



MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金的磁性及其磁热效应

高 焱^{1,2}, 齐宁宁¹, 孙 超¹, 吴 梅¹, 刘永生¹, 徐 燕¹, 周 桃¹

(1. 上海电力学院 物理系, 上海 200090;

2. 上海市高温超导重点实验室, 上海大学, 上海 200444)

摘 要: 采用真空电弧炉熔炼法制备 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金, 并分别利用 X 射线衍射和物性测量系统研究了其结构、磁性和磁热效应。室温下的 X 射线衍射数据表明, 样品呈现六角(Ni₂In 型)单相结构; 随着温度降低, 样品发生顺磁-铁磁二级相变, 其居里温度 T_C 约为 257 K。 T_C 以下样品呈现强铁磁性, 这主要是由次晶格 Mn-Mn 原子间的交换作用引起的。在 T_C 附近, 合金样品显示了巨大的磁热效应; 当外加磁场变化为 2、5 和 7 T 时, 最大磁熵变分别达到了 4.49、10.19 和 13.64 J/(kg·K), 相对应的制冷量分别为 103.27、249.66 和 347.82 J/kg。

关键词: MnCoGe 合金; 磁热效应; 铁磁性能; 磁化曲线

文章编号: 1004-0609(2018)-08-1597-06

中图分类号: O469

文献标志码: A

室温磁制冷技术与传统的气体压缩制冷技术相比, 能降低氟利昂、氨及碳氢化合物等制冷剂的使用量, 具有保护地球生态环境的作用, 能够产生巨大的经济和社会效益, 因而引起了越来越多科研工作者的极大兴趣^[1-4]。磁制冷材料作为磁制冷技术的制冷工质, 需要在特定温区内具有较大的磁熵变($-\Delta S_m$)与绝热温度变化(ΔT_{ad})、宽的相变温区(δT)、良好的热导率以及较小的热滞和磁滞等特点^[1-2]。一级相变材料在居里温度(T_C)附近发生磁性转变的同时常常伴随结构相变, 导致磁化强度出现突变, 根据麦克斯韦关系式可以获得较大的磁熵变^[4], 但却不可避免地发生热和磁的能量损失, 从而削弱材料的制冷效果。另外, 相变温区窄、绝热温度变化小等特点使得一级相变材料很难大规模工业推广。因此, 无磁滞和热滞的二级相变材料才是理想的磁制冷材料^[5], 具有更加广阔的工业应用前景。

作为典型的线性铁磁体, MnCoGe 基合金化合物是近年来强关联体系的研究热点之一。早期研究^[6-19]表明, MnCoGe 合金在不同的温度下具有 TiNiSi 型正交(空间群 $Pnma$)和 Ni₂In 型六角(空间群 $P63/mmc$)两种结构。在温度约 650 K 附近, 发生 Ni₂In 型和 TiNiSi 型之间的马氏体结构相变^[8-19]。并且, 结构的不同决定了它们具有不同的居里温度(T_C)和饱和磁矩(M_s)^[18]。

TiNiSi 型马氏体相的 T_C 为 345 K, M_s 为 4.13 μ_B ; Ni₂In 型奥氏体相的 T_C 为 275 K, M_s 为 2.76 μ_B 。由于马氏体相变温度(T_M)比马氏体相的居里温度(T_C)高, 导致该结构相变发生在两相的顺磁区域, 因而磁化强度不会发生太大变化。很难通过外加磁场使 MnCoGe 基合金发生结构转变, 通过掺杂控制化学应力将 T_M 适当地调整到两相居里温度之间的室温附近, 体系则会发生直接从顺磁奥氏体相到铁磁马氏体相的转变, 获得巨大的磁热效应。在这一思想的指导下, 很多对 MnCoGe 基合金的结构与磁性研究主要集中在了 3d 过渡族元素替代^[6-15]、Mn 或 Co 位原子空缺^[16-17]等方向。通过改变合金的化学成分与配比、施加外界静压力调节^[18]、掺杂间隙原子^[19]等手段来调节合金的结构相变温度 T_M , 实现结构相变与磁性相变的耦合, 使其发生剧烈的磁有序-无序转变, 从而获得较大的磁熵变。SAMANTA 等^[8]研究发现在 Mn 位掺入 Cu 后可以使 Mn_{0.195}Cu_{0.085}CoGe 合金的 T_M 降低至室温附近的 316 K, 在 T_M 附近伴随发生铁磁-顺磁的一级结构相变, 当磁场变化为 5 T 时, 获得的磁熵变高达 53.3 J/(kg·K)。FANG 等^[20]研究发现, MnCo_{0.95}Ge_{1.14} 合金在磁场变化为 1 T 的条件下, 磁熵变达到 6.4 J/(kg·K), 这主要是由于材料在 T_M 附近发生相变时伴随发生磁弹性耦合, 由磁致伸缩造成晶格突变引起的。另外, 由过渡族元

