

# Effect of Zr Substitution on the Crystal Structure, Magnetoelastic Transition and Magnetocaloric Properties of $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ Alloys

Jiating Feng\*, Fengjiao Qian, Daning Shi, Hao Yang

College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu  
Email: \*fjtuaa@163.com

Received: July 17<sup>th</sup>, 2019; accepted: August 1<sup>st</sup>, 2019; published: August 8<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The influence of *4d* transition metal Zr substitution on the structure, magnetoelastic transition and magnetocaloric properties has been investigated for the  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  alloys. The substitution for Fe by 10 at.% Zr significantly diminishes the thermal hysteresis ( $\Delta T_{hys}$ ) from 18 to 1.5 K and hence greatly enhances the reversibility of the magnetoelastic transition. However, a further increase in the Zr content to 20 at.% deteriorates the thermal hysteresis. This is due to the formation of  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -type impurity phase, which depletes the Si atoms in the main phase. The Curie temperature ( $T_C$ ) is raised with the increasing Zr content. This is due to the Zr-induced weakening of the Fe-Si covalent bonding, which stabilizes the ferromagnetic state and thus increases the  $T_C$ . Additionally, the giant magnetocaloric effect (MCE) is retained in the Zr-substituted samples. Consequently, the combination of small  $\Delta T_{hys}$ , tunable  $T_C$  and giant MCE has made the Zr-substituted  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  promising for room-temperature magnetic refrigeration and energy conversion applications.

## Keywords

Magnetic Refrigeration, Magnetocaloric Effect, Magnetoelastic Transition,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$

## Zr掺杂对 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 晶体结构、磁弹相变及磁热性能的影响

冯佳婷\*, 钱凤娇, 施大宁, 杨浩

南京航空航天大学理学院, 江苏 南京

\*通讯作者。

## 摘要

本文研究了4d过渡族金属Zr取代 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金中Fe原子对其晶体结构、居里温度、热滞以及磁热性能的影响规律。结果显示,当Zr取代10 at.%的Fe时,可将 $\text{MnFeP}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$ 原始样品的热滞由18 K降低至1.5 K,大大提高其相变的可逆性。然而,当Zr原子的含量增加至20 at.%时,热滞出现了上升,这主要由于过量的Zr造成了 $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ 型第二相的出现,消耗了主相中的部分Si原子所致。与此同时,随着Zr含量的增加,居里温度逐渐上升。这是由于Zr取代部分Fe原子削弱了 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金中Fe-Si的化学键合作用,增强了铁磁相的稳定性,从而提高了该合金的居里温度。此外,Zr掺杂的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金仍然表现出较强的磁热性能。因此,Zr掺杂的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金因其具有较小的热滞、可调的居里温度以及优异的磁热性能有望应用于室温磁制冷和能量转换领域。

## 关键词

磁制冷, 磁熵变, 磁弹相变,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

基于巨磁热效应的室温磁制冷技术,因其具有绿色环保、高效节能、稳定低噪等显著优点,有望颠覆传统蒸气压缩制冷技术,应用到日常生活、医疗卫生、交通运输、国防科技等领域,具有重要的社会价值和经济价值[1]。同时,与磁制冷材料密切相关的热学、磁学、力学、晶体学等方面的科学基础问题,也吸引了国内外材料科学和凝聚态物理等领域研究人员的广泛关注和深入研究。

巨磁热效应源于磁性材料中自旋与晶格自由度之间的强耦合作用,当磁场、温度等外场改变材料中的自旋自由度时(即发生磁相变),由于自旋-晶格耦合,材料的晶格自由度(即结构相变或者晶格常数突变)也会随着改变。在绝热条件下,材料就会表现出温度的变化,而在等温条件下会表现出熵的变化,由此带来巨磁热效应。近年来,研究者们相继在 $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  [2],  $\text{LaFeSi}$  [3] [4],  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  [5], Ni-Mn基哈斯勒合金[6]等材料体系中发现了巨磁热效应。

