稀土 RET_2X_2 材料的磁性与磁热效应研究

马志攀¹, 张振乾¹, 李领伟^{1,2*}

1. 杭州电子科技大学浙江省新型传感材料重点实验室, 杭州 310018;

2. 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110819

*联系人, E-mail: lingwei@hdu.edu.cn

收稿日期: 2020-08-29; 接受日期: 2020-10-19; 网络出版日期: 2021-05-19

国家自然科学基金(编号: 91963123, 51671048)和浙江省万人计划(编号: 2018R52003)资助项目

摘要 利用磁性材料磁热效应实现的磁制冷技术因其具有环保高效等优点, 是未来颇具潜力的一种新型制冷方式. 磁制冷技术能否替代现有制冷技术的一个关键因素是能否找寻和设计适合在不同温区的高性能磁制冷材料. 稀土金属间化合物材料的磁性与磁热效应的研究是当前该领域的研究热点之一. 其中, 具有中心对称 $ThCr_2Si_2$ 型晶体结构的三元稀土金属间化合物 RET_2X_2 ($T = 3d, 4d$ 或 $5d$ 过渡金属; $X = B, P, Si, Ge$ 等)因其独特的物理与化学特性而引起了研究者的关注. 本文简要回顾了 $REMn_2(Si, Ge)_2$, $RERu_2(Si, Ge)_2$ 及 $RECo_2B_2$ 等金属间化合物的晶体结构、磁性及磁热效应等方面的研究进展, 对材料的磁相变与磁热效应进行了总结, 其中一些材料在低温下表现出优异的磁热性能, 在低温磁制冷领域具有较好的应用前景.

关键词 磁性材料, 稀土化合物, 磁热效应

PACS: 75.30.-m, 71.20.Eh, 75.30.Sg, 75.30.Kz

1 引言

磁性功能材料具有存储能量和转换(或改变)能量状态等功能, 是关乎国民经济和国防建设的重要功能材料之一, 已经广泛地应用在航空航天、无线通信、信息技术、计算机、自动化、电子音像、仪器仪表、生物医疗等诸多技术领域. 随着科技与社会经济的飞速发展和人们生活质量的日益提高以及航空航天与国防科技的国际竞争日趋激烈, 对磁性功能材料尤其是高性能新型磁性功能材料的需求日益增加. 近年来, 随着新实验技术的发展和理论水平的提高, 伴随着新

的物理与化学现象的发现, 磁性材料的研究和探索取得了突飞猛进的发展, 一些新型磁性功能材料如磁制冷材料、稀土永磁材料、多层膜磁记录材料、准晶/非晶软磁材料、有机铁磁材料、单分子磁体等的研究得到了重视, 并已经或正在走向实用化阶段.

磁制冷材料是利用磁性材料的磁热效应(又称磁卡效应, Magnetocaloric Effect, MCE)而实现制冷的一种新型磁性功能材料. 磁制冷技术(Magnetic Refrigeration, MR)是利用外加磁场使制冷工质的磁矩发生有序、无序的变化(相变)引起吸热和放热作用而进行的制冷循环. 与传统的气体压缩制冷技术相比, 磁制冷技

引用格式: 马志攀, 张振乾, 李领伟. 稀土 RET_2X_2 材料的磁性与磁热效应研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067508

Ma Z P, Zhang Z Q, Li L W. Magnetism and magnetocaloric effect of rare earth RET_2X_2 compounds (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067508, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0338

术制冷效率更高, 制冷介质是固态的磁性材料, 不产生有害气体, 制冷机体积可制造得更小, 因此磁制冷技术被认为是一种可能替代气体压缩制冷技术的方法. 目前商用的电磁制冷冰箱产品仍处于开发阶段, 寻找和设计具有优异磁热性能的磁性固体是目前最重要的任务之一.

磁热效应是所有磁性固体的磁热力学响应, 它与磁次晶格与磁场的耦合有关, 当磁性固体受到磁场影响时, 将改变系统的熵或温度. 为了能够比较磁性固体的磁热性能, 需要有一个共同的品质因子来进行对比. 在实验上, 评价磁热效应的大小通常用等温磁熵变(ΔS_M)和绝热温变(ΔT_{ad})两个指标来进行描述. 磁熵变可以通过不同温度下的磁化曲线计算得到

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right) dH, \quad (1)$$

绝热温变 ΔT_{ad} 可表达为

$$\Delta T_{ad} = - \int_0^H \frac{T}{C_{H,P}} \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} dH, \quad (2)$$

其中 T 为温度, P 为压强, H 为磁场, S 为熵, M 为磁化强度, C 为系统比热. 实际操作中通常使用测试样品的 $-\Delta S_M(T)$ 曲线与零磁场比热数据进行计算, 表达式如下:

$$\Delta T_{ad}(\Delta H, T) = [T(S)_H - T(S)_0]_S, \quad (3)$$

此外, 为了更加全面描述材料的磁热效应, 实验上经常采用的评价指标还有制冷能力(Refrigerant Capacity, RC)和相对制冷量(Refrigerant Capacity, RCP). 它们的物理意义可以表述为磁制冷热力学循环中冷端、热端传输的总热量. RC可以由磁熵变曲线半峰宽所围成的区域面积积分而得到, 积分表达式如下:

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT. \quad (4)$$

除上述表达式外, RC也可用最大磁熵变的值与磁熵变的温度展宽的乘积来表示.

RCP由磁熵变曲线的峰值与半峰宽数值相乘而得到

$$RCP = -\Delta S_M^{\max} \times \delta T_{FWHM}, \quad (5)$$

其中, $-\Delta S_M^{\max}$ 为最大磁熵变, δT_{FWHM} 为最大磁熵变的半

高峰宽度范围.

近年来许多具有应用潜力的磁制冷材料相继被探索出来, 极大地促进了磁制冷技术的发展. 室温磁制冷材料和低温磁制冷材料已引起了广泛关注. 室温磁制冷材料主要包括 $Gd_5(Si, Ge)_4$ ^[1,2], $La(Fe, Si)_{13}$ ^[3], Mn基Husler合金^[4]等系列材料, 而低温磁制冷材料主要包括二元稀土基金属间化合物($RE-T$)以及三元稀土基化合物($RE-T-X$)^[5-8].

