

Magnetocaloric Effect in $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ Ferrimagnetic Compound with Wide Operating Temperature

Yide Liu*, Yangguang Shi

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

Received: Dec. 4th, 2019; accepted: Dec. 19th, 2019; published: Dec. 26th, 2019

Abstract

$\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$) Laves compounds were prepared by arc-melting and subsequent annealing. The phase structure, magnetocaloric effect (MCE) and transition order of these compounds were studied. It is found that the Curie temperature (T_c) increases with increasing Fe. The T_c of the ErCo_2 (42 K) was tuned to 289 K with 10 at.% of Fe substituting for Co. Banerjee criterion and the Inoue-Shimizu model were employed to confirm the transition order of the compound. The presence of Fe in ErCo_2 results in a change of phase transition order from the first one into the second one. The magnetic entropy change ($-\Delta S$) of the $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ alloys was also calculated by Maxwell equation. The $-\Delta S$ of $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ shows a peak around its phase transition temperature. By contrast, the $-\Delta S$ of the compounds with $x \geq 0.16$ increases with decreasing temperature, which presents an abnormal behavior. Such a behavior is associated with the ferrimagnetic coupling of Er and Fe, Co. The present work may provide a novel strategy of designing refrigerant materials with wide operating temperature.

Keywords

Magnetocaloric Effect, Laves Phase, Phase Transition

亚铁磁 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 的宽温域磁热效应

刘懿德*, 时阳光

南京航空航天大学理学院, 江苏 南京
Email: *nuaaliuyd@163.com

收稿日期: 2019年12月4日; 录用日期: 2019年12月19日; 发布日期: 2019年12月26日

*通讯作者。

摘要

采用电弧熔炼和后续真空热处理的方法制备了 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$) Laves单相合金, 对该系列合金的结构、相变类型和磁热效应进行了系统实验研究。实验结果显示 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 的居里温度随Fe含量的增加而增高, 并在 $x = 0.16$ 时达到室温附近。结合Banerjee判据和Inoue-Shimizu模型对该系列合金的相变类型进行分析, 结果表明Fe的引入使 ErCo_2 的相变类型由一级相变转变为二级相变。此外, 基于Maxwell方程对该系列合金的熵变进行了计算, 结果表明 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 的熵变值随着温度的降低在亚铁磁-铁磁转变点实现了峰值。而当 $x \geq 0.16$ 时, 材料的熵变值随着温度的降低而逐渐升高, 并在一个较宽的温域保持了一个较大的熵变。我们认为这一非常规的熵变曲线与 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 中的稀土和过渡金属的亚铁磁耦合有关。本文的研究提供了一种利用亚铁磁材料的相变获取宽温域磁制冷材料的新思路。

关键词

磁热效应, Laves相, 相变

Copyright © 2019 by author(s) 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

随着社会对环保要求的提高, 以氟利昂为主的传统制冷技术面临着巨大的挑战, 而室温附近的磁热效应因为其绿色环保、低噪声等在制冷技术上的潜力受到人们的广泛关注[1] [2] [3] [4] [5]。在过去的研究中发现, 含有重稀土元素的一级相变材料存在着较大的磁熵变, 一直是人们研究的重点, 但是这些材料同时存在着磁滞后大、可操作温区小的缺点; 而二级相变材料的磁滞和热滞较小, 这使其具有成为磁制冷材料的潜力[6]。R-TM₂(R = 稀土, TM = 过渡金属)型 Laves 相材料的磁热效应在理论及实验方面受到大家的广泛关注。在 R-TM₂ 型化合物中, RCo₂ 型化合物又是其中研究最多的化合物[7]-[16]。研究发现, ErCo₂ 在 42 K 时表现出铁磁性到顺磁性转变特征, 并显示出较大的磁热效应[17]。由于磁热效应在居里温度附近才会出现最大值[18], 因此 ErCo₂ 极低的居里温度限制了其在室温制冷上的应用。本工作通过用 Fe 对 Co 进行替代使 ErCo₂ 合金的居里温度提升至室温附近, 并且使其由一级相变转变为二级相变, 提高了材料的实际应用潜力。

