



## Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金相关性和相结构及磁性研究

陈 湘<sup>1,2</sup>, 王 静<sup>1</sup>, 王晓燊<sup>1</sup>, 刘 莉<sup>1</sup>, 肖 洋<sup>1</sup>, 谭文兵<sup>1</sup>

(1. 内江师范学院 物理与电子信息工程学院, 内江 641112;

2. Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-3020, USA)

**摘 要:** 本文在分析XRD谱、等温磁化曲线和等磁场变温磁化曲线的基础上, 主要研究Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金的相结构、磁性相变和磁热性能。结果表明: 采用不同方法制备的Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金中, 第二相Ho<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>含量存在明显差异, 主相的原子占位也存在一定的差异。在低磁场下, Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金存在两个磁相变, 一个是 $T_{SR}=12$  K的自旋重取向转变, 另一个是居里温度为 $T_C=39$  K的铁磁-顺磁二级相变。在等温磁化过程中, 存在磁场诱导的磁自旋重取向态向正常铁磁态转变的现象, 因而在磁熵变( $-\Delta S_M$ )-温度( $T$ )图中, 分别在 $T_S$ 和 $T_C$ 附近出现了两个同向的磁熵变峰, 且在0~5 T磁场下,  $T_{SR}$ 和 $T_C$ 温度附近的最大磁熵变可分别达5.3 J/(kg·K)和12.7 J/(kg·K)。由于两种临界温度不同的磁相变会引起合金的制冷温跨增大, 进而表现出大的相对制冷能力(RCP); 在0~5 T磁场下, Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金的制冷温跨和相对制冷能力分别为57.2 K和375.5 J/kg。

**关键词:** Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金; 磁相变; 磁热效应

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1383-08

中图分类号: O482.54

文献标志码: A

**引文格式:** 陈 湘, 王 静, 王晓燊, 等. Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金相关性和相结构及磁性研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1383–1390. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40150

CHEN Xiang, WANG Jing, WANG Xiao-yu, et al. Studies of phase, structure and magnetic property in Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1383 – 1390. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40150

R-T-X(R为稀土元素, T为过渡族元素, X为IIIA或IVA族元素)三元系合金中, 包含局域电子间(4f-4f)的间接相互作用、巡游电子间(3d-3d)的直接相互作用、4f-3d电子间的轨道杂化和极化等相互作用, 而具有半金属性质的非磁性X原子既可以调节磁性原子之间的间距, 又可以改变电子的态密度以及合金的能带结构、磁性电子之间的交换积分作用大小, 因此该系合金展现出非常有趣磁的现象。R-T-X基磁性材料由于磁相变临界温度较低, 因而展现出一些与低温相对应的特殊磁现象, 如丰富的低温零场基态磁性、磁场诱导变磁相变、磁受

挫、自旋重取向、自旋玻璃态等; 同时, 部分合金也会因稀土元素, 尤其是重稀土元素具有大的磁矩而在低温区域展现出大磁熵变和制冷能力。这也是稀土磁性材料研究的热点之一。

我们注意到在R-Ni-Si体系中, 具有La<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub>型正交结构的R<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金中所有原子均占据4c位置, 但彼此间的磁相变和磁性能差异却很大<sup>[1-5]</sup>。如在0.05 T外场下, 经1073 K温度下退火30 d的纽扣状Gd<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>合金和液态甩带合金在215 K均存在一个铁磁-顺磁相变; 在0~4.6 T磁场变化的情况下, 磁热效应的温度跨度达到200 K左右, 纽扣合

基金项目: 四川省科技厅资助项目(2017JY0182)

收稿日期: 2021-04-13; 修订日期: 2021-09-04

通信作者: 陈 湘, 教授, 博士; 电话: 15828719770; E-mail: gxucx@163.com

金的最大磁熵为 $-6.3 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，而甩带的最大磁熵变只有 $-3.8 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ <sup>[1]</sup>。MOROZKIN等<sup>[2]</sup>对在1070 K热处理175 h的 $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 合金磁性进行了研究，发现在0.01 T外场下该合金在135 K存在类似铁磁-顺磁相变和在53 K的磁自旋重取向；此外，零场中子衍射表明，该合金在130 K、82 K、66 K、53 K等还存在铁磁-反铁磁混合态共存的现象。本课题组对在800 °C保温14 d、然后炉冷至室温的 $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 和 $\text{Dy}_3\text{NiSi}_2$ 合金的磁性也进行了研究。结果表明，在0.01 T和1 T外场下， $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 在50~300 K范围内只在88 K有一个铁磁-顺磁相变<sup>[3]</sup>；在磁热性方面， $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 合金在0~2 T磁场范围内，低场响应性较差，分子有效磁矩远低于顺磁分子有效磁矩，最大磁熵变为 $3.2 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，对应的最大磁熵变半高宽温跨 $\Delta T_{\text{FWHM}}=35.5 \text{ K}$ ，相对制冷量为 $113 \text{ J}/\text{kg}$ <sup>[3]</sup>。在0.01 T磁场下， $\text{Dy}_3\text{NiSi}_2$ 合金在45~300 K温度范围内仅展现出居里温度为54 K的铁磁-顺磁二级磁相变；在0~2 T磁场范围内，合金居里温度附近的最大磁熵变为 $3.65 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 、相对制冷量为 $167.9 \text{ J}/\text{kg}$ <sup>[4]</sup>。另外，采用800 °C保温14 d，然后炉冷至室温的热处理方法制备了 $\text{R}_3\text{NiSi}_2$  ( $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ )合金，XRD谱表明，除 $\text{Gd}_3\text{NiSi}_2$ 合金和 $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 合金样品基本为一个单相外，其余合金中均含有一定量的 $\text{R}_5\text{Si}_3$ 相，且从Ho到Er含量依次增加<sup>[3]</sup>。

