寸对 GdVO₄ 磁热效应的调控

项目名称：物理类

所属一级学科名称：物理学类

项目负责人：王磊

联系电话：17393164471

指导教师：阮明岳

联系电话：17361633525

申报日期：2019 年 4 月 27 日

甘肃省教育厅 制

项目名称		纳米尺寸对 GdVO ₄ 磁热效应的调控					
项目所属一级学科		物理学类					
项目实施时间		起始时间：2018 年 11 月 完成时间：2019 年 11 月					
项目简介 (100 字以内)		本项目通过在 GdVO ₄ 磁性材料中引入纳米受限，来分析纳米受限对于基本磁性行为、磁热效应的调控关系。通过优化实验，期望筛选出磁热效应表现优良的纳米尺寸 GdVO ₄ 磁性材料，为日后建立 GdVO ₄ 低温磁热效应调控的理论模型提供丰富的实验素材。					
申请人或申请团队	主持人	姓名	年级	学号	所在院系/专业	联系电话	E-mail
		王磊	大二	201772040124	物理与电子工程学院	17393164471	1372150718@qq.com
	成员	杨长琴	大四	201572050166	物理与电子工程学院	18709316214	1970314475@qq.com
		李玉红	研一	2018211856	物理与电子工程学院	1736163267	3036498066@qq.com
		黄丽雯	大二	201772040110	物理与电子工程学院	18193750488	2434147134@qq.com
		杨梅	大二	201772040132	物理与电子工程学院	17393162610	2380517881@qq.com
	魏侠龙	大三	201672010241	物理与电子工程学院	17361631305	2337281037@qq.com	
指导教师	姓名	阮明岳		单位	西北师范大学物理与电子工程学院		
	年龄	29		专业技术职务	副教授		

	主要成果	发表论文: 1. M.Y. Ruan, Z.W. Ouyang, Y.M. Guo, Y.C. Sun, J.J.Cheng, Z.C. Xia, G.H.Rao : Memory effect in spin-chain single crystal $\text{Ca}_3\text{Co}_{1.62}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_6$. J .Alloy .Compd 620 (2015) 97–100 2. M.Y. Ruan, Z.W. Ouyang, Y.M. Guo, Y.C. Sun, J.J.Cheng, Z.C. Xia, G.H. Rao, S.Okubo and H.Ohta Disappearance of Ising nature in $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$ studied by high-field ESR. J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 236001 3. M.Y. Ruan, Z.W. Ouyang, S.S. Sheng, X.M. Shi, Y.M. Guo, J.J. Cheng, Z.C. Xia: High-field magnetization and ESR studies of spin-chain compound $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. J.Magn.Magn.Mater. 344 (2013) 55–59 4. M. Y. Ruan, Z. W. Ouyang, Z. X. Wang, Z. C. Xia, and G. H. Rao: Magnetization, ESR, and giant magnetocaloric effects in nanocrystals of Haldane-chain compound $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ Appl. Phys. Lett. 111, 122403 (2017) 5. M. Y. Ruan, Z. W. Ouyang, Y. C. Sun, z. C. Xia, and G. H. Rao H. S. Chen: Examining Magnetic Models and Anisotropies in $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ by High Frequency,ESR. Appl. Magn .Reson .48 423- 433 (2017) 6. M. Y. Ruan, L. Wang, Y. H. Li, Z. W. ouyang, H. S. Chen, and Y. Z. Zheng: Abnormal magnetic anisotropy in single crystal GdVO_4 induced by short-range ferromagnetic correlation. (submitted) 7. M. Y, Ruan, Y. H. Li, L. Wang, Z. W. Ouyang, H. S. Chen, and Y. Z. Zheng : Large rotational magnetocaloric effect in single crystal GdVO_4.(submitted) 申请专利: 1.固相反应制备纯相钐紫的方法（专利号：201811377825X） 2.固相反应制备纯相铟钡钴四氧七的方法(专利号: 2018113790694) 主持的科研项目 1.国家自然科学基金地区项目：纳米尺寸 Gd 基低维量子磁性材料的磁热效应研究。（项目主持人，基金号：11764037） 2.博士后科学基金面上项目：Gd 基金属氧化物磁性材料的磁热效应研究。（项目主持人，基金号 2017M623277） 3.西北师范大学青年教师提升计划: 纳米受限对 $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ 低温磁热效应的调控研究。（项目主持人，基金号 2017M623277）
--	------	--