具有 $ThCr_2Si_2$ 型晶体结构的三元稀土金属间化合物材料 RET_2X_2 ($T = 3d$ 或 $4d$ 过渡金属; $X = B, P, Si, Ge$ 等)因其独特的物理与化学特性而引起了研究者的关注, 至今已有200余种属于该体系的单相材料被合成. 根据组成元素不同该类化合物表现出不同的物理效应, 如铁磁/反铁磁/亚铁磁有序、超导电性、磁热/磁电/热电效应等^[9-12], 其中一些材料显示出较为优异的磁热性能, 在低温制冷方面具有一定的潜力.

2 稀土 RET_2X_2 化合物的晶体结构

RET_2X_2 材料为中心对称的 $ThCr_2Si_2$ 型晶体结构, 具有 $I4/mmm$ 对称结构, 空间群序号139^[13], 晶体结构示意图如图1所示. 可以看出, 该类结构不仅可以将其视为沿 c 轴堆垛的方格网层状结构 $RE-T-X-RE-X-T-RE$ (图1(a)), RE 方格网与 X 方格网方向相同, 而与 T 方格网成 45° 夹角(图1(b)); 也可将其视为由 RE 方格与具有一定厚度的 $[T_2X_2]$ 沿 c 轴层状堆垛的结构(图1(c)), 其 $[T_2X_2]$ 层由共用棱的 TX_4 正四面体组成. 此外, RE , T 和 X 的原子占位分别为 $2a$ (0, 0, 0), $4d$ (0, 0.5, 0.25)和 $4e$ (0, 0, z), 配位数分别为18, 16和10. 值得一提的是, 在 RE 方格中心位置插入C原子, 该结构同样稳定存在, C原子的原子占位为 $2b$ (0, 0, 0.5), 空间群仍为 $I4/mmm$, 这种结构通常被称为填充型的 $ThCr_2Si_2$ 结构.

3 RET_2X_2 材料的磁性及磁热效应

稀土基化合物的磁性主要源自 RE 原子的部分未填充的 $4f$ 壳层电子. 如果 $4f$ 电子能够很好地局域化, 那么 RE 离子就具有较大的磁矩. 稀土基过渡金属化合物中, 过渡金属元素的电子是巡游电子, 即使过渡金属元素始终显示弱磁性甚至无磁性, RE 离子和过渡金属离子的结合通常也会产生奇特的磁性^[5-8,14,15].

图 1 (网络版彩图) RET_2X_2 型化合物的晶体结构. (a) 晶体结构的层状特征; (b) 晶体结构俯视图; (c) 晶体结构侧视图

Figure 1 (Color online) The crystal structure of RET_2X_2 -type compounds. (a) Layered characteristics of the crystal structure; (b) top view of crystal structure; (c) side view of the crystal structure.

3.1 $REMn_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 的磁性及磁热效应

$REMn_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 材料中, 稀土原子 RE 占据 $2a$ 位置, Mn 原子占据 $4d$ 位置, Si 或 Ge 原子占据 $4e$ 位置. 由于稀土元素不同, $REMn_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 的晶格参数也会随之发生改变, 遵循镧系收缩法则^[16,17]. $REMn_2Ge_2$ 化合物中, Ge 原子取代了 Si 原子的 $4e$ 位置; 由于 Ge 的原子半径大于 Si 的原子半径, $REMn_2Ge_2$ 的晶格常数也就大于 $REMn_2Si_2$ 的晶格常数^[18–22].

$REMn_2Si_2$ (La, Nd, Sm)材料中, $LaMn_2Si_2$ 在305 K附近发生反铁磁(Antiferromagnetic, AFM)到铁磁(Ferromagnetic, FM)转变; 而 $NdMn_2Si_2$ 和 $SmMn_2Si_2$ 化合物在300 K附近仍处于AFM态. $LaMn_2Si_2$, $NdMn_2Si_2$ 和 $SmMn_2Si_2$ 由反铁磁到顺磁(Paramagnetic, PM)的转变温度(奈尔温度 T_N)分别为~470, ~380和~398 K^[16,23]. 中子衍射结果表明, $REMn_2Si_2$ 材料中的反铁磁有序主要源于 Mn 原子形成的次晶格系统, 随着温度的变化, Mn 原子磁矩会发生重新取向, 产生不同的磁结构^[23,24]. 通常情况下具有一级磁相变(First Order Magnetic Transition, FOMT)特征的磁性材料, 会产生较大的磁熵变, 但同时伴随较大的磁滞和热滞; 而具有二级磁相变(Second Order Magnetic Transition, SOMT)特征的磁性材料通常不会产生较大的磁熵变, 相应地也几乎不产生磁滞和热滞. 根据Banerjee原理, $H/M \sim M^2$ 曲线斜率为负值时表示材料具有FOMT, 而正斜率对应于SOMT. 磁性研究表明, $LaMn_2Si_2$ 在305 K附近发生SOMT, 在0–7 T磁场变化下其最大磁熵变为3.46 J/(kg K), RCP为154 J/kg^[23]. $NdMn_2Si_2$ 的磁矩在40 K附近出现快速升高, 这可能与 Nd 原子构成的次晶格系统产生了较强的磁矩有关, 且该磁矩沿 c 轴排列^[24,25]. $NdMn_2Si_2$ 在0–5 T

磁场变化下, 最大磁熵变约为27 J/(kg K), 相应的磁制冷能力RCP为127 J/kg^[26].

重稀土 $REMn_2Si_2$ ($Gd-Tm$)材料具有较高的奈尔温度 T_N , 但其较强的磁性相变发生在较低温度, 低温下较强的磁矩也主要来源于稀土原子的磁矩^[27–33]. $GdMn_2Si_2$ 的磁转变温度最高, 为63 K, 但它的最大磁熵变 $-\Delta S_M^{\max}$ 较小, 0–5 T的磁场变化下 $-\Delta S_M^{\max}$ 仅为3.9 J/(kg K)^[28]. $ErMn_2Si_2$ 的磁熵变最大, 0–5 T磁场变化下 $-\Delta S_M^{\max}$ 为25.2 J/(kg K), RCP为365 J/kg^[32]. 为了更直观地描述 $REMn_2Si_2$ 的磁熵变, 这里以 $ErMn_2Si_2$ 为例. 图2(a)和(c)给出了不同温度下 $ErMn_2Si_2$ 的磁化曲线($M-H$)及相应的 $H/M-M^2$ 曲线. 低温下磁化强度(M)随磁场强度(H)增加而迅速增大, 高磁场下趋近于饱和, 呈现典型的铁磁特性; $H/M-M^2$ 曲线显示出典型的SOMT特征. 图2(b)和(d)给出了不同磁场下 $ErMn_2Si_2$ 的等温磁熵变和绝热温变的变化曲线, 可以看出在低温下 $ErMn_2Si_2$ 具有较大的 ΔS_M 和绝热温变 ΔT_{ad} , 这使其在液氦温区制冷方面具有很大的潜力.

$REMn_2Ge_2$ 与 $REMn_2Si_2$ 晶体结构相同, 但是它们形成的化合物磁性能差异很大. 在较高温度时, 轻稀土 $REMn_2Ge_2$ ($La-Sm$)化合物的磁性主要源于 Mn 原子, 较低温度下 RE ($Ce-Sm$)原子也会显示出磁矩. 轻稀土 $REMn_2Ge_2$ 化合物的 T_N 在390–410 K之间, 与 $REMn_2Si_2$ 不同的是, 它们的居里温度 T_C 大约在330 K, 比较接近室温^[34]. 而值得注意的是, $PrMn_2Ge_2$ 和 $NdMn_2Ge_2$ 的磁性在低温下也会随着温度的变化而改变, 在100 K附近出现稀土次晶格的磁有序, 造成样品的磁化强度明显二次升高^[35]. $REMn_2Ge_2$ ($La-Sm$)的磁熵变数据如表1^[23,26,28–33,36–42]所示, 其中 $CeMn_2Ge_2$ 的MCE相对较大^[37].

图 2 (网络版彩图) ErMn_2Si_2 样品不同温度下的磁化曲线(a)和Arrott-Plot曲线(c); ErMn_2Si_2 在不同磁场变化下的等温磁熵变 $-\Delta S_M$ (b)和绝热温变 ΔT_{ad} (d)随温度的变化曲线^[32]

Figure 2 (Color Online) (a) Magnetic field dependence of the magnetization for ErMn_2Si_2 under various temperatures; (c) Arrott plots of M^2 versus H/M ; the temperature dependence of the isothermal magnetic entropy change (b) and adiabatic temperature change (d) under various magnetic fields [32].

表 1 $\text{RE}\text{Mn}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 化合物的相变温度(T_M)及磁热效应参数($-\Delta S_M^{\text{max}}$, RCP)

Table 1 The MCE parameters (T_M , $-\Delta S_M^{\text{max}}$ and RCP) for $\text{RE}\text{Mn}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ compounds

Material	T_M (K)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ (J/(kg K))	RCP (J/kg)	Refs.
LaMn_2Si_2	310	3.46 ($\Delta H=0-7$ T)	154	[23]
NdMn_2Si_2	36	27 ($\Delta H=0-5$ T)	127	[26]
SmMn_2Si_2	37	4.2 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[28]
GdMn_2Si_2	63	3.9 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[28]
TbMn_2Si_2	60	15 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[29]
DyMn_2Si_2	44	8.2 ($\Delta H=0-5$ T)	124.65	[30]
HoMn_2Si_2	9	9 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[31]
ErMn_2Si_2	4.5	25.2 ($\Delta H=0-5$ T)	365	[32]
TmMn_2Si_2	5.5	22.7 ($\Delta H=0-5$ T)	250	[33]
LaMn_2Ge_2	322	1.42 ($\Delta H=0-1.79$ T)	—	[36]
CeMn_2Ge_2	318	3.21 ($\Delta H=0-5$ T)	22.1	[37]
PrMn_2Ge_2	334	3.0 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[38]
NdMn_2Ge_2	328	1.10 ($\Delta H=0-2$ T)	24.6	[39]
SmMn_2Ge_2	110/146	0.1/−1.3 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[40]
GdMn_2Ge_2	96	6 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[40]
TbMn_2Ge_2	97.5	9.1 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[41]
DyMn_2Ge_2	40	13.5 ($\Delta H=0-5$ T)	—	[42]

在0–5 T磁场变化下 CeMn_2Ge_2 , PrMn_2Ge_2 和 SmMn_2Ge_2 化合物的 $-\Delta S_M^{\text{max}}$ 分别为3.21, 3.0和−1.3 J/(kg K)^[37–39].

重稀土 $\text{RE}\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($\text{RE} = \text{Gd-Ho}$)材料的磁性转变

较为简单, 当温度降到 T_N 以下时, 磁有序主要由Mn原子晶格形成的反铁磁; 更低温度下, 由稀土原子产生。 GdMn_2Ge_2 , TbMn_2Ge_2 和 DyMn_2Ge_2 的 T_C 分别为96, 97.5

和40 K; 在 $RE\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($RE = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)化合物中, 稀土原子显示的磁有序态会伴随着Mn原子的磁矩变化, 发生AFM-FM的变化, 显示出FOMT特征. 重稀土 $RE\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 化合物的磁熵变比轻稀土 $RE\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ 的大. 在磁场变化为0–5 T时, GdMn_2Ge_2 , TbMn_2Ge_2 和 DyMn_2Ge_2 的 $-\Delta S_M^{\max}$ 分别为6, 9.1和13.5 J/(kg K)^[40–42]. 而 $RE\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ ($RE = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)化合物的 T_C 仅为几K, 磁性相变均为SOMT^[43].