在这些不同材料体系中,具有六角结构的 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金因其具有优异的磁热性能且不含贵重或有毒元素等优势受到了广泛关注[7] [8]。 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 合金在发生铁磁-顺磁转变时,尽管晶体结构保持不变,但晶格常数发生了不连续的变化。该磁-结构耦合的相变又被称为一级磁-弹相变[9]。正是由于晶格常数的不连续变化,相变过程中铁磁-顺磁两相界面上积累了大量的弹性应变,增加了相变过程的能垒,因此相变过程伴随着较大的热滞,限制了该材料在热循环过程的制冷效率。此外, $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 通常仅在其居里温度( $T_C$ )附近的较窄温域内表现出巨磁热效应,因此限制了其使用温度[5]。为了在较大温域内获得巨磁热效应,就必须能够有效调控其居里温度。鉴于此,降低 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料的热滞以及调控其居里温度成了当下该领域亟需解决的瓶颈问题。

针对上述瓶颈问题, 研究者们进行了广泛研究。Thang 等人研究发现通过优化 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料的热处理工艺可以降低其热滞[10]。不同热处理后材料中的杂质含量有了较为明显的变化, 因此热处理对 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料相变特性的改变根源于主相化学计量比的变化。Dung 等人[5]研究发现, 通过合理调整 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 中 Mn:Fe 原子和 P:Si 的原子比可以有效调控热滞和居里温度。Guillou [11]和 Miao [12]等人研究发现, 通过向 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 中添加一些尺寸较小的原子(如, B, C, N 等)也能改变其热滞和居里温度。Ou 等人[13]研究发现, 利用 3d 过渡族金属(如 Ni, Cu, Co 等)取代 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 中的 Mn 或 Fe 原子也能实现对其居里温度和热滞的调控。

本实验采用 4d 过渡族金属 Zr 取代 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 中的 Fe 原子, 研究了其对晶体结构、居里温度、热滞以及磁热性能的影响规律。我们研究发现, 当 Zr 含量为 10 at.% 时, 可将 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 的热滞由 18 K 降低至 1.5 K, 大大提高其相变的可逆性。与此同时,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料的优异磁热性能得以保留。

## 2. 实验

### 2.1. 样品的制备

以 Mn、Fe、P、Si、Zr 粉末(纯度均高于 99.5 w.t.%)为原材料, 采用球磨法制备  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  和  $0.2$ )合金。使用碳化钨材质的球磨罐和球, 球:料质量比为 6:1, 转速为 400 rpm, 在氩气环境下球磨 10 小时。随后将球磨后的粉末压制直径为 10 mm 的小圆柱, 并将其真空封装于石英管中。最后, 将封装好的石英管放入箱式炉中, 在 1373 K 温度下保温 40 小时, 保温结束后对石英管进行淬火。

### 2.2. 性能表征

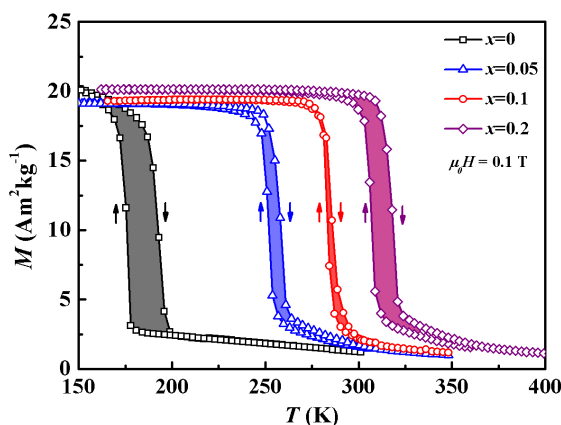
利用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical X-pert Pro)对退火后样品的晶体结构进行分析, 该衍射仪配备低温腔, 可以实现 77-300 K 温度范围内的 XRD 表征。本实验测试了不同 Zr 含量的样品在室温和 150 K 下 XRD 谱, 并进一步利用 Fullprof 软件[14]对衍射谱进行了 Rietveld 精修分析, 从而获得了其晶格常数。