一、申请理由（包括自身具备的知识条件、自己的特长、兴趣、已有的实践创新成果等）

主持人王磊，在西北师范大学本科学习过程中，大学一年级和二年级都名列系第一，具有优异的专业成绩，在业余时间经常阅读英文文献、学习高年级专业知识。自从大一加入创新团队以来，积极学习各种制备材料的实验，并熟练掌握。在材料磁学方面，参与并撰写了在投的 Abnormal magnetic anisotropy in single crystal GdVO_4 induced by short-range ferromagnetic correlation 一文，具有完成该项目的能力。在本科学习生涯中，担任班级的班长职位，具有领导小组成员并根据各人特长合理分配任务的能力。

我们团队的五位成员全部来自同一个学院的物理系，成员之间相互督促指导并有着吃苦耐劳的团体精神。各位成员专业学习成绩突出，且掌握了一定的其他专业学科知识和其他相关知识。此次为了参加“甘肃省大学生创新创业训练计划项目”做了充分的准备工作。具体申请理由如下：

一：团队专业知识储备充分

队员们除了学习本专业的学科知识外还自己辅修了一些化学实验以及材料方面的知识，如无机及分析化学实验和相关能提高个人研究和分析能力的学科，并学有所成。团队成员除了懂得理论知识外还有着深厚的电脑技术应用功底和专业应用分析能力。团队成员知识互补，其中组员黄丽雯擅长理论模型的构建与计算，善于从理论入手，并懂得一套材料结构与性质分析应用软件和相关的知识。组员杨梅与魏侠龙同学善于实验操作，对纳米材料的制备手段相当了解，所学专业功底雄厚。组长王磊同学擅长数据分析，实验操作，平时努力涉猎专业外的其他学科，知识全面，拥有一定的研究和应用分析能力。

二：团队研究环境优良

我们团队具有良好的课题研究环境。1、团队成员同属于同一个系，在一起的时间长，感情基础深厚，对研究项目的讨论，对任务的分配都比较容易实施与进行。2、虽然我们团队同属于一个系，但不存在团队所涉猎知识单一和团队掌握知识不全面的问题。3、团队成员知识互补，相互配合，合作到位。4、团队成员拥有相同的兴趣爱好和共同的研究目标。5、团队还得到资深老师的鼎力支持和教育指导。

二、项目方案

具体内容包括：

1、项目研究背景（国内外的研究现状及研究意义、项目已有的基础，与本项目有关的研究积累和已取得的成绩，已具备的条件，尚缺少的条件及方法等）

磁制冷是基于材料磁热效应发展而来的新型制冷技术，目前已成为各国能源战略需求研究中的关键科学技术问题^[1,2]。2014年，美国能源部将磁制冷列为替代压缩气体制冷的十七项新技术之一（第四位）^[3]。但正如剑桥大学 Moya 教授在 Nature 评论文章中指出的，在磁制冷方面我们仍然缺乏突破^[4]。寻求高性能的磁制冷材料始终是研究的瓶颈。目前磁制冷主要包括室温磁制冷和低温磁制冷。室温磁制冷技术在日常生活中有十分广泛的应用前景，一旦推广将产生巨大的经济效益，直接影响人们的工作和生活环境。2015年海尔集团在美国举行的国际电子消费展上，展出的磁制冷酒柜标志着我国室温磁制冷技术应用里程

