

# Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>0.76</sub>Ge<sub>0.24</sub> 磁制冷材料相变过程与 磁性能关系的研究 \*

张 孟<sup>1)</sup> 刘丹敏<sup>1)</sup> 刘翠秀<sup>1)</sup> 黄清镇<sup>2)</sup> 王少博<sup>1)</sup>  
张 虎<sup>1)</sup> 岳 明<sup>3)</sup>

- 1) 北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京 100124  
2) NIST Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology,  
Gaithersburg, Maryland 20899  
3) 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124

**摘 要** 利用机械合金化 (MA) 结合放电等离子烧结 (SPS) 技术, 制备了 Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>0.76</sub>Ge<sub>0.24</sub> 磁制冷材料, 并采用 SEM 观察烧结样品的显微组织, 利用中子衍射、超导量子干涉磁强计 (SQUID)、差示扫描量热仪 (DSC) 和 X 射线衍射 (XRD) 等手段对相变过程和磁热性能进行了研究. 结果表明: 烧结样品显微组织均匀致密, Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>0.76</sub>Ge<sub>0.24</sub> 化合物具有六方 Fe<sub>2</sub>P 型晶体结构. 外加磁场和温度的变化都可以引起材料的磁热相变, 即顺磁相与铁磁相之间的可逆一级相变. 材料的磁熵变与相转变的程度有密切关系, 随着外加磁场的增大或温度的降低, 合金由顺磁相向铁磁相转变, 从而使材料磁熵变增大. 分析发现, 材料的磁熵变大小与相转变过程中发生转变的相变百分比是直接对应的, 温度诱导相变与磁场诱导相变所得结果一致.

**关键词** 磁制冷材料, 磁热相变过程, 中子衍射

中图法分类号 TM271 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2013)07-0000-00

## RESEARCH OF THE RELATIONSHIP BETWEEN PHASE TRANSITION PROCESS AND MAGNETIC PROPERTIES IN MAGNETOCALORIC Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>0.76</sub>Ge<sub>0.24</sub> COMPOUND

ZHANG Meng<sup>1)</sup>, LIU Danmin<sup>1)</sup>, LIU Cuixiu<sup>1)</sup>, HUANG Qingzhen<sup>2)</sup>, WANG Shaobo<sup>1)</sup>,  
ZHANG Hu<sup>1)</sup>, YUE Ming<sup>3)</sup>

- 1) Institute of Microstructure and Property of Advance Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124  
2) NIST Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899  
3) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124

Correspondent: LIU Danmin, professor, Tel: (010)67391761, E-mail: dmliu@bjut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 51071007 and 51171003), National Basic Research Program of China (No. 2010CB833100), Beijing Natural Science Foundation (No. 1112005) and CSNS

Manuscript received 2013-12-25, in revised form 2013-04-12

**ABSTRACT** In recent years, the MnFePGe compound has drawn tremendous attention not only for its excellent magnetocaloric effect (MCE), but also for its great commercial interest. Compared with other advanced MCE materials such as GdSiGe, MnFePAs, etc., it possesses many practical advantages such as more abundant raw materials, lower fabrication costs as well as better environmental amity. In this work, Mn<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>P<sub>0.76</sub>Ge<sub>0.24</sub> compound was prepared by mechanical milling and subsequent spark plasma sintering (SPS) technique, its microstructure was investigated by SEM, meanwhile the relationship between phase transition and the properties was investigated by neutron diffraction, SQUID,

\* 国家自然科学基金项目 51071007 和 51171003, 国家重点基础研究发展计划项目 2010CB833100, 北京自然科学基金项目 1112005 和 CSNS 用户专项项目资助

收到初稿日期: 2013-12-25, 收到修改稿日期: 2013-04-12

作者简介: 张 孟, 男, 1986 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2013.00775

DSC and XRD. The results show that the  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  compound is compact, and possess a hexagonal  $\text{Fe}_2\text{P}$ -type crystal structure. Generally, either applied magnetic field or temperature change will induce the transformation between paramagnetic phase and ferromagnetic phase. When the applied magnetic field increased or temperature reduced, paramagnetic phase transformed to ferromagnetic phase and caused the magnetic entropy change to become larger. It is found that the magnetic entropy change of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  compound is directly corresponding to the percentage of the phase transition.