3.2 $R\text{ERu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 的磁性及磁热效应

$R\text{ERu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 材料中, 稀土原子RE占据2a位置, Ru原子占据4d位置, Si或Ge占据4e位置. 在 $R\text{ERu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 材料中, 过渡金属为Ru元素, 其本身无磁性, 且Si/Ge也不显示磁性, 材料的磁性只源于稀土离子RE的磁矩, 在研究稀土原子在晶体中的磁性行为具有一定优势.

轻稀土 $R\text{ERu}_2\text{Si}_2$ 材料中, LaRu_2Si_2 显示出顺磁性特征, CeRu_2Si_2 为重费米子体系且伴随着变磁性转变^[44]. PrRu_2Si_2 表现为铁磁特征, T_C 为14 K, NdRu_2Si_2 则显示为反铁磁材料, T_N 为23 K, T_N 之下存在复杂的场诱导磁性相变^[45]. 在0–5 T磁场变化下, NdRu_2Si_2 的最大磁熵变 $-\Delta S_M^{\max}$ 为4 J/(kg K)^[46].

重稀土 $R\text{ERu}_2\text{Si}_2$ 在低温下显示出新奇的磁性特征. GdRu_2Si_2 的 T_N 在47 K附近. GdRu_2Si_2 的磁化过程中显示出两个临界磁场, 分别为 $H_{C1}=2$ T和 $H_{C2}=2.3$ T^[47]. 最近, 洛伦兹透射显微镜研究表明, 在临界磁

场附近, GdRu_2Si_2 不同方向的自旋磁矩叠加形成斯格明子^[48]. GdRu_2Si_2 存在明显的场诱导磁相变, 在45 K附近0–5 T磁场变化下, $-\Delta S_M^{\max}$ 为4.7 J/(kg K)^[49]. TbRu_2Si_2 和 DyRu_2Si_2 同样存在变磁性转变, 以及两步跳变, HoRu_2Si_2 在较低温度下存在变磁性转变, 但是没有显示明显的临界磁场^[50]. DyRu_2Si_2 在29 K附近0–5 T磁场变化下, $-\Delta S_M^{\max}$ 为4.6 J/(kg K)^[51]. HoRu_2Si_2 在29 K附近, 在磁场变化为0–5 T时, $-\Delta S_M^{\max}$ 为9.1 J/(kg K), RCP为249.5 J/kg^[52]. 而 ErRu_2Si_2 的磁性较为奇特, 易磁化轴沿b轴方向与 ErMn_2Si_2 类似^[53]. ErRu_2Si_2 的磁热效应是重稀土 $R\text{ERu}_2\text{Si}_2$ 中最大的(见表2), 其磁性测试结果如图3所示. 在0–5 T的磁场变化下, 最大磁熵变数值为

表 2 $R\text{ERu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 化合物的相变温度(T_M)及磁场变化为0–5 T时的磁热效应参数($-\Delta S_M^{\max}$, RCP)

Table 2 The MCE parameters (T_M , $-\Delta S_M^{\max}$, RCP) under ΔH of 0–5 T for $R\text{ERu}_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ compounds

Material	T_M (K)	$-\Delta S_M^{\max}$ (J/(kg K))	RCP (J/kg)	Refs.
NdRu_2Si_2	~10	4	—	[46]
GdRu_2Si_2	~45	4.7	—	[49]
DyRu_2Si_2	29.2	4.6	—	[51]
HoRu_2Si_2	19	9.1	249.5	[52]
ErRu_2Si_2	~6	17.6	—	[54]
CeRu_2Ge_2	7.4	6	—	[55]
NdRu_2Ge_2	13/21	3.2/5.3	109	[56]
GdRu_2Ge_2	32	5.0	—	[57]

图 3 (网络版彩图)不同磁场变化下 ErRu_2Si_2 的磁熵变 $-\Delta S_M$ (a)和 ΔT_{ad} (b)随温度变化图. 插图: 最大磁熵变 $-\Delta S_M^{\max}$ 随磁场变化; 零磁场下材料热容(C)随温度变化关系^[54]

Figure 3 (Color Online) The temperature dependence of the isothermal magnetic entropy change (a) and adiabatic temperature changes (b) under various magnetic fields of ErRu_2Si_2 ; Insets: plot of maximum value of entropy change $-\Delta S_M^{\max}$ as a function of magnetic field; zero-field heat capacity (C) as a function of temperature [54].

17.6 J/(kg K). 这一大的磁热效应是由于 ErRu_2Si_2 在低温下发生了场诱导的变磁性一级相变^[54].

轻稀土 $\text{RE}\text{Ru}_2\text{Ge}_2$ 化合物中, LaRu_2Ge_2 显示顺磁性; CeRu_2Ge_2 在低温下显示铁磁性, T_C 约为11 K, 在0–5 T 磁场变化下, $-\Delta S_M^{\max}$ 为6 J/(kg K)^[55]. 而 NdRu_2Ge_2 在低温下显示出场诱导磁相变特征, 外加磁场为0.05 T时, T_N 为19 K, T_I 为10 K; 当外加磁场为1 T时, T_I 消失. 在0–5 T 磁场变化下, NdRu_2Ge_2 的 $-\Delta S_M^{\max}$ 为5.3 J/(kg K)^[56]. 重稀土 $\text{RE}\text{Ru}_2\text{Ge}_2$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)化合物在低温下表现为AFM态, 易磁化轴平行 c 轴. 随着原子序数的增加, 磁有序温度逐渐降低. GdRu_2Ge_2 的 T_N 在不同晶轴略有不同, 介于29与32 K之间; 在0–5 T 磁场变化下, GdRu_2Ge_2 的 $-\Delta S_M^{\max}$ 为5 J/(kg K)^[57].

3.3 RECo_2B_2 材料磁性及磁热效应

RECo_2B_2 材料也具有 ThCr_2Si_2 型晶体结构, 稀土原子 RE 占据2a位置, Co原子占据4d位置, B原子占据4e位置.