碑式的突破^[5]。低温及极低温磁制冷技术由于在空间科学、物理、化学、材料等基础科学研究中的潜在应用，也受到了广泛的关注。现代物质科学研究如凝聚态物理中的高温超导、量子磁性的研究，量子效应、量子相变的观察都需要极低温环境。目前极低温的获得通常依赖 ^3He - ^4He 稀释制冷技术（制冷极限至 mK 量级）^[6]。而 ^3He 是一种极其昂贵且日渐稀少的同位素，极低温磁制冷技术的突破对于解决这一依赖至关重要。

目前利用磁制冷实现极低温在理论上是可行的，但是需要体系在制冷目标温区不存在长程磁有序。而要实现这一目标，就需要体系的磁矩被高度稀释且磁性离子中心之间的距离尽可能远^[7]。传统的氧化物 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 及其掺杂样品可以实现 2-20 K 的制冷温区^[8]，一度被视为低温磁制冷研究的热点材料。但是目前更低甚至近绝对零度温区磁制冷的研究则更多关注分子基甚至是纳米维度的分子基配合物^[9]。为了使这类材料在低温下呈现出大的磁熵变以及具有实际的应用价值^[10]，通常要求材料满足以下条件：大的自旋基态 S ，以获得大的磁熵变： $-\Delta S_m = R \ln(2S + 1)$ ；小的磁各向异性，使自旋在弱磁场下易于翻转；高的磁性密度或者大的金属/配体质量比，以减少抗磁性的配位基对磁热效应的负面影响；弱的分子间磁耦合，使最大磁熵变的温度接近顺磁极限。基于这些条件，结合轻配位基团的 Gd 分子基配合物的磁热效应引发了研究者的广泛兴趣^[11]。一方面 Gd^{3+} 离子拥有大的自旋量子数 ($S = 7/2$)，且其 $4f^7$ 电子的特性使材料几乎呈现各向同性，另一方面由于电子轨道屏蔽效应，配合物中 Gd^{3+} 离子间的磁相互作用很弱，使其在低温下呈现出显著的磁热效应。

由于 RVO_4 的磁性是仅由 R^{3+} 离子的贡献引起的，因此研究其磁性具有很大的吸引力。磁交换相互作用有多面体 ($\text{R}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{R}^{3+}$) 的直接连接和通过 VO_4 四面体 ($\text{R}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{V}^{5+}-\text{O}^{2-}-\text{R}^{3+}$) 连接的 R^{3+} 离子之间的超交换路径。其中， GdVO_4 是一个特别重要的成员，因为 $\text{Gd}^{3+}(4f^7, ^8\text{S})$ 的高自旋基态，其中 7 个未配对的 $4f$ 电子来自 $4f$ 轨道的半填充壳，使 Gd^{3+} 离子具有较大的电子磁矩^[12]。中子衍射结果表明， GdVO_4 中存在一个更对称、更让人期待的磁结构。每个 Gd^{3+} 离子都连接四个最近邻 Gd^{3+} 离子，它们的键长相同，形成了扭曲的菱形晶格^[13]。更重要的是，多晶 GdVO_4 的磁性能证明，它可以作为一种良好的低温磁制冷剂，可以替代 $^3\text{He}/^4\text{He}$ ^[14-15]。

受上述 Gd 分子基配合物研究的启发，结合 RVO_4 材料的磁性报导，我们发现 GdVO_4 是一个非常理想的候选材料。

- (1) Gd^{3+} 保证体系内大的自旋基态 S ；
- (2) Gd^{3+} 一般呈现出小的磁各向异性；
- (3) V^{5+} 、 O^{2-} 离子可以视为轻配体，磁性离子占比重大；
- (4) 磁交换相互作用简单易于调控：该体系中 V 离子没有磁性，体系只存在两种超交换相互作用。随着纳米尺度的引入，可能导致体系的自旋涨落增强，而由于纳米尺寸效应会切断体系磁交换路径，最终导致体系中难以形成长程磁有序；
- (5) 该体系磁化曲线没有磁滞效应，具有较强的磁化/退磁响应；