**KEY WORDS** magnetic refrigeration material, phase transition process, neutron diffraction

磁制冷作为一种高效环保的新制冷技术, 具备十分广阔的应用前景. 目前, 室温磁制冷工质的研究热点主要集中在稀土金属  $\text{Gd}^{[1]}$  及其化合物  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)^{[2]}$ ,  $\text{NaZn}_{13}$  型  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}^{[3]}$  及过渡金属基化合物  $\text{MnFePM}$  ( $M = \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}^{[4,5]}$ ) 等. 但是,  $\text{Gd}$  价格昂贵、抗氧化性及抗腐蚀性差.  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  化合物的 Curie 温度较低, 虽然通过掺杂元素  $\text{Co}^{[6,7]}$  等, 可以使其 Curie 温度有所提高, 但其相应的磁熵变会显著下降, 不利于室温磁制冷的应用.

过渡金属基磁制冷材料中, 最突出的是  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  材料. 许多科研工作者对  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  系列化合物做了大量深入的研究<sup>[8-13]</sup>, 该系化合物最大的优点在于其磁热效应大, 原材料来源广泛, 价格低廉, Curie 温度连续可调. 但是,  $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$  系列化合物含有剧毒元素 As, 有悖于绿色环保的理念, 限制了材料的应用. 因此, 许多学者都在寻找一种新的无毒无害物质, 用来部分代替或完全代替 As, 如用 Si 和 Ge 等来作为 As 的替代物<sup>[14-17]</sup>. 由于  $\text{MnFePGe}$  系化合物不仅存在巨磁热效应, 而且具有丰富的原材料、低的生产成本和无污染等特点, 成为最有希望得到实际应用的材料<sup>[18-20]</sup>. 目前, 磁制冷材料的制备方法主要有真空熔炼法、溶胶-凝胶法、纳米复合法、快淬法、机械合金化法和粉末冶金法<sup>[21]</sup>. 放电等离子烧结 (SPS) 技术升温速率快、制备的烧结体组织均匀、致密度高等特点, 使其具有扩散烧结合成化合物的独特优势<sup>[22-24]</sup>. 本工作利用机械合金化结合 SPS 技术, 成功制备了  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  化合物, 系统研究了材料的相变过程与磁性能的关系.

## 1 实验方法

通过机械合金化和 SPS, 制备名义成分为  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  的样品. 机械合金化设备为 GN-2 型球磨机, SPS 设备为 SPS-5.40-IV/ET 型. 原材料分别为: Mn 粉 (纯度  $\geq 99.99\%$ ), Fe 粉 (纯度  $\geq 99.99\%$ ), 赤磷粉 (纯度  $\geq 99.9999\%$ ) 和 Ge 粉 (纯度  $\geq 99.9999\%$ ), 将上述粉末按化学计量比配料后在 Ar 气保护下高能球磨 1.5 h, 再将粉末放入直径 20 mm 的石墨模具中, 通过 SPS 系统烧结至 930 °C (升温速度为 80 °C/min) 并保温 10 min, 烧结压力为 30 MPa, 烧结真空度为 6 Pa. 将烧结样品随炉冷却至室温后脱模, 获得圆柱形状体.

采用 FEI Nano 200 扫描电镜 (SEM) 观察烧结样品的显微组织, 利用中子衍射仪和超导量子干涉磁强计 (SQUID) 对材料的结构、磁场诱导的相变过程和磁性进行分析, 采用 Netzsch 204 F1 差示扫描量热仪 (DSC) 结合 Bruker D8 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD,  $\text{CuK}\alpha$ ), 测量样品在温度诱导下的相变过程及其性能.

## 2 实验结果

### 2.1 组织形貌

图 1 为  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品断口形貌的 SEM 像. 可以看出, 烧结样品显微组织比较均匀, 样品致密度很好.