2. 实验方法

实验采用纯度为 99.9%的稀土金属 Er 和纯度为 99.99%的过渡金属 Fe 和 Co。按 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$)的化学配比将原料放入真空熔炼炉中, 充入氩气后反复熔炼 5 次至样品均匀。为了补偿稀土金属在熔炼过程中的损失, 配料时稀土金属 Er 质量过量 5%。随后将熔炼均匀的铸锭放入高真空的石英管中并在退火炉中以 973 K 的温度退火 7 天并炉冷至室温。利用 X 射线衍射仪(XRD, 型号为 Panalytical Empyrean, CuK α)在室温下测量样品的晶体结构。用振动样品磁强计(VSM)测试样品的磁性, 最大磁场为 30 kOe。使用 MATLAB 编程软件处理数据, 计算出 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$)的熵变值。

3. 结果与讨论

我们在室温下对样品进行了 X 射线衍射分析, 得到了样品的晶体结构。图 1(a)为 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x =$

0,0.1,0.16,0.2)系列粉末合金的 XRD 图谱,从图 1(a)中可以看出,样品经过 973 K 的温度退火后呈现出单一的 Laves 相。图 1(b)为 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$) 系列合金样品在 440 位置放大峰的 XRD 图谱,可以看出随着 Fe 含量的增加,衍射峰逐渐向较低的布拉格角移动,这是 Fe 的离子半径比 Co 的离子半径大所引起的[19]。将样品衍射数据用 Rietveld 结构精修软件 GSAS 处理[20],图 2(a)~(b)分别为 $\text{Er}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$ 的 XRD 精修图谱、Laves 相晶体结构示意图。图 2(a)中“×”表示实验谱,红线表示拟合谱,蓝线表示强度差值,绿色竖条表示峰位。将样品的 XRD 数据进行精修后,得出样品的晶格常数为 7.185 Å,材料的晶体结构为典型的立方 MgCu_2 型晶体结构,空间群为 $\text{Fd}\bar{3}m$ 。

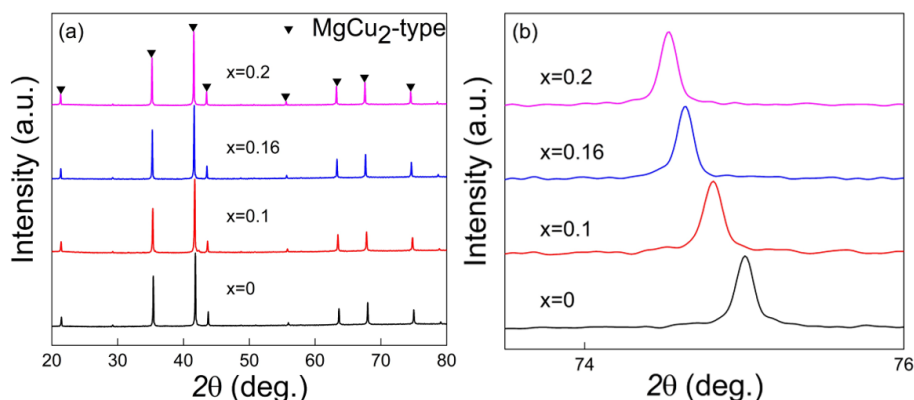


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) the 440 peak of the alloys $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$)
图 1. $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$) 系列合金粉末样品的 (a) XRD 图谱和 (b) 440 峰图谱

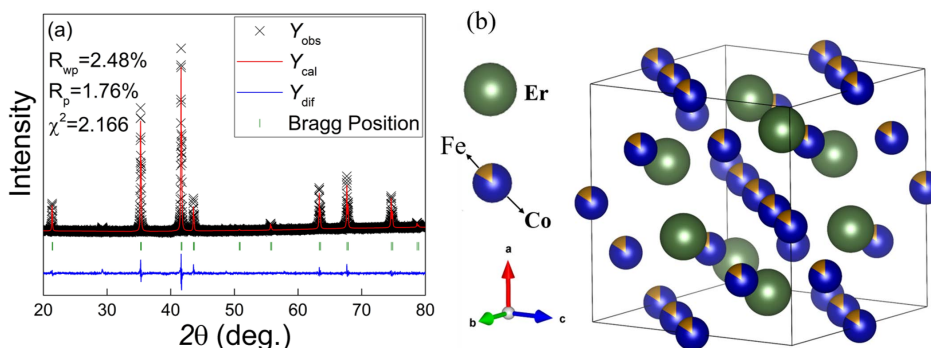


Figure 2. (a) Rietveld refined power XRD patterns and (b) the crystal structure of the $\text{Er}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$
图 2. $\text{Er}(\text{Co}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})_2$ 的 XRD 精修图谱和 Laves 相晶体结构示意图