这些内容都与纳米分子基配合物材料的磁化行为非常类似。因此，在 GdVO_4 体系中引入纳米尺寸，也许可以调控其磁性，使得其同样可以在低温条件下展现出良好的磁热效应。

参考文献

- [1] Tishin A M. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions[J]. Handbook of Magnetic Materials, 1999, 12: 395-524.
- [2] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications[J]. Nature, 2002, 415(6868): 150-152.
- [3] Goetzler W, Zogg R, Young J, et al. Energy savings potential and RD&D opportunities for non-vapor-compression HVAC technologies[J]. Navigant Consulting Inc., prepared for US Department of Energy, 2014.
- [4] Moya X, Defay E, Heine V, et al. Too cool to work[J]. Nature Physics, 2015, 11(3): 202-205.
- [5] 郑新奇, 沈俊, 胡凤霞, 等. 磁热效应材料的研究进展[J]. 物理学报, 2016, 65(21): 217502.
- [6] Lounasmaa O V, Louasmaa O V, Lounasmaa O V. Experimental principles and methods below 1 K[M]. London: Academic Press, 1974.
- [7] Evangelisti M, Brechin E K. Recipes for enhanced molecular cooling[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(20): 4672-4676.
- [8] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Application[M], IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 2003.
- [9] Garlatti E, Carretta S, Schnack J, et al. Theoretical design of molecular nanomagnets for magnetic refrigeration[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103: 202410.
- [10] Qiu J Z, Chen Y C, Wang L F, et al. The effect of magnetic coupling on magneto-caloric behaviour in two 3D Gd (iii)-glycolate coordination polymers[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016, 3: 150-156.
- [11] Zheng Y Z, Zhou G J, Zheng Z, et al. Molecule-based magnetic coolers[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 1462-1475.
- [12] K. Dey, A. Indra, S. Majumdar and S. Giri, J. Mater. Chem. C. **5**, 1646 (2017).
- [13] Y.X. Liu, G.X. Liu, X.T. Dong, J.X. Wang and W.S. Yu. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 26638 (2015).
- [14] E. Palacios, M. Evangelisti, R. Sáez-Puche, A. J. Dos Santos-García, F. Fernández-Martínez, C. Cascales, M. Castro, R. Burriel, O. Fabelo, and J. A. Rodríguez-Velamazán Phys. Rev. B. **97**, 214401 (2018).
- [15] E. Palacios, J. A. Rodríguez-Velamazán, M. Evangelisti, G. J. McIntyre, G. Lorusso, D. Visser, L. J. de Jongh, and L. A. Boatner, Phys. Rev. B. **90**, 214423 (2014).

2、项目研究目标及主要内容

本项目拟利用 GdVO_4 磁性材料体系作为研究对象, 通过在该材料体系中引入新的自由度——纳米尺寸效应, 以期调控体系的磁基态, 得到有利于体系低温磁热效应产生的关键因素, 探索具有较大磁熵变的新型磁性材料。

研究目标:

(1) 通过分析纳米受限调控下低温磁热效应的改变,建立起纳米结构与低温磁热效应之间的关联,并探索由于纳米受限对低温磁热效应的调控机理;

(2) 在 GdVO_4 磁性材料磁热效应的研究中,通过对体系磁热效应调控机理的分析,筛选出具有优异低温磁热效应性能的材料体系。

研究内容:

纳米受限 GdVO_4 磁性材料的结构分析

(1) 使用高纯度(99.9%以上)原材料,根据不同材料的特性,选用不同的实验制方法如水热法、溶胶凝胶法或者标准的固态反应法并辅以高能球磨等制备 GdVO_4 磁性材料的纳米晶样品。

(2) 利用 X-射线衍射(XRD)对样品的晶体结构进行表征,以确定其单相性。利用扫描电镜(SEM)判断纳米样品形貌并结合 XRD 衍射峰宽,求得样品的平均尺寸。