### 2.2 温度诱导的相变过程

图 2 为  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品的降温 DSC 曲线, 测试温区为 300—203 K, 降温速率为 5 K/min. 可以看出, 样品的放热曲线中存在一个明显的放热峰, 该峰对应材料顺磁相和铁磁相之间的转变, 峰值对应的温度为材料在降温过程中顺磁相 (PM) 转变为铁磁相 (FM) 的 Curie 温度, 为 256.7 K.

采用变温 XRD 对  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品的相变过程进行了分析, 图 3 显示了合金在降温过程中 FM 与 PM 的 (210) 衍射峰强度与温度的关系, 温度变化区间为 286—245 K. 可以看出, 材料在室温附近仅有顺磁相的峰存在, 随着温度的降低, 从 262 K 开始, 明显出现了铁磁相的峰, 表明铁磁相与顺磁相共存区开始出现, 温

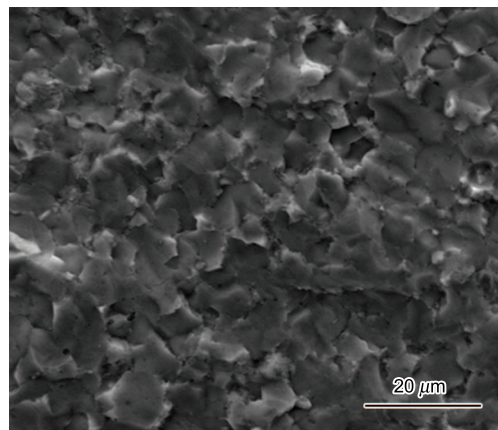


图 1  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品的断口形貌的 SEM 像  
Fig.1 Fracture SEM image of the sintered bulk  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  compound

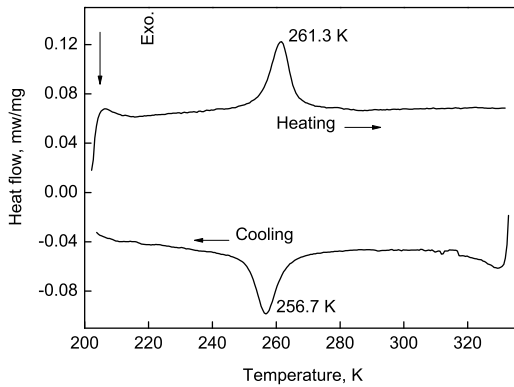


图 2  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  烧结样品的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of the sintered bulk  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  compound

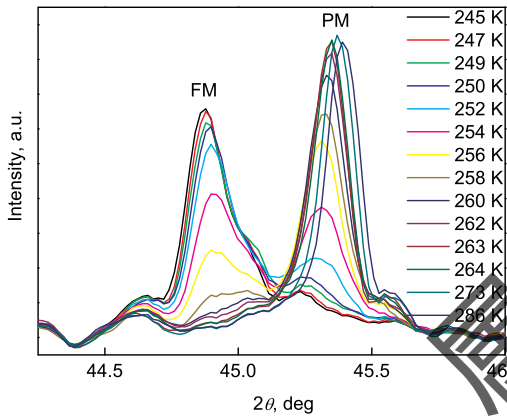


图 3  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  化合物降温过程中顺磁相 (PM) 与铁磁相 (FM) 的 (210) 衍射峰强度曲线

Fig.3 Temperature dependence of the paramagnetic phase and ferromagnetic phase (210) peak of  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  compound

度继续降低至 250 K 以下时, 衍射峰的强度不再发生明显变化, 合金基本为铁磁相. 表明温度降低的过程中, 材料发生了由顺磁相逐渐向铁磁相的转变.

为了进一步研究材料的相变过程, 利用 Bruker 公司开发的 Topas 软件对变温 XRD 谱进行 Rietveld 拟合, 并计算出变温过程中铁磁相的含量, 如图 4 中的 FM-fraction 曲线所示. 熵变  $\Delta S$  的计算如下:

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (1)$$

式中,  $S_{T_1}$  和  $S_{T_2}$  分别为  $T_1$  和  $T_2$  温度下的熵变;  $c_p$  为无磁场时的比热容,  $J/(Kg \cdot K)$ . 将图 2 中所得到的 DSC 降温曲线数据带入式 (1) 计算可得到  $\Delta S$ , 如图 4 中  $\Delta S$  曲线所示.