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11204171); “电气工程”上海市 II 类高原学科资助项目

收稿日期: 2017-02-14; 修订日期: 2018-05-20

通信作者: 高 焱, 副教授, 博士; 电话: 15316750601; E-mail: gaotian@shiep.edu.cn

素替代形成的 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoGe}^{[9]}$, $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}^{[12]}$ 和 $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{CoGe}^{[15]}$ 等合金的结构相变温度均在其 TiNiSi 型结构的 T_C 以下, 通过 Ni_2In 型顺磁到 TiNiSi 型铁磁的转变, 可以在室温附近获得大的磁热效应。本文作者采用少量过渡族元素 Cu 替代 Co 获得了 $\text{MnCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ge}$ 的系列合金样品, 并研究其结构、磁性和磁热效应。

1 实验

实验所用原材料是 Mn 、 Co 、 Cu 粉(纯度为 99.9%) 和 Ge 粉(纯度为 99.99%), 按照名义组分精确配比后, 在高纯氩气保护的高真空电弧炉中反复熔炼 4 次, 以保证样品混合均匀。熔炼后的纽扣样品放置于密封的真空石英管中, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 5 d 的退火处理, 然后将石英管投入冰水中淬火得到最终样品。XRD 测试是在德国 BRUKER 公司生产的 18kW Dmax/-2500 型粉末 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射)上进行; 样品的变温磁化曲线($M-T$)以及相变温度附近的等温磁化曲线($M-H$)测试在美国 Q/D 公司生产的综合物性测量系统(PPMS Dynacool-9 T)及其附件振动样品磁强计(VSM)上进行, 测量的温度变化范围为 $2\sim 330\text{ K}$, 最大磁场为 7 T, 实验结果具有可重复性。

2 结果与讨论

图 1 所示为室温下 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金样品的 XRD 谱。可以看出, 该合金在室温下为 Ni_2In 型六角单相结构, 空间群为 $P63/mmc$ 。这是由于 Co 位掺入 Cu 后, 因为 Cu 的原子半径大于 Co 的原子半径 ($R_{\text{Cu}} \approx 1.278\text{ \AA}^{[8]}$, $R_{\text{Co}} \approx 1.252\text{ \AA}^{[15]}$), 减小了 Co 位原子间距, 使得 Co 位原子振动减弱, 从而有效稳定了 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金的 Ni_2In 型结构; 而掺杂原子通过对体系中化学键局部调节产生化学压力^[14], 改变了系统的吉布斯自由能, 起到有效调控材料相稳定性的作用, 使相变平衡温度点下移。经计算得到其晶格常数 $a=4.092\text{ \AA}$, $c=5.400\text{ \AA}$, 该结果与 MnCoGe 合金六角结构的晶格常数^[21]近似。

图 2 所示为 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金样品在外加磁场为 0.02 T 下的场冷(FC)和零场冷(ZFC)磁化曲线, 测量温区为 $2\sim 330\text{ K}$ 。由图 2 可见, 在室温下样品表现为顺磁性, 而低温时则表现为强铁磁性; 在 $T_C \approx 257\text{ K}$ 附近发生剧烈的顺磁-铁磁转变。在 MnCoGe 合金的