图 3 为 200 Oe 下 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的磁化强度随温度变化的曲线,内嵌图为材料的居里温度随成分变化的曲线。从图中可以看出, $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的居里温度大约在 150 K 左右。Laves 相化合物的居里温度由 $3d-3d$ 原子的交换能决定,受 $3d-4f$ 原子杂化调节[6]。随着 Fe 含量的增加,材料的居里温度由 ErCo_2 的 42 K 增加到 $\text{Er}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2$ 的 338 K,并且在 $x = 0.16$ 时,居里温度达到室温附近,如内嵌图所示。这说明 Fe 对 Co 的替换增强了 $3d-3d$ 原子交换能。通过 Fe 的替换使 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 合金的居里温度提高到室温附近,这让该合金在磁致冷领域有了实际应用的可能。

图 4 为 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$) 系列合金在居里温度附近的等温磁化曲线。可以看出,居里温度附近的曲线都很平滑,在最大磁场到达 3 T 时没有发生磁矩突变,即没有出现明显的巡游电子变磁转变[21] [22]。

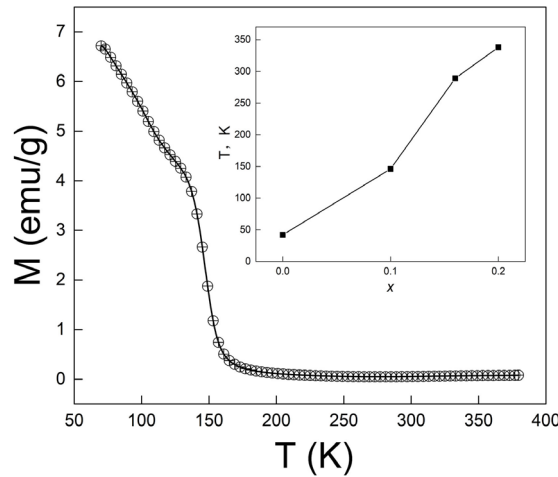


Figure 3. Temperature dependence of the magnetization for $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ at 200 Oe. The inset presents composition dependence of the Curie temperature for $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$)

图 3. 200 Oe 下 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金磁化强度随温度变化的曲线；内嵌图为材料的居里温度随成分变化的曲线

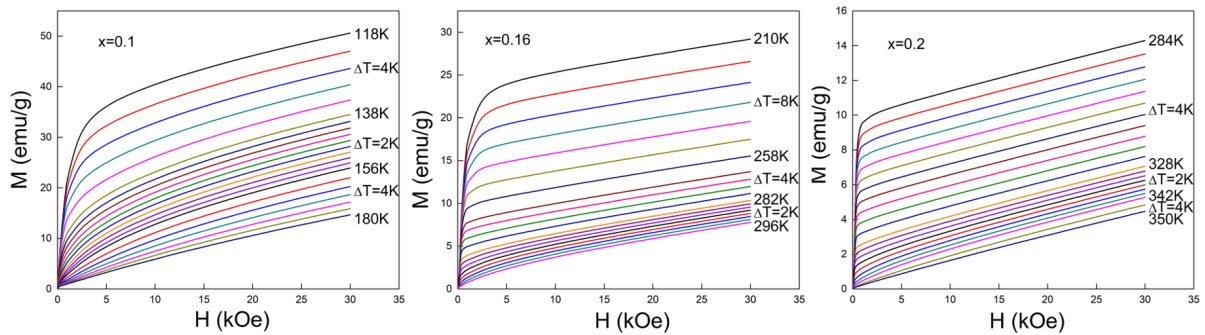


Figure 4. Magnetic field dependence of the magnetization for $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$) near Curie temperature

图 4. $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$) 系列合金在居里温度附近的等温磁化曲线

为了确定样品的相变类型，我们绘制了 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的 Arrott 曲线，其结果如图 5(a)所示。根据 A. Banerjee 提出的判定标准，通过 Arrott 曲线的斜率可以来确定化合物的相变类型[23]：若 Arrott 曲线表现有负的斜率或存在拐点，则该材料的相变类型为一级相变；若 Arrott 曲线斜率为正，则该材料的相变类型为二级相变。从 Arrott 曲线可以看出， $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的 Arrott 曲线斜率为正值，说明 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的相变类型为二级相变。通过过渡金属 Fe 对 Co 的替换，该系列化合物由一级相变转变为二级相变。

根据朗道理论，Gibbs 自由能可表示为：

$$G(T, M) = G_0 + \frac{1}{2}A(T)M^2 + \frac{1}{4}B(T)M^4 + \frac{1}{6}C(T)M^6 - MH \quad (1)$$