从图 4 可以看出, 随着温度的降低, 铁磁相的含量与熵变的变化趋势非常一致. 温度在 262 K 以上时, 铁磁相

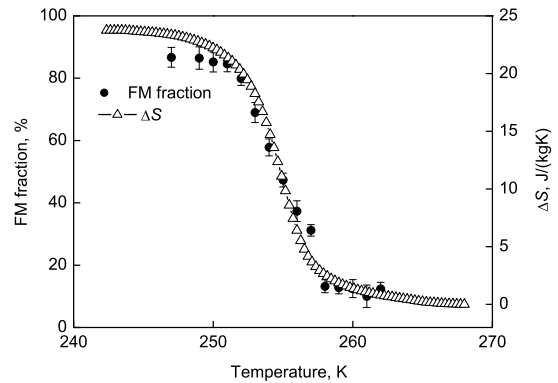


图 4  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  烧结样品降温过程中的熵变曲线及铁磁相百分比曲线

Fig.4 Temperature dependence of the entropy change of  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  compound and the FM fraction

的含量约为 12.5%, 随着温度的降低, 铁磁相的含量逐渐增多. 在 258—250 K 之间, 铁磁相含量的变化比较快. 温度为 250 K 时, 铁磁相含量为 84.1%, 此时样品的熵变的变化达到 23.8  $J/(Kg \cdot K)$ . 温度继续降低时, 铁磁相的含量不再明显变化, 熵变也不再明显变化. 由此表明, 当相转变过程进行到一定程度时, 继续降温, 顺磁相向铁磁相的转变非常缓慢, 熵变的变化也非常缓慢, 熵变与相转变的程度为直接对应的关系.

### 2.3 磁场诱导的相变过程

为了研究合金在相变过程中结构的变化, 在 Curie 温度附近的 262 K, 在不同的外加磁场下对材料进行了中子衍射分析.

首先分析了合金在 262 K, 无磁场下的结构. 图 5 为 262 K 下收集 SPS 样品  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  在  $2\theta=20^\circ-120^\circ$  范围内的中子衍射数据. 将样品衍射数据用 Rietveld 结构精修程序 GSAS 处理. 图中的“×”表示实验数据, 与其叠加的线表示计算的数据, 最下面的曲线表示两者间的差值, 中间的直线代表背底. 将样品中子衍射数据拟合后, 对样品物相进行定量分析, 发现样品中主相  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  的含量为 96.74%, 杂相的含量为 3.26%. 材料的晶体结构为典型的六方  $Fe_2P$  型晶体结构, 空间群为  $P\bar{6}2m$ .

然后采用中子衍射在 262 K 不同外加磁场下采集衍射数据, 经过 Rietveld 结构精修, 得到合金的结构信息. 结果表明, 材料的顺磁相和铁磁相含量总和约为 96.3%, 剩余的约 4% 为杂相 ( $MnO$  和  $Ge_6Fe_3Mn_4$ ). 随着磁场的增加, 材料发生顺磁相向铁磁相的转变, 晶体的参数也相应发生变化. 当顺磁相转变为铁磁相时, 晶格常数  $a$  增大,  $c$  变小, 晶胞体积  $V$  基本保持不变. 当磁场强度从 0 A/m 增加到  $2.388 \times 10^6$  A/m 时, 大约 80% 的顺磁相转变为铁磁相, 而 Mn 和 Fe 的磁矩均没有发生明显变化.