鉴于不同 $\text{RE}_3\text{NiSi}_2$ 合金在相关系、磁相变和磁热性能等方面的差异，本文将进一步深入研究 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金的相关系和相结构，以及磁相变和磁热性能等，期望在丰富相关磁性研究的同时，为对应温区的磁制冷技术应用提供材料选择参考。

## 1 实验

### 1.1 实验方法1

采用购自于北京有色金属研究总院制备的高纯稀土Ho(99.9%)、商业级Ni(99.9%)和Si(99.999%)为原材料，按照 $\text{R}_3\text{NiSi}_2$ 合金正常化学计量比配制试样。通过充有高纯氩气的钨极非自耗电弧炉进行样品制备(反复熔炼6次)。经熔炼所得的铸锭样品密封于高真空石英管内后，置于管式炉中进行热处理。其热处理机制工艺是在800 °C保温14 d，然后炉冷至室温。利用DX-2600射线衍射仪对制备好

的样品进行结构分析( $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 射线， $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ ，步进0.04，扫描时间5 s/步)。

### 1.2 实验方法2

采用美国Ames实验室材料制备中心制备的稀土Ho(99.99%)、购自Alfa Aesar的商业级Ni(99.95%)和Si(99.999%)为原材料，按照 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金正常化学计量比配制试样。通过充有高纯氩气的钨极非自耗电弧炉进行样品制备(反复熔炼6次)。将样品用金属Ta片包裹后，密封于充有高纯氩气的小石英管，在800 °C保温14 d，然后炉冷至室温。X射线衍射通过Philips X'Pert Pro衍射仪(铜靶)完成。用超导量子干涉磁性测量仪(SQUID, MPMS XL, USA)对其进行等场变温磁化曲线和等温变场的测量，温度范围为2~300 K，磁场范围为0~7 T。磁化率随温度变化曲线测量条件是直流场为零，交流场为 $5\times 10^{-4} \text{ T}$ ，频率分别为1、10、100、1000 Hz，温度范围为2~120 K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相和结构

文献[2]和[3]中，采用不同纯度原材料和不同热处理方法所制备的 $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$ 合金样品中， $\text{Gd}_3\text{NiSi}_2$ 型正交结构 $\text{R}_3\text{NiSi}_2$ 主相的晶格常数和原子占位均存在一定的差异。另外，文献[3]中制备的 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金中存在一定的 $\text{Ho}_5\text{Si}_3$ 杂相。因此，针对采用不同方法制备的 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金，有必要研究其主相相关参数和杂相含量的差异。图1所示为分别通过实验方法1和2制备的 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金的XRD谱。由图1可以看出，两种合金的主相均为 $\text{Gd}_3\text{NiSi}_2$ 型正交结构 $\text{R}_3\text{NiSi}_2$ 相(空间群： $Pnma$ , No.62)，粉末XRD数据的Rietveld精修结果表明，方法1的晶格常数为 $a=(11.1799\pm 0.0007) \text{ \AA}$ 、 $b=(4.0928\pm 0.0009) \text{ \AA}$ 、 $c=(11.1702\pm 0.0009) \text{ \AA}$ ，方法2的晶格常数为 $a=(11.1900\pm 0.0004) \text{ \AA}$ 、 $b=(4.10362\pm 0.0002) \text{ \AA}$ 、 $c=(11.1121\pm 0.0003) \text{ \AA}$ 。在Ho-Ni-Si三元系773 K等温截面中， $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金在923 K热处理20 d后，再在773 K热处理20 d，并采用液氮淬火，其晶格常数为 $a=(11.1910\pm 0.0000) \text{ \AA}$ 、 $b=(4.0961\pm 0.0004) \text{ \AA}$ 、 $c=(11.1802\pm 0.0009) \text{ \AA}$ <sup>[6]</sup>。上述结果表明，在制备该合金时，所采用的热处理温度

对合金晶格常数有一定的影响。从图1中可以看出,两种合金中均存在不同质量分数的  $\text{Ho}_5\text{Si}_3$  杂相,精修数据显示采用方法1制备的合金中,杂相含量为9.2%,高于用方法2制备的合金(7.6%)。同时,在方法1制备的合金中还存在其他未知结构杂相,如  $2\theta=26.3^\circ$  处的衍射峰,这表明原材料和热处理环境对材料的纯度有较大影响。由于采用方法2制备的合金中杂相含量更低,因此,本文以该合金为主进行磁性研究。

表1列出了采用方法1和2制备的  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金中的 Rietveld 精修原子占位信息。通过分析比较可以发现,两种方法制备的合金中,原子占位存在较大差异,尤其是 Si2 的  $z$  位置,这种现象与  $\text{Tb}_3\text{NiSi}_2$  合金类似<sup>[3]</sup>。

## 2.2 磁相变

图3(a)~(d)所示分别为不同磁场下  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金先零场冷却然后再加场升温过程中(ZFC)和加场冷却过程中(FC)测试的磁化强度( $M$ )随温度( $T$ )的变