使用多功能物性测量系统(PPMS, Quantum Design, Dynacool)搭载的振动样品磁强计(VSM)测量了样品的磁性能。为了利用麦克斯韦方程计算样品的磁熵变, 我们采用“回路法”(loop protocol) [15]测量了样品在不同温度下的磁化曲线: 先从最高温度点开始测试, 在测量完每个温度点的磁化曲线之后, 将样品加热到远高于其居里温度的温度下, 然后冷却到所需测量的温度点进行磁化曲线的测量。通过“回路法”可以有效避免热历史(thermal history)对计算磁熵变的影响。

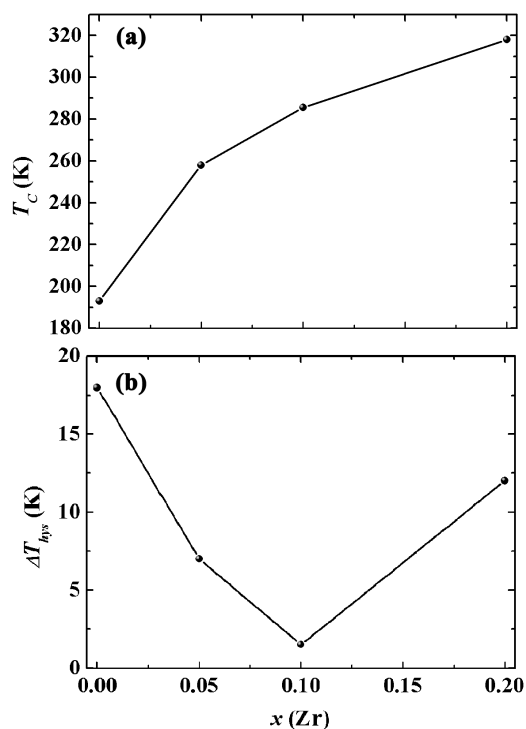
## 3. 结果与讨论

图 1 为不同 Zr 含量  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品的磁化强度( $M$ )随温度( $T$ )的变化曲线。有图可见, 所有样品均表现出顺磁 - 铁磁转变, 并且升温曲线与降温曲线均不重合, 表明该铁磁相变存在热滞, 为一级磁相变。当 Zr 含量由 0 增加到 0.05 时, 热滞由 18 K 降低为 7K; 随着 Zr 含量进一步增加到 0.1 时, 样品的热滞进一步减小到 1.5 K; 但随着 Zr 含量的提高, 热滞又增大。由此可见, 当 Zr 含量低于 0.1 时, 能够有效弱化 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料铁磁相变的一级特性, 降低铁磁相变过程的能垒, 提高其相变的可逆性。

此外, 由图 1 可见, 随着 Zr 含量的增加,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料的居里温度逐渐上升。不含 Zr 的原始样品居里温度在 175 K 左右, 通过 Zr 部分取代 Fe 能够将其居里温度调节至室温附近, 使得该材料能够应用于室温磁制冷和能量转换等领域。我们将居里温度( $T_C$ )和热滞( $\Delta T_{\text{hys}}$ )随 Zr 含量的变化关系展示于图 2 中。每掺入 1 at.% 的 Zr,  $T_C$  增长幅度高达 6.5 K, 并且能够实现热滞的显著下降, 因此可以用来同步调控 $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$ 材料的居里温度和热滞, 具有广阔的应用前景。

