



# 稀土-镓化合物的多重磁相变及磁熵变

郑新奇<sup>1\*</sup>, 许家旺<sup>1</sup>, 杨淑娴<sup>1,2,3</sup>, 奚磊<sup>1</sup>, 张虎<sup>1</sup>, 王守国<sup>1\*</sup>, 沈保根<sup>2,3,1,4\*</sup>

1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083;

2. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

3. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

4. 中国科学院稀土研究院, 赣州 341000

\*联系人, 王守国, E-mail: [sgwang@ustb.edu.cn](mailto:sgwang@ustb.edu.cn); 沈保根, E-mail: [shenbg@aphy.iphy.ac.cn](mailto:shenbg@aphy.iphy.ac.cn); 郑新奇, E-mail: [zhengxq@ustb.edu.cn](mailto:zhengxq@ustb.edu.cn)

收稿日期: 2020-09-01; 接受日期: 2020-09-23; 网络出版日期: 2021-05-18

国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFB0702701, 2019YFB2005800, 2017YFA0206300)和国家自然科学基金(编号: 51871019, 11674008, 51590880, 51625101, 51971026, 51961145305)资助项目

**摘要** 中低温区磁制冷材料可用于液氧、液氮、液氢、液氦等资源的获得因而引起人们的关注, 探索并获得具有大磁熵变、宽制冷温跨、大制冷能力以及大绝热温变的磁制冷材料是科研人员持续不断的追求. 稀土-镓是一类磁相变信息丰富的稀土基合金化合物, 本文综述了镨-镓、钕-镓、钐-镓、钆-镓、铽-镓、镱-镓、铟-镓、铊-镓以及钆铟互替代样品的低温有序-有序磁相变、高温有序-无序磁相变以及磁熵变结果. 稀土-镓化合物的低温有序-有序磁相变类型包括自旋重取向相变、铁磁-调制反铁磁相变以及锥角铁磁-锥角铁磁相变, 其磁熵变曲线呈现多个峰, 这一特点为宽制冷温跨材料的设计提供了思路. 本文还分析了稀土-镓化合物磁相变和磁熵变的特点, 阐述了它们的依赖关系和背后的物理机理, 展望了未来可能的研究课题.

**关键词** 自旋重取向, 磁相变, 磁熵变, 磁热效应

**PACS:** 75.30.Sg, 75.30.Kz, 75.30.-m, 75.50.Cc

## 1 引言

磁相变行为是磁性材料中普遍存在的一种物理现象, 具体指材料中磁性原子的磁性耦合状态在温度、磁场、压力等外场条件驱动下所发生的变化. 上述磁性耦合状态又可以被描述为不同磁有序类型, 具体包括铁磁态、亚铁磁态、反铁磁态、抗磁态、顺磁态、自旋玻璃态等, 其中顺磁态也被称为磁无序态. 磁有序类型是多种多样的, 每一种磁有序类型还包括不同的

具体形式, 这些磁有序形式由磁结构来具体描述, 即周期性排列的磁性原子磁矩大小、方向、周期等详细信息. 以铁磁有序为例, 具体形式包括简单铁磁、倾角铁磁、锥角螺旋铁磁、伞状铁磁等磁结构. 以反铁磁有序为例, 具体形式包括简单反铁磁、螺旋反铁磁、摆线螺旋反铁磁、正弦调制反铁磁等. 磁相变既可以发生在不同磁有序态之间, 也可以发生在磁有序态与磁无序态之间. 磁相变过程中, 伴随着磁有序度的改变、电子浓度分布的改变以及原子键长键角的改变,

**引用格式:** 郑新奇, 许家旺, 杨淑娴, 等. 稀土-镓化合物的多重磁相变及磁熵变. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067507  
Zheng X Q, Xu J W, Yang S X, et al. The multiple magnetic transitions and magnetic entropy change of R<sub>2</sub>Ga compounds (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067507, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0344](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0344)

将会产生一系列物理效应, 如磁热效应<sup>[1-4]</sup>、磁致伸缩效应<sup>[5]</sup>、磁电阻效应<sup>[6]</sup>、反常热膨胀效应<sup>[7]</sup>等. 其中, 磁性材料相变过程中的磁热效应及其背后的磁熵变机理是研究人员长期以来持续关注的话题.

磁热效应是指磁性材料在施加磁场或者撤掉磁场时相应地向环境中放热或者从环境中吸热的物理现象<sup>[8]</sup>. 磁相变材料的这一物理效应使得其可以作为热泵工质用于新型制冷技术, 因而这类材料又被称为磁热材料或者磁卡材料<sup>[1,9-12]</sup>. 按照工作温区的不同, 磁热材料又可以分为室温区磁热材料, 中温区磁热材料以及低温区磁热材料. 其中, 低温区磁热材料可以用于氮气、氢气、氦气等重要资源的液化和储存, 在低温环境搭建以及氢能的大规模应用方面都具有很广阔的应用前景, 因而逐渐引起人们的关注<sup>[13]</sup>. 磁热材料的磁热效应参数对其应用至关重要, 具体来讲主要包括以下参数: (1) 磁熵变峰值( $-\Delta S_M$ )<sub>max</sub>, 具体指在施加特定磁场时材料磁熵变化在不同温度点所能达到的极大值; (2) 制冷温跨( $\delta T_{FWHM}$ ), 具体指磁熵变数值与温度的依赖关系曲线半高宽; (3) 制冷能力(RC), 具体计算方法不统一, 常用的方法是半高宽范围内对磁熵变曲线围成的面积进行积分<sup>[14,15]</sup>; (4) 绝热温变峰值( $\Delta T_{ad}$ )<sub>max</sub><sup>[9,16-18]</sup>, 具体指在施加特定磁场时材料绝热温度变化在不同温度点所能达到的极大值. 总体来讲, 对磁热材料而言, 磁熵变峰值、制冷温跨、制冷能力和绝热温变峰值四个参数的数值都是越大越好. 影响磁热材料上述参数的因素与磁相变材料本身的性质密切相关.

稀土基合金磁相变材料在内禀磁性方面具有独特的性质, 进而在磁热性能表现方面也具有独特的优势. 首先, 稀土基合金的磁性主要来源于稀土原子. 众所周知, 稀土原子的4f电子层未填满, 且被外层5d/6s电子层屏蔽, 因而保留大的轨道磁矩, 原子具有大的总角动量子数以及大的总磁矩. 稀土基磁相变材料的这一性质使得它们的磁熵变具有很大的理论上限, 磁热效应的应用潜力也很大. 其次, 稀土基合金内部的磁交换作用受RKKY效应支配, 进而使得磁耦合类型不尽相同, 也使得磁相变数目和类型多种多样. 另外, 稀土基合金化合物中由于稀土原子电子云的非对称结构, 因而具有大的磁晶各向异性, 这为研究磁相变材料的取向磁热效应提供了空间. 稀土基合金化合物往往具有很强的磁性耦合作用, 很低的磁相变温度以及优异的

磁热效应表现, 因而在低温磁制冷领域具有很大的应用潜力<sup>[19-22]</sup>. 实际上, 稀土基二元、三元、四元化合物都在低温磁热效应方面展现了巨大的优势<sup>[23-32]</sup>.

在众多稀土基合金化合物中, 稀土镓(RGa)化合物是其中一个物理内容丰富的材料体系. 已有报道表明, 轻稀土镓(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)以及重稀土镓(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)都能与镓(Ga)按照1:1的原子比例形成二元合金化合物, 且稀土原子与镓原子形成正交晶体结构<sup>[33-35]</sup>. 基本磁性研究表明, 大部分RGa化合物都是铁磁有序材料, 单晶RGa化合物在低温条件下表现出明显的磁晶各向异性, 并且随着温度的变化晶体学 $a$ ,  $b$ ,  $c$ 三个方向的磁化强度表现出与温度依赖关系的不同步性<sup>[34]</sup>. 以TbGa化合物为例, 低温4.2 K时,  $c$ 轴为易磁化轴,  $a$ 轴为难磁化轴. 随着温度的升高,  $b$ 轴的磁化强度率先降至接近零值,  $c$ 轴的磁化强度直到 $T_c=158$  K时才出现这一结果. RGa化合物的这一性质暗示了其磁有序随温度的变化具有多重稳定性. 2007年, Delyagin等人<sup>[36]</sup>以<sup>119</sup>Sn原子核为探针通过穆斯堡尔谱技术对Ga原子的磁电超精细相互作用进行研究, 进而对RGa化合物的自旋重取向相变进行了讨论, 通过计算分析了RGa化合物的磁有序形式随温度的变化情况. 研究表明, 自旋重取向起源于磁交换作用与磁晶各向异性作用的竞争. 随着温度的降低, NdGa, SmGa, HoGa, ErGa化合物的磁有序方向从 $bc$ 平面向 $a$ 轴转动, GdGa的低温磁有序方向不统一. 但是, 人们对于RGa化合物磁相变的详细测定、对不同温区磁结构的直接解析以及对基于自旋重取向相变过程中的磁熵变行为的认识依然有待深入研究.