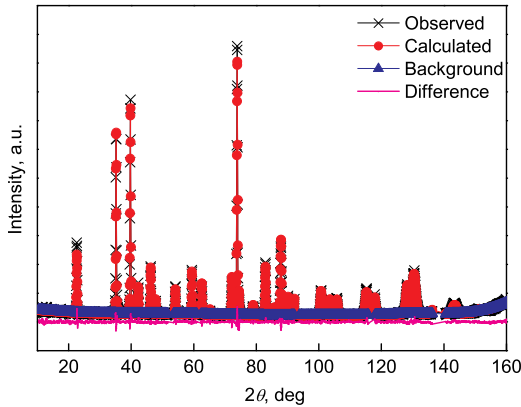


图 5 262 K 时  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  的中子衍射谱

Fig.5 Refined neutron powder diffraction pattern of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  sample at 262 K

图 6 为  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  在 233—302 K 的等温磁化曲线。可以看出, 随磁场强度的变化, 样品的磁性能发生了明显的变化, 在低温时候, 磁化曲线呈现出典型的铁磁特性, 即样品在较小磁场强度下很快趋近饱和; 而在高温时候, 样品的磁化曲线呈现顺磁态, 随着外加磁场强度的增加, 样品的磁化强度呈线性增加, 且磁化率较低, 在高于 Curie 温度以上可以观察到明显的由磁场诱导的顺磁态到铁磁态的磁转变<sup>[25]</sup>。样品的磁化曲线中, 升场与降场之间存在滞后, 表明此相转变过程为一级相变。

将图 6 的数据代入以下方程<sup>[7]</sup>:

$$\Delta S_M \left( \frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_0^H [M(T_2, H) - M(T_1, H)] dH \quad (2)$$

式中,  $\Delta S_M$  为,  $M$  为,  $H$  为。利用上式计算出了  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  样品在磁场强度为 0— $3.980 \times 10^6$  A/m 下的磁熵变随温度的变化曲线, 如图 7 所示。可以看出, 随着外磁场强度的增加样品的磁熵变逐渐增加, 在磁场强度为  $2.388 \times 10^6$  A/m 时, 最大磁熵变为  $22.4$  J/(kg·K); 磁场为  $3.980 \times 10^6$  A/m 时, 最大磁熵变为  $25.2$  J/(kg·K)。磁场强度从  $2.388 \times 10^6$  A/m 增加至  $3.980 \times 10^6$  A/m 的过程中, 磁熵变的增加变得比较缓慢, 表明当磁场增加到一定程度, 继续增加磁场时磁熵变的增加将不再明显。

图 8 为合金在不同磁场下, 在 Curie 温度附近的磁熵变以及对应的铁磁相的百分比, 所加磁场强度从 0 A/m 到  $3.980 \times 10^6$  A/m。可见, 随着外加磁场强度的增加, 铁磁相所占比例增大, 样品的磁熵变也增大。磁场强度从  $7.960 \times 10^5$  A/m 增加到  $2.388 \times 10^6$  A/m 的过程中, 铁磁相含量增加了 50%, 磁熵变增大到  $22.4$  J/(kg·K), 磁场从  $2.388 \times 10^6$  A/m 增加到  $3.980 \times 10^6$  A/m 的过程中, 磁熵变增大到  $25.2$  J/(kg·K), 铁磁相的含量增加了约

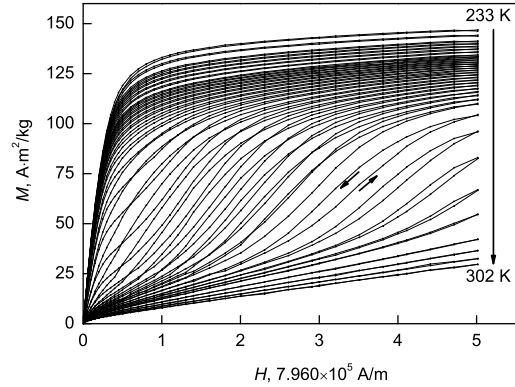


图 6  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品的等温磁化曲线

Fig.6 Magnetic isotherms of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  compound