化曲线( $M-T$ )。低场下 ZFC 曲线中,在 10 K 和 40 K 附近有磁化强度的明显变化,即在这两个温度存在磁相变。根据  $M-T$  曲线特点,并结合图2(b)的  $dM/dT$  曲线,可以判断第一个磁相变为  $T_{\text{SR}}=12$  K 的自旋重取向转变(SR),另一个是居里温度为  $T_{\text{C}}=39$  K 的铁磁-顺磁相变(FM-PM)。

另外,在 39 K 还存在一个反常的磁相变,但在高场  $M-T$  曲线中无法观察到,如图2(a)的插图所示。 $\text{Ho}_5\text{Si}_3$  的反铁磁有序温度分别为 16 K 和 24 K<sup>[7]</sup>,但当过渡族金属掺杂到  $\text{Ho}_5\text{Si}_3$  相时,替代固溶体的磁转变温度可能发生显著变化,例如,  $\text{Er}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$  的  $T_{\text{C}}$  分别为 35 K( $x=0$ )、41 K( $x=0.025$ )和 55 K( $x=0.05$ )<sup>[8]</sup>。因此,39 K 的磁相变可能归因于一定量的  $\text{Ho}_5\text{Si}_3$  杂相的存在,也可能与铁磁相到顺磁相的转变有关。

在图2(a)中, ZFC 测量模式下的  $M-T$  曲线与 FC 测量模式下的  $M-T$  曲线在居里温度以下不重合,这种现象可能源于温度低于居里温度时合金中存在反铁磁与铁磁的竞争,也可能是在冷却时(ZFC 过

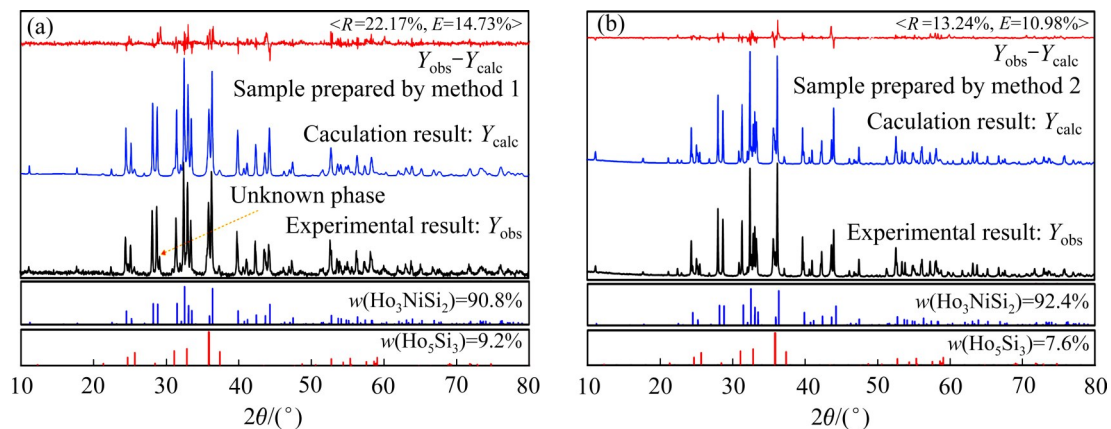


图1 采用方法1和2制备的  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金室温 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy prepared by methods 1 and 2 at room temperature

表1  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金中原子占位表

Table 1 Atomic occupancy information in  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy

Prepared by method 1					Prepared by method 2				
Atom	Position	$x$	$y$	$z$	Atom	Position	$x$	$y$	$z$
Ho1	4c	0.38009	1/4	0.44257	Ho1	4c	0.38047	1/4	0.43989
Ho2	4c	0.05357	1/4	0.37542	Ho2	4c	0.05323	1/4	0.37362
Ho3	4c	0.21467	1/4	0.69645	Ho3	4c	0.21244	1/4	0.69623
Ni	4c	0.13839	1/4	0.13241	Ni	4c	0.13326	1/4	0.13324
Si1	4c	0.48467	1/4	0.68088	Si1	4c	0.47921	1/4	0.67726
Si2	4c	0.30474	1/4	0.00637	Si2	4c	0.29564	1/4	0.00199



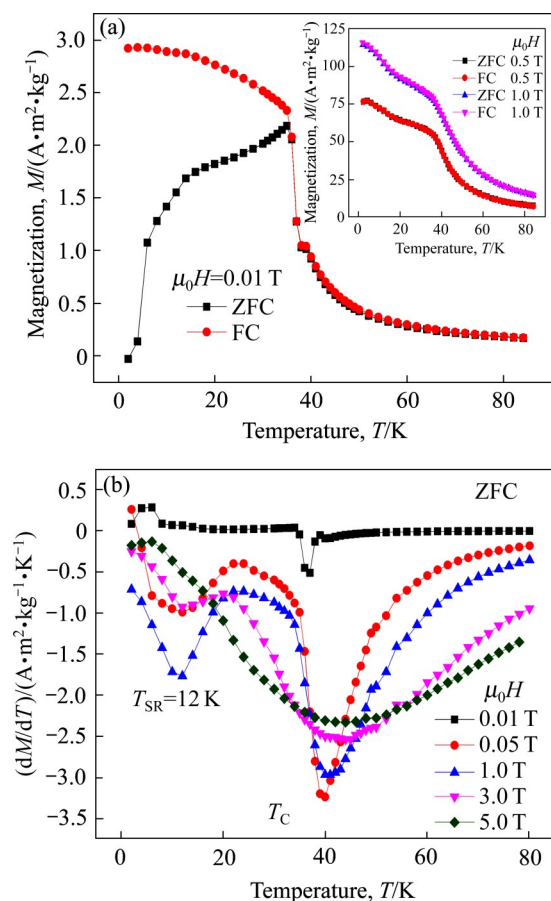


图2  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金在采用ZFC和FC方法测量的 $M$ - $T$ 曲线和不同磁场下(ZFC)磁化强度的温度微分曲线