本文综述了近年来关于RGa (R=Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)化合物晶体结构和有序-有序及有序-无序磁相变的研究工作, 比较了不同RGa化合物有序-有序磁相变的异同, 总结了基于有序-有序磁相变的磁熵变行为的物理机理. 所使用的研究方法包括真空电弧熔炼、粉末X射线衍射、磁性测量、粉末中子衍射等实验手段. 多晶材料制备方面, 使用真空电弧熔炼的方法从单质元素开始按照化学配比在氩气保护下进行高温熔炼得到初始样品, 然后将初始样品放入石英管中抽真空置于箱式退火炉中, 在1073 K的条件下进行为期7 d的退火, 最后在液氮中将样品淬火得到多晶样品. 粉末X射线衍射方面, 使用铜靶 $K\alpha$ -X射线源进

行衍射实验, 所对应的波长为1.5406 Å, 测试范围为15°–85°, 测试步长为0.02°. 磁性测量方面, 使用美国QD公司生产的基于量子设计的振动样品磁强计进行热磁、磁化等项目的测量. 粉末中子衍射方面, 高分辨粉末中子衍射数据由美国国家标准技术研究所中子研究中心的BT-1高分辨粉末中子衍射仪测定获得, 所使用的中子束由Cu(311)单色器获得, 对应波长为1.5403 Å. 半高宽为15', 20', 7'的准直器分别置于单色器之前、单色器之后以及样品之后. 衍射数据在 $2\theta=3^\circ\text{--}168^\circ$ 的衍射角范围内测定, 探测器步长为0.05°, 测定类型包括定温测试以及变温测试. 另一部分粉末中子衍射实验在中国先进研究堆上的高强度粉末衍射仪上完成, 所使用的中子波长为1.478 Å. 对晶体结构和磁结构的分析借助GSAS以及Fullprof软件完成.

## 2 R Ga化合物的晶体结构

粉末X射线衍射谱以及粉末中子衍射谱都表明, 所有R Ga化合物都以正交CrB型结构成相, 对应空间群 $Cmcm$  (空间群序号63)<sup>[33–35]</sup>. 其中以ErGa为例, 其室温下的粉末X射线衍射谱以及粉末中子衍射谱如图1(a)和(b)所示, 为了更清楚地对比两者的信息, 衍射谱的横坐标已经换算为晶面间距 $d$ 值. 可以看出, 衍射峰的峰位都能与标准谱的布拉格位置很好地对应, 这表明样品具有良好的单相性. 基于全谱拟合精修得到的晶体结构图也在图1(c)中展示, ErGa化合物的晶体结构由三棱柱堆叠而成, Er原子位于棱柱角落, Ga原子位于棱柱靠近中心的位置. 棱柱的轴平行于晶体学 $a$ 轴, 三棱柱沿晶体学 $b$ 轴方向堆积, 滑移矢量为(0.5, 0.5, 0). 每一个Ga原子有7个最近邻Er原子, Er原子与Ga原子占据两个不完全相同的 $4c$ 位, 他们具有相同的点对称性( $m2m$ )但是具有不同的坐标. 其中, Er原子的坐标为(0, 0.1404, 0.25), Ga原子的坐标为(0, 0.4232, 0.25)<sup>[34,37]</sup>.

粉末X射线衍射及粉末中子衍射的实验结果表明, 其他R Ga化合物的结构与ErGa化合物类似, 晶体结构对称性完全相同, 具体晶格参数大小有差异. R Ga化合物的晶格参数 $a$ ,  $b$ ,  $c$ 随原子序数的变化趋势如图2(a)–(c)所示<sup>[37–42]</sup>. 从图中可以看出, R Ga化合物的晶格参数与R原子序数的大小成负相关关系, 即原子序数越大, 晶格参数越小. 其实, 这是同一周期原子半径随原子序数收缩的结果, 针对稀土原子的这一变化规律, 有

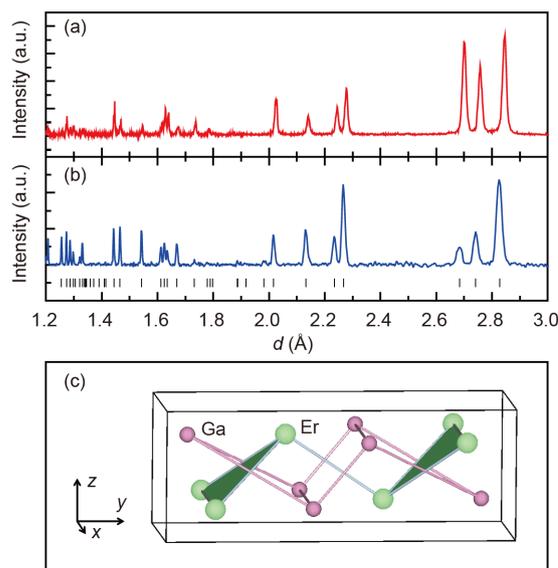


图1 (网络版彩图) (a) 室温条件下ErGa化合物的X射线衍射谱. (b) 室温条件下ErGa化合物的粉末中子衍射谱. 竖杠为ErGa化合物晶体结构的布拉格衍射峰位置. (c) ErGa的晶体结构示意图

Figure 1 (Color online) (a) The powder XRD pattern of ErGa compound at room temperature. (b) The powder NPD pattern of ErGa compound at room temperature and the Bragg position was marked by vertical bar. (c) The crystal structure of ErGa compound.

人也称之为“镧系收缩”. 根据元素周期性变化规律, 同一周期的原子其原子壳层数相同, 宏观来讲, 原子半径具有相似的大小. 但是, 随着原子序数的增大, 带正电的原子核电荷数也增大, 根据库仑定律, 原子核对核外电子的吸引力就增大, 因此原子半径减小. 从Pr到Tm, 同一周期的稀土原子原子序数逐渐增大, 稀土原子半径依次减小, 最终导致R Ga化合物的晶格参数呈现出单调变化的结果. 基于稀土原子替代的 $Er_{1-x}Gd_xGa$ 化合物的粉末X射线衍射结果更进一步验证了上述规律<sup>[42]</sup>. 室温条件下,  $Er_{1-x}Gd_xGa$  ( $x=0\text{--}1$ )化合物的粉末X射线衍射谱的强度在局部衍射角范围内的等高分布图如图2(d)所示. 从图中可以清晰地看出, 随着Gd含量的增大, 衍射峰位置向低角度方向单调偏移, 根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$  (其中 $d$ 为晶面间距,  $\theta$ 为衍射角,  $\lambda$ 为入射波长), 这意味着晶面间距在增大, 即随着Gd替代量的增大,  $Er_{1-x}Gd_xGa$  ( $x=0\text{--}1$ )化合物的晶格参数单调增大. 考虑到Gd原子的原子序数为64, Er原子的原子序数为68, 这一结果与前面对晶格参数与原子序数关系规律的分析完全一致.

R Ga化合物晶体结构的研究结果揭示的更重要的

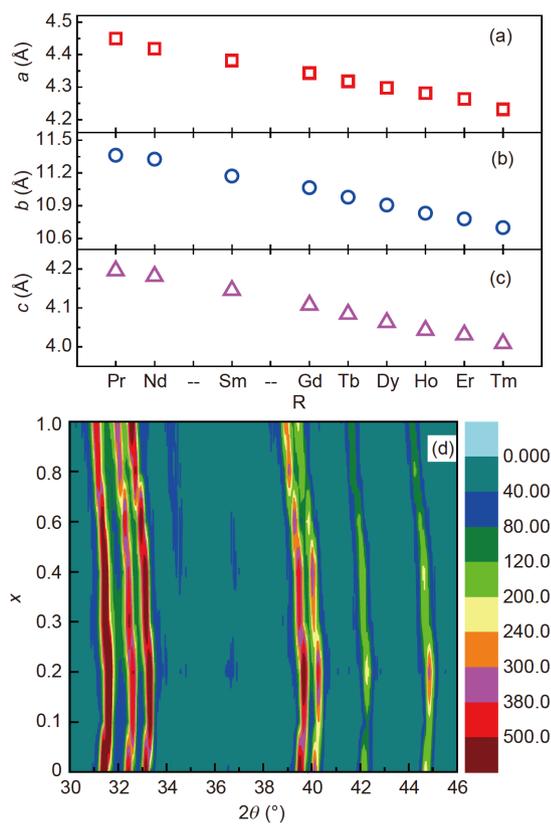


图2 (网络版彩图) (a)–(c) 晶格参数 $a$ ,  $b$ ,  $c$ 与稀土原子序数的依赖关系; (d)  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$ 化合物的X射线衍射强度等高图  
**Figure 2** (Color online) The atomic number dependences of lattice parameter  $a$  (a),  $b$  (b) and  $c$  (c) for RGa compounds; (d) the contour plot of XRD intensity of  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  compounds.

信息是, RGa化合物具有统一的晶体对称性. 通过原子替代的方式, 几乎不改变RGa化合物中磁性原子的晶体学对称性、原子环境以及材料体系的晶体场, 而仅仅改变具体的晶格参数大小. 这一结果对后续磁相变的分析至关重要.