式中， T 为时间； M 为磁化强度， G_0 为无序相的自由能； H 为磁场强度； $A(T)$ ， $B(T)$ 和 $C(T)$ 是与温度有关的常数。为了维持体系能量最小， $\frac{\partial G}{\partial M} = 0$ ，状态方程可以表示为：

$$H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 \quad (2)$$

通过公式(2)可以得知，对 Arrott 曲线高场部分进行线性拟合后就可以得到系数 $A(T)$ 、 $B(T)$ 和 $C(T)$ 的曲线，其中 $A(T)$ 和 $B(T)$ 的曲线已经画在图 5(b)中。根据 Inoue-Shimizu 模型[24] [25]，系数 $A(T)$ 代表

材料的反转磁化率, 并且 $A(T)$ 在居里温度时取最小值; 系数 $B(T)$ 可以用来表征相变类型, 在居里温度时如果 $B(T)$ 为负值代表相变为一级相变, 如果为非负值则代表材料的相变为二级相变。如图 5(b) 中所示, 在居里温度附近 $A(T)$ 出现极小值, 并且对应的 $B(T)$ 为正, 这说明了 $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的相变类型为二级相变。

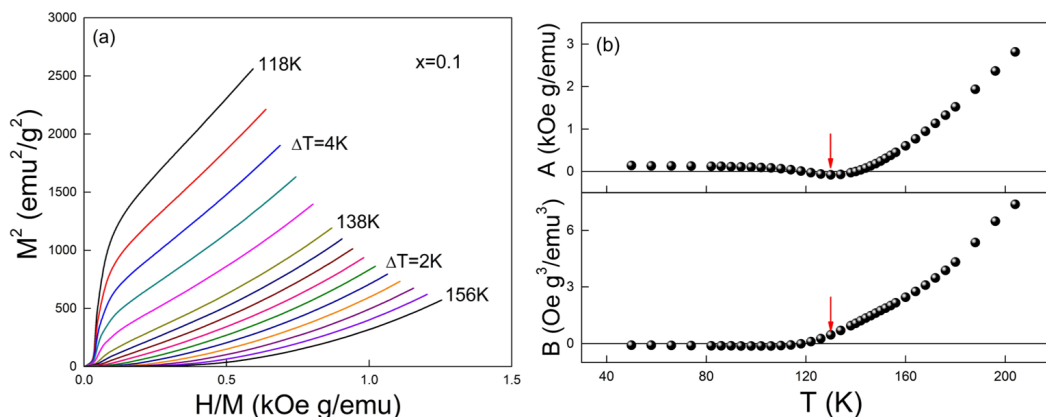


Figure 5. (a) Arrott plots of $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$; (b) The fitted parameter A and parameter B as a function of temperature

图 5. (a) $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 合金的 Arrott 曲线; (b) 参数 A 和 B 随温度变化的曲线

我们计算了各个样品的绝热磁熵变。磁熵变跟磁场有以下的关系:

$$\Delta S(T, H) = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (3)$$

式中, ΔS 是磁熵变, H 是磁场, T 是温度。根据 Maxwell 方程:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (4)$$

将(3)式换算成:

$$\Delta S = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_T dH \quad (5)$$

因此, 对于在离散场和温度间隔测量的磁化强度, (3)式中的 ΔS 可以近似用下列等式表示[26]:

$$-\Delta S = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1}) \Delta H_i \quad (6)$$

其中 M_i 和 M_{i+1} 是在施加磁场为 H_i 的情况下, 分别在温度 T_i 和 T_{i+1} 下测得的磁化强度。图 6 给出了利用公式(6)计算出的三个样品在不同磁场下的等温磁熵变。从图 6 可以看出, 随着磁场的增加, 三个样品的磁熵变逐渐增加, 其中, $\text{Er}(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ 的磁熵变值最高, 在 30 kOe 大小的磁场下为 2.834 J/kg·K, 但是其峰值在 120 K 以下, 不适合室温应用。Fe 含量多时合金的熵变曲线与 ErFe_2 类似, Fe 少时合金的熵变曲线与 ErCo_2 类似。通常情况下, 可以在居里温度附近看到峰值, 但是由于 Er 和 Fe, Co 的亚铁磁磁矩耦合, 在 Fe 含量高时没有观察到峰值, 其中具体的物理机制还有待解决。当 $x \geq 0.16$ 时, 材料的熵变值随着温度的降低而逐渐升高, 并在一个较宽的温域保持了一个较大的熵变。因此该材料可以作为室温磁制冷材料的候选材料, 这也提供了一种利用亚铁磁材料的相变获取宽温域磁制冷材料的新思路。