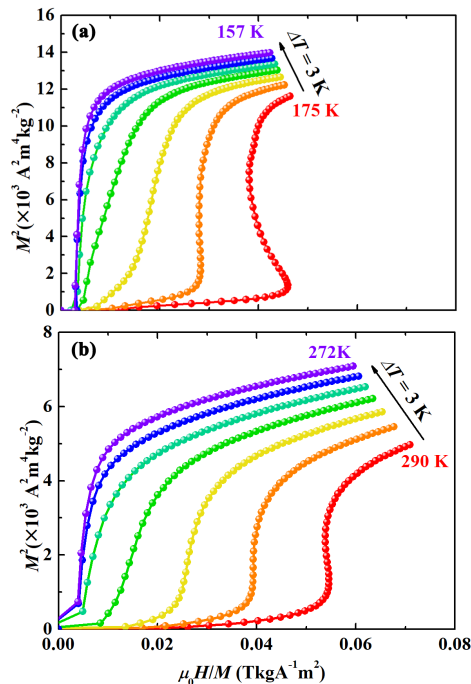


**Figure 1.** Temperature dependence of magnetization measured in 0.1 T for  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  samples  
**图 1.**  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品在 0.1 T 磁场下磁化强度随温度变化曲线



**Figure 2.** (a) Curie temperature ( $T_C$ ) upon warming and (b) thermal hysteresis ( $\Delta T_{\text{hys}}$ ) as a function of Zr content  
**图 2.** (a) 升温过程的居里温度  $T_C$  和 (b) 热滞与 Zr 含量之间的依赖关系

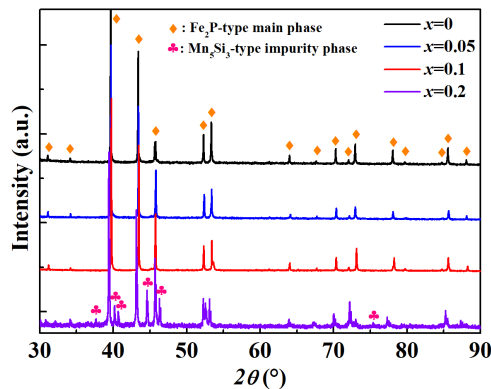
我们在  $x = 0.1$  样品中实现了 1.5 K 的低热滞，为了进一步确认相变特性，我们基于其不同温度的磁化曲线计算出了其 Arrot 曲线，如图 3 所示。根据 Landau 理论[16]，对于一级磁相变而言，其居里温度附近的 Arrot 曲线应呈现出 S 型曲线，而对于二级磁相变而言，其居里温度附近的 Arrot 曲线为一条直线。图 3(a) 为不含 Zr 的原始样品的 Arrot 曲线，显然其呈现出 S 型形状，表明该相变为一级磁相变，这与图 1 中较大的热滞特性相吻合。而  $x = 0.1$  的样品，其 Arrot 曲线也显示出 S 型形状，但是跟不含 Zr 样品的 Arrot 曲线相比，已经介于 S 型和直线型之间。由此可见， $x = 0.1$  样品的相变特性实际上已经介于一级与二级相变的临界点。有报道指出[17]，处于相变临界点的样品通常表现出极低的热滞，优异的磁热性能以及良好的机械稳定性。



**Figure 3.** The Arrot plots for the  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  samples: (a)  $x = 0$ , and (b)  $x = 0.1$

**图 3.** Zr 含量分别为 0 (a)和 0.1 (b)时的 Arrot 曲线

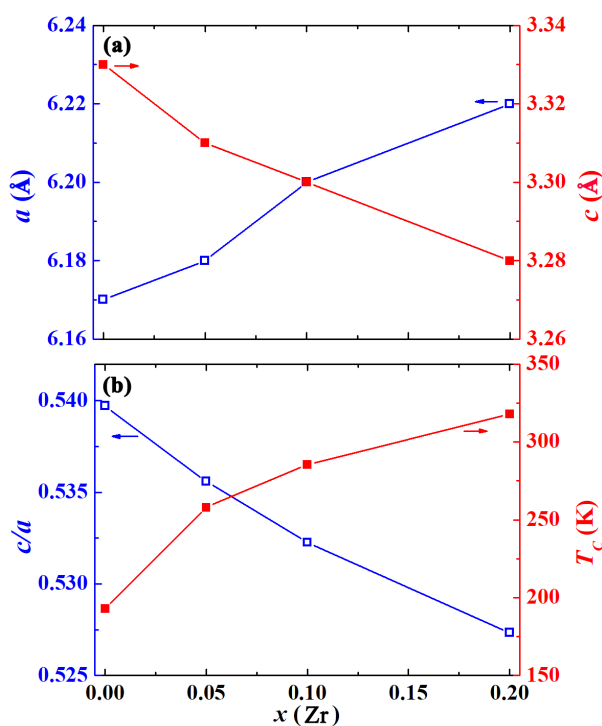
图 4 给出了不同 Zr 含量  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品在室温下的 XRD 图谱。当 Zr 含量  $x \leq 0.1$  时, XRD 图谱中所有衍射峰属于六角结构的  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金(空间群为: P-62m), 未探测到任何杂相。当 Zr 含量  $x = 0.2$  时, XRD 图谱中出现了多个杂峰, 经过比对这些杂峰属于六角结构的  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  相(空间群为: P63/mcm)。该杂相的金属:非金属原子比为 5:3, 低于主相的 2:1, 因此通常在金属含量不足时出现。由此可见, Zr 原子在替代  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中 Fe 原子时存在着上限, 超过该上限的 Zr 原子难以进入  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金的晶格中, 由此造成了主相中金属原子流失, 从而导致  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  基第二相的出现。这也能较好的解释  $x = 0.2$  样品较大的热滞(如图 1 所示)。Miao 等人[18]研究指出,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中 Si 的含量显著影响其热滞。当降低  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中的 Si 原子时, 其热滞会显著增大。由此可见, 本实验中 Zr 含量为  $x = 0.2$  样品中出现了大量的  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  基第二相, 该第二相消耗了部分 Si 原子, 因此造成了主相中 Si 含量的下降, 由此导致了  $x = 0.2$  样品表现出较大的热滞。



**Figure 4.** The XRD patterns for the  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  samples measured at room temperature

**图 4.** 不同 Zr 含量样品的室温下 XRD 曲线

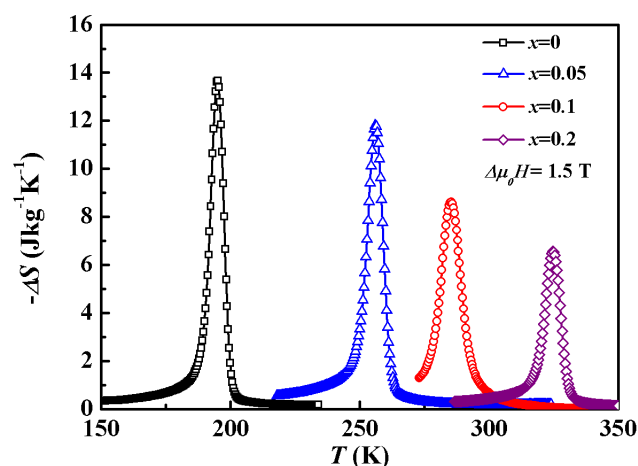
为了进一步探究 Zr 取代 Fe 对  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金居里温度影响机制, 我们测量了不同 Zr 含量样品在 150 K 下的 XRD 图谱。之所以选择 150 K, 是因为在该温度下所有样品均处在铁磁状态, 方便对比其在同一温度、同一磁性状态下的晶体结构参数。我们采用 Rietveld 拟合法获得了不同 Zr 含量样品的晶格常数, 如图 5(a) 所示。由图可见, 随着 Zr 含量的上升  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金的晶格常数  $a$  逐渐增大, 而  $c$  逐渐减小。晶格常数的这种各向异性的变化表明 Zr 的掺杂效应不仅仅局限其尺寸效应(Zr 原子半径大于 Fe), 应该还造成了化学键合以及电子结构的变化。图 5(b) 给出了  $c/a$  以及  $T_C$  与 Zr 含量之间的依赖关系,  $T_C$  随着  $c/a$  的减小而增加。荷兰代尔夫特理工大学的 Brück 教授课题组[19]报道指出,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金的一级磁相变伴随着 Fe 原子的变磁转变, 即在顺磁状态下 Fe 与周围的 Si 原子形成一定的化学键合; 在顺磁-铁磁转变过程中, 由于晶格常数  $a$  的增大, 造成 Fe-Si 原子居里的增加, 因此化学键合削弱, Fe 原子的磁矩增加。由此可见,  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中晶体结构的转变与磁结构转变紧密关联。本实验中, Zr 原子取代 Fe 原子造成了晶格常数的增加, 同样能够削弱 Fe-Si 形成化学键, 因此增加了低温铁磁相的稳定性, 从而导致  $T_C$  的上升。



**Figure 5.** (a) The lattice parameters at 150 K derived from the Rietveld refinement of the XRD data. (b) The calculated  $c/a$  ratio and the  $T_C$  determined from the warming branch of the  $M-T$  curves as a function of the Zr content

图 5. (a) 通过对 150 K 测的 XRD 曲线进行结构精修所得的晶格常数与 Zr 含量之间的演变关系; (b) 计算所得  $c/a$  比值以及升温过程  $T_C$  与 Zr 含量的依赖关系

图 6 给出了不同 Zr 含量  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品在外加磁场变化为 1.5 T 时的磁熵变。该磁熵变是基于不同温度下的磁化曲线通过麦克斯韦尔方程计算所得。由图可见, 随着 Zr 含量的增加, 样品的磁熵变有所下降, 这主要是由于其一二级磁相变特性逐渐变弱引起的。对于  $x=0.2$  的样品, 尽管其仍然表现出较强的一级相变特性, 但其含有的较多  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  型第二相降低了其磁熵变值。所有样品的磁熵变大小均高于目前商用的 Gd 金属的磁熵变值[20], 因此 Zr 掺杂的  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金因为同时具有较高的磁熵变、较低的热滞等优势具有较强的应用前景。



**Figure 6.** Isothermal entropy change for a field change of 1.5 T for the  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  samples  
**图 6.**  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{P}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品在磁场变化为 1.5 T 时的磁熵变

#### 4. 结论

本实验采用 4d 过渡族金属 Zr 取代  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中的 Fe 原子,研究了其对晶体结构、居里温度、热滞以及磁热性能的影响规律。我们研究发现,当 Zr 含量为 10 at.% 时,可将  $\text{MnFeP}_{0.65}\text{Si}_{0.35}$  样品的热滞由 18 K 降低至 1.5 K,大大提高其相变的可逆性。进一步提高 Zr 原子的含量会造成热滞的上升,这主要是由于产生的  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  型第二相消耗了主相中的 Si 原子所致。与此同时,利用 Zr 取代部分 Fe 原子可以削弱  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中 Fe-Si 的化学键合作用,增强了铁磁相的稳定性,从而提高了该合金的居里温度。由此可见,通过 4d 过渡族金属 Zr 取代  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  合金中的 Fe 原子可以实现对其热滞和居里温度的同步调控,同时其巨磁热效应得以保留。本研究有望为室温磁制冷材料的相变调控提供新的思路,推动其产业化之路。

#### 基金项目

本研究受到了国家自然科学基金(资助号 11847004, U1632122, 和 11774172)、江苏省自然科学基金(资助号 BK20180418)以及中央高校基本科研业务费(资助号 NS2019042)的支持。

#### 参考文献

- [1] Tegus, O., Brück, E., Buschow, K.H.J. and de Boer, F.R. (2002) Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications. *Nature*, **415**, 150-152. <https://doi.org/10.1038/415150a>
- [2] Pecharsky, V.K. and Gschneidner Jr., K.A. (1997) Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Physical Review Letters*, **78**, 4494-4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>
- [3] Fujita, A., Fujieda, S., Hasegawa, Y., et al. (2003) Itinerant-Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  Compounds and Their Hydrides. *Physical Review B*, **67**, Article ID: 104416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104416>
- [4] Hu, F.X., Chen, L., Wang, J., et al. (2012) Particle Size Dependent Hysteresis Loss in  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{Co}_{0.2}$  First-Order Systems. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 072403. <https://doi.org/10.1063/1.3684244>
- [5] Dung, N.H., Ou, Z.Q., Caron, L., et al. (2011) Mixed Magnetism for Refrigeration and Energy Conversion. *Advanced Energy Materials*, **1**, 1215-1219. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100252>
- [6] Liu, J., Gottschall, T., Skokov, K.P., Moore, J.D. and Gutfleisch, O. (2012) Giant Magnetocaloric Effect Driven by Structural Transitions. *Nature Materials*, **11**, 620-626. <https://doi.org/10.1038/nmat3334>
- [7] Miao, X.F., Hu, S.H., Xu, F. and Brück, E. (2018) Overview of Magnetoelastic Coupling in  $(\text{Mn, Fe})_2(\text{P, Si})$ -Type Magnetocaloric Materials. *Rare Metals*, **37**, 723-733. <https://doi.org/10.1007/s12598-018-1090-2>

- [8] Fries, M., Pfeuffer, L., Bruder, E., *et al.* (2017) Microstructural and Magnetic Properties of Mn-Fe-P-Si ( $\text{Fe}_2\text{P}$ -Type) Magnetocaloric Compounds. *Acta Materialia*, **132**, 222-229. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.040>
- [9] Miao, X.-F., Sepehri-Amin, H. and Hono, K. (2017) Structural Origin of Hysteresis for Hexagonal  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  Magneto-Caloric Compound. *Scripta Materialia*, **138**, 96-99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.043>
- [10] Thang, N.V., Yibole, H., van Dijk, N.H. and Brück, E. (2017) Effect of Heat Treatment Conditions on  $\text{MnFe}(\text{P,Si,B})$  Compounds for Room-Temperature Magnetic Refrigeration. *Journal of Alloys and Compounds*, **699**, 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.402>
- [11] Guillou, F., Porcari, G., Yibole, H., van Dijk, N. and Brück, E. (2014) Taming the First-Order Transition in Giant Magnetocaloric Materials. *Advanced Materials*, **26**, 2671-2675. <https://doi.org/10.1002/adma.201304788>
- [12] Miao, X.F., Thang, N.V., Caron, L., *et al.* (2016) Tuning the Magnetoelastic Transition in  $(\text{Mn,Fe})_2(\text{P,Si})$  by B, C, and N Doping. *Scripta Materialia*, **124**, 129-132. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.015>
- [13] Ou, Z.Q., Dung, N.H., Zhang, L., *et al.* (2018) Transition Metal Substitution in  $\text{Fe}_2\text{P}$ -Based  $\text{MnFe}_{0.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  Magnetocaloric Compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, **730**, 392-398. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.315>
- [14] Rodríguez-Carvajal, J. (1993) Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, **192**, 55-69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- [15] Caron, L., Ou, Z.Q., Nguyen, T.T., *et al.* (2009) On the determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 3559-3566. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.06.086>
- [16] Dung, N.H., Zhang, L., Ou, Z.Q. and Brück, E. (2011) From First-Order Magneto-Elastic to Magneto-Structural Transition in  $(\text{Mn,Fe})_{1.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$  Compounds. *Applied Physics Letters*, **99**, Article ID: 092511. <https://doi.org/10.1063/1.3634016>
- [17] Morrison, K., Moore, J., Sandeman, K., *et al.* (2009) Capturing First- and Second-Order Behavior in Magnetocaloric  $\text{CoMnSi}_{0.92}\text{Ge}_{0.08}$ . *Physical Review B*, **79**, Article ID: 134408. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.134408>
- [18] Miao, X.F., Caron, L., Roy, P., *et al.* (2014) Tuning the Phase Transition in Transition-Metal-Based Magnetocaloric Compounds. *Physical Review B*, **89**, Article ID: 174429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174429>
- [19] Boeije, M.F.J., Roy, P., Guillou, F., *et al.* (2016) Efficient Room-Temperature Cooling with Magnets. *Chemistry of Materials*, **28**, 4901-4905. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00518>
- [20] Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K. and Tsokol, A.O. (2005) Recent Developments in Magnetocaloric Materials. *Reports on Progress in Physics*, **68**, 1479-1539. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询; 或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7567, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/> 顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)