(3) 结合 XRD 及 SEM 的分析结果,在实验过程中,通过控制化学反应时间、烧结气氛、球磨时间等实验参量,经过变量调控对比实验,得到影响样品结构的实验参量同时实现对纳米晶粒尺寸的控制,得到各个体系系列不同晶粒尺寸的样品;

研究纳米 GdVO_4 磁性材料磁基态性质

(1) 利用超导量子干涉磁强计(SQUID)进行静态直流磁化率测量:磁场变化范围为 0~70000 Oe(奥斯特),温度范围为 2~400 K。从低到高选择特定磁场值测量不同纳米尺寸下的磁化曲线,观察零磁场冷却的升温和磁场冷却的降温磁化曲线以判定体系是否存长程磁有序转变以获得体系的宏观磁基态性质;

(2) 利用测得的磁性参量,通过居里-维斯、Bouner-Fisher、Dimer 等理论模型对磁化曲线进行拟合分析,进一步得到体系的磁交换相互作用模型。

(3) 通过建立磁性参量和纳米尺寸之间的关系曲线,研究各个磁性参量如磁有序温度同纳米尺寸之间是否存在特殊的函数对应或者一定趋势的规律性变化关系;

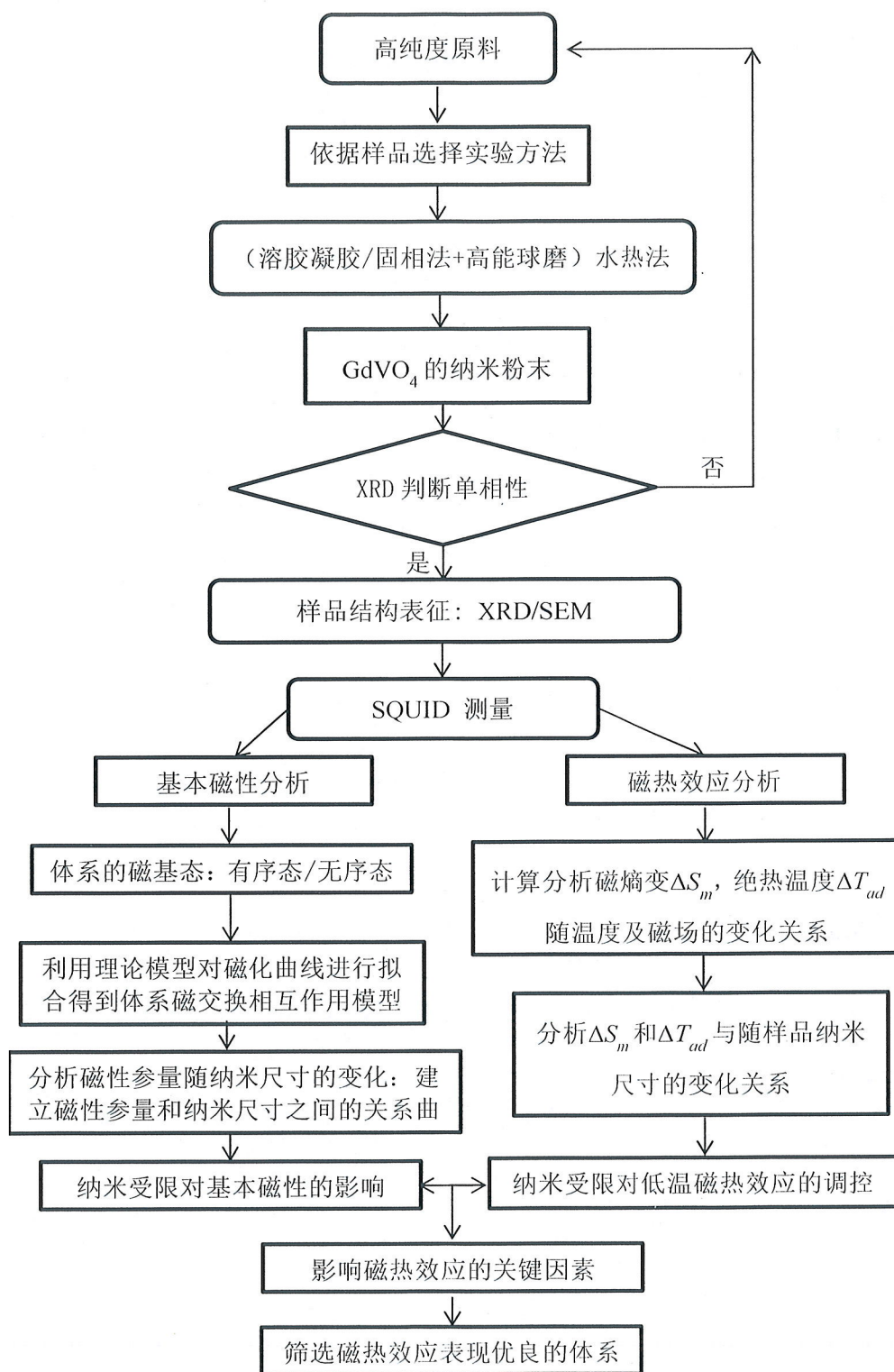
研究纳米尺寸对低温磁热效应的调控关系

(1) 测量得到体系的磁熵变、绝热温变等磁热效应特征参量:首先通过等温度间隔的变磁场磁化曲线结合磁熵变对应的麦克斯韦方程关系得出材料体系的磁熵变、绝热温变随各种变化参量之间的关系曲线;

(2) 分析体系低温磁热效应特征参量同纳米尺寸的关系曲线,研究分析是否存在某种函数关系或特殊的变化趋势。低温磁热效应随纳米尺寸的变化关系是否存在某种相关性,以此建立尝试起纳米效应和磁热效应之间的相互关联关系;