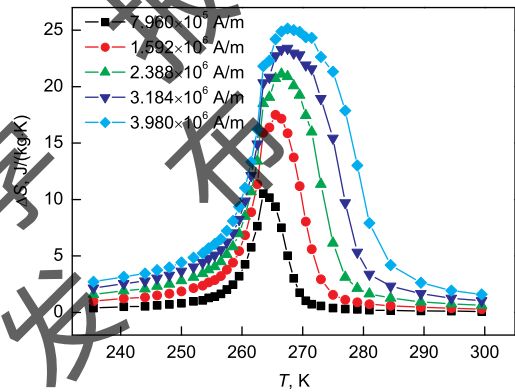


图 7  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  烧结样品在不同磁场下的磁熵变曲线

Fig.7 Magnetic entropy change  $\Delta S$  of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  as a function of temperature  $T$  at different fields from  $7.960 \times 10^5$  A/m to  $3.980 \times 10^6$  A/m

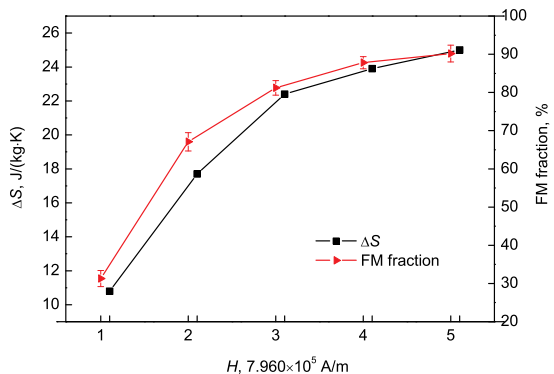


图 8  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  材料在不同磁场下的磁熵变及铁磁相含量

Fig.8 Magnetic entropy and FM fraction of  $\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{P}_{0.76}\text{Ge}_{0.24}$  compound in different magnetic fields

10%。可见, 当磁场强度增加到一定程度时, 继续增大磁场强度, 顺磁相向铁磁相的转变将会很缓慢, 磁熵变也不再继续明显增大, 与图 7 结果相符。结合中子衍射结果,

当磁场强度增加时,会发生顺磁相向铁磁相转变,使磁熵变增大,而 Fe 和 Mn 的磁矩却没有发生明显的变化,说明材料的磁熵变大小与相转变的程度是直接对应的,与温度诱导相变过程所得结果非常吻合。可见,无论磁场诱导相变还是温度诱导相变,当铁磁相的含量都约为 80% 时,引起的熵变是基本相同的。因此,对材料的磁热性能进行分析时应该同时测量其相变百分比,因为磁熵变只是由能进行相变的那部分晶粒产生的。

### 3 结论

(1) 通过机械合金化结合放电等离子烧结技术,快速合成了  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  化合物,化合物为六方  $Fe_2P$  结构,空间群  $P\bar{6}2m$ ,化合物的显微组织非常致密。化合物主相  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  占 96.74%,杂相占 3.26%。

(2)  $Mn_{1.2}Fe_{0.8}P_{0.76}Ge_{0.24}$  化合物降温过程的 Curie 温度为 256.7 K,在 Curie 温度附近,降低温度或者外加磁场时,材料会发生由顺磁相向铁磁相的转变,晶格常数  $a$  增大, $c$  变小,晶胞体积  $V$  不发生明显变化,在相变过程中存在两相共存区。

(3) 当外加磁场为  $2.388 \times 10^6$  A/m 时,有大约 82% 的顺磁相转变为铁磁相,此时材料的磁熵变为 22.4 J/(kg·K)。利用温度诱导材料相变时,当温度低于 250 K 时,大约 84% 的顺磁相转变为铁磁相,此时材料的磁熵变为 23.8 J/(kg·K),与磁场诱导相变的结果是相符合的。

(4) 随着外加磁场的增加,化合物的磁熵变增加,但 Mn 和 Fe 的磁矩基本上不变,磁熵变的增加是由于顺磁相向铁磁相转变的百分比增加而引起的,磁场诱导相变与温度诱导相变都是如此。在评价材料磁热性能时,测量相变百分比非常重要。