Fig. 2  $M$ - $T$  curves(a) of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy measured by ZFC and FC methods, and temperature differential curves(b) of magnetization under different magnetic fields (ZFC)

程)畴壁钉扎的结果。这种差异随磁场的增加而减小,在0.5 T外场下二者基本重合,如图2(a)插图所示。为进一步研究两种测量模式下 $M$ - $T$ 曲线不重合的物理本质,对合金的磁化率随温度变化进行了测量。图3(a)和(b)所示为在直流磁场为零、交流磁场为 $5\times 10^{-4}$  T的条件下,频率分别为1、10、100和1000 Hz时, $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 交流磁化率的实部( $\chi'$ )和虚部( $\chi''$ )分量随温度变化图。为了让样品完全处于退磁状态,测量之前样品在零磁场下从室温冷却到2 K。如图3(a)所示,样品的交流磁化率实部分别在8 K和35 K附近出现两个峰值,这与 $M(T)$ 测量得到的自旋重取向和铁磁-顺磁转变温度一致。如图3(b)所示,虚部( $\chi''$ )分量在35 K对应的值不为零,且对频率变化不敏感。这证实了0.01 T磁场中35 K以下ZFC和FC曲线之间的强烈分裂是FC过程中场冷却

时畴壁钉扎的结果。另外,虚部分量中18 K附近的弱峰可能来自于合金中的 $\text{Ho}_5\text{Si}_3$ 相,对应于该合金16 K附近的一个反铁磁有序相变。在低场 $M$ - $T$ 曲线中,39 K处的磁相变在交流磁化率的实部 $\chi'$ 中可观察到(见图3(a)),但在虚部 $\chi''$ 中显示为零(见图3(b)),这表明在该异常磁相变过程没有能量损失。

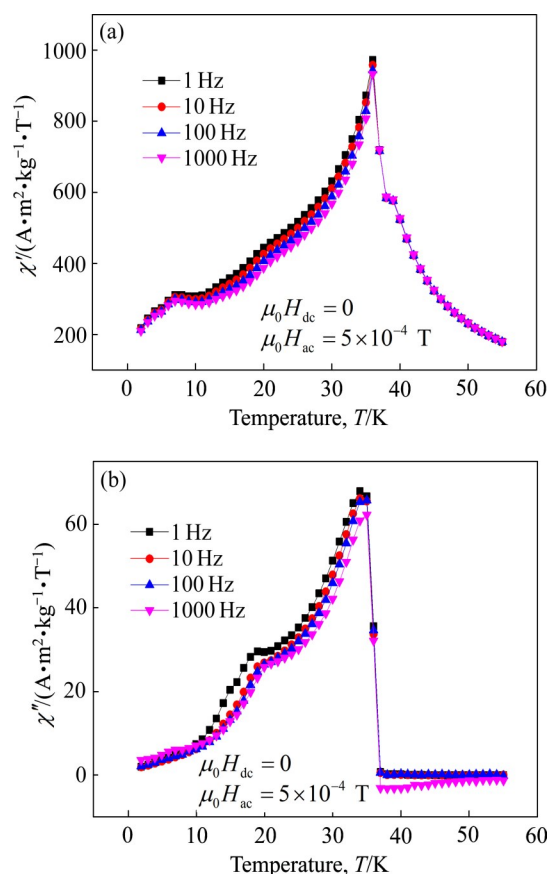


图3  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金在2~55 K温度范围内交流磁化率随温度的变化曲线

Fig. 3 Change curves of temperature dependence AC susceptibility of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy in temperature range of 2–55 K: (a) Real part,  $\chi'$ ; (b) Imaginary part,  $\chi''$

图4所示为 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金在1 T磁场下磁化率和磁化率倒数随温度的变化曲线。在高温(60~300 K)顺磁区域内,磁化曲线很好地遵循拟合居里-外斯曲线 $\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_p}{C}$ 。根据拟合高温顺磁拟合居里-外斯曲线,可得在不同磁场下顺磁外斯温度 $\theta_p$ ,其差异很小(34.35 K和36.72 K)。根据拟合的居里常数  $C(44.2$  和  $42.5)$ ,并结合公式  $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}}/\text{f.u.} = 2.83 \sqrt{\chi(T - \theta_p)k_B} = 2.83 \sqrt{C} \mu_B$ ,可以计算出 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ 合金分子在1 T磁场下的有效磁矩,其值

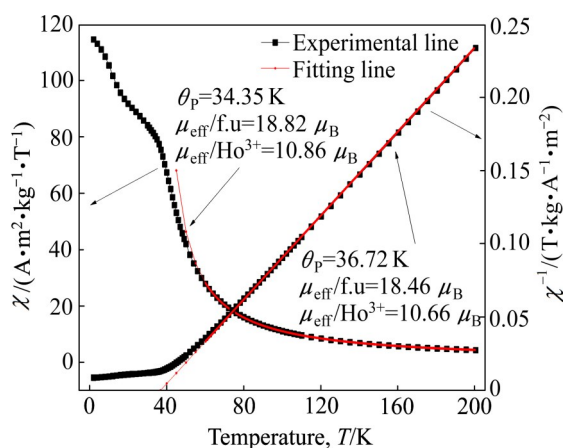


图 4  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金在 1 T 磁场下磁化率及其倒数在高温顺磁区域随温度的变化曲线