低温磁热效应的两个表征参量为磁熵变 ΔS_m 和绝热温变 ΔT_{ad} 。具有显著低温磁热效应材料通常会呈现出大的磁熵变 ΔS_m 以及宽的绝热温变窗口 ΔT_{ad} 。在研究中,体系的磁性在受纳米尺寸效应调控后会引引起一系列变化,这样的变化同时可能反应在体系的低温磁热效应中。通过研究纳米尺度与 ΔS_m 和 ΔT_{ad} 之间的关系,分析纳米受限在低温磁热效应调控方面的影响。最后通过分析纳米受限及磁热效应两者之间的调控关系,进一步筛选出磁热效应表现优良的 GdVO_4 磁性体系,为日后建立 GdVO_4 磁性体系中低温磁热效应调控的理论模型提供丰富的实验素材。

3、项目研究技术路线



4、项目创新特色概述

本项目的特色和创新点在于将 GdVO_4 磁性材料制备成不同尺寸的粒子，材料的磁热效应作为其内禀性质，与材料的磁性基态性质有直接关联。由于 GdVO_4 材料尺寸的改变，材料本身的拓扑结构将会发生破缺，就会引起材料体系宏观磁性行为的改变。通过分析纳米受限、基本磁性行为、磁热效应三者之间的调控关系，进一步筛选出磁热效应表现优良的纳米尺寸 GdVO_4 磁性材料，为日后建立 GdVO_4 低温磁热效应调控的理论模型提供丰富的实验素材。

5、研究进度安排

(1) 2018 年 11 月至 2019 年 2 月

选择不同的实验方法如水热法、溶胶凝胶法或者固态反应法并辅以高能球磨等纳米材料制备方法制备不同晶粒尺寸的 GdVO_4 纳米样品。使用 XRD、SEM、XPS、IR 以及 SERS 对样品的元素构成、晶体结构、形貌、晶粒尺寸进行表征。利用 SQUID 和 PPMS 对已制备体系的纳米粉末样品进行常规磁性测量，确定体系的基本磁性。

(2) 2019 年 1 月至 2019 年 5 月

结合物性表征及磁性分析结果，探索影响纳米 GdVO_4 样品晶粒大小的重要实验参量并对前期制备样品实验通过变量控制方法进一步优化实验方案，实现对 GdVO_4 纳米结构的精确调控。