轻稀土 RECo_2B_2 ($\text{RE} = \text{La-Nd}$)化合物中 LaCo_2B_2 和 CeCo_2B_2 材料是重费米子材料体系, LaCo_2B_2 的掺杂样品可以观测到超导现象, 被认为是Co基材料中第一个超导材料^[58]. PrCo_2B_2 与 NdCo_2B_2 的磁性测量结果显示它们的磁有序温度分别为16和17 K, 且稀土元素的有效磁矩接近自由稀土离子的理论数值. 轻稀土化合物 PrCo_2B_2 与 NdCo_2B_2 的磁性相变属于SOMT, 在0–5 T 磁场变化下, PrCo_2B_2 和 NdCo_2B_2 的 $-\Delta S_M^{\max}$ 分别为8.1和7.1 J/(kg K)^[59,60].

重稀土 RECo_2B_2 化合物中最早研究磁热效应的是 GdCo_2B_2 材料, 该材料也是 RECo_2B_2 体系中磁热效应最大的材料(见表3). 图4给出了 GdCo_2B_2 的磁性研究结果, 在较低磁场下($H = 0.1$ T), GdCo_2B_2 呈现出明显的反铁磁特征, 在较强磁场下会发生场诱导的变磁性一级相变, 使得 GdCo_2B_2 的最大磁熵变 $-\Delta S_M^{\max}$ 较大; 在0–2 T与0–7 T 磁场变化下其磁熵变分别为9.3和21.5 J/(kg K), 对应的 ΔT_{ad} 分别为6.7和18.9 K^[61]. 相对制冷能力RCP为467.4 J/kg^[62]. 进一步研究发现 GdCo_2B_2 材料在外加压力后会抑制反铁磁态的产生, 随着外部压力的增大, $-\Delta S_M^{\max}$ 的峰值向高温偏移, $-\Delta S_M^{\max}$ 则逐渐减小^[62]. 利用Fe原子替代部分Co原子后发现, 样品的晶格参数随着Fe含量的增多逐渐增大, 而磁转变温度出现了明显的升高, 但是 $-\Delta S_M^{\max}$ 却随着Fe含量的升

表 3 RECo_2B_2 化合物的相变温度(T_M)及磁场变化为0–5 T时的磁热效应参数($-\Delta S_M^{\max}$, RCP)

Table 3 The MCE parameters (T_M , $-\Delta S_M^{\max}$, RCP) under ΔH of 0–5 T for RECo_2B_2 compounds

Material	T_M (K)	$-\Delta S_M^{\max}$ (J/(kg K))	RCP (J/kg)	Refs.
PrCo_2B_2	16	8.1	153.6	[59]
NdCo_2B_2	27	7.1	—	[60]
GdCo_2B_2	25	17.1	467.4	[61]
TbCo_2B_2	15	6.2	271.4	[64]
DyCo_2B_2	10	12.1	342	[64]
HoCo_2B_2	10	12.2	266.2	[64]

高而减小^[63].

重稀土 TbCo_2B_2 化合物在低温下显示出与 GdCo_2B_2 类似的场诱导一级相变特征, 这与稀土离子的晶体场相互作用引起的磁晶各向异性有关. DyCo_2B_2 和 HoCo_2B_2 则没有观测到此现象. 低场下 TbCo_2B_2 在15 K附近表现出PM-AFM的磁有序转变; DyCo_2B_2 和 HoCo_2B_2 在10 K附近处观察到PM-FM的转变. TbCo_2B_2 , DyCo_2B_2 和 HoCo_2B_2 的最大磁熵变均明显低于 GdCo_2B_2 ^[64].

3.4 其他 RET_2X_2 材料的磁性及磁热效应

除了上述三个材料体系外, 还存在很多稀土 RET_2X_2 材料体系, 如过渡金属 T 为Cr, Fe, Ni, Cu, Rh等元素, X 为P, Al, Ga, As等元素, 这里不再一一列举. 一些具有较大MCE的稀土 RET_2X_2 材料详见表4^[65–72]. 值得一提的是, $\text{RET}_2\text{B}_2\text{C}$ 与 RET_2X_2 材料相比多了一个C原子, 但是两类材料具有相同的空间群. $\text{RET}_2\text{B}_2\text{C}$ 材料多出的C原子位于 RE 原子构成的方格层的中心位置. 由于C原子半径较小, 对材料结构不产生影响, 通常被称为填充型的 ThCr_2Si_2 结构.

$\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)化合物分别在6.4, 8.2和10.5 K的临界温度以下具有超导特性, 在 T_N 附近10.5, 6.5和6 K存在AFM跃迁. 在0–5 T 磁场变化下, $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 和 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 的 $-\Delta S_M^{\max}$ 分别为17.6, 17.7和9.8 J/(kg K), 相应的 ΔT_{ad} 为9.7, 11和4.6 K^[65,66]. 随着 x 的增加, $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ 超导体的 T_N 值和 $-\Delta S_M^{\max}$ 峰值温度逐渐移至较低温度, 并且 $-\Delta S_M^{\max}$ 保持较大的值, 有利于材料实际应用^[67]. 在 $\text{RECo}_2\text{B}_2\text{C}$ 化合物中, $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{TbCo}_2\text{B}_2\text{C}$ 和 $\text{DyCo}_2\text{B}_2\text{C}$ 材料在各自的相变温度时

图 4 (网络版彩图) (a) GdCo_2B_2 样品不同温度下的磁化曲线; (b) Arrott-Plot 曲线, 插图为不同温度下升磁场(空心标志)和降磁场(实心标志)的绝热磁化曲线; (c) 不同磁场变化下的等温熵变 $-\Delta S_M$, 插图为磁熵变最大值随温度变化曲线; (d) 绝热温变 ΔT_{ad} 随温度的变化曲线, 插图为最大绝热温变随磁场变化关系^[61]

Figure 4 (Color online) (a) Magnetic field dependence of the magnetization for GdCo_2B_2 under various temperatures. (b) Arrott plots of M^2 versus H/M , the inset shows low field magnetic isothermals on increasing (open symbols) and decreasing (filled symbols) field at some selected temperatures. (c) Magnetic field dependence of the isothermal magnetic entropy change; the inset shows the magnetic field change dependence of maximum magnetic entropy change for some selected materials. (d) Adiabatic temperature change ΔT_{ad} as a function of temperature for various magnetic fields; the inset shows the field dependence of the maximum values of adiabatic temperature $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ [61].