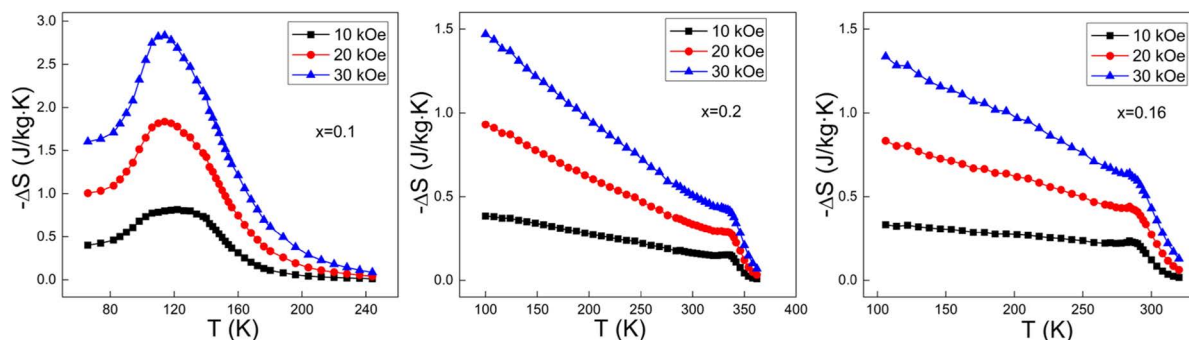


Figure 6. Magnetic entropy change vs temperature of the $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$) compounds at different magnetic field
图 6. $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.16, 0.2$) 化合物在不同磁场下磁熵变随温度变化的曲线

4. 结论

1) 通过电弧熔炼和真空退火的方法成功制备了具有单一 Laves 相的 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.1, 0.16, 0.2$) 系列合金。合金为 ErCo_2 型立方晶体结构, 空间群为 $\text{Fd-}3\text{m}$ 。随着 Fe 含量的增加, 晶格常数 a 逐渐增加。

2) Fe 对 Co 的替代虽然降低了样品的磁熵变, 但其相变类型由一级相变变为了二级相变, 降低了磁滞和热滞, 同时将居里温度提高至室温, 扩展了合金的磁制冷温区, 使样品具有了室温磁致冷的应用潜力。

3) 当 $x \geq 0.16$ 时, $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 的熵变值随着温度的降低而逐渐升高, 并在一个较宽的温域保持了一个较大的熵变。我们认为这一非常规的熵变曲线与 $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ 中的稀土和过渡金属的亚铁磁耦合有关。这为今后的研究提供了一种利用亚铁磁材料的相变获取宽温域磁制冷材料的新思路。