(3) 2019 年 4 月至 2019 年 7 月

对于制备所得样品进行更细致的磁性测量尝试建立适当的理论模型、分析其拓扑结构、磁有序及磁相互作用。测量等温度间隔的变磁场磁化曲线，计算体系的磁熵变以及绝热温变，并进行数据处理得到磁熵变与纳米尺寸以及磁性参量之间的关系曲线。对纳米 GdVO_4 材料体系的结果进行深入分析，研究纳米尺寸效应对于体系的磁基态性质以及磁热效应的调控关系。

(4) 2019 年 6 月至 2019 年 9 月

优化筛选低温磁热效应性能表现优异的体系进一步深化研究，探索纳米尺寸效应对 GdVO_4 磁基态性质的影响；得到影响其低温磁热效应的关键因素，得到 GdVO_4 体系中纳米尺寸效应、磁基态以及低温磁热效应之间的调控关系。

(5) 2019 年 8 月至 2019 年 10 月

完成论文的撰写、修改以及投稿。

6、项目组成员分工

姓名	主要任务
杨梅、魏侠龙	样品的制备与测试
李玉红	外校的 SQUID 测试，解决后期撰写论文时遇到难点。
黄丽雯	进行理论模拟计算，来具体分析样品的磁结构和磁热效应
王磊，杨长琴	测试数据的处理、分析，撰写论文

三、学校提供条件（包括项目开展所需的实验实训情况、配套经费、相关扶持政策等）

目前物理与电子工程学院材料实验室的条件，已经建立起了比较完善的实验环境，有以下设备和仪器可支持完成本项目的主体研究：

- 各种型号的样品烧结炉；
- 真空水热设备：JUPITER-A 型高通量微波消解/萃取工作站；
- 德国 Fritsch 行星式高能球磨机；
- 德国布鲁克高分辨 X-射线衍射仪（XRD 型号 D8 ADVANCE）；
- 西北师范大学分析测试中心扫描电子显微镜，透射电子显微镜 此外，指导老师还可以与兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室展开合作，完成常规磁性测量分析；同时指导老师在武汉脉冲强磁场科学中心的学习工作经历也使得后续强磁场磁化以及 ESR 测量分析可以很方便的展开，这样的实验条件完全可以满足本项目的研究需要。

经费方面，导师主持的科研项目：1.国家自然科学基金地区项目：纳米尺寸 Gd 基低维量子磁性材料的磁热效应研究。（项目主持人，基金号：11764037，项目金额：450000 元）2.博士后科学基金面上项目：Gd 基金属氧化物磁性材料的磁热效应研究。（项目主持人，基金号 2017M623277，项目金额：40000 元） 3.西北师范大学青年教师提升计划：纳米受限对 $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ 低温磁热效应的调控研究。（项目主持人，基金号 2017M623277，项目金额：50000 元）

创新团队申请的学校的创新创业项目支持（项目负责人：王磊，项目编号：NWNNU2019KT230，项目金额：1000 元）

四、预期成果

一至两篇 SCI 论文

五、经费预算

总经费（元）	5000	财政拨款（元）		学校拨款（元）	5000
--------	------	---------	--	---------	------

注：总经费、财政拨款、学校拨款由学校按照有关规定核定数目进行填写

具体包括：

序号	科目名称	金额	备注
	(1)	(2)	(3)
1	一、总费用	30000	

六、导师推荐意见

项目选题新颖,在结合了基础研究的同,应用研究也做出了相应拓展,更有良好的创新性和开发前景,同时,项目团队分工明确,前期调研及科研准备充分,可以确保项目顺利完成,建议批准立项

签名: 阮翔宇

2019年4月25日

七、院系推荐意见

同意申请

院系负责人签名:

2019

学院盖章:



2019年4月30日

八、学校推荐意见:

同意推荐

学校负责人签名:



学校公章:



2019年5月5日

注: 表格栏高不够可增加。