表 4 RET_2X_2 型化合物的相变温度(T_M)及磁场变化为 0–5 T 时的磁热效应参数($-\Delta S_M^{\text{max}}$, RCP)

Table 4 The MCE parameters (T_M , $-\Delta S_M^{\text{max}}$, RCP) under ΔH of 0–5 T for RET_2X_2 -type compounds

Material	T_M (K)	$-\Delta S_M^{\text{max}}$ (J/(kg K))	RCP (J/kg)	Refs.
$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$	10.5	17.6	290	[65]
$\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	8	8	275	[66]
$\text{Dy}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$	9.2	9.2	306	[67]
$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$	6.5	6.5	283	[65]
$\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$	6	9.8	129	[65]
$\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}$	17.2	10.3	191	[68]
$\text{TbCo}_2\text{B}_2\text{C}$	5.3	18.1	342	[68]
$\text{HoCo}_2\text{B}_2\text{C}$	7.7	17.8	365	[68]
ErCr_2Si_2	4.5	29.7	—	[69]
TbFe_2Si_2	6	14.07	—	[70]
DyNi_2Si_2	6.5	21.3	—	[71]
HoNi_2Si_2	4.9	21.7	—	[71]
ErNi_2Si_2	3.5	22.9	—	[71]
HoCu_2Si_2	5.5	17	—	[72]
HoCu_2Ge_2	6	17.1	—	[72]

(T_C 分别为17.2, 5.3和7.7 K), 在0–5 T磁场变化下, $-\Delta S_M^{\max}$ 的值分别对应为10.3, 18.1和17.8 J/(kg K)^[65].

4 总结

稀土 RET_2X_2 化合物种类丰富, 已发掘出许多新奇的物理现象. 本文对 $REMn_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$, $RERu_2(\text{Si}, \text{Ge})_2$ 和

$RECo_2B_2$ 体系的结构、磁性及磁热效应研究进行了详尽回顾. 一些 RET_2X_2 材料在低温下存在场诱导的变磁性转变, 显示出复杂的磁特性并伴随较大的磁热效应, 在磁制冷领域具有较好的应用前景. 尽管 RET_2X_2 材料是一种早已发现的体系, 但是在凝聚态物理学家与材料学家的不懈研究下, 这一体系仍不断显示出新奇的性能, 值得深入探索与发掘.

参考文献

- 1 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- 2 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~ 20 to ~ 290 K. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 3299–3301
- 3 Hu F, Shen B, Sun J, et al. Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3675–3677
- 4 Hu F, Shen B, Sun J. Magnetic entropy change in $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$ alloy. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 3460–3462
- 5 Li L, Yan M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153810
- 6 Zhang H, Shen B G. Magnetocaloric effects in RTX intermetallic compounds ($R = \text{Gd–Tm}$, $T = \text{Fe–Cu}$ and Pd , $X = \text{Al}$ and Si). *Chin Phys B*, 2015, 24: 127504
- 7 Li L W. Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals. *Chin Phys B*, 2016, 25: 037502
- 8 Zheng X Q, Shen B G. The magnetic properties and magnetocaloric effects in binary $R-T$ ($R = \text{Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$; $T = \text{Ga, Ni, Co, Cu}$) intermetallic compounds. *Chin Phys B*, 2017, 26: 027501
- 9 Kovnir K, Thompson C M, Zhou H D, et al. Tuning ferro- and metamagnetic transitions in rare-earth cobalt phosphides $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_2\text{P}_2$. *Chem Mater*, 2010, 22: 1704–1713
- 10 Müller K H, Narozhnyi V N. Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors. *Rep Prog Phys*, 2001, 64: 943–1008
- 11 Bazine W, Tahiri N, El Bounagui O, et al. Structural, electronic, magnetic, and magnetocaloric properties in intermetallic compound TbCu_2Si_2 . *J Magn Magn Mater*, 2019, 481: 72–76
- 12 Peng W, Chanakian S, Zevalkink A. Crystal chemistry and thermoelectric transport of layered AM_2X_2 compounds. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 1744–1759
- 13 Ban Z, Sikirica M. The crystal structure of ternary silicides ThM_2Si_2 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ and Cu). *Acta Cryst*, 1965, 18: 594–599
- 14 Herrero A, Oleaga A, Manfrinetti P, et al. Study of the magnetocaloric effect in intermetallics RTX ($R = \text{Nd, Gd}$; $T = \text{Sc, Ti}$; $X = \text{Si, Ge}$). *Intermetallics*, 2019, 110: 106495
- 15 Zhang Y. Review of the structural, magnetic and magnetocaloric properties in ternary rare earth $\text{RE}_2\text{T}_2\text{X}$ type intermetallic compounds. *J Alloys Compd*, 2019, 787: 1173–1186
- 16 Szytuła A, Szott I. Magnetic properties of ternary RMn_2Si_2 and RMn_2Ge_2 compounds. *Solid State Commun*, 1981, 40: 199–202
- 17 Sampathkumaran E V, Gupta L C, Vijayaraghavan R, et al. Magnetic resonance studies in ferromagnetic REMn_2X_2 ($RE = \text{rare earth}$, $X = \text{Si, Ge}$) materials. *J Phys F-Met Phys*, 1982, 12: 1039–1043
- 18 Leciejewicz J, Siek S, Szytuła A. Neutron diffraction study of magnetic ordering in ErMn_2Si_2 , ErMn_2Ge_2 and ErFe_2Si_2 . *J Magn Magn Mater*, 1984, 40: 265–270
- 19 Venturini G, Welter R, Ressouche E, et al. Neutron diffraction studies of LaMn_2Ge_2 and LaMn_2Si_2 compounds: Evidence of dominant antiferromagnetic components within the Mn planes. *J Alloys Compd*, 1994, 210: 213–220
- 20 Fernandez-Baca J A, Hill P, Chakoumakos B C, et al. Neutron diffraction study of the magnetic structures of CeMn_2Ge_2 and CeMn_2Si_2 . *J Appl*