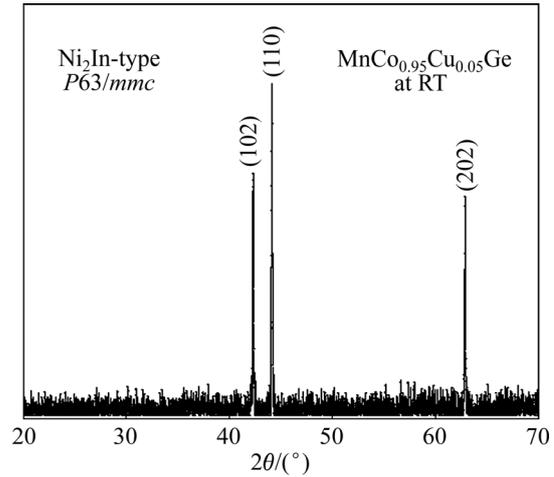


图 1 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 样品在室温下的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ at room temperature

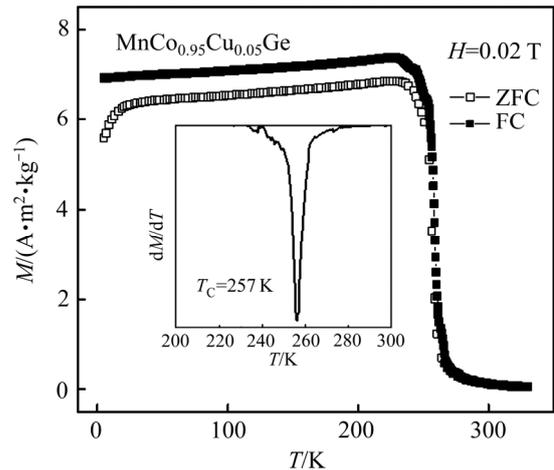


图 2 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金在外加磁场 0.02 T 下的零场冷(ZFC)和场冷(FC)磁化曲线(插图为 FC 数据在 T_C 附近的 $dM/dT-T$ 曲线)

Fig. 2 Magnetization curves of $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ under magnetic field of 0.02 T in zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) modes (Inset shows temperature dependence of dM/dT for FC curve around T_C)

Ni_2In 型结构中, 3 种原子遵循特定的占位原则: 过渡族元素 Mn 占据 $2a$ 位, 磁矩为 $2.3\ \mu_B$; Co 占据 $2d$ 位, 磁矩为 $1.1\ \mu_B$; 主族元素 Ge 占据 $2c$ 位, 不表现磁性。这种分布使得分居 $2d$ 和 $2c$ 位的 Co 和 Ge 构成了较好的六元环结构, 形成较强的共价键。而 Mn 原子占据 $2a$ 位, 和 CoGe 环之间通过金属键相连^[22]。由于 Mn 原子本身磁矩较大, 是合金磁矩的主要承载元素, 因此低温下该合金材料表现出强的铁磁性, 这主要是由于次晶格 Mn-Mn 原子间的交换作用引起的。温度升高至 T_C 以上, 合金内部的分子热运动加剧, 磁矩方向

的一致性遭到破坏, 材料在 $T_C \approx 257 \text{ K}$ 附近发生由铁磁到顺磁的转变。在居里温度 T_C 附近交换作用变化剧烈, 插图中所示为磁化强度的导数随温度的变化曲线, 在 T_C 附近, 磁化强度发生剧变, 对应在 $dM/dT-T$ 曲线中出现尖峰, 说明样品内部磁结构的剧烈变化, 预示着材料内部具有较大的磁热效应。

由图 2 可知, 在顺磁-铁磁相变过程中 ZFC 和 FC 曲线无明显热滞现象, 这是二级相变的典型特征。 T_C 以下, FC 和 ZFC 曲线出现分叉, 说明在低温区域内, 样品内部存在磁相不均匀性。随着温度的降低, 由于铁磁和非铁磁成分共存, 复杂的相互作用使得样品内的磁矩不能统一取向。在经历 ZFC 过程后, 由于磁矩被无序冻结, 样品表现出了较小的磁化强度。随着温度的升高, 热扰动逐渐破坏了自旋玻璃的冻结状态, 磁化强度逐渐增强, 当温度高于自旋玻璃体的冻结温度时, 冻结现象逐渐消失, FC 和 ZFC 曲线趋于重合^[23]。在场冷状态下, 磁矩在平行于磁场的方向上被冻结, 因而样品表现出了较高的磁化强度, 样品在两种不同状态下的 $M-T$ 曲线在 T_C 以下发生分离。

图 3(a)所示为 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金在居里温度 $T_C \approx 257 \text{ K}$ 附近的等温磁化曲线, 最大测量磁场为 $H=7 \text{ T}$ 。在远离 T_C 的 200~242 K 和 266~308 K 温区范围内测量的温度间隔 $\Delta T=6 \text{ K}$, 在靠近 T_C 的 242~266 K 温区内 $\Delta T=3 \text{ K}$ 。从图 3(a)可以看出, 在低于 T_C 的温度, 合金样品呈现明显的铁磁特征。随着温度升高, 其饱和和磁化强度逐渐减弱, 当温度达到 T_C 以上时, 样品表现为顺磁特征。这是因为当温度升高时, 样品内部原子间距逐渐加大, 原子间的交换作用减弱, 磁化强度减小。图 3(b)所示为由初始磁化曲线得到的 Arrott 曲线, 所有曲线的斜率均为正值, 证明该合金材料在 T_C 附近发生的是二级磁相转变^[14, 21]。另外, 如图 3(b)中绿色直线所示, 将居里温度 $T_C \approx 257 \text{ K}$ 的 M^2-H/M 曲线反向延长后所得纵轴截距为正, 进一步说明了材料呈现出铁磁基态。SAMANTA 等^[8]研究发现了 $\text{Mn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{CoGe}$ 合金室温时表现为 Ni_2In 型结构, 从热磁曲线中观察到热滞现象, 说明发生了不可逆的一级相变。本实验中研究显示 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金在室温区时虽也表现为单相的 Ni_2In 型结构, 却发生了可逆的二级相变, 这可能是由于不同位置掺杂影响磁弹性材料的磁性和结构的耦合造成的^[14]。

磁热效应是指铁磁性材料在居里温度附近经历磁化或者退磁化过程中吸收或者放出热量的现象, 它是磁制冷技术的理论基础。通过多种方法可以计算得到表征磁热效应的磁熵变值($-\Delta S_m$)。本实验中, 利用麦克斯韦方程式 $\Delta S_m = \int_0^H (\partial M / \partial T) dH$, 结合转变温区内

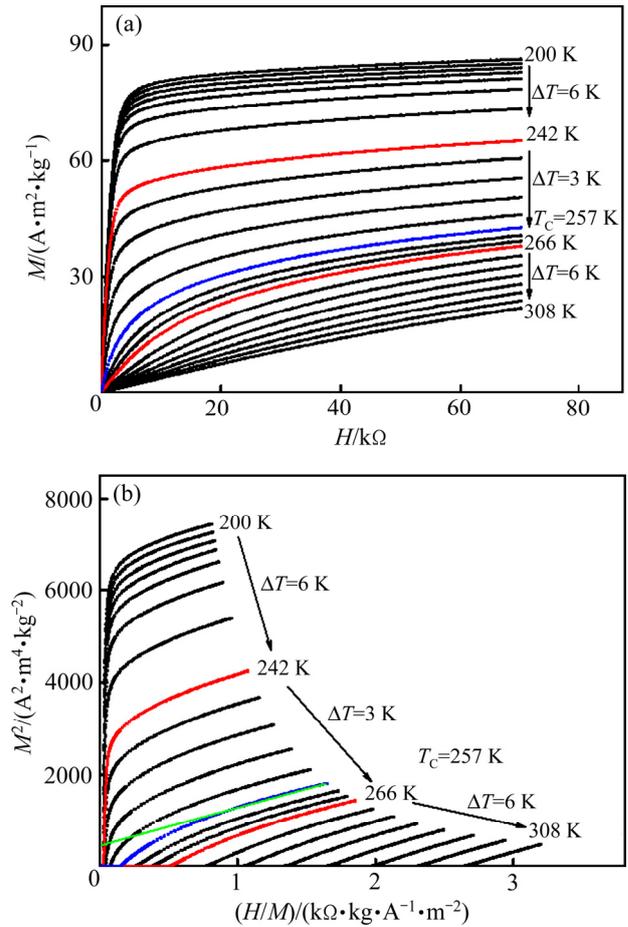


图 3 $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$ 合金在居里温度 T_C 附近的等温磁化曲线(a)和 Arrott 曲线(b)

Fig. 3 Magnetization isotherms(a) and Arrott plots(b) around T_C of $\text{MnCo}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Ge}$

不同温度下的等温磁化测量数据计算得出不同磁场下的磁熵变随温度的变化曲线, 结果如图 4 所示。随着温度的升高, $-\Delta S_m$ 先升高后降低, 在 T_C 附近达到最大值($-\Delta S_m^{\max}$)。随磁场增加, $-\Delta S_m^{\max}$ 逐步增加, 当磁场变化 $\Delta H=7 \text{ T}$ 时, $-\Delta S_m^{\max}$ 达 $13.64 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。DHAHRI 等^[24]研究表明, 借助平均分子场理论可得出铁磁性材料在 T_C 附近的磁熵变可近似表达为 $\Delta S_m^{\max} = -1.07qR[guJH/(K_B T_C)]^{2/3}$ (其中, q 为单位体积内所含的磁性离子数, K_B 为玻尔兹曼常数, g 为朗德因子, μ 为玻尔磁子, J 为每个原子的总角动量量子数, T_C 为居里温度)。插图中, 在 $T_C \approx 257 \text{ K}$ 处 $-\Delta S_m$ 与 $H^{2/3}$ 之间满足很好的线性关系。对于拟合直线不过原点的问题, DONG 等^[25]对此也做出了进一步的解释。

在实际应用中, 衡量磁性材料的制冷能力不仅需要大的磁熵变值, 还需要有宽的相变温区, 这样可以

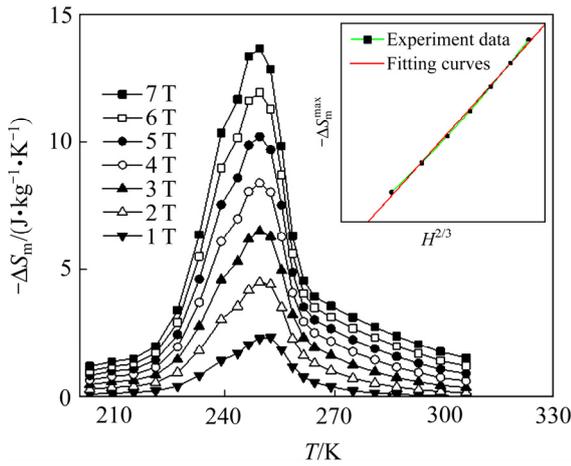


图4 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金在不同磁场下的磁熵变随温度变化关系(插图为 $-\Delta S_m^{\max} - H^{2/3}$ 曲线)

Fig. 4 Isothermal magnetic entropy change $-\Delta S_M$ as function of temperature at various magnetic fields for MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge (Inset shows $-\Delta S_m^{\max} - H^{2/3}$ plot)

保证在足够宽的操作温区范围内收到更好的制冷效果。磁性材料的相对制冷能力(Relative cooling power, A)可以通过公式 $A = |\Delta S_m^{\max}| \times \delta T$ 计算得到^[14], 其中, δT 表示的是磁熵变随温度的变化曲线中 $-\Delta S_m^{\max}$ 所对应的半峰宽。图5显示, MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金在居里温度 T_C 附近不同磁场下的 δT 和 A 值均随着外加磁场的增大而呈线性增长, 这与样品内大的磁熵变是紧密

相关的。为方便比较, 表1中列出了相近相变温区合金的磁热效应值。当 $\Delta H = 5$ T 时, MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金的最大磁熵变 $-\Delta S_m^{\max} = 10.19$ J/(kg·K), 该值大于金属 Gd 的熵变值^[26], 价格却比 Gd 金属便宜, 因此, 本工作研究的 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 比单晶 Gd 更具有实用价值。随着磁场增大, $-\Delta S_m^{\max}$ 继续增加, $\Delta H = 7$ T 时, $-\Delta S_m^{\max}$ 达到了 13.64 J/(kg·K), 其对应的 $A = 327.36$ J/kg。这些数值表明, MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金作为良好的室温磁制冷材料具有很大的优势。

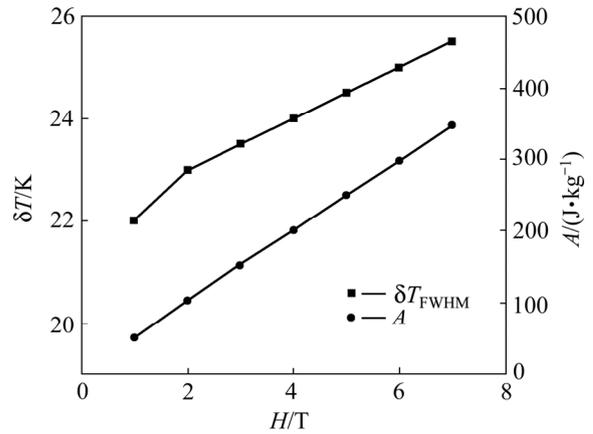


图5 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金在居里温度 T_C 处的半峰宽 δT 和制冷量 A 随磁场的变化曲线

Fig. 5 Magnetic field dependence of half peak width (δT) and relative cooling power (A) around T_C for MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge

表1 MnCoGe 基合金和 Gd 的相变类型、磁熵变、制冷量的对比

Table 1 Phase transition type, magnetic entropy change and relative cooling power around T_C for MnCoGe-based alloys and Gd

| Sample | Phase transition type | Magnetic field/T | Magnetic entropy change, $\Delta S/(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$ | Relative cooling power, $A/(J \cdot kg^{-1})$ | Reference |
|--|-----------------------|------------------|--|---|-----------|
| Mn _{0.94} Cu _{0.06} CoGe | Second | 1 | 1.3 | - | [7] |
| Mn _{0.97} Fe _{0.03} CoGe | First | 5 | 10.6 | - | [9] |
| CoMnGe _{0.95} Ga _{0.05} B _{0.015} | First | 2 | 6.2 | 67 | [10] |
| CoMnGe _{0.94} Ga _{0.06} B _{0.015} | First | 2 | 8.7 | 96.8 | [10] |
| Mn _{0.9} Ti _{0.1} CoGe | Second | 8 | 4.2 | - | [11] |
| MnCoGe ribbon | Second | 2 | 1.5 | 79 | [21] |
| Mn _{0.73} Cr _{0.27} CoGe | Second | 5 | 1.8 | - | [12] |
| MnCoGe | Second | 5 | 4.8 | - | [12] |
| MnCo _{0.95} Cu _{0.05} Ge | Second | 2 | 4.49 | 101.03 | This work |
| MnCo _{0.95} Cu _{0.05} Ge | Second | 5 | 10.19 | 244.56 | This work |
| MnCo _{0.95} Cu _{0.05} Ge | Second | 7 | 13.64 | 327.36 | This work |
| MnCo _{0.92} Al _{0.08} Ge | Second | 1.5 | 1.52 | - | [13] |
| MnV _{0.02} CoGe _{0.99} ribbon | Second | 1 | 0.9 | 36 | [14] |
| Gd | Second | 5 | 9.8 | - | [26] |
| Mn ₅ Ge ₃ alloy | Second | 5 | 9.3 | - | [27] |

3 结论

1) 利用电弧熔炼法成功制备了 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 合金, 并对其结构、磁性及其磁热效应进行了深入研究。Co 位掺入 Cu 后, 通过引入原子半径较大的元素, 使得 Co 位原子的振动减弱, 有效稳定了 MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge 的 Ni₂In 型结构。

2) 低温时样品表现为强铁磁性, 随着温度升高, 在 $T_C \approx 257$ K 附近, 发生铁磁-顺磁转变, 伴随有较大的磁热效应。在磁场变化为 7 T 时, 计算得出合金样品最大磁熵变高达 13.64 J/(kg·K), 对应的相对制冷量为 327.36 J/kg。相变温度附近, Arrott 曲线及 $-\Delta S_m^{\max} - H^{2/3}$ 的线性关系表明该样品发生了二级相变。

REFERENCES

- [1] 罗广圣, 李小怡, 周正有, 刘光华, 熊惟皓, 吴小山. 稀土空位锰氧化物(La_(1-x-y)Y_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ 的磁热效应[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 2005–2009.
LUO Guang-sheng, LI Xiao-yi, ZHOU Zheng-you, LIU Guang-hua, XIONG Wei-hao, WU Xiao-shan. Magnetocaloric effect on (La_(1-x-y)Y_y)_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ manganese oxides system with rare-earth vacancies[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(12): 2005–2009.
- [2] ZHANG E, CHEN Y, TANG Y. The magnetic and magnetocaloric effect of (Mn_{0.5}Co_{0.5})₆₅Ge₃₅ alloy in low magnetic field[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(10): 1671–1674.
- [3] 亓淑艳, 马成国, 董丽敏, 韩志东, 张显友. Na⁺掺杂对钙钛矿 La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ 的结构及磁熵变的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 894–899.
QI Shu-yan, MA Cheng-guo, DONG Li-min, HAN Zhi-dong, ZHANG Xian-you. Effect of Na doping on structure and magnetic entropy of perovskite La_{0.7}Sr_{0.3-x}Na_xMnO₃ doped with Na⁺[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 894–899.
- [4] 陈 湘, 陈云贵, 唐永柏. 一级相变磁制冷材料的基础问题探究[J]. 物理学报, 2014, 63(14): 147502.
CHEN Xiang, CHEN Yun-gui, TANG Yong-bai. Basic problem in the first-order phase transition magnetic refrigeration material[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(14): 147502.
- [5] XIE Z G, GENG D Y, ZHANG Z D. Reversible room-temperature magnetocaloric effect in Mn₅PB₂ [J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(20): 202504.
- [6] MA S C, ZHONG Z C, WANG D H, KE H, CAO Q Q, HUANG Y L, LUO J M, XU J L, HOU Y H, DU Y W. Differences of the magnetic hysteresis behaviors in the magnetostructural transformation Mn_{1-x}V_xCoGe alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 348(12):160–165.
- [7] MA S C, HOU D, SHIH C W, WANG J F, LEE Y I, CHANG W C, ZHONG Z C. Magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in melt-spun and annealed Mn_{1-x}Cu_xCoGe ribbons[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 610: 15–19.
- [8] SAMANTA T, DUBENKO I, QUETZ A, STADLER S, ALI N. Giant magnetocaloric effects near room temperature in Mn_{1-x}Cu_xCoGe[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 242405.
- [9] LI G J, LIU E K, ZHANG H G, ZHANG Y J, CHEN J L, WANG W H, WU G H, YU S Y. Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponse properties of Fe-doped MnCoGe alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 332(4): 146–150.
- [10] YUZUAK E, DURAK G, DINCER I, ELERMAN Y. The magnetostructural and magnetocaloric properties of CoMnGe_{1-x}Ga_xB_{0.015} (x=0.05 and 0.06) alloys[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 354: 195–199.
- [11] WANG J L, SHAMBA P, HUTCHISON W D, Md Din M F, DEBNATH J C, AVDEEV M, ZENG R, KENNEDY S J, CAMPBELL S J, DOU S X. Ti substitution for Mn in MnCoGe—The magnetism of Mn_{0.9}Ti_{0.1}CoGe[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577(22): 475–479.
- [12] TRUNG N T, BIHARIE V, ZHANG L, CARON L, BUSCHOW K H J, BRÜCK E. From single- to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric Mn_{1-x}Cr_xCoGe compounds[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(16): 162507.
- [13] ZHANG W G, TEGUS O, WU Y L, YIRGELTU, YAN H Y, LIN S. Magnetocaloric effect in MnCo_{1-x}Al_xGe compounds[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2009, 25(6): 781–784.
- [14] MA S C, LIU Y H, SHIH C W, LEE Y I, CHANG W C. Microstructure and magnetic properties in melt-spun MnV_{0.02}CoGe_{0.99} ribbons[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, 357(5): 41–44.
- [15] SAMANTA T, DUBENKO I, QUETZ A, STADLER S, ALI N. Large magnetocaloric effects over a wide temperature range in MnCo_{1-x}Zn_xGe[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(17): 17A922.
- [16] LIU E K, ZHU W, FENG L, CHEN J L, WANG W H, WU G H, LIU H Y, MENG F B, LUO H Z, LI Y X. Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor Mn_{1-x}CoGe alloys[J]. Europhysics Letters, 2010, 91(1): 17003.
- [17] FANG Y K, YE H J C, CHANG W C, LI X M, LI W. Structures, magnetic properties, and magnetocaloric effect in MnCo_{1-x}Ge (0.02≤x≤0.2) compounds[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, 321(19): 3053–3056.
- [18] CARON L, TRUNG N T, BRÜCK E. Pressure-tuned magnetocaloric effect in Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe[J]. Physical Review B, 2011, 84(2): 020414.

- [19] TRUNG N T, BIHARIE V, ZHANG L, CARON L, BUSCHOW K H J, BRUCH E. From single- to double-first-order magnetic phase transition in magnetocaloric $Mn_{1-x}Cr_xCoGe$ compounds[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(16): 162507.
- [20] FANG Y K, YEH C C, CHANG C W, ZHU M G, LI W. Large low-field magnetocaloric effect in $MnCo_{0.95}Ge_{1.14}$ alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(6): 453–456.
- [21] SANCHEZ-VALDES C F, LLAMAZARES J L S, FLORES-ZUNIGA H, RIOS-JARA D, ALVAREZ-ALONSO P, GORRIA P. Magnetocaloric effect in melt-spun $MnCoGe$ ribbons[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(3): 211–214.
- [22] 刘恩克, 王文洪, 张宏伟. Ni_2In 型六角 $MM'X$ 铁磁马氏体相变材料及其研究进展[J]. *中国材料进展*, 2012, 31(4): 13–25. LIU En-Ke, WANG Wen-hong, ZHANG Hong-wei. Ni_2In -type hexagonal $MM'X$ ferromagnetic Martensitic-transformation materials [J]. *Materials China*, 2012, 31(4): 13–25.
- [23] 高 焱, 曹世勋, 李文娟, 康保娟, 袁淑娟, 张金仓. Cu 掺杂 $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ 体系的磁转变和导电行为研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(7): 3692–3697. GAO Tian, CAO Shi-xun, LI Wen-juan, KANG Bao-juan, YUAN Shu-juan, ZHANG Jin-cang. Study on magnetic transition and conducting behavior for the Cu -doped $LaMn_{1-x}Cu_xO_3$ system[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(7): 3692–3697.
- [24] DHAHRI A, JEMMALI M, TAIBI K, DHAHRI E, HLIL E K. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $La_{0.7}Ca_{0.2}Sr_{0.1}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ compounds with $x = 0, 0.05$ and 0.1 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 618(2): 488–496.
- [25] DONG Q Y, ZHANG H W, SHEN J L, SUN J R, SHEN B G. Field dependence of the magnetic entropy change in typical materials with a second-order phase transition[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 319(1): 56–59.
- [26] PECHARSKY V K, GSCHNEIDNER K A. Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(23): 4494–4497.
- [27] TOLINSKI T, SYNORADZKI K. Specific heat and magnetocaloric effect of the Mn_5Ge_3 ferromagnet[J]. *Intermetallics*, 2014, 47(8): 1–5.

Magnetic properties and magnetocaloric effects in $MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge$ alloy

GAO Tian^{1,2}, QI Ning-ning¹, SUN Chao¹, WU Mei¹, LIU Yong-sheng¹, XU Yan¹, ZHOU Tao¹

(1. Department of Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

2. Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The structure, magnetic and magnetocaloric properties of $MnCo_{0.95}Cu_{0.05}Ge$ alloy prepared by arc melting method were studied. X-ray diffraction data at room temperature indicate that the sample exists a single phase of Ni_2In -type hexagonal structure. It shows strong ferromagnetic properties below the Curie temperature (T_C) about 257 K. With the increase of temperature, a reversible second order phase transition from ferromagnetic to paramagnetic state is observed at T_C , accompanied with a large magnetocaloric effect, which is mainly due to the exchange effect of Mn-Mn ordering. The maximum magnetic entropy changes are 4.49, 10.19 and 13.64 J/(kg·K) at applied magnetic field of 2, 5 and 7 T, the corresponding relative cooling power are calculated to be 103.27, 249.66 and 347.82 J/kg, respectively.

Key words: $MnCoGe$ alloy; magnetocaloric effect; ferromagnetic order system; magnetic curves

Foundation item: Project(11204171) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (16ZR1413600) supported by the Shanghai Municipal Natural Science Foundation, China; Project supported by the “Electrical Engineering” Shanghai Class II Plateau Discipline, China

Received date: 2017-02-14; **Accepted date:** 2018-05-20

Corresponding author: GAO Tian; Tel: +86-15316750601; E-mail: gaotian@shiep.edu.cn

(编辑 龙怀中)