**Fig. 4** Change curves of magnetic susceptibility and reciprocal of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy dependence on temperature in high temperature paramagnetic region under 1 T magnetic field

分别为  $18.46 \mu_B$  和  $18.82 \mu_B$ 。假设合金中 Ni 原子非磁性, 则  $\text{Ho}^{3+}$  粒子的有效磁矩分别为  $\mu_{\text{eff}}/\text{Ho}^{3+} = 10.86 \mu_B$  和  $10.66 \mu_B$ , 同期望值  $\mu_{\text{eff}}/\text{Ho}^{3+} = g \sqrt{J(J+2)} = 10.60 \mu_B$  基本一致, 其中  $g$  为朗德因子,  $J$  为总角动量。这表明  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金中 Ni 原子展现出非磁性或者弱磁性。

图 5(a1)和(a2)所示为  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  的等温磁化强度与磁场的关系。采用连续法测量, 即先在零场条件下从室温冷却到 2 K, 然后按 0~7~0 T 的顺序加场测量, 然后在零场条件下加热到 5 K, 进行励磁和退磁测量; 以温度间隔为 3 K, 重复此过程至 77 K。在 7 T 磁场下, 在 2 K 时  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  的磁化强度为 23.69/f.u. 或  $7.90 \mu_B/\text{Ho}^{3+}$  (Ni 非磁性), 该值远小于理论饱和力矩  $\sim 10.60 \mu_B/\text{Ho}^{3+}$ 。由于合金中不存在或者存在非常弱的铁磁态和反铁磁态之间的竞争, 因此晶体场效应可能是合金磁矩远小于理论值的主要

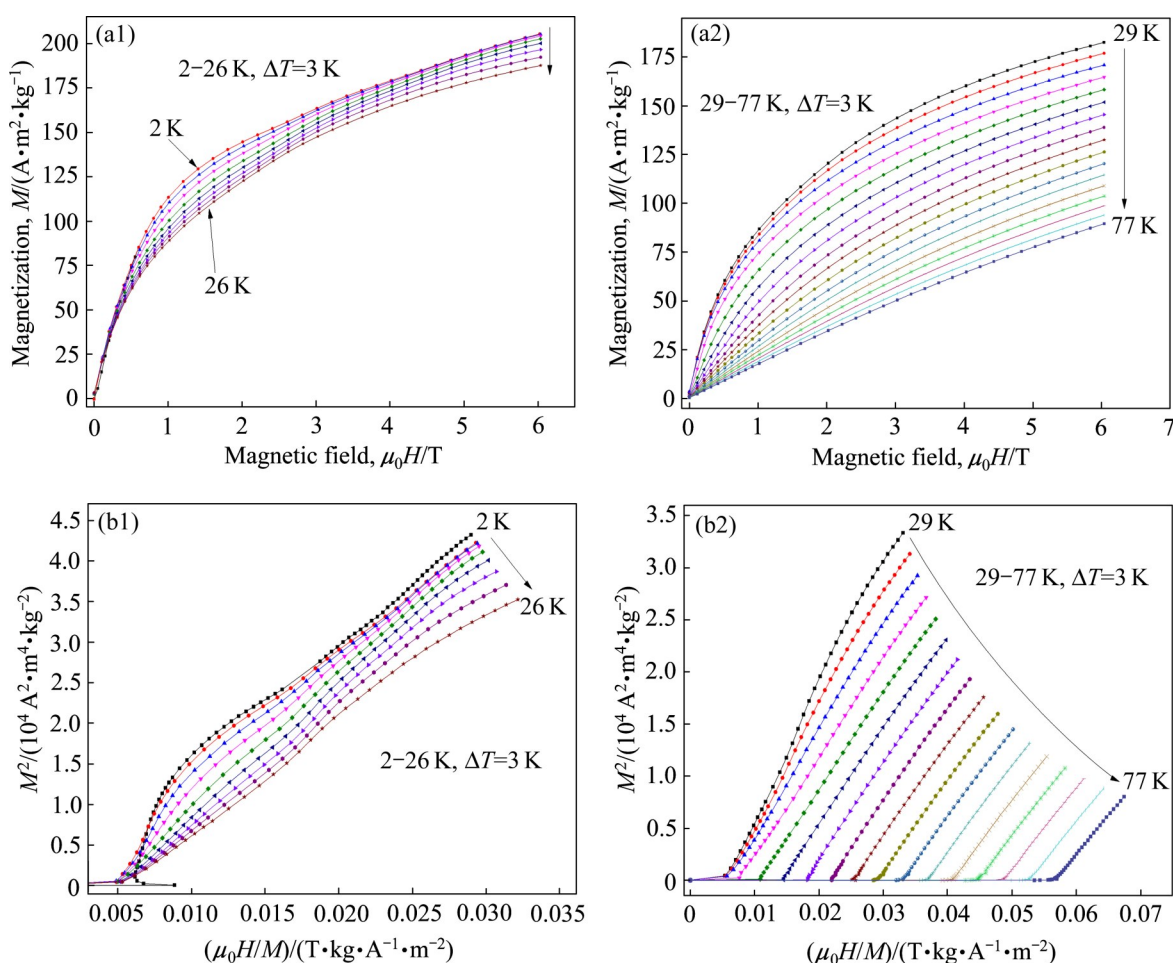


图 5  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金在 0~7 T 外磁场下等温磁化曲线和 Arrott 图

**Fig. 5** Isothermal magnetization curves and Arrott images of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy under magnetic field of 0~7 T: (a1)  $M-H$  curves at 2~26 K, (a2)  $M-H$  curves at 29~77 K; (b1)  $M^2-H/M$  curves at 2~26 K, (b2)  $M^2-H/M$  curves at 29~77 K

原因。

在图5(a2)中,  $T_c$ 附近的  $M-H$  曲线表现出具有二级相变的FM材料的典型磁化特征, 这可以通过对应近线性 Arrott 图来判断, 如图5(b2)所示。与  $\text{Ho}_2\text{In}^{[9]}$  和  $\text{Ho}_3\text{Ni}_2^{[10]}$  合金一样,  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金在  $T_{\text{SR}}$  附近的  $M-H$  曲线和 Arrott 图中也显示了有趣的现象, 即除了在低场下FM态磁化强度迅速增加, 而在高场下FM态磁化强度逐渐饱和外, 在2 T和4.2 T之间伴随着与SR行为相关的磁相变过程, 这也可以被理解为塞曼能和强磁晶各向异性之间竞争的结果<sup>[9]</sup>。

合金的磁热性能通常用等温磁熵变( $\Delta S_M$ )和相对制冷量(RCP)来评价。基于等温磁化曲线, 通过如下离散化麦克斯韦方程可以计算等温磁熵变。

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \approx \int_{H_1}^{H_2} \frac{(M_2 - M_1)}{(T_2 - T_1)} dH = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \left[ \int_{H_1}^{H_2} M_2 dH - \int_{H_1}^{H_2} M_1 dH \right]$$

上述公式实际是计算合金在在  $T_1$  和  $T_2$  温度下两条等温磁化曲线的面积, 通常将这个计算值作为温度  $T = \frac{(T_2 + T_1)}{2}$  所对应的等温磁熵变。根据等温磁化数据(见图5(a1)和(a2))计算的  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  在0~7 T磁场下等温磁熵变( $-\Delta S_M$ )随温度的变化曲线如图6(a)所示。由于存在SR和FM/PM磁相变, 因此在  $-\Delta S_M-T$  曲线显示出两个同向峰。在  $\text{Ho}_2\text{In}^{[9]}$ 、 $\text{R}_3\text{Ni}_2$  ( $R=\text{Ho}, \text{Er}$ )<sup>[10]</sup>、 $\text{RGa}$  ( $R=\text{Tb}, \text{Dy}$ )<sup>[11]</sup> 和  $\text{HoGa}^{[12]}$  化

合物中也观察到了这种现象, 这导致了合金中出现具有明显磁热效应的宽温度区间。由于第一个相变属于磁有序之间的转变, 因此, 磁熵变相对后者(有序-无序间转变)来说更小, 尤其是在高场下。如在12 K和39 K时, 0~5 T磁场下的磁熵变最大值分别为5.3 J/(kg·K)和12.7 J/(kg·K); 在0~6 T磁场下, 磁熵变最大值分别为5.8 J/(kg·K)和14.9.0 J/(kg·K)。从图6中也可看出, 在0~3 T磁场变化时,  $-\Delta S_M$  两个峰呈对称状, 但没有重叠现象; 但是当磁场达到4 T时, SR的峰变得不对称, 这导致两个峰部分重叠, 如图6(b)中的三角形  $S_1$  所示。 $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金的RCP应包括两部分, 在低场情况下

可以用  $RCP = \int_{T_{\text{cold}}}^{T_{\text{hot}}} |-\Delta S_M| dT$  来估计  $T_{\text{SR}}$  和  $T_c$  附近的

相对制冷量, 其中  $T_{\text{cold}}$  和  $T_{\text{hot}}$  是对应于各自最大磁熵变  $-\Delta S_{M\text{-peak}}$  的一半所对应的温度。在0~3 T的磁场变化下, RCP为  $31.4+152.7=184.1$  J/kg。然而, 由于  $S_1$  不为零, 这种方法会略微高估高场强下的RCP。如图6(b)所示, 在5 T磁场下,  $RCP = 2 \times \int_{T_1}^{T_2} |-\Delta S_M| dT + \int_{T_3}^{T_4} |-\Delta S_M| dT = (2 \times 19.5 + 336.5)$  J/kg, 其中  $T_2$  和  $T_1$  是熵变等于第一个峰值及其一半所对应的温度,  $T_3$  和  $T_4$  是熵变等于第二个峰值一半所对应的温度, 相应的制冷温跨为  $\Delta T_{\text{cycl}} = T_4 - T_1 = 57.2$  K。

另外, ZHANG等<sup>[9]</sup>通过  $-\Delta S_M \times \delta T_{\text{cold-hot}}$  方程估算  $\text{Ho}_2\text{In}$  的RCP, 如图6(b)中矩形( $S_1+S_2$ )所示。在5 T磁场下, 两个峰之间的最小值为  $-\Delta S_{\text{min}} = 3.9$  J/(kg·K), 对应  $T_{\text{cold}} \approx 9.4$  K 和  $T_{\text{hot}} \approx 79.9$  K, 相

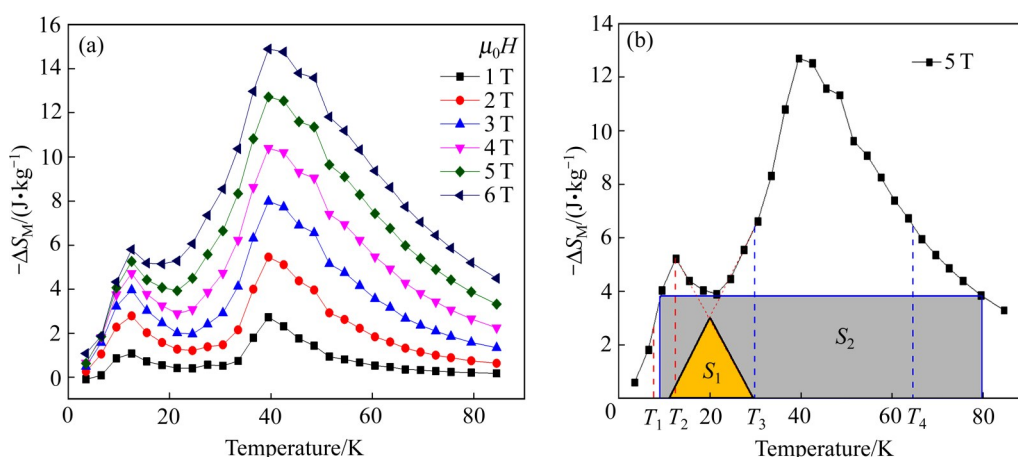


图6  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  合金在0~6 T磁场下的  $-\Delta S_M-T$  曲线和相对制冷量计算示意图

Fig. 6  $-\Delta S_M-T$  curves of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy under 0~6T magnetic field change(a) and schematic diagram for calculation of relative refrigerating capacity(b)



**表 2** Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 与磁相变温度在 40 K 左右的代表性合金的磁熵变和相对制冷量的比较**Table 2** Comparison of main parameters of Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> with corresponding data of representative refrigerant materials with magnetic transition temperature around 40 K

Material	$T_C, T_N/K$	$-\Delta S_{Max}$ at 0–5 T/(J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$RCP$ at 0–5 T/(J·kg <sup>-1</sup> )	Ref.
ErCo <sub>2</sub>	$T_C=35$	33.0	270*	[7]
Ho <sub>3</sub> NiSi <sub>2</sub>	$T_C=37$	12.7	336.5 <sup>Δ</sup>	This work
DyMn <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	$T_N=40$	13.4	214*	[13]
Gd <sub>2</sub> Al	$T_N=44$	7.2	290*	[14]
Dy <sub>3</sub> Co	$T_N=44$	13.9	498	[15]
Dy <sub>6</sub> Co <sub>2.5</sub> Sn <sub>0.5</sub>	$T_N=42$	2.3	150*	[16]

\* Values are estimated from temperature dependence of  $-\Delta S_M$  in the reference literature,  $\Delta$  is contribution of FM-PM transition

应的( $S_1+S_2$ )=275.4 J/kg; 在 0~6 T 磁场下, 相应地,  $-\Delta S_{min}=35.1$  J/(kg·K),  $T_{cold}\approx 10.9$  K,  $T_{hot}\approx 79.7$  K, ( $S_1+S_2$ )=358.5 J/kg。由此可知, 采用这种方法计算的  $RCP$  甚至小于  $\int_{T_3}^{T_4} -\Delta S_M |dT$  计算的值。因此, 用 ( $S_1+S_2$ ) 的大小来表示 Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 合金的  $RCP$  将被低估。如何准确计算这类材料的  $RCP$  有待进一步探讨。

表 2 列出了 Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 和其他一些磁转变温度在 40 K 左右的材料中 FM-PM 转变的磁热效应。可以看出, 即使不考虑 SR 转变的贡献, Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 也具有优异的磁热性能。

### 3 结论

1) Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 合金存在两个正常磁相变, 即  $T_{SR}=12$  K 的自旋重取向转变和  $T_C=37$  K 的二级 FM-PM 转变, 同时可能因 Ho<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 杂相引起的一个在 39 K 附近的反常磁相变。

2) 因旋重取向磁有序态间相变、FM-PM 磁有序与无序态相变而引起的双正峰  $-\Delta S_M-T$  现象, 在 5 T 磁场下产生了  $\Delta T_{cold-hot}\approx 57.2$  K 的工作温度区。

3) 在 0~5 和 0~6 T 场下,  $T_C$  附近的最大值  $-\Delta S_M$  分别为 12.7 J/(kg·K) 和 14.9 J/(kg·K), FM-PM 相变产生的  $RCP$  分别可达 375.5 J/kg 和 443.1 J/kg。

4) Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 合金具有优异的磁热性能, 有望在 40 K 左右的磁制冷领域中得到应用。

### REFERENCES

[1] TENCÉ S, GORSSE S, GAUDIN E, et al. Magnetocaloric

effect in the ternary silicide Gd<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>[J]. Intermetallics, 2009, 17(3): 115–119.

[2] MOROZKIN A V, SVITLYK V, MOZHARIVSKYI Y, et al. Magnetic order of the La<sub>3</sub>NiGe<sub>2</sub>-type Tb<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 349: 201–207.

[3] 陈 湘, 倪 超, 赵明骅. Tb<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 合金磁相变与磁热性能研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(2): 169–176.

CHEN Xiang, NI Chao, ZHAO Ming-hua. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect of Tb<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(2): 169–176.

[4] 陈 湘, 陈云贵, 唐永柏. Dy<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> 合金磁相变与磁热性能研究[J]. 中国稀土学报, 2020, 38(2): 169–175.

CHEN Xiang, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bo. Magnetic transition and magnetocaloric effect of Dy<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> alloy[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2020, 38(2): 169–175.

[5] KLEPP K, PARTHÉ E. Sm<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub>, Tb<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> and Dy<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> with the Gd<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> structure type[J]. Journal of the Less Common Metals, 1982, 83(2): L33–L35.

[6] CHEN Xiang, GONG Ji-xin, LUO Jiao-jiao, et al. Investigation on the 773 K isothermal section of Ho-Ni-Si ternary phase diagram by X-ray powder diffraction and magnetic property of Ho<sub>3</sub>NiSi<sub>2</sub> alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(9): 969–975.

[7] MOROZKIN A V, ISNARD O, HENRY P, et al. The magnetic ordering in the Ho<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ho<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1/2): 219–226.

[8] SINGH N K, KUMAR P, SURESH K G, et al. Measurement of pressure effects on the magnetic and the magnetocaloric properties of the intermetallic compounds DyCo<sub>2</sub> and Er (Co<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(3): 036213.

[9] ZHANG Q, CHO J H, LI B, et al. Magnetocaloric effect in Ho<sub>2</sub>In over a wide temperature range[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(18): 182501.

[10] DONG Q Y, CHEN J, SHEN J, et al. Magnetic properties

- and magnetocaloric effects in  $R_3\text{Ni}_2$  ( $R=\text{Ho}$  and  $\text{Er}$ ) compounds[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(13): 132504.
- [11] ZHENG X Q, CHEN J, SHEN J, et al. Large refrigerant capacity  $\text{R}_2\text{Ga}$  ( $R=\text{Tb}$  and  $\text{Dy}$ ) compounds[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(7): 07A917.
- [12] CHEN J, SHEN B G, DONG Q Y, et al. Giant magnetocaloric effect in  $\text{HoGa}$  compound over a large temperature span[J]. Solid State Communications, 2010, 150(3/4): 157–159.
- [13] WADA H, TANABE Y, HAGIWARA K, et al. Magnetic phase transition and magnetocaloric effect of  $\text{DyMn}_2\text{Ge}_2$ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 218(2/3): 203–210.
- [14] KUMAR P, SURESH K G, NIGAM A K. Magnetism, heat capacity, magnetocaloric effect and magneto-transport in  $\text{R}_2\text{Al}$  ( $R=\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ) compounds[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(10): 105007.
- [15] SHEN Jun, ZHAO Jin-liang, HU Feng-xia, et al. Magnetocaloric effect in antiferromagnetic  $\text{Dy}_3\text{Co}$  compound[J]. Applied Physics A, 2010, 99(4): 853–858.
- [16] MOROZKIN A V, NIRMALA R, MALIK S K. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{Ho}_6\text{Co}_2\text{Ga}$ -type  $\text{Dy}_6\text{Co}_{2.5}\text{Sn}_{0.5}$  compound[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 378: 174–177.

## Studies of phase, structure and magnetic property in $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$ alloy

CHEN Xiang<sup>1,2</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, WANG Xiao-yu<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, XIAO Yang<sup>1</sup>, TAN Wen-bin<sup>1</sup>

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;

2. Ames Laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, Iowa 50011-2416, USA)

**Abstract:** In this paper, the phase, structure, magnetic transformation and magnetocaloric properties of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy were studied based on XRD patterns, isothermal magnetization curves and constant magnetic field variable temperature magnetization curves. The results show that there are obvious differences in the content of the second phase  $\text{Ho}_5\text{Si}_3$  and the atomic occupation of the main phase in the  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy prepared by different methods. There are two magnetic transitions in the  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy at low field. One is spin reorientation transition with  $T_{\text{SR}}=12$  K, and the other is ferromagnetic paramagnetic second-order transition with Curie temperature  $T_{\text{C}}=39$  K. In the isothermal magnetization process, there is a phenomenon of magnetic field induced magnetic spin reorientation ferromagnetic state transition to normal ferromagnetic state. Therefore, in the magnetic entropy change ( $-\Delta S_{\text{M}}$ )-temperature diagram, there are two peaks of magnetic entropy change in the same direction near  $T_{\text{SR}}$  and  $T_{\text{C}}$ , respectively. Under 0–5 T magnetic field, the maximum magnetic entropy change of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy near  $T_{\text{SR}}$  and  $T_{\text{C}}$  can reach 5.3 J/(kg·K) and 12.7 J/(kg·K), respectively. Due to the contribution of two kinds of phase transformation magnetic entropy at different temperatures, the cooling temperature span of the alloy increases effectively, and then shows a great relative cooling capacity ( $RCP$ ). The cooling temperature span and relative cooling capacity of  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy are 57.2 K and 375.5 J/kg, respectively.

**Key words:**  $\text{Ho}_3\text{NiSi}_2$  alloy; magnetic transition; magnetocaloric properties

**Foundation item:** Project(2017JY0182) supported by the Natural Science Foundation of Sichuan Province, China

**Received date:** 2021-04-13; **Accepted date:** 2021-09-04

**Corresponding author:** CHEN Xiang; Tel: +86-15828719770; E-mail: gxucx@163.com

(编辑 何学锋)