基金项目

本研究受到了国家自然科学基金 No.11475086 项目的资助。

参考文献

- [1] Smith, A., Bahl, C.R., Bjørk, R., Engelbrecht, K., Nielsen, K.K. and Pryds, N. (2012) Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. *Advanced Energy Materials*, **2**, 1288-1318. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200167>
- [2] Gschneidner Jr., K.A., Pecharsky, V.K. and Tsokol, A.O. (2005) Recent Developments in Magnetocaloric Materials. *Reports on Progress in Physics*, **68**, 1479. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04>
- [3] Shen, B.G., Sun, J.R., Hu, F.X., Zhang, H.W. and Cheng, Z.H. (2009) Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. *Advanced Materials*, **21**, 4545-4564. <https://doi.org/10.1002/adma.200901072>
- [4] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., Chen, C.H., Sankar, S.G. and Liu, J.P. (2011) Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials*, **23**, 821-842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>
- [5] 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. <https://doi.org/10.1038/nmat3334>
- [6] Zheng, W.G., Cui, Y., Chen, F.H., Shi, Y.G. and Shi, D.N. (2018) Magnetocaloric Effect in $\text{Nd}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2$ Laves Compound with Wide Operating Temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **460**, 137-140. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.059>
- [7] Ma, S., Cui, W.B., Li, D., Sun, N.K., Geng, D.Y., Jiang, X. and Zhang, Z.D. (2008) Large Cryogenic Magnetocaloric Effect of DyCo_2 Nanoparticles without Encapsulation. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 173113. <https://doi.org/10.1063/1.2919079>
- [8] Herrero-Albillos, J., Bartolomé, F., García, L.M., Casanova, F., Labarta, A. and Batlle, X. (2006) Nature and Entropy Content of the Ordering Transitions in RCo_2 . *Physical Review B*, **73**, Article ID: 134410.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.134410>
- [9] Singh, N.K., Tripathy, S.K., Banerjee, D., Tomy, C.V., Suresh, K.G. and Nigam, A.K. (2004) Effect of Si Substitution on the Magnetic and Magnetocaloric Properties of ErCo_2 . *Journal of Applied Physics*, **95**, 6678-6680. <https://doi.org/10.1063/1.1676112>
- [10] Burzo, E., Pop, I.G. and Kozlenko, D.N. (2010) Magnetic and Magnetocaloric Properties of Some Ferrimagnetic Compounds. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **12**, 1105. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.014>
- [11] Dunhui, W., Shaolong, T., Songling, H., Zhenghua, S., Zhida, H. and Youwei, D. (2003) The Origin of the Large Magnetocaloric Effect in RCO_2 (R = Er, Ho and Dy). *Journal of Alloys and Compounds*, **360**, 11-13. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00324-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00324-4)
- [12] Han, Z., Hua, Z., Wang, D., Zhang, C., Gu, B. and Du, Y. (2006) Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in Dy $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **302**, 109-112. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.08.013>
- [13] Hu, F., Shen, F., Hao, J., Liu, Y., Wang, J., Sun, J. and Shen, B. (2018) Negative Thermal Expansion in the Materials with Giant Magnetocaloric Effect. *Frontiers in Chemistry*, **6**. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00438>
- [14] Balli, M., Fruchart, D. and Gignoux, D. (2011) Magnetic Behaviour and Experimental Study of the Magnetocaloric Effect in the Pseudobinary Laves Phase $\text{Er}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Co}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 3907-3912. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.161>
- [15] Gratz, E. and Markosyan, A.S. (2001) Physical Properties of RCO_2 Laves Phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, R385. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/23/202>
- [16] Shi, Y.G., Xu, L.S., Zhou, X.G., Chen, Z.Y., Zheng, T.F. and Shi, D.N. (2013) Magnetostructural Phase Transition in Ga-Doped MnNiGe Compounds. *Physica Status Solidi (a)*, **210**, 2575-2578. <https://doi.org/10.1002/pssa.201330071>
- [17] Chaaba, I., Othmani, S., Haj-Khlifa, S., de Rango, P., Fruchart, D., Cheikhrouhou-Koubaa, W. and Cheikhrouhou, A. (2017) Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ Intermetallic Compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **439**, 269-276. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.05.033>
- [18] Liu, J., He, C., Zhang, M.X. and Yan, A.R. (2016) A Systematic Study of the Microstructure, Phase Formation and Magnetocaloric Properties in Off-Stoichiometric La-Fe-Si Alloys. *Acta Materialia*, **118**, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.039>
- [19] Slater, J.C. (1964) Atomic Radii in Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, **41**, 3199-3204. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>
- [20] Rietveld, H. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of applied Crystallography*, **2**, 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [21] Fujita, A., Akamatsu, Y. and Fukamichi, K. (1999) Itinerant Electron Metamagnetic Transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Intermetallic Compounds. *Journal of Applied Physics*, **85**, 4756-4758. <https://doi.org/10.1063/1.370471>
- [22] 王冬梅, 松林, 王耀辉, 等. $\text{MnFeP}_{0.63}\text{Ge}_{0.12}\text{Si}_{0.25}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$)化合物的磁热效应[J]. 金属学报, 2011, 47(3): 344-348.
- [23] Zheng, T.F., Shi, Y.G., Hu, C.C., Fan, J.Y., Shi, D.N., Tang, S.L. and Du, Y.W. (2012) Magnetocaloric Effect and Transition Order of Mn_5Ge_3 Ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324**, 4102-4105. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.07.031>
- [24] Inoue, J. and Shimizu, M. (1988) First- and Second-Order Magnetic Phase Transitions in $(\text{RY})\text{Co}_2$ and $\text{R}(\text{Co-Al})_2$ (R = Heavy Rare-Earth Element) Compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **18**, 2487. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/11/020>
- [25] Brommer, P.E. (1989) A Generalization of the Inoue-Shimizu Model. *Physica B: Condensed Matter*, **154**, 197-202. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(89\)90068-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90068-9)
- [26] Gschneidner Jr., K.A. and Pecharsky, V.K. (2000) Magnetocaloric Materials. *Annual Review of Materials Science*, **30**, 387-429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>