- Phys, 1996, 79: 5398–5400
- 21 Kervan S, Kilic A, Gencer A. Magnetic characterization of intermetallic $\text{PrMn}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x$ compounds by AC susceptibility, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: 4955–4962
 - 22 Md Din M F, Wang J L, Cheng Z X, et al. Tuneable magnetic phase transitions in layered $\text{CeMn}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x$ compounds. *Sci Rep*, 2015, 5: 11288
 - 23 Pandey S, Siruguri V, Rawat R. Effect of Tb substitution in naturally layered LaMn_2Si_2 : Magnetic, magnetocaloric, magnetoresistance and neutron diffraction study. *J Phys-Condens Matter*, 2020, 32: 035807
 - 24 Welter R, Venturini G, Fruchart D, et al. Magnetic structures of PrMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2 from neutron diffraction studies. *J Alloys Compd*, 1993, 191: 263–270
 - 25 Wang Y, Yang F, Chen C, et al. Investigation of magnetic properties of $\text{NdMn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$. *J Appl Phys*, 1997, 81: 7909–7914
 - 26 Md Din M F, Wang J L, Campbell S J, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{NdMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$ compounds. *J Phys D-Appl Phys*, 2013, 46: 445002
 - 27 Nowik I, Levi Y, Felner I, et al. New multiple magnetic phase transitions and structures in RMn_2X_2 , $\text{X} = \text{Si}$ or Ge , $\text{R} = \text{rare earth}$. *J Magn Magn Mater*, 1995, 147: 373–384
 - 28 Kumar P, Singh N K, Suresh K G, et al. Heat capacity and magnetocaloric effect in polycrystalline $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$. *J Magn Magn Mater*, 2007, 319: 1–4, arXiv: cond-mat/0610551
 - 29 Li G, Wang J, Cheng Z, et al. Large entropy change accompanying two successive magnetic phase transitions in TbMn_2Si_2 for magnetic refrigeration. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 182405
 - 30 dos Reis D C, França E L T, de Paula V G, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of DyMn_2Si_2 compound with multiple magnetic phase transition. *J Magn Magn Mater*, 2017, 424: 84–88
 - 31 Debnath J C, Wang J. Magnetocaloric effect in HoMn_2Si_2 compound with multiple magnetic phase transitions. *Intermetallics*, 2016, 78: 50–54
 - 32 Li L, Nishimura K, Hutchison W D, et al. Giant reversible magnetocaloric effect in ErMn_2Si_2 compound with a second order magnetic phase transition. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 152403
 - 33 Li L, Saensunon B, Hutchison W D, et al. Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in TmMn_2Si_2 . *J Alloys Compd*, 2014, 582: 670–673
 - 34 Kolmakova N P, Sidorenko A A, Levitin R Z. Features of the magnetic properties of rare-earth intermetallides RMn_2Ge_2 (Review). *Low Temp Phys*, 2002, 28: 653–668
 - 35 Welter R, Venturini G, Ressouche E, et al. Neutron diffraction study of CeMn_2Ge_2 , PrMn_2Ge_2 and NdMn_2Ge_2 : Evidence of dominant antiferromagnetic components within the (001) Mn planes in ferromagnetic ThCr_2Si_2 -type manganese ternary compounds. *J Alloys Compd*, 1995, 218: 204–215
 - 36 Zhang T B, Chen Y G, Tang Y B, et al. Magnetic phase transition and magnetic caloric effect of LaMn_2Ge_2 at near room temperature (in Chinese). *Rare Metal Mater Eng*, 2006, 35: 1803–1805 [张铁邦, 陈云贵, 唐永柏, 等. LaMn_2Ge_2 室温附近的磁相变与磁热性能. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35: 1803–1805]
 - 37 Kaya M, Dincer I, Akturk S, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of high-energy ball-milled nanocrystalline CeMn_2Ge_2 compound. *Metall Mat Trans A*, 2016, 47: 4983–4987
 - 38 Wang J L, Campbell S J, Md Din M F, et al. Magnetic transitions and the magnetocaloric effect in the $\text{Pr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ system. *Phys Status Solidi A*, 2014, 211: 1092–1100
 - 39 Kaya M, Rezaeivala M, Yüzüak E, et al. Effects of size reduction on the magnetic and magnetocaloric properties of NdMn_2Ge_2 nanoparticles prepared by high-energy ball milling. *Phys Status Solidi B*, 2015, 252: 192–197
 - 40 Kumar P, Singh N K, Suresh K G, et al. Multiple magnetic transitions and the magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ compounds. *J Phys-Condens Matter*, 2007, 19: 386210, arXiv: cond-mat/0702082
 - 41 Fang C, Li G, Wang J, et al. New insight into magneto-structural phase transitions in layered TbMn_2Ge_2 -based compounds. *Sci Rep*, 2017, 7: 45814
 - 42 Wada H, Tanabe Y, Hagiwara K, et al. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect of DyMn_2Ge_2 . *J Magn Magn Mater*, 2000, 218: 203–210
 - 43 Venturini G, Malaman B, Ressouche E. Magnetic ordering in ternary RMn_2Ge_2 compounds ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) from neutron diffraction study. *J Alloys Compd*, 1996, 240: 139–150

- 44 Mignot J M, Flouquet J, Haen P, et al. Metamagnetic CeRu_2Si_2 : New perspectives for heavy-fermion studies in high fields. *J Magn Magn Mater*, 1988, 76-77: 97-104
- 45 Shigeoka T, Iwata N, Fujii H. Giant magnetic anisotropy in PrRu_2Si_2 . *J Magn Magn Mater*, 1992, 104-107: 1229-1230
- 46 Chowdhury R R, Dhara S, Bandyopadhyay B, et al. Anomalous magnetoresistance and magnetocaloric behaviour in layered intermetallic compound NdRu_2Si_2 . *Physica B*, 2020, 586: 412103
- 47 Garnier A, Gignoux D, Iwata N, et al. Anisotropic metamagnetism in GdRu_2Si_2 . *J Magn Magn Mater*, 1995, 140-144: 899-900
- 48 Khanh N D, Nakajima T, Yu X, et al. Nanometric square skyrmion lattice in a centrosymmetric tetragonal magnet. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 444-449, arXiv: 2003.00626
- 49 Samanta T, Das I, Banerjee S. Comparative studies of magnetocaloric effect and magnetotransport behavior in GdRu_2Si_2 compound. *J Appl Phys*, 2008, 104: 123901
- 50 Ślaski M, Szytuła A, Leciejewicz J, et al. Magnetic properties of RERu_2Si_2 ($\text{RE}=\text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er}$) intermetallics. *J Magn Magn Mater*, 1984, 46: 114-122
- 51 Saleheen A U, Samanta T, Khan M, et al. The influence of hydrostatic pressure on the magnetic and magnetocaloric properties of DyRu_2Si_2 . *J Appl Phys*, 2017, 121: 045101
- 52 Paramanik T, Das K, Samanta T, et al. Observation of large magnetocaloric effect in HoRu_2Si_2 . *J Appl Phys*, 2014, 115: 083914
- 53 Hamada R, Takeuchi T, Taniguchi T, et al. Magnetic properties of ErRu_2Si_2 . *J Magn Magn Mater*, 1995, 140-144: 907-908
- 54 Samanta T, Das I, Banerjee S. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic ErRu_2Si_2 compound. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 152506
- 55 Samanta T, Das I, Banerjee S. Contribution of energy-gap in the ferromagnetic spin-wave spectrum on magnetocaloric parameters of CeRu_2Ge_2 . *J Phys-Condens Matter*, 2009, 21: 026010
- 56 Maji B, Suresh K G, Nigam A K. Anomalous magnetoresistance and magnetocaloric properties of NdRu_2Ge_2 . *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 062406, arXiv: 1210.1683
- 57 Tegus O, Duong N P, Dagula W, et al. Magnetocaloric effect in GdRu_2Ge_2 . *J Appl Phys*, 2002, 91: 8528-8530
- 58 Mizoguchi H, Kuroda T, Kamiya T, et al. LaCo_2B_2 : A co-based layered superconductor with a ThCr_2Si_2 -type structure. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 237001, arXiv: 1103.0597
- 59 Li L, Nishimura K. Magnetic properties and large reversible magnetocaloric effect in PrCo_2B_2 compound. *J Appl Phys*, 2009, 106: 023903
- 60 Li L, Nishimura K. Magnetic properties and magnetocaloric effect in NdCo_2B_2 compound. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42: 145003
- 61 Li L, Nishimura K, Yamane H. Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic GdCo_2B_2 compound. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 102509
- 62 Li L, Hu G, Umehara I, et al. Pressure effects on magnetic and magnetocaloric properties of GdCo_2B_2 . *J Phys Soc Jpn*, 2012, 81: 073701
- 63 Li L, Nishimura Y, Huo D, et al. Effect of Fe substitution on magnetic and magnetocaloric effect in $\text{Gd}(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}_2$ compounds. *J Appl Phys*, 2011, 110: 083915
- 64 Li L, Nishimura K, Usui G, et al. Study of the magnetic properties and magnetocaloric effect in RCo_2B_2 ($R = \text{Tb, Dy and Ho}$) compounds. *Intermetallics*, 2012, 23: 101-105
- 65 Li L, Nishimura K, Kadonaga M, et al. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic borocarbide superconductor $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R = \text{Dy, Ho, and Er}$) compounds. *J Appl Phys*, 2011, 110: 043912
- 66 Li L, Nishimura K, Huo D, et al. Large magnetic entropy change in $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($x = 0-1$) superconductors. *Appl Phys Express*, 2011, 4: 093101
- 67 Li L, Nishimura K. Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic superconductor $\text{Dy}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ compound. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 132505
- 68 Zhang Y, Guo D, Wu B, et al. Magnetic properties and magneto-caloric performances in $\text{RECo}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{RE} = \text{Gd, Tb and Dy}$) compounds. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152780
- 69 Li L, Hutchison W D, Huo D, et al. Low-field giant reversible magnetocaloric effect in intermetallic compound ErCr_2Si_2 . *Scripta Mater*, 2012, 67: 237-240
- 70 Mihalik M, Vejpravová J, Ruzs J, et al. Anisotropic magnetic properties and specific-heat study of a TbFe_2Si_2 single crystal. *Phys Rev B*, 2004, 70: 134405
- 71 Zuo W, Hu F, Sun J, et al. Low-field large reversible magnetocaloric effect in the RNi_2Si_2 ($R=\text{Dy, Ho, Er}$) compounds. *J Magn Magn Mater*, 2013,

344: 96–100

- 72 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the RCu_2Si_2 and RCu_2Ge_2 ($R = Ho, Er$) compounds. *J Appl Phys*, 2014, 115: 073905

Magnetism and magnetocaloric effect of rare earth RET_2X_2 compounds

MA ZhiPan¹, ZHANG ZhenQian¹ & LI LingWei^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Novel Materials for Sensor of Zhejiang Province, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;

² Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China

Magnetic refrigeration (MR) technology is considered to be an energy-saving alternative to the commonly used gas compression/expressing refrigeration technology. Currently, searching or designing magnetic solids with an excellent magnetocaloric effect (MCE) that works at different temperature regions is one of the most important targets. Therefore, the investigation of magnetism and MCE of rare-earth-based compounds is a prominent topic in the field of refrigeration. Among them, the ternary rare-earth compounds of RET_2X_2 ($T = 3d, 4d, \text{ or } 5d$ transition elements; $X = B, P, Si, \text{ and } Ge$) with a $ThCr_2Si_2$ -type crystal structure have attracted considerable attention owing to their unique physical and chemical properties. In this study, the crystal structure, magnetism, and MCE of $REMn_2(Si, Ge)_2$, $RERu_2(Si, Ge)_2$, $RECo_2B_2$ and related compounds are briefly reviewed. Some of these compounds show excellent magnetocaloric properties with potential application in the field of active cryogenic MR.

magnetic materials, rare earth based intermetallic compounds, magnetocaloric effect

PACS: 75.30.-m, 71.20.Eh, 75.30.Sg, 75.30.Kz

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0338](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0338)