### 3 RGa化合物的磁相变

#### 3.1 RGa化合物的有序-无序磁相变

温度场驱动下RGa化合物的磁相变很丰富, 总体来讲分为有序-无序相变以及有序-有序相变两类, 所谓有序-无序相变是指磁有序态到磁无序态的相变, 这里的磁无序态具体指顺磁态. 对于有序-无序磁相变的探测最为直接也最常用的方式是热磁曲线测量, 即常见的零场冷(ZFC)曲线以及场冷(FC)曲线测量. 已有报

道表明, 大部分RGa化合物是铁磁性材料, 但是有两个材料表现较为特别.  $\text{ErGa}$ ,  $\text{TmGa}$ 及 $\text{PrGa}$ 化合物的热磁曲线( $MT$ )如图3(a)–(c)所示<sup>[36,38,39,41,43–45]</sup>, 与 $\text{ErGa}$ 的顺磁-铁磁相变不同, 随着温度的变化 $\text{TmGa}$ 化合物的 $MT$ 曲线呈现出一个尖峰形状, 这是反铁磁有序的特征之一. 其实, 关于 $\text{TmGa}$ 化合物的无公度正弦调制反铁磁有序已有报道, 中子衍射结果表明, 12 K时 $\text{TmGa}$ 化合物具有调制磁结构, 这是一种特殊形式的反铁磁有序态<sup>[43]</sup>. 也就是说, 大部分RGa化合物都是铁磁有序化合物,  $\text{TmGa}$ 却出现了反铁磁有序. 但是, 从磁相变的描述上, 都可以笼统地表述为经历了有序-无序磁相变. 另一个表现特别的是 $\text{PrGa}$ 化合物. 首先, 该化合物的居里温度曾被分别报道为32和36 K, 并且 $\text{PrGa}$ 化合物一度被认为仅经历一个简单铁磁-顺磁相变<sup>[33,34,36]</sup>. 2011年, 我们发现 $\text{PrGa}$ 化合物在温度驱动下经历两个相变如图3(c), 高温区的相变对应于有序-无序磁相变, 相变温度为36 K, 且中间温区的磁化曲线( $MH$ )特征非常符合反铁磁特征<sup>[46]</sup>. 随后的中子衍射结果又推翻了中间温区为反铁磁有序的推断, 该温区依然为特殊形式的铁磁有序, 关于这部分的讨论后面一部分还会继续展开<sup>[45]</sup>. 因此,  $\text{PrGa}$ 化合物最终所经历的有序-无序相变依然为铁磁-顺磁相变. 纵观RGa化合物, 其有序-无序磁相变类型已经很清楚, 即 $\text{PrGa}$ ,  $\text{NdGa}$ ,  $\text{SmGa}$ ,  $\text{GdGa}$ ,  $\text{TbGa}$ ,  $\text{DyGa}$ ,  $\text{HoGa}$ ,  $\text{ErGa}$ 化合物的有序-无序磁相变为铁磁-顺磁相变,  $\text{TmGa}$ 化合物的有序-无序磁相变为反铁磁-顺磁相变.

无论是铁磁-顺磁类型有序-无序磁相变还是反铁磁-顺磁类型的有序-无序磁相变, 对于具有统一晶体对称性的RGa化合物而言, 都可以作为一个整体来分析和考虑. 这是因为由于稀土基化合物中稀土原子之间RKKY作用的存在, 磁矩的耦合方式对原子距离较为敏感, 铁磁耦合、反铁磁耦合、调制反铁磁耦合在一定程度上都是磁性原子内禀磁性的反映. 对有序-无序磁相变而言, 居里温度或者奈尔温度与稀土原子的内禀属性必然有某种对应关系, 为了探究这种内在关联, 我们把RGa化合物的有序无序磁相变温度和稀土原子自旋量子数与稀土原子序数之间的关系呈现在图3(d)和(e)中. 从结果可以看出, 自旋角动量量子数与有序-无序磁相变温度随稀土原子序数的变化趋势表现出一定程度的一致性, 即自旋越大有序-无序磁相变温度越高. 这是因为有序-无序磁相变的本质是磁交换作

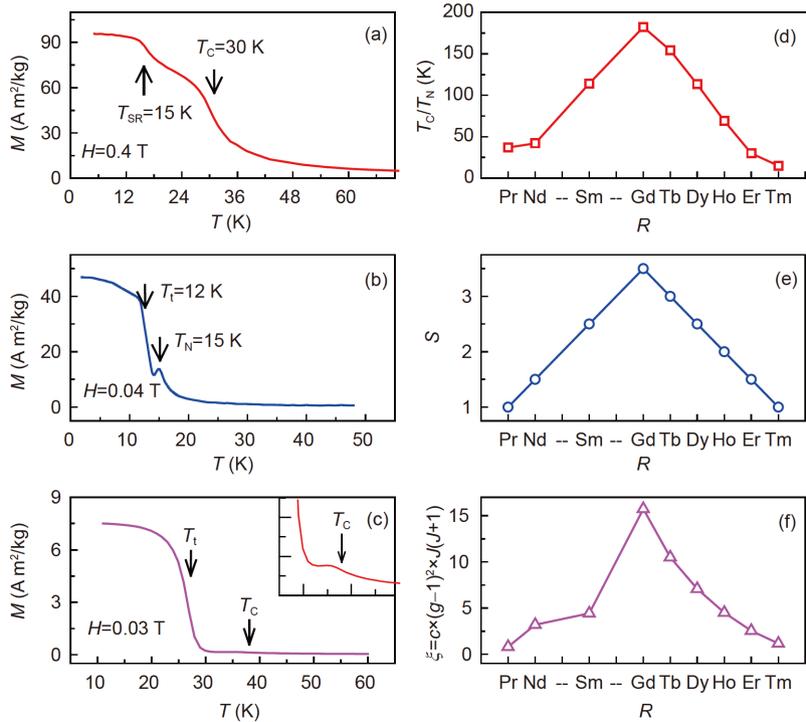


图3 (网络版彩图) (a)–(c) ErGa, TmGa, PrGa化合物的 $MT$ 曲线; (d)–(f) RGa化合物的有序-无序磁相变温度、自旋量子数、德吉尼斯因子与稀土原子序数之间的依赖关系

Figure 3 (Color online) The  $MT$  curves of ErGa (a), TmGa (b) and PrGa (c) compounds; the atomic number dependences of order-disorder transition temperature (d), spin (e) and De Gennes factor (f) of RGa compounds.

用与热扰动之间的竞争作用, 达到临界态就发生磁相变. 而对稀土基RGa化合物而言, 磁交换作用与自旋量子数 $S$ 相关, 而与轨道量子数 $L$ 无关, 与稀土原子总角动量子数 $J$ 也无关. 更严密地说, 由于所有矢量都绕 $J$ 进动, 因此, 对交换作用有贡献的有效自旋是平行于 $J$ 的自旋分量, 由 $(g-1)J$ 给出, 其中 $g$ 是朗德因子. 一般有序-无序磁相变温度采用德吉尼斯因子( $\xi$ )来描述:  $\xi = c(g-1)^2 J(J+1)$  [47]. 为此, 图3(f)中也画出了不同稀土原子对应的 $\xi$ , 从图3(d)–(f)的比较可以看出, RGa化合物中有序-无序磁相变温度的大小由稀土原子的内禀自旋属性支配.  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物居里温度的变化规律更进一步验证了这一规律. 根据磁性测试结果,  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物的有序-无序磁相变温度以及平均自旋与Gd含量的依赖关系如图4所示, 两者之间的高度一致性正是上述规律的反映 [42]. RGa化合物有序-无序磁相变温度规律的明确, 使得定向调控磁相变成为可能, 也为以特定应用为目的的材料设计提供了一种思路.

### 3.2 RGa化合物的有序-有序磁相变

随着温度的降低, 众多RGa化合物在居里温度或者奈尔温度以下还经历另一个磁相变, 该磁相变是由磁有序态到另一个磁有序态的相变故统称为有序-有序磁相变, 这些低温相变从热磁曲线以及比热曲线等常规手段的测量中都可以清楚地观察到(如图3所示). 但是, 这些相变的特征和细节不尽相同. 首先, 从曲线特征上来讲, PrGa, TmGa的 $MT$ 曲线表现出与其他样品不同的特征 [40,45,46,48]. 大部分RGa样品的 $MT$ 曲线与ErGa类似, 即随着温度的升高, 磁化强度在两个临界温度处分别明显降低, 并且在高温处的相变较为剧烈 [37–39,49–51]. 但是PrGa和TmGa化合物的 $MT$ 曲线却在低温相变温度处变化更为剧烈, 其中PrGa化合物一度被认为是简单铁磁材料, 直到我们精细测定 $MT$ 数据才发现其在28和38 K分别经历不同的磁相变 [45]. TmGa化合物在两个相变温度之间为反铁磁态, 反铁磁态由于相邻的原子磁矩反向排列而呈现很小的宏观磁化强

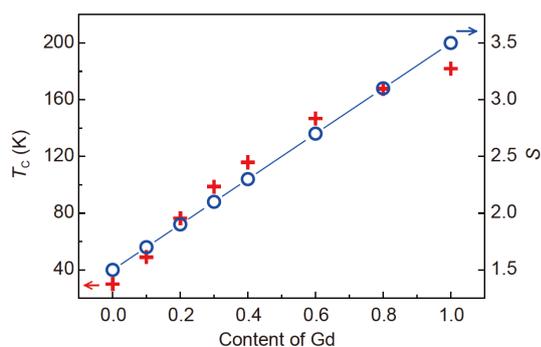


图4 (网络版彩图)  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$ 系列化合物的有序-无序磁相变温度(十字符号)及平均自旋量子数(圆圈符号)与Gd含量之间的依赖关系

Figure 4 (Color online) The Gd-content dependences of order-disorder transition temperature (cross) and the average spin quantum number  $S$  (circle) for  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  compounds.

度,因此,  $\text{TmGa}$ 化合物的 $MT$ 曲线也同样在低温相变处变化更为剧烈,这种剧烈程度高于有序-无序磁相变<sup>[40,43]</sup>.其次,从相变本质上来讲,  $\text{NdGa}$ ,  $\text{PrGa}$ ,  $\text{TmGa}$ 也表现出一定的特殊性.大部分 $\text{RGa}$ 化合物的有序-有序磁相变都是铁磁-铁磁相变,但是 $\text{NdGa}$ 化合物却在低温区观察到了反铁磁态的迹象,并且 $\text{NdGa}$ 的ZFC曲线出现了类似亚铁磁补偿效应的特征,因此 $\text{NdGa}$ 化合物可能为铁磁反铁磁共存的低温有序态<sup>[51]</sup>.  $\text{PrGa}$ 化合物在中间温区的磁化曲线非常类似反铁磁特征,即在低磁场范围内随着磁场的升高,磁化强度与磁场近似呈现线性变化关系,当磁场升至临界场后磁化强度迅速升高并接近饱和值.为此,  $\text{PrGa}$ 化合物的低温有序-有序磁相变在我们前期的工作中也被描述为铁磁-反铁磁相变<sup>[46,48]</sup>.但是,后来的中子衍射实验更新了这一认识,中间温区磁性原子之间不是反铁磁耦合而是圆锥铁磁耦合,其低温有序-有序磁相变的本质依然为铁磁-铁磁相变,关于中子衍射的内容后面还会讨论<sup>[45]</sup>.  $\text{TmGa}$ 化合物的低温磁相变非常明显,最初被认为是简单反铁磁,但是从 $MH$ 曲线看来反铁磁特征并不明显,后来中子衍射实验的结果进一步揭示了其特殊磁结构<sup>[40,43]</sup>.研究表明,  $\text{TmGa}$ 化合物随着温度的降低首先从顺磁态进入调制磁有序态,该磁有序态为无公度磁结构,即磁结构的周期与晶体结构的周期没有最小公倍数,无法写出各自周期的最简整数比. 12 K时的 $\text{TmGa}$ 磁结构的传播矢量为(0, 0.275, 0),调制磁矩振幅为3.1玻尔磁子.当温度进一步降低时,  $\text{TmGa}$ 化合物

由调制反铁磁态进入简单铁磁态,低温3 K时观察到了简单铁磁与调制反铁磁共存的状态<sup>[43]</sup>.因此,  $\text{TmGa}$ 化合物的低温有序-有序磁相变为铁磁-调制反铁磁相变.

事实上,  $\text{RGa}$ 系列化合物的有序-有序磁相变已通过穆斯堡尔谱技术用 $^{119}\text{Sn}$ 探针进行过系统研究,有序-有序磁相变的具体形式也有初步认识<sup>[36]</sup>.研究表明,随着温度的降低,  $\text{RGa}$ 系列化合物的有序-有序磁相变分为4类: (1) 磁有序方向从 $b$ 轴向 $a$ 轴偏转的自旋重取向磁相变,该类材料包括 $\text{SmGa}$ 和 $\text{ErGa}$ ; (2) 磁有序方向从 $c$ 轴向 $a$ 轴偏转的自旋重取向相变,该类材料包括 $\text{NdGa}$ 和 $\text{HoGa}$ ; (3) 磁有序方向一直未发生变化,该类材料包括 $\text{PrGa}$ 和 $\text{TbGa}$ 化合物,虽然磁性测量表明存在磁相变,这类材料的有序-有序磁相变有待中子衍射实验的进一步研究; (4)  $\text{GdGa}$ 化合物.  $\text{GdGa}$ 化合物之所以单列,从内禀性质上来讲,  $\text{Gd}$ 原子在众稀土中是唯一一个4f壳层填充一半的稀土原子,其轨道角动量为0,净自旋最大,电子云形状最接近球状,因而有序-有序磁相变可能会有特别之处.穆斯堡尔谱的分析结果表明,随着温度的降低,  $\text{GdGa}$ 化合物从顺磁态进入到中间温区磁有序态,磁有序方向与 $a$ 轴夹角为 $57^\circ$ .随着温度的进一步降低,进入到低温磁有序区,低温磁有序方向不统一,一部分与 $a$ 轴夹角为 $30^\circ$ ,另一部分与 $a$ 轴夹角为 $60^\circ$ .  $\text{NdGa}$ 化合物在低温区观察到了反铁磁的特征,也观察到了类似亚铁磁的现象,但是详细磁结构未知,这里将其低温磁有序描述为亚铁磁<sup>[51]</sup>.综合磁性测量以及穆斯堡尔谱的研究结果,  $\text{RGa}$ 化合物的低温有序-有序磁相变类型及对应温区如图5所示.

另一个关于有序-有序磁相变的结果是在稀土原子替代的情况下,有序-有序磁相变的相变温度显示出很大的稳定性.图6展示了 $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物的磁相图.从图中可以看出随着Gd含量的升高,居里温度单调升高,这背后的原因前面已经讨论过<sup>[42]</sup>.同时从图中还可以看出,除纯 $\text{GdGa}$ 化合物外,该系列化合物的自旋重取向相变温度全部维持在20 K附近,显示出很大的稳定性.我们知道,自旋重取向相变起源于磁交换作用与晶体场作用的相互竞争.随着温度的变化,磁交换作用变化幅度很小,但是晶格对称性相关的晶体场作用变化很大,磁交换作用与晶体场作用之间的平衡关系也被打破,进而产生新的平衡态,这就是磁有序转向新方向的原因.对 $\text{ErGa}$ 化合物而言,其内禀性质决定了其自旋重取向相变温度为15 K,随着

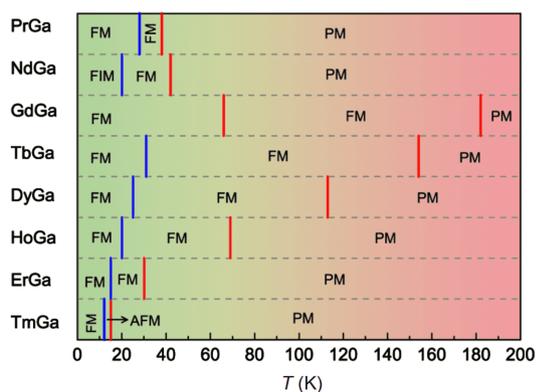


图 5 (网络版彩图) RGa系列化合物的磁相变示意图  
 Figure 5 (Color online) The schematic diagram of magnetic transitions for RGa compounds.

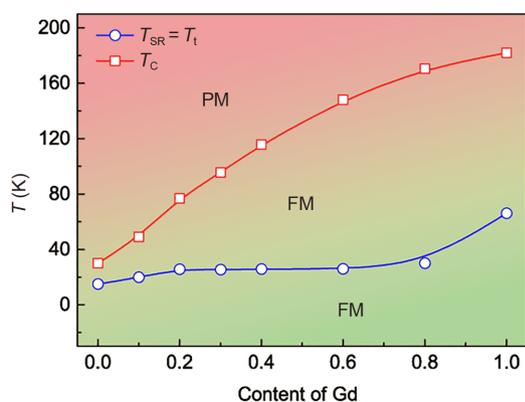


图 6 (网络版彩图)  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$ 系列化合物的磁相图  
 Figure 6 (Color online) The magnetic diagram of  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  compounds.

Gd原子的替代量增加, 磁交换作用变化幅度也不大, 而由于RGa系列化合物都具有完全一致的晶体对称性和磁性原子配位, 有理由相信 $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物磁交换作用与晶体场作用的平衡关系将近似于母体材料的情况. 因此,  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物的自旋重取向相变温度的变化幅度很小. 这一结果也启发我们可以通过自旋优化在稳定自旋重取向相变温度的同时, 定向改变居里温度, 即实现磁相变温度的定向差异化调控, 这一结果对磁相变材料的性能优化至关重要.

### 3.3 RGa化合物磁相变的中子衍射研究

前面已经讨论, RGa化合物的有序-有序磁相变及有序-无序磁相变在类型和具体形式上表现出多样性, 或者说RGa化合物的磁有序态呈现出不同的类型或者

同类型但细节有所区别. 常规磁性测量是对磁有序态宏观表现的测量, 对其磁有序态的判断是基于经验的比对和推测, 属于间接判定. 虽然常规磁性测量在磁相变的研究中具有根本性的重要作用, 但是, 对磁相变细节的刻画并不适合. 比如同样是铁磁有序, 有的是锥角铁磁序、有的是倾角铁磁序, 它们的宏观磁性表现并无太大差异. 甚至在一些极端情况下, 宏观磁性数据的特征会成为准确判断磁有序形式的误导因素. 磁有序的形式是由磁结构来决定的, 因此, 精确测定磁结构是深入研究磁有序态及磁相变的直接手段. 众所周知, 中子不带电且质量远大于电子, 因此可以轻易穿越电子云到达原子核并被散射. 另外, 中子带有自旋, 具有磁矩, 除了可以被周期性排列的原子核散射外, 还可以被周期性排列的原子磁矩散射, 若满足干涉条件可以发生衍射. 因此, 中子衍射是目前可直接研究磁性材料磁结构的唯一手段, 在很多情况下中子衍射在磁有序态的研究中可以起到一锤定音的作用, 可见, 中子衍射在RGa化合物磁相变的精细化研究中可以而且应该扮演重要角色.

穆斯堡尔谱的研究已经揭示了HoGa化合物的有序-有序磁相变的大致形式, 而中子衍射实验的结果进一步验证了这一结果, 并给出了更多磁有序的细节<sup>[36]</sup>. 结果表明, HoGa化合物属于正交CrB型结构, 随着温度的降低, 当温度低于居里温度时, 磁性Ho原子沿 $c$ 轴方向以铁磁序耦合. 当温度进一步降至20 K以下时, Ho原子的磁矩从 $c$ 轴向 $ab$ 平面倾斜. 在3 K时, Ho原子的磁矩为 $8.8(2)$ 玻尔磁子, 在球坐标系中磁矩指向对应的 $\theta=30(2)^\circ$ ,  $\varphi=49(4)^\circ$ <sup>[52]</sup>. 近期课题组还进一步研究了Tm替代对HoGa化合物低温磁有序的影响, 并基于中子衍射实验对 $\text{Ho}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Ga}$ 化合物的磁结构和磁相变进行了详细研究. 针对 $\text{Ho}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Ga}$ 化合物分别在5, 17, 30, 50, 100和300 K进行了粉末中子衍射实验, 衍射谱如图7所示. 其中, 高温100及300 K的衍射峰源自原子核散射的信号, 而低温5, 17, 30及50 K对应的衍射峰源自原子核及磁矩散射的综合信号. 两者之间有差异的衍射峰就是完全来自于磁贡献, 从图中可以看出磁峰位置与晶格峰位置完全重合, 这意味着磁有序对称性与晶格对称性完全一致, 没有超晶格磁有序出现, 这往往是简单铁磁有序的信息并且磁有序周期即为晶格周期. 5 K的精修结果表明, R ( $R=\text{Ho/Tm}$ )原子的磁矩在 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 三个方向都有分量, 大小分别为 $M_x=3.4(1) \mu_B$ ,

$M_y=3.1(2) \mu_B$ 和 $M_z=7.29(8) \mu_B$ . 详细的磁结构示意图如图8所示. 当温度升至 $T_{SR}$ (自旋重取向相变温度)以上时, 稀土原子磁矩的有序方向转向晶体学 $c$ 轴, 这一结果与HoGa化合物的情况大致相同.

前面已讨论过, PrGa化合物的磁相变情况比较复杂, 尤其是高温区的有序-无序磁相变比较隐蔽, 磁化强度由于在 $MT$ 曲线上的变化幅度很小而一度被忽略<sup>[33,34]</sup>. 精细化的磁性测量实验揭示了PrGa化合物分别在28和36 K处经历两个磁相变, 同时中间温区的 $MH$ 曲线的变化特征暗示了反铁磁有序的存在, 这一论断需要通过中子衍射实验进行验证<sup>[46]</sup>. 在4.5, 15, 20, 25, 28, 30, 33, 36, 40和295 K时分别对PrGa化合物进行粉末中子衍射实验<sup>[45]</sup>. 精修结果显示, 4.5 K时PrGa中的Pr原子沿 $c$ 轴方向铁磁有序, 且铁磁分量大小为 $2.6 \mu_B$ . 这一结果与PrGa化合物在5 K时的饱和磁化强度非常接近, 但是远小于PrGa的顺磁有效磁矩. 顺磁有效磁矩是PrGa原子的固有局域磁矩, 饱和磁矩以

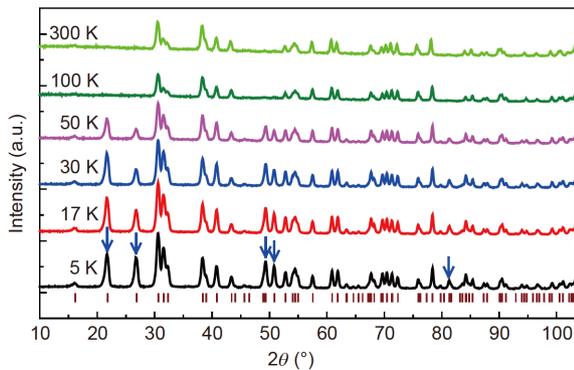


图7 (网络版彩图) Ho<sub>0.9</sub>Tm<sub>0.1</sub>Ga化合物在不同温度下的粉末中子衍射图. 竖杠为结构的布拉格衍射峰位置. 箭头对应的衍射峰为磁峰

Figure 7 (Color online) The powder NPD patterns of Ho<sub>0.9</sub>Tm<sub>0.1</sub>Ga compound at different temperatures. The Bragg positions are marked by vertical bars and the peaks from magnetic signals are marked by arrows.

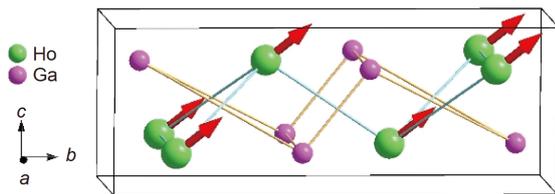


图8 (网络版彩图) Ho<sub>0.9</sub>Tm<sub>0.1</sub>Ga化合物的磁结构

Figure 8 (Color online) The magnetic structure of Ho<sub>0.9</sub>Tm<sub>0.1</sub>Ga compound.

及铁磁有序磁矩为Pr原子的有序分量, 前者代表了磁性原子的个体固有特性, 后两者代表了磁性原子的集体特征因此也一定程度代表了磁性原子的有序程度. 基于这一分析, PrGa化合物的磁结构为锥角磁结构, 见图9<sup>[45]</sup>. 具体而言, Pr原子的磁矩都位于一个以Pr为顶点的圆锥面上, 虽然每一个Pr原子的取向是随机的, 但是它们与 $c$ 轴都有一个共同的夹角, 即圆锥的锥角. 从集体行为上来看, Pr原子磁矩呈现铁磁有序, 从个体行为来看, Pr原子保留了相当一部分磁混乱度. 当温度为30, 33, 36 K时, 精修结果显示PrGa的磁结构与低温区域有很大的相似性, 即Pr原子铁磁有序, 没有观察到任何反铁磁序的信号, 这一结果推翻了先前对中间温区反铁磁态的判断. 另一方面, PrGa化合物在该温区虽然保持与低温区类似的磁结构, 但是细节有所不同. 具体来讲, 磁矩圆锥的锥角变大, 且在中间温区保持相对稳定的数值. 这意味着, 中间温区是一个磁稳定态, 但是与低温区相比, 磁混乱度进一步增强. PrGa化合物磁结构的这一特征为其磁熵变曲线的特殊构型埋下了伏笔.

#### 4 RGa化合物的磁熵变

磁相变是从一种磁有序态到另一种磁有序态的转变, 或者从磁有序态到磁无序态的转变. 磁相变可以被温度场驱动, 也可以被磁场驱动, 磁有序态转变过程中往往伴随着磁有序度的变化, 这在一定程度上可以被宏观磁化强度来标度. 一般来讲, 对于简单铁磁或者反铁磁材料而言, 属于单相变体系. 单相变体系的磁性基态可以分为三个温度区间: (1) 低温磁有序态; (2) 高温磁无序态; (3) 中间温区临界态. 低温磁有序态磁矩排列高度有序, 磁混乱度很小, 当施加磁场时, 磁矩进一步取向一致, 但是这种改变的空间很小, 即磁熵变很小. 高温磁无序态磁矩失去了耦合作用而排列混乱, 当施加磁场时, 磁矩缓缓向磁场方向靠拢, 但是由于温

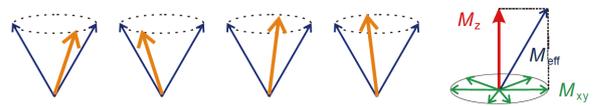


图9 (网络版彩图) PrGa化合物的锥角磁结构示意图

Figure 9 (Color online) The cone-magnetic structure of PrGa compound.

度的扰动很大, 这种改变的空间也很有限, 即磁熵变不大. 中间温区磁有序-无序临界区, 磁矩之间处于刚刚失去耦合的临界态, 当施加磁场时, 磁矩能产生很强烈的响应, 从混乱的磁无序态变化到磁的高度有序态, 即磁熵变具有较大的数值. 从总体上来讲, 单相变体系的磁熵变曲线呈现单峰状. 根据磁性测量以及粉末中子衍射实验, RGa化合物同时存在有序-有序磁相变以及有序-无序磁相变, 属于多相变体系<sup>[36,41,43-45,52]</sup>. 多相变体系与单相变体系的磁熵变曲线特征具有很大的差别. 但同时注意到, RGa化合物的有序-有序磁相变类型也呈现多种类型, 因此, RGa化合物的磁熵变曲线特征也有多种特征<sup>[53]</sup>.

第一类也是大部分的RGa化合物的结果, 该类材料包括NdGa, GdGa, TbGa, DyGa, HoGa, ErGa, 他们磁相变的共同特点是低温有序-有序磁相变类型为铁磁-铁磁相变, 高温有序-无序磁相变为铁磁-顺磁相变, 并且两个磁相变温度的间隔很大. 以ErGa化合物为例, 其磁熵变曲线如图10(a)所示<sup>[37]</sup>. 结果显示, ErGa的磁熵变曲线分别在15和30 K附近各有1个峰, 正好与自旋重取向相变温度和铁磁-顺磁相变温度(居里温度)对应. 磁熵变峰的最大值出现在居里温度处, 在0-2 T和0-5 T磁场变化下, 磁熵变的最大值分别为10.9和21.3 J/kg. 同时, 在自旋重取向相变温度附近还有一个局域极大值, 在0-2 T和0-5 T磁场变化下该极大值分

别为7.6 J/(kg K)和16.5 J/(kg K). 前面已经论证了高温有序-无序磁相变温度附近磁熵变出现极大值的合理性, 事实上, 低温有序-有序磁相变温度附近磁熵变出现极大值也是合理的. 低温有序-有序磁相变温度以上或以下温区都是磁稳定态, 在相变温度附近同样是磁有序的临界态, 磁矩有序度在临界态出现混乱, 当施加磁场时能够有效降低磁有序度, 因此磁熵变同样会出现极大值.

第二类主要指TmGa化合物, 根据磁性测量以及中子衍射结果得知, TmGa的低温有序-有序磁相变类型与其他化合物有所不同. TmGa化合物的低温有序-有序磁相变为铁磁-调制反铁磁相变, 相变温度同样是临界态, 理论上磁熵变峰值同样会出现一个极大值. 但是, 从TmGa化合物的磁熵变曲线(图10(b))来看, 除了 $T_N=15$  K附近观察到一个磁熵变峰值外, 在 $T_N=12$  K处却没有观察到磁熵变极大值<sup>[40]</sup>. 这是由于两个磁相变距离太近, 两个磁熵变峰相互重叠, 以至于难以区分. 另一方面, 虽然从MT曲线可以看出, TmGa化合物的磁化强度在低温有序-有序磁相变处似乎变化更剧烈, 但是从磁熵变曲线的结果来看, 磁熵变的全局最大值依然出现在有序-无序磁相变处. 这是因为中间温区虽然具有较低的磁化强度, 但是并不意味着零场磁有序度很低. 调制反铁磁序虽然在宏观磁化强度上数值很小, 但是本质上来讲, 依然是高度有序的磁有序态. 因此,

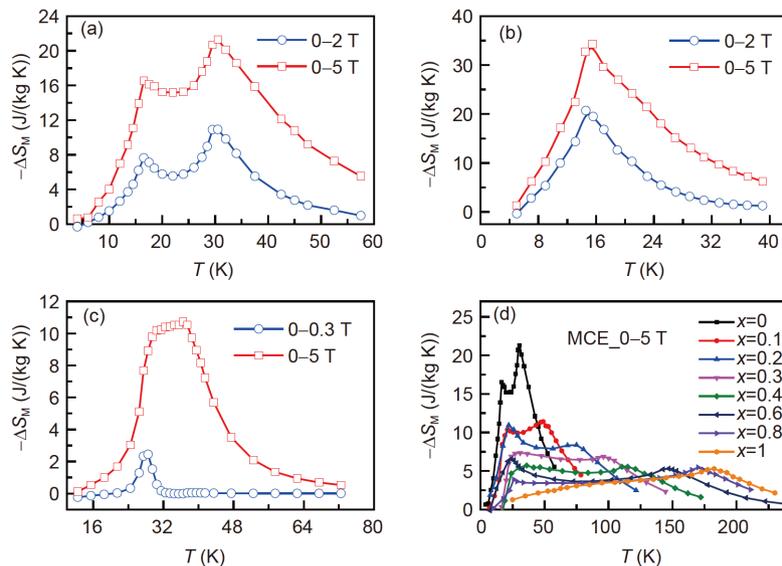


图 10 (网络版彩图) (a)-(c) ErGa, TmGa, PrGa化合物的磁熵变曲线; (d)  $Er_{1-x}Gd_xGa$ 系列化合物的磁熵变曲线  
 Figure 10 (Color online) The temperature dependences of  $-\Delta S_M$  curves of ErGa (a), TmGa (b), PrGa (c) and  $Er_{1-x}Gd_xGa$  (d) compounds.

TmGa与其他RGa化合物类似, 磁熵变的全局最大值出现在有序-无序磁相变处. TmGa化合物的磁熵变在众RGa化合物中是最大的, 在0–1 T和0–2 T磁场变化下, TmGa化合物的磁熵变峰值分别高达12.9和20.7 J/(kg K), 这一结果在低温磁制冷材料的应用中具有很大的优势.

第三类主要是PrGa化合物, 中子衍射结果表明, 虽然PrGa化合物的低温磁相变与ErGa相同, 都是铁磁-铁磁相变, 但是磁结构表现出了特殊性. PrGa化合物的特殊磁结构使其磁熵变曲线出现了独特构型, 具体结果见图10(c)<sup>[45]</sup>. 从结果来看, PrGa化合物的磁熵变曲线有两个特别之处: (1) 小场变化下, 磁熵变曲线只有一个峰, 并且该峰位于低温有序-有序磁相变附近; (2) 大场变化下, 磁熵变曲线呈现一个近似平台的形状. 这两个特别之处的核心是中间温区在小场变化下磁熵变几乎为零, 在大场变化下磁熵变达到较大数值, 并且磁熵变在整个中间温区都维持稳定的数值. 其实, 这一性能表现与其磁结构形式密切相关. 中子衍射的结果分析已经得知, PrGa化合物的低温磁有序形式为锥角铁磁序, 在中间温区当施加磁场时, 受磁结构形式影响, 磁化将分为两个阶段: 当磁场较小时, 磁化处于畴壁位移阶段, 在此阶段, 磁有序度不发生实质性变化, 即磁熵变几乎为零; 当磁场较大时, 磁化处于磁矩转动阶段, 此时锥角变小, 磁有序度降低, 磁熵变达到较大数值.

由于PrGa化合物在中间温区处于低磁有序的稳态, 在此温区内磁熵变都将呈现类似的结果, 这就是平台状磁熵变曲线产生的原因.

为了方便比较, RGa化合物及其他低温区代表性磁热材料的磁相变及磁熵变参数都在表1中列出. 从表中可以看出, TmGa化合物的磁熵变峰值最大, TbGa化合物的磁制冷能力最大. 磁熵变峰值方面, 磁熵变峰值与系统总角动量子数正相关, 与有序-无序磁相变温度负相关<sup>[58]</sup>. RGa化合物的上述两个因素并非同步单调变化, 因此RGa化合物磁熵变峰值大小顺序很难估计. 但是, 当有序-无序磁相变温度很低时, 该因素起主导作用, 其影响已经高于系统总角动量子数的影响, 这就是TmGa化合物磁熵变峰值最大的原因. TbGa化合物的磁熵变峰值并不大, 但是, 它的磁制冷能力却是RGa中最大的. 多个磁相变的存在是RGa化合物的重要特性之一, 基于此, 磁熵变曲线在有序-有序磁相变以及有序-无序磁相变温度处分别呈现出一个峰. 两个峰距离较近, 就会合并为一个, 例如TmGa. 两个峰距离较远, 就会分立, 例如ErGa. 两个峰距离适当并且中间温区磁结构特殊, 就会出现平台, 例如PrGa. 平台型磁熵变曲线对材料的磁制冷应用具有重要的意义, 因为可以使用单一材料实现更宽温区的制冷, 其中稀土基磁性材料在这一方面展现了巨大的优势, 例如已经报道的R<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, DyB<sub>2</sub>, R<sub>12</sub>Co<sub>7</sub>, HoZn及Gd-

表1 RGa化合物及其他稀土合金的磁相变及0–5 T磁场变化下的磁熵变数据

Table 1 The magnetic transition temperatures and magnetic entropy change data under field change of 0–5 T for RGa compounds and other rare earth based intermetallic compounds

Samples	$T_{SR}/T_i$ (K)	$T_C/T_N$ (K)	$(-\Delta S_M)_{max}$ (J/(kg K))	$\delta T_{FWHM}$ (K)	RC (J/kg)	Refs.
PrGa	28	36	10.7	18.1	158.7	[48]
NdGa	20	42	15.5	36.3	249.8	[51]
GdGa	66	182	5.3	159.4	616.1	[42]
TbGa	31	154	8.3	155.5	620.6	[39]
DyGa	25	113	5.8	112.7	381.9	[39]
HoGa	20	69	17.1	83.0	455.0	[38]
ErGa	15	30	21.3	30.9	494.0	[37]
TmGa	12	15	34.3	14.2	359.7	[40]
TmZn	–	8	26.9	9.8	211.5	[54]
ErNi	7	11	29.6	15.6	350.0	[55]
Er <sub>12</sub> Co <sub>7</sub>	6.5	13.5	18.3	22.8	317.0	[56]
Tm <sub>3</sub> Co	4.5	6.5	19.9	15.3	230.9	[57]

Cd-Cu等<sup>[59-63]</sup>. TbGa也有两个磁熵变峰, 并且由于两个磁相变温度间隔很大, 因而两个磁熵变峰距离很远, 这直接导致了TbGa大的制冷温跨以及制冷能力. 通过与其他低温磁热材料的比较可以看出, RGa系列化合物的磁熵变峰值虽然并不是最大的, 但是得益于其多相变的存在, 该系列材料的制冷温跨以及制冷能力都在低温区磁制冷材料中表现出很大的竞争力.

基于对RGa化合物磁相变特性以及磁熵变表现内在关联的认识, 可以通过对RGa化合物磁相变的定向调控实现磁熵变性能的定向优化, 例如 $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物. ErGa化合物的磁熵变曲线如图10(a)所示, ErGa的磁熵变峰值较大, 在低温磁制冷材料中性能优异, 但是, 其制冷温跨却较窄. 我们知道, RGa化合物的磁制冷温跨由低温有序-有序磁相变和高温有序-无序磁相变的相变温度间隔决定. 因此, 引入高自旋稀土原子, 提高母体化合物的有序-无序磁相变温度是改善ErGa性能的思路之一. 针对这一分析, 在ErGa中进行重稀土大自旋Gd的替代.  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物的磁相变温度信息已在图6标出, 其核心特点是随着Gd原子含量的提高, 自旋重取向相变温度保持相对稳定的数值, 居里温度单调稳步升高, 相关机理已经讨论. 磁相变的这一特点对磁熵变表现具有重要影响,  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物的磁熵变曲线如图10(d)所示, 具体数据如表2所示<sup>[42]</sup>. 从图中可以看出, 随着Gd原子含量的提高, 磁制冷温跨逐渐增大, 这一点是与预期完全一致的. 但同时也可以看到, 磁熵变峰值也在逐渐减小, 这是高自旋低总角动量替代的必然结果. 因此, 对 $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物磁热性能的评估要考虑到磁熵变峰值、磁制冷温跨以及磁制冷能力的平

衡. 总体看来, 当Gd原子含量为20%和30%时, 化合物综合磁热性能最好.

## 5 结论与展望

RGa化合物的磁相变信息丰富, 为相变调控和磁熵变性能优化提供了很大的空间. 本文综述了通过多种手段对RGa化合物的磁相变进行的研究工作, 并且介绍了基于相变调控对该系列化合物的磁热性能进行优化的相关工作. RGa化合物在温度的驱动下都经历了多重磁相变, 有序-有序磁相变以及有序-无序磁相变, 有序-有序磁相变的类型表现出多样性, 包括铁磁-反铁磁相变、锥角铁磁-锥角铁磁相变、自旋重取向相变等. RGa系列化合物在低温区具有优异的磁热性能表现, 以TmGa化合物的磁熵变峰值最高, GdGa和TbGa的制冷温跨和磁制冷能力最大. 在ErGa化合物中, 通过Gd替代可以调控系统自旋, 进而调节磁相变温度间隔, 并最终实现了制冷温跨的提高.

但是, RGa化合物在物理、材料等诸多方面依然有待进一步深入研究. 通过包括磁性测量及中子衍射等在内的实验手段已经解析了各种RGa化合物的低温磁结构, 但是对一些替代型RGa化合物的磁相变在认识上依然有盲区. 例如,  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  ( $x=0-1$ )化合物在Gd含量为30%和40%时, 出现了类似反铁磁序的MT特征以及磁熵变曲线特征, 但是, 是否真的存在反铁磁序依然有待继续研究. TmGa化合物的调制反铁磁磁结构已经得到了粉末中子衍射实验的证实, 那么是否有可能通过稀土优化的方式获得螺旋磁结构、摆线磁结构等特殊磁有序态? 体系中是否有可能衍生出拓扑磁

表2  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$ 化合物的磁相变及0-5 T磁场变化下的磁熵变数据<sup>[42]</sup>

Table 2 The magnetic transition temperatures and magnetic entropy change data under field change of 0-5 T for  $\text{Er}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ga}$  compounds [42]

Samples	$T_{\text{SR}}/T_{\text{t}}$ (K)	$T_{\text{C}}/T_{\text{N}}$ (K)	$(-\Delta S_{\text{M}})_{\text{max}}$ (J/(kg K))	$\delta T_{\text{FWHM}}$ (K)	RC (J/kg)
ErGa	15.0	30.0	21.3	30.9	492.6
$\text{Er}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ga}$	20.6	49.0	11.4	56.2	535.2
$\text{Er}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Ga}$	21.4	76.4	10.9	80.9	659.4
$\text{Er}_{0.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Ga}$	22.9	98.7	7.3	108.3	685.3
$\text{Er}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{Ga}$	21.0	115.8	5.7	129.3	629.9
$\text{Er}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ga}$	26.7	146.8	6.5	162.8	707.2
$\text{Er}_{0.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Ga}$	28.8	167.7	5.6	185.5	715.3
GdGa	66.0	181.9	5.3	159.4	616.1

性? 这些问题都不清楚. 另外,  $\text{RGa}$ 化合物作为磁熵变材料已经覆盖了从10–200 K的中低温区及深低温区, 那么是否有可能通过自旋优化的方式, 进一步降低其

磁有序温度, 并开发出液氦温区的材料? 这些都是关于 $\text{RGa}$ 化合物有待进一步研究的课题,  $\text{RGa}$ 化合物在磁相变领域也有望继续焕发研究活力.

**致谢** 综述中的部分工作得到了美国标准技术研究所中子研究中心黄清镇研究员以及北京大学杨金波教授团队的帮助和支持, 在此表示感谢!

## 参考文献

- Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Giant magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ . *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4494–4497
- Liu F X, Zhang H, Zhou H, et al. Successive inverse and normal magnetocaloric effects in the Mn-vacancy compound  $\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ge}$ . *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 277511
- 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
- Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- Asano K, Koyama K, Takenaka K. Magnetostriction in  $\text{Mn}_3\text{CuN}$ . *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 161909
- Morellon L, Stankiewicz J, Garcia-Landa B, et al. Giant magnetoresistance near the magnetostructural transition in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{2.2})$ . *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3462–3464
- Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, et al. Local lattice distortion in the giant negative thermal expansion material  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 205901
- Warburg E. Magnetische untersuchungen. *Ann Phys*, 1881, 249: 141–164
- Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200: 44–56
- Brück E, Tegus O, Thanh D T C, et al. Magnetocaloric refrigeration near room temperature (invited). *J Magn Magn Mater*, 2007, 310: 2793–2799
- Brück E, Tegus O, Thanh D T C, et al. A review on Mn based materials for magnetic refrigeration: Structure and properties. *Int J Refrigeration*, 2008, 31: 763–770
- Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, et al. Multicaloric and coupled-caloric effects. *Chin Phys B*, 2020, 29: 047504
- Shen J, Gao X, Li K, et al. Experimental research on a 4 K hybrid refrigerator combining GM gas refrigeration effect with magnetic refrigeration effect. *Cryogenics*, 2019, 99: 99–104
- Li L, Niehaus O, Kersting M, et al. Reversible table-like magnetocaloric effect in  $\text{Eu}_4\text{PdMg}$  over a very large temperature span. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 092416
- Xu J W, Zheng X Q, Yang S X, et al. Low working temperature near liquid helium boiling point of  $\text{RNiAl}_2$  ( $R = \text{Tm}, \text{Tb}$  and  $\text{Gd}$ ) compounds with large magnetocaloric effect. *J Appl Phys*, 2019, 125: 225102
- Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A, Pecharsky A O, et al. Thermodynamics of the magnetocaloric effect. *Phys Rev B*, 2001, 64: 144406
- Gschneidner Jr. K A, Pecharsky V K, Pecharsky A O, et al. Recent developments in magnetic refrigeration. *Mat Sci Forum*, 1999, 315–317: 69–76
- Wood M E, Potter W H. General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: Maximization of refrigerant capacity. *Cryogenics*, 1985, 25: 667–683
- Zhang H, Shen B G. Magnetocaloric effects in  $\text{RTX}$  intermetallic compounds ( $R = \text{Gd-Tm}$ ,  $T = \text{Fe-Cu}$  and  $\text{Pd}$ ,  $X = \text{Al}$  and  $\text{Si}$ ). *Chin Phys B*, 2015, 24: 127504
- 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
- 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

- 22 Li L, Yan M. Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration. *J Alloys Compd*, 2020, 823: 153810
- 23 Gupta S B, Suresh K G. Giant low field magnetocaloric effect in soft ferromagnetic ErRuSi. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 022408
- 24 Li L, Nishimura K, Huo D, et al. Critical behaviour of the  $\text{RCO}_3\text{B}_2$  (R=Gd, Tb and Dy) compounds. *J Alloys Compd*, 2013, 572: 205–208
- 25 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the  $\text{RCu}_2\text{Si}_2$  and  $\text{RCu}_2\text{Ge}_2$  (R = Ho, Er) compounds. *J Appl Phys*, 2014, 115: 073905
- 26 Yang L H, Zhang H, Hu F X, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of equiatomic alloys  $\text{RAI}$  (R=Ho and Er). *J Alloys Compd*, 2014, 596: 58–62
- 27 Li L, Niehaus O, Kersting M, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect in the rare earth-rich phases  $\text{RE}_4\text{PtMg}$  (RE=Ho and Er). *Intermetallics*, 2015, 62: 17–21
- 28 Zhang H, Li Y W, Liu E, et al. Giant rotating magnetocaloric effect induced by highly texturing in polycrystalline DyNiSi compound. *Sci Rep*, 2015, 5: 11929
- 29 Zhang Y, Yang B, Wilde G. Magnetic properties and magnetocaloric effect in ternary  $\text{REAgAl}$  (RE= Er and Ho) intermetallic compounds. *J Alloys Compd*, 2015, 619: 12–15
- 30 Matsumoto K T, Hiraoka K. Magnetocaloric effect in Gd-based ferromagnet  $\text{GdZn}_2$ . *J Magn Magn Mater*, 2017, 423: 318–320
- 31 Kinami N, Wakiya K, Uehara M, et al. Magnetocaloric effect in single-crystal HoNi with a canted magnetic structure. *Jpn J Appl Phys*, 2018, 57: 103001
- 32 Castro P B, Terashima K, Yamamoto T D, et al. Machine-learning-guided discovery of the gigantic magnetocaloric effect in  $\text{HoB}_2$  near the hydrogen liquefaction temperature. *NPG Asia Mater*, 2020, 12: 35
- 33 Fujii H, Shohata N, Okamoto T, et al. Magnetic properties of rare earth Gallium compounds  $\text{RGa}$ . *J Phys Soc Jpn*, 1971, 31: 1592
- 34 Shohata N. Magnetic properties of rare earth gallium intermetallic compounds. *J Phys Soc Jpn*, 1977, 42: 1873–1880
- 35 Baenziger N C, Moriarty Jr. J L. Gadolinium and dysprosium intermetallic phases. I. The crystal structures of DyGa and GdPt and their related compounds. *Acta Cryst*, 1961, 14: 946–947
- 36 Delyagin N N, Krylov V I, Rozantsev I N. The magnetic spin-reorientation transitions in the  $\text{RGa}$  (R=rare earth) intermetallic compounds studied by measurements of the hyperfine interactions of the  $^{119}\text{Sn}$  probe atoms. *J Magn Magn Mater*, 2007, 308: 74–79
- 37 Chen J, Shen B G, Dong Q Y, et al. Large reversible magnetocaloric effect caused by two successive magnetic transitions in ErGa compound. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 132504
- 38 Chen J, Shen B G, Dong Q Y, et al. Giant magnetocaloric effect in HoGa compound over a large temperature span. *Solid State Commun*, 2010, 150: 157–159
- 39 Zheng X Q, Chen J, Shen J, et al. Large refrigerant capacity of  $\text{RGa}$  (R = Tb and Dy) compounds. *J Appl Phys*, 2012, 111: 07A917
- 40 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Low field induced giant magnetocaloric effect in TmGa compound. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 052409
- 41 Susilo R A, Cadogan J M, Ryan D H, et al. Spin-reorientation in GdGa. *Hyperfine Interact*, 2014, 226: 257–266
- 42 Zheng X Q, Chen J, Wang L C, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects of  $\text{Gd}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ga}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds. *J Appl Phys*, 2014, 115: 17A905
- 43 Cadogan J M, Stewart G A, Muñoz Pérez S, et al. Magnetic ordering in TmGa. *J Phys-Condens Matter*, 2014, 26: 116002
- 44 Susilo R A, Cadogan J M, Muñoz-Pérez S, et al. Spin-reorientation in DyGa. *J Magn Magn Mater*, 2015, 390: 36–39
- 45 Zheng X Q, Wu H, Chen J, et al. The physical mechanism of magnetic field controlled magnetocaloric effect and magnetoresistance in bulk PrGa compound. *Sci Rep*, 2015, 5: 14970
- 46 Chen J, Zheng X Q, Dong Q Y, et al. Large magnetoresistance and metamagnetic transition in PrGa. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 122503
- 47 Chikazumi S. Physics of Ferromagnetism. In: Graham C D, ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 181
- 48 Zheng X Q, Chen J, Xu Z Y, et al. Nearly constant magnetic entropy change and adiabatic temperature change in PrGa compound. *J Appl Phys*, 2014, 115: 17A938
- 49 Zhang J Y, Luo J, Li J B, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect of GdGa compound. *J Alloys Compd*, 2009, 469: 15–19
- 50 Jia Y, Namiki T, Kasai S, et al. Magnetic anisotropy and large low field rotating magnetocaloric effect in NdGa single crystal. *J Alloys Compd*, 2018, 757: 44–48
- 51 Zheng X Q, Xu J W, Shao S H, et al. Large magnetocaloric effect of NdGa compound due to successive magnetic transitions. *AIP Adv*, 2018, 8:

056425

- 52 Susilo R A, Pérez S M, Cobas R, et al. Magnetic order and spin-reorientation in HoGa. *J Phys-Conf Ser*, 2012, 340: 012071
- 53 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
- 54 Li L, Yuan Y, Zhang Y, et al. Giant low field magnetocaloric effect and field-induced metamagnetic transition in TmZn. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 132401
- 55 Zheng X Q, Zhang B, Wu H, et al. Large magnetocaloric effect of  $\text{Ho}_x\text{Er}_{1-x}\text{Ni}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) compounds. *J Appl Phys*, 2016, 120: 163907
- 56 Zheng X, Zhang B, Li Y, et al. Large magnetocaloric effect in  $\text{Er}_{12}\text{Co}_7$  compound and the enhancement of  $\delta T_{\text{FWHM}}$  by Ho-substitution. *J Alloys Compd*, 2016, 680: 617–622
- 57 Mo Z J, Shen J, Yan L Q, et al. Low-field induced large reversible magnetocaloric effect in  $\text{Tm}_3\text{Co}$  compound. *J Alloys Compd*, 2013, 572: 1–4
- 58 Oesterreicher H, Parker F T. Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K. *J Appl Phys*, 1984, 55: 4334–4338
- 59 Dong Q Y, Chen J, Shen J, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects in  $R_3\text{Ni}_2$  ( $R = \text{Ho and Er}$ ) compounds. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 132504
- 60 Meng H, Li B, Han Z, et al. Reversible magnetocaloric effect and refrigeration capacity enhanced by two successive magnetic transitions in  $\text{DyB}_2$ . *Sci China Tech Sci*, 2011, 55: 501–504
- 61 Li L, Niehaus O, Johnscher M, et al. Magnetic properties and tuneable magnetocaloric effect with large temperature span in  $\text{GdCd}_{1-x}\text{Ru}_x$  solid solutions. *Intermetallics*, 2015, 60: 9–12
- 62 Li L, Yuan Y, Zhang Y, et al. Magnetic phase transitions and large magnetic entropy change with a wide temperature span in HoZn. *J Alloys Compd*, 2015, 643: 147–151
- 63 Zheng X Q, Shao X P, Chen J, et al. Giant magnetocaloric effect in  $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$  compound. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 022421

# The multiple magnetic transitions and magnetic entropy change of RGa compounds

ZHENG XinQi<sup>1\*</sup>, XU JiaWang<sup>1</sup>, YANG ShuXian<sup>1,2,3</sup>, XI Lei<sup>1</sup>, ZHANG Hu<sup>1</sup>,  
WANG ShouGuo<sup>1\*</sup> & SHEN BaoGen<sup>2,3,1,4\*</sup>

<sup>1</sup> Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

<sup>2</sup> Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

<sup>3</sup> School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

<sup>4</sup> Institute of Rare Earths, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China

Magnetic refrigerant materials working at middle and low temperature range have drawn much attention because they can be used for gas liquefaction such as oxygen, nitrogen, hydrogen and helium. It is continuous goal for researchers to explore and obtain magnetic refrigerant materials with large magnetic entropy change, wide refrigerant temperature span, high refrigeration capacity and large adiabatic temperature change. RGa family is a kind of rare earth based intermetallic compounds with abundant magnetic transitions. This paper reviews the results of low-temperature order-order magnetic transition, high-temperature order-disorder magnetic transition and magnetic entropy change for PrGa, NdGa, SmGa, GdGa, TbGa, DyGa, HoGa, ErGa, TmGa and Er<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>Ga compounds. The low-temperature order-order magnetic transition includes spin reorientation transition, ferromagnetic to modulated antiferromagnetic transition and cone-ferromagnetic to cone-ferromagnetic transition. There are several peaks on the magnetic entropy change curves which provide ideas for designing magnetic refrigerant materials with large temperature span. The characteristics of magnetic transitions and magnetic entropy change for RGa compounds are analyzed, the dependency relationship together with related physical mechanism are expounded and the possible research interests in the future are discussed.

**spin reorientation, magnetic transition, magnetic entropy change, magnetocaloric effect**

**PACS:** 75.30.Sg, 75.30.Kz, 75.30.-m, 75.50.Cc

**doi:** [10.1360/SSPMA-2020-0344](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0344)