致谢: 作者感谢中科院物理所沈保根院士研究组对材料磁性性能测量所提供的大力帮助和指导。

### 参考文献

- [1] Dan'kov S Y, Tishin A M, Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Phys Rev*, 1998; 57B: 3478
- [2] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Phys Rev Lett*, 1997; 78: 4494
- [3] Hu F X, Shen B G, Sun J R. *Appl Phys Lett*, 2001; 78: 3675
- [4] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *Nature*, 2002; 415: 150
- [5] Wang G F, Song L, Li F A, Ha S C L, Li X W, Tegus O. *Acta Metall Sin*, 2008; 43: 889  
(王高峰, 松林, 李福安, 哈斯朝鲁, 李新文, 特古斯. 金属学报, 2008; 43: 889)
- [6] Hu F X, Qian X L, Wang G J, Sun J R, Shen B G, Cheng Z H, Gao J. *Chin Phys*, 2005; 14: 2329
- [7] Li F A, Song L, Bao L H, Ha S C L, Tegus O, Huang J H. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 371  
(李福安, 松林, 包黎红, 哈斯朝鲁, 特古斯, 黄焦宏. 金属学报, 2008; 44: 371)
- [8] Tegus O, Brück E, Li X W, Zhang L, Dagula W, de Boer F R, Buschow K H J. *J Magn Magn Mater*, 2004; 272: 2389
- [9] Kim Y K, Cho Y W. *J Alloys Compd*, 2005; 394: 19
- [10] Tegus O, Lin G X, Dagula W, Fuquan B, Zhang L, Brück E, de Boer F R, Buschow K H J. *J Magn Magn Mater*, 2005; 290: 658
- [11] Hermann R P, Tegus O, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R, Long G J, Grandjean F. *Phys Rev*, 2004; 70B: 214425
- [12] Tegus O, Koyama K, Her J L, Watanabe K, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *Physica*, 2007; 392B: 151
- [13] Brück E, Kamarád J, Sechovsky V, Arnold Z, Tegus O, de Boer F R. *J Magn Magn Mater*, 2007; 310: e1008
- [14] Tegus O, Fuquan B, Dagula W, Zhang L, Brück E, Si P Z, de Boer F R, Buschow K H J. *J Alloys Compd*, 2005; 396: 6
- [15] Thanh D T Cam, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Buschow K H J. *J Magn Magn Mater*, 2007; 310: e1012
- [16] Thanh D T Cam, Brück E, Tegus O, Klaasse J C P, Gortemulder T J, Buschow K H J. *J Appl Phys*, 2006; 99: 1
- [17] Li X W, Tegus O, Zhang L, Dagula W, Brück E, Buschow K H J, de Boer F R. *IEEE Trans Magn*, 2003; 39: 3148
- [18] Yue M, Li Z Q, Xu H, Huang Q Z, Liu X B, Liu D M, Zhang J X. *J Appl Phys*, 2010; 107:
- [19] Dagula W, Tegus O, Fuquan B, Zhang L, Si P Z, Zhang M, Zhang W S, Brück E, de Boer F R, Buschow K H J. *IEEE Trans Magn*, 2005; 41: 2778
- [20] Qu Z Q, Wang G F, Lin S, Tegus O, Brück E, Buschow K H J. *J Phys: Condes Matter*, 2006; 18: 11577
- [21] Bao Y M, Zhang K D.  
(鲍雨梅, 张康达. 磁制冷技术. 北京: 化学工业出版社, 2004: 69)
- [22] Feng H B, Zhou Y, Jia D C. *Mate Sci Thchnol*, 2003; 11: 327  
(冯海波, 周玉, 贾德昌. 材料科学与工艺, 2003; 11: 327)
- [23] Zhang J X, Liu K G, Zhou M L. *Powder Metall Technol*, 2002; 20: 129  
(张久兴, 刘科高, 周美玲. 粉末冶金技术. 2002; 20: 129)
- [24] Gao L, Miyamoto H. *J Inorg Mater*, 1997; 12: 129  
(高濂, 宫本大树. 无机材料学报. 1997; 12: 129)
- [25] Yamada H, Goto T. *Phys Rev*, 2003; 68B: