

特约专栏

# Cr 取代亚铁磁性 $Mn_2Sb_{0.95}In_{0.05}$ 合金的磁及磁热性能

葛 青<sup>1</sup>, 冯国芳<sup>2</sup>, 马胜灿<sup>1,2</sup>

(1. 江西理工大学 稀土磁性材料与器件研究所, 江西 赣州 341000)

(2. 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 磁制冷是一种利用材料的磁热效应进行制冷的新型制冷技术, 相比于传统气体压缩制冷, 因其绿色环保、高效节能等优点而备受关注。在众多磁相变合金材料中, 人们对  $Mn_2Sb$  基亚铁磁相变合金研究甚少。文章研究了 Cr 取代 Mn 后亚铁磁性  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) 合金的磁性和磁热性能。室温 XRD 数据表明合金在室温附近以四角  $Cu_2Sb$  型结构为主相。由于反铁磁中有高磁响应, 因此从 XRD 图谱中能观察到少量的铁磁  $MnSb$  杂相。随着温度的降低, 在这些合金中, 发生了亚铁磁到反铁磁的一级磁致弹性转变。同时, 在亚铁磁区域观察到两个自旋重新取向转变。由于反铁磁–亚铁磁的转变过程中磁化强度突变, 使得在  $Mn_{1.91}Cr_{0.09}Sb_{0.95}In_{0.05}$  合金中在 0~10 kOe 的磁场变化中获得高达 1.63 J/kg·K 的大磁熵变。目前的研究可能有助于研究和开发新的磁性冷材料。

**关键词:** 磁弹相变; 亚铁磁; 自旋重取向相变; 磁热效应; 磁熵变

中图分类号: TB381; TB64 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)09-0640-05

## The Magnetic and Magnetocaloric Properties of Cr-Substituted Ferrimagnetic $Mn_2Sb_{0.95}In_{0.05}$ Alloys

GE Qing<sup>1</sup>, FENG Guofang<sup>2</sup>, MA Shengcan<sup>1,2</sup>

(1. Institute for Rare Earth Magnetic Materials and Devices (IREMMD),  
Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Institute of Engineering & Research, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Magnetic refrigeration, based on the magnetocaloric effect (MCE) of magnetic materials, is a new kind of cooling technology. Due to the environment friendliness and energy efficiency compared with that of traditional gas compression refrigeration, magnetic refrigeration has attracted much attention. There are few researches to refer  $Mn_2Sb$  ferromagnetic phase transition alloy among many magnetic phase transition alloys. The magnetic and magnetocaloric properties are studied with Cr-substituted ferrimagnetic  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) alloys. A main phase with tetragonal  $Cu_2Sb$ -type structure is confirmed by XRD methodology at room temperature in these compounds. A small amount of  $MnSb$  impurity phase belonging to ferromagnet is also observed from the XRD patterns, and is responsible for the high magnetic response in the antiferromagnetic state. With decreasing temperature, Cr-substitution for Mn results in a first-order magnetoelastic transition from ferrimagnetic to antiferromagnetic state in these alloys. Simultaneously, two spin-reorientation transitions are observed during the ferrimagnetic region. Owing to the abrupt change in magnetization during the antiferromagnetic-ferrimagnetic transition, large magnetic entropy change as high as 1.63 J/kg·K in  $Mn_{1.91}Cr_{0.09}Sb_{0.95}In_{0.05}$  alloy under the magnetic field change of 0~10 kOe is obtained. The current studies may shed light on the research and development of new magnetic cooling materials.

**Key words:** magnetoelastic transition; ferrimagnetic; spin-reorientation transitions; magnetocaloric effect; magnetic entropy change

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51561023, 51671097)

第一作者: 葛 青, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 马胜灿, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师, Email:  
mashengcan229@sina.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.09.05

## 1 前 言

磁制冷是一种利用材料的磁热效应 (MCE) 进行制冷的新型冷却技术, 由于其在环境保护和节能方面优于气体制冷, 因此引起了人们的广泛关注。现在, 大多数

关于磁性制冷剂的研究集中于磁相变合金，特别是一级磁相变(FOMT)。其原因是由于伴随着FOMT会产生磁化强度( $\Delta M$ )的急剧变化，可产生巨磁热效应，因此在室温附近有潜在应用价值<sup>[1-7]</sup>。根据先前的研究，FOMT可以分为两类：一种是有序—无序转变，例如铁磁(FM)—顺磁(PM)一级相变，比如  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ <sup>[1]</sup>、 $MnFeP_{0.45}As_{0.55}$ <sup>[2]</sup>、 $LaFe_{11.4}Si_{1.6}$ <sup>[3]</sup>、 $Mn_{0.82}Fe_{0.18}NiGe$ <sup>[4]</sup>、 $MnNi_{0.85}Fe_{0.15}Ge$ <sup>[5]</sup> 等；另一个是磁有序之间的转变，例如反铁磁(AFM)-铁磁(FM)一级磁相变，例如  $Ni_{44}Co_6Mn_{32}Al_{18}$ <sup>[6]</sup> 和  $MnNiGe_{0.915}Al_{0.085}$ <sup>[7]</sup>；考虑到亚铁磁(FRI)也属于强磁性，因此亚铁磁-顺磁的磁有序-无序转变或者反铁磁-亚铁磁的磁有序之间的转变也伴随饱和磁化强度的突变( $\Delta M$ )，因此这些相变也伴随着巨磁热效应。然而，对亚铁磁材料的相关研究仍然很少。

因此，本文主要研究亚铁磁  $Mn_2Sb$  基化合物。早期的研究已经证实正分的  $Mn_2Sb$  合金晶体结构为四角  $Cu_2Sb$  型(空间群 P4/nmm)，室温下是单一亚铁磁态，并具有约 550 K 奈尔温度( $T_N$ )<sup>[8-20]</sup>。在四角结构中，存在两套不等价的 Mn 原子次晶格，这两套 Mn 原子次晶格分别被定义为  $Mn_I$ ， $Mn_{II}$ ，它们的磁矩分别为 2.1，3.9  $\mu_B^{[8,13,16]}$ 。正分  $Mn_2Sb$  合金的磁结构可认为是三层  $Mn_{II}-2Mn_I-Mn_{II}$  沿 c 轴重复堆叠<sup>[8-17]</sup>。层内是铁磁相互作用，而层间耦合在相同类型的 Mn 子晶格之间是平行的，在不同类型的 Mn 子晶格之间表现为反平行耦合<sup>[8-17]</sup>。然而，值得注意的是在相邻的三层堆垛层结构  $Mn(II)-Mn(I)-Mn(II)$  之间磁矩互相平行，因此<sup>[8,10-17]</sup>纯  $Mn_2Sb$  合金中显示亚铁磁结构。

如上所述，在正分的  $Mn_2Sb$  合金中即没有发现反铁磁相，也没有发现反铁磁-亚铁磁有序转变。然而，在取代后的  $Mn_{2-x}T_xSb$ (T 是过渡金属元素)或  $Mn_2Sb_{1-x}X_x$ (X 表示主族元素)化合物中，在低温区域内呈现反铁磁结构，因此发生反铁磁-亚铁磁的磁有序之间的一级磁相

变<sup>[9-14, 16-20]</sup>。与亚铁磁结构相反，反铁磁态中相邻的三重 Mn 层的磁矩反平行耦合。

为了获得反铁磁-亚铁磁之间的一级磁相变，已经广泛研究了用各种过渡元素替代  $Mn_2Sb$  基合金的方法<sup>[5, 9-11, 13, 14, 16-18, 20]</sup>。值得注意的是，迄今为止大多数研究集中在 Mn 的 Cr 取代<sup>[9, 10, 13, 16]</sup>。Cr 取代不改变晶体对称性，但会改变  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  合金中的晶格常数。这种转变通常伴随着磁化强度的突变( $\Delta M$ )<sup>[9, 17]</sup>。并且本课题组注意到在低温反铁磁区域仍可观察到微弱的剩余铁磁性。这种现象归因于在  $Mn_{2-x}Cr_xSb$  合金的制备过程中存在一些铁磁性 MnSb 沉淀相。据研究报道，在  $Mn_{1-x}Cr_xSb_{1-y}In_y$  合金中，少量的 In 取代 Sb 在  $0 \leq y \leq 0.05$  时，对磁性几乎没有影响。但 In 的取代可以有效抑制 MnSb 沉淀相出现<sup>[9]</sup>。本课题组注意到，尽管人们对 Cr 掺杂的  $Mn_2Sb$  基合金进行了大量的研究，但关于磁功能性质，特别是在 Cr、In 共掺杂的  $Mn_2Sb$  基合金中的相关磁功能性质研究仍然很少。因此，本文将对  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  系列合金的磁性，相变及磁热性质进行研究。

## 2 制备与表征

本文通过高真空电弧熔炼的方法，在高纯度氩气气氛和  $10^{-4}$  Pa 的基础压强下，用纯度高于 99.99% 的原材料制备多晶  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) 合金。将铸造的铸锭翻转并重熔数次以确保良好的均匀性。在熔化过程之后，将铸锭打磨掉表面氧化物，然后密封在真空石英管中并在 800 °C 下退火 8 天，随后在冷水中淬火。通过室温 X 射线衍射分析方法(XRD, Cu K $\alpha$ )检测样品的晶体结构。这些合金的晶格常数列于表 1 中，并用 VSM(7410, Lakeshore) 测量其磁性能，所加的磁场 H 高达 10 kOe。

表 1  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) 合金通过室温 XRD 得到的晶格常数、体积 V，以及一些热力学参数，比如一级磁相变温度，自旋重取向转变温度  $T_{SR1}, T_{SR2}$ ，以及  $\Delta H = 0 \sim 10$  kOe 下的磁熵变  $\Delta S_m$

Table 1 Lattice parameters  $a$ ,  $c$ , and volume  $V$  derived from room temperature XRD measurements as well as the thermodynamic quantities including first-order magnetic transition temperature  $T_t$ , spin-reorientation transition temperature  $T_{SR1}$ ,  $T_{SR2}$ , and magnetic entropy change  $\Delta S_m$  under  $\Delta H = 0 \sim 10$  kOe for the  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) samples

$x$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$Vol$ (Å $^3$ )	$c/a$	$T_t$ (K)	$T_{SR1}$ (K)	$T_{SR2}$ (K)	$\Delta S_m$ (J · kg $^{-1}$ · K $^{-1}$ )
0.05	4.06791	6.55129	108.41	1.61048	114	219	235	0.95
0.09	4.07697	6.53765	108.67	1.60356	128	213	228	1.63
0.13	4.0828	6.52454	108.76	1.59806	132	215	231	1.29

### 3 结果与分析

图1显示了 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金在室温下的XRD图谱。可以看出，所有样品都呈现了四角 $\text{Cu}_2\text{Sb}$ 型结构(空间群 $P4/nmm$ )，并具有少量第二相析出。晶格常数在表1给出，可以发现少量的Cr掺杂增加了 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金中的晶格参数 $a$ 并降低了 $c$ 。同时，单位晶胞体积随着Cr含量的增加而增加，而 $e/a$ 明显降低。所有这些变化与早期的测量一致<sup>[17]</sup>。另外，值得注意的是，Cr取代不改变 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 化合物中的晶体结构，而是改变晶格参数，证明在这些合金中发生的是磁弹性相变<sup>[2,3]</sup>。

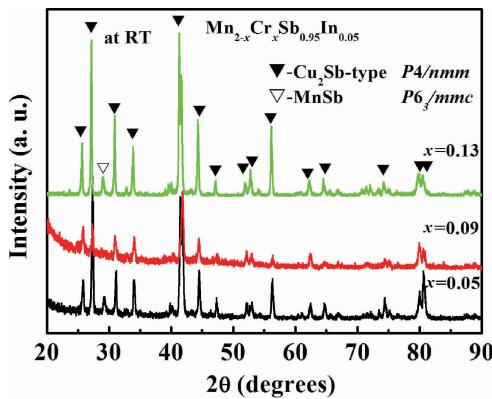


图1  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金在室温下的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns for  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ ) alloys at room temperature

本课题组测量了 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金在 $H=500$  Oe外磁场下，温度区间为90~380 K的升、降温热磁 $M(T)$ 曲线，如图2所示。从图2可以看出，于测量条件限制，并没有得到 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金的完整的磁相变曲线，但是在低温区域中出现了反铁磁态。根据上述XRD结果，在低温区域中观察到高的磁响应<sup>[9]</sup>。可见这种含量的掺杂不能完全抑制MnSb沉淀相的形成，在这方面还有待于进一步研究。在升温过程中，首先观察到从低温反铁磁向高温亚铁磁的一级相变。 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金的转变温度 $T_t$ 定义为 $dM/dT$ 为极大值时的温度，如插图所示。这些值也列在表1中，可以看出，Cr掺杂稳定了低温反铁磁态，这与 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ 化合物中较早的研究一致<sup>[17]</sup>。在升温和降温过程中， $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金可获得约10 K的热滞，说明反铁磁与亚铁磁之间的相变属于一级性质。这些结果都有利于在磁制冷方面的应用。

进一步升高温度，可看到有趣的现象，两个自旋重取向相变(SRTs)。自旋重取向相变过程也伴随有磁化

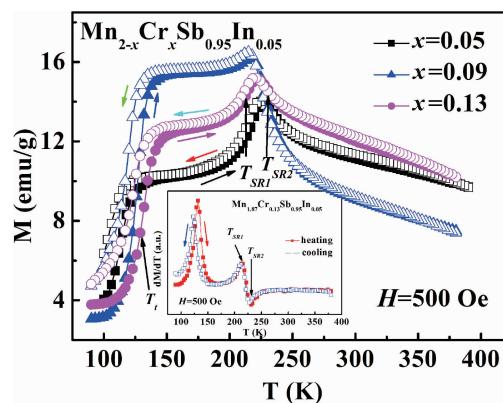


图2  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金在外加磁场 $H=500$  Oe的热磁曲线，插图为 $\text{Mn}_{1.91}\text{Cr}_{0.09}\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金的 $dM/dT(T)$ 曲线

Fig. 2 Magnetization curves of temperature dependence measured under field of 500 Oe on cooling (open symbols) and heating (solid symbols) treatment of  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ ) alloys. The inset presents the  $dM/dT(T)$  curves for  $\text{Mn}_{1.91}\text{Cr}_{0.09}\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$

强度的急剧变化。据报道， $\text{Mn}_2\text{Sb}$ 合金中Mn的磁矩在240 K时有变化<sup>[8]</sup>。在240 K和 $T_N$ 之间，易磁化的方向平行于晶胞的c轴，而在低于240 K<sup>[8]</sup>的温度范围内，垂直于c轴。在本课题组早期的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的研究中也观察到类似的现象，在 $T_{\text{SR}} \sim 235$  K左右，在亚铁磁区域内出现自旋重取向现象<sup>[21]</sup>。对于 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ 合金，自旋重取向现象类似于 $\text{Mn}_2\text{Sb}$ 和 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金<sup>[8,21]</sup>。但有趣的是，在这些化合物中出现两个自旋重取向，这与早期在 $\text{RCO}_4\text{Al}$ 合金中的研究更相似<sup>[22,23]</sup>。在低温区间时( $T < T_{\text{SR1}}$ )，合金中所有原子磁矩都平行于基平面排列。在 $T_{\text{SR1}} < T < T_{\text{SR2}}$ 的温度区间内，在这些合金的原子磁矩在基平面和c轴之间呈锥形排列<sup>[22,23]</sup>。高于温度 $T_{\text{SR2}}$ ，c轴变为易磁化方向。在自旋重取向过程中，注意在 $M(T)$ 曲线中几乎没有观察到热滞，表明这些化合物中的自旋重取向属于二级性质<sup>[21]</sup>。

图3(a)(c)(e)显示了 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金磁场测量范围为0~10 kOe，在相变温度 $T_t$ 附近的等温磁化曲线，相应的Arrott曲线分别对应图(b)(d)(f)所示。这三种合金样品表现出与图中所示相似的磁化行为。在低温区(远低于相变温度 $T_t$ )，磁化随着外加磁场的增加而开始增加，然后增加到一个特定磁场下，其磁化曲线趋于平缓，此时磁化强度趋于饱和。根据上述讨论，这些合金在低温区应为反铁磁态，所表现出的弱磁态是因为有少量铁磁态的MnSb合金存在<sup>[17]</sup>。在相变温度 $T_t$ 附近，低磁场下会出现一个磁化强度突变，随着磁场的继续增加，反铁磁态的自旋变得不稳定，获得磁场诱导的从反铁磁态到亚铁磁态的变磁性相变(MIMT)，并且

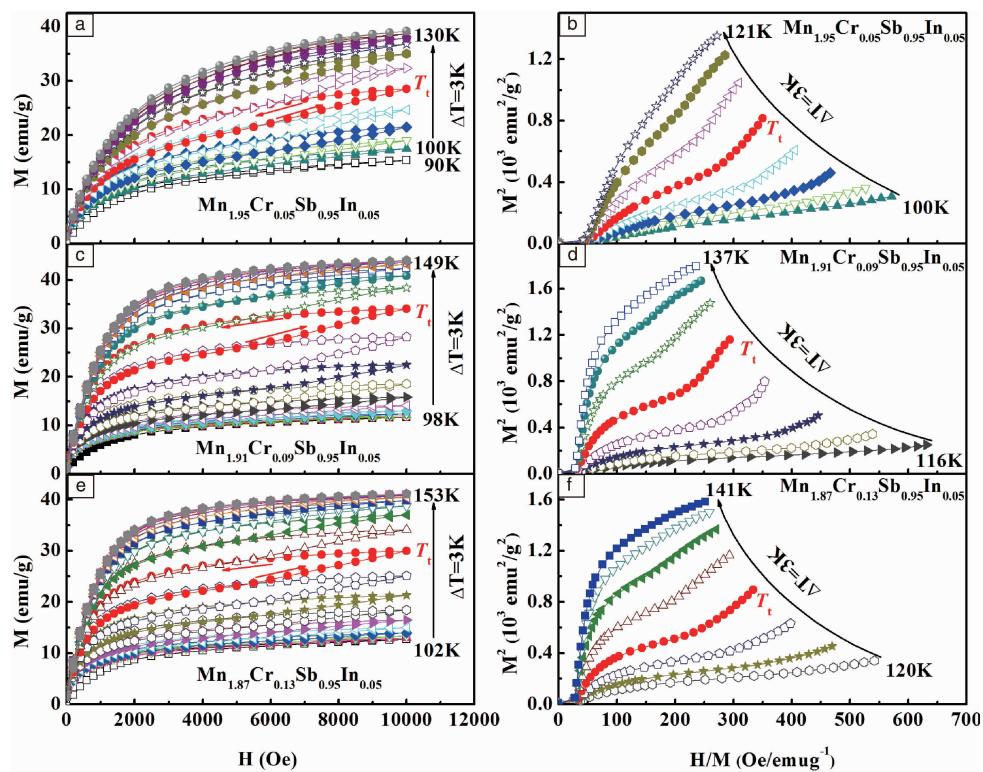


图3  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  合金的等温磁化曲线和Arrott曲线: (a) 和(b)  $x=0.05$ ; (c) 和(d)  $x=0.09$ ; (e) 和(f)  $x=0.13$

Fig. 3 Isothermal  $M(H)$  curves near  $T_t$  under heating treatment with the magnetizing and demagnetizing processes for  $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (a),  $Mn_{1.91}Cr_{0.09}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (c) and  $Mn_{1.87}Cr_{0.13}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (e); the corresponding Arrott curves for  $Mn_{1.95}Cr_{0.05}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (b),  $Mn_{1.91}Cr_{0.09}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (d) and  $Mn_{1.87}Cr_{0.13}Sb_{0.95}In_{0.05}$  (f)

在  $H=10$  kOe 的外加磁场作用下, 相变还不完全, 这表明需要更高的磁场才能稳定亚铁磁态。当温度远高于相变温度  $T_t$ , 磁化强度随着磁场的增加首先快速增加, 然后显示饱和的趋势, 表现为典型的强磁态。图中磁化和退磁曲线过程出现明显的磁滞, 可以断定  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  合金的磁场诱导变磁性相变属于一级相变。据报道, 一级相变在 Arrott 曲线中表示为存在负斜率或呈 S 型<sup>[24]</sup>。由于这些合金的 Arrott 曲线在相变温度  $T_t$  附近呈明显的 S 型, 因此,  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  合金的 MIMT 的一级相变特征通过 Arrott 曲线进一步证实。此外, 在降磁过程中, 由于磁滞的存在, 退磁曲线不能与磁化曲线一致, 这意味磁场诱导的变磁性相变是不可逆的, 也就是说在退磁过程中, 部分反铁磁转变的亚铁磁不能再完全转变成最初的反铁磁, 从而导致退磁后反铁磁与亚铁磁共存<sup>[21,25]</sup>。

根据等温磁化曲线, 用麦克斯韦公式  $\Delta S_m = \int_0^H (\partial M / \partial T)_H dH$  计算出了在  $\Delta H = 0 \sim 10$  kOe 磁场变化下的  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) 合金在相变温度  $T_t$  附近的磁熵变值, 如图 4 所示。根据最近的报道, Maxwell 关系可以用于计算具有滞后现象的一级相变材料

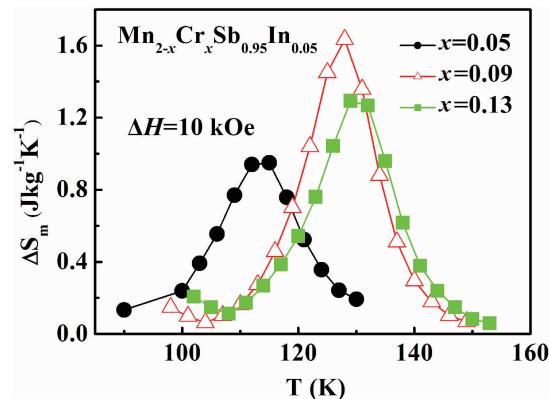


图4 在外磁场变化  $\Delta H = 0 \sim 10$  kOe 下  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  合金的等温磁熵变曲线

Fig. 4 Temperature - dependent  $\Delta S_m$  curves for  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  ( $x = 0.05, 0.09, 0.13$ ) compounds under field change of  $\Delta H = 0 \sim 10$  kOe

的磁熵变并具有一定的可靠性<sup>[26]</sup>。如图可以看出, 等温磁熵变值  $\Delta S_m$  是正数, 说明  $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$  合金在相变过程表现出的是逆磁热效应<sup>[17]</sup>。这些合金的磁熵变峰值分别列于表 1 中。 $M(T)$  曲线上磁化强度的突变导致了

熵变峰值的增加，尤其是对于 $x=0.09$ 合金，磁熵变峰值最大。此外，合金最大磁熵变峰值所对应的温度也相应地递增，这与前面的热磁测量结果很好地吻合。可忽略的磁滞和热滞，合适大小的 $\Delta S_m$ 值以及低成本的原材料将使 $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ 体系适合于磁致冷实际应用。本工作的下一步目标是将此体系的相变温度提高到接近室温。

## 4 结 论

本文研究了 $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ ( $x=0.05, 0.09, 0.13$ )合金的磁和磁热性能。随着温度升高，在 $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ 合金中，实现了反铁磁到亚铁磁的一级磁弹性相变。少量铁磁MnSb不纯相的存在，使得低温反铁磁区域呈现弱铁磁性行为。并观察到 $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ 合金中存在两个自旋重取向相变。由于磁化强度的突变，在 $T_c$ 附近获得大的正 $\Delta S_m$ 峰值。简单的制造工艺，可忽略的磁滞和热滞后，可观的 $\Delta S_m$ 值和低成本的原材料将使 $Mn_{2-x}Cr_xSb_{0.95}In_{0.05}$ 类合金适合于磁制冷。进一步的工作是将这些Mn<sub>2</sub>Sb基合金的相变温度提高到接近室温。

## 参考文献 References

- [1] Pecharsky V K, Gschneidner K A. *Phys Rev Lett* [J], 1997, 78(23): 4494–4497.
- [2] Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. *Nature (London)* [J], 2002, 415: 150–152.
- [3] Phejar M, Paul-Boncour V, Bessais L. *Intermetallics* [J], 2010, 18(12): 2301–2307.
- [4] Liu E K, Wang W H, Feng L, et al. *Nat Commun* [J], 2012, 3(3): 873.
- [5] Ma S C, Hou D, Yang F, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2014, 104(20): 202412–202412–5.
- [6] Xuan H C, Chen F H, Han P D, et al. *Intermetallics* [J], 2014, 47(47): 31–35.
- [7] Samanta T, Dubenko I, Quetz A, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2012, 100(5): 4494.
- [8] Wilkinson M K, Gingrich N S, Shull C G. *J Phys Chem Solids* [J], 1957, 2(4): 289–300.
- [9] Swodoba T J, Cloud W H, Bither T A, et al. *Phys Rev Lett* [J], 1960, 4(10): 509–511.
- [10] Cloud WH, Jarrett H S, Austin A E, et al. *Phys Rev* [J], 1960, 120(6): 1969–1970.
- [11] Darnell F J, Cloud W H, Jarrett H S. *Phys Rev* [J], 1963, 130(2): 647–655.
- [12] Cloud W H. *Phys Rev* [J], 1968, 168(2): 637–640.
- [13] Kanomata T, Ido H. *J Appl Phys* [J], 1984, 55(6): 2039–2041.
- [14] Wijngaard J H, Haas C, de Groot R A. *Phys Rev B* [J], 1992, 45(10): 5395–5405.
- [15] Ryzhkovskii V M, Glazkov V P, Goncharov V S, et al. *Phys Solid State* [J], 2002, 44(12): 2281–2286.
- [16] Bartashevich M I, Goto T, Tomita T, et al. *Physica B* [J], 2002, 318(2–3): 198–210.
- [17] Caron L, Miao X F, Klaasse J C P, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2013, 103(11): 3302.
- [18] Zhang Y Q, Zhang Z D, Xiong D K, et al. *J Appl Phys* [J], 2003, 94(7): 4726–4728.
- [19] Zhang Y Q, Zhang Z D. *Phys Rev B* [J], 2003, 67(13): 132405–132405–4.
- [20] Zhang Y Q, Zhang Z D. *J Alloys Compd* [J], 2004, 365(1–2): 35–38.
- [21] Ma S C, Hou D, Gong Y Y, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2014, 104(2): 022410–022410–5.
- [22] Ma S C, Wang D H, Zhang C L, et al. *J Alloys Compd* [J], 2010, 499(1): 7–10.
- [23] Ma S C, Wang D H, Zhong Z C, et al. *Eur Phys J B* [J], 2011, 84(2): 167–171.
- [24] Banerjee S K. *Phys Lett* [J], 1964, 12(1): 16–18.
- [25] Liu J, Scheerbaum N, Lyubina J, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2008, 93(10): 1746.
- [26] Brück E. *J Phys D* [J], 2005, 38(23): R381–R391.

(编辑 吴琛)