Mn_{1-x}Bi_xCoGe合金的马氏体相变和磁热效应研究

秦宁波¹, 张国杰¹, 张元磊^{1,2}, 黄银生¹, 曾辉¹, 李哲², 刘永生³, 敬超^{1*}

1. 上海大学理学院物理系, 上海 200444;

2. 曲靖师范学院物理与电子工程学院, 曲靖 655011;

3. 上海电力大学数理学院, 上海 200090

*联系人, E-mail: cjing@staff.shu.edu.cn

收稿日期: 2020-09-17; 接受日期: 2020-11-24; 网络出版日期: 2021-05-12

国家自然科学基金(编号: 51371111, 51971128, 51661029)资助项目

摘要 MnCoGe添加部分元素形成的四元合金能使其结构转变和磁转变发生耦合, 在马氏体相变过程表现出明显的磁热效应, 进一步得到更大的磁焓变. 我们利用氩气保护下的电弧熔炼方法制备了Mn_{1-x}Bi_xCoGe ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)系列合金样品. 实验结果表明, 随着Bi元素掺杂量的增加, 样品的结构转变温度(T_M)向低温方向移动. Mn_{0.945}Bi_{0.055}CoGe合金(价电子浓度 $e/a=6.63$)在室温附近发生一级磁-结构转变, 在外磁场改变量为5 T时, 获得的磁焓变大小为 $36.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 说明Bi元素的掺杂能有效调控MnCoGe合金的马氏体相变温度和进一步提高磁焓变.

关键词 一级磁-结构转变, 马氏体相变, 价电子浓度, 磁热效应

PACS: 75.30.Sg, 64.70.-P, 75.50.-y, 75.20.En

1 引言

由于全球变暖导致的气候变化, 在未来生活中制冷技术有着越来越重要的应用价值, 据联合国调查统计, 全球每年约25%–30%的电力被应用于各种各样的制冷设备^[1,2], 但是传统的制冷技术不仅效率低, 耗能大, 而且所使用的制冷剂对环境有害. 为了克服这些缺点, 人们致力于寻求新的制冷技术. 磁制冷是基于材料磁热效应^[3]而实现的一种新型制冷技术, 因其高效节能和绿色环保等优点而被广泛研究^[4–7]. 近年来, 在诸多合金当中, MnCoGe合金在磁制冷技术中具有潜在

的应用价值而备受科研工作者的重视^[8–10]. 事实上, 早在1975年, 研究者就发现MnCoGe合金表现出一级无扩散的结构相变^[11], 此合金的高温相是Ni₂In-型六方结构(空间群为 $P6_3/mmc$), 而低温相是TiNiSi-型正交结构(空间群为 $Pnma$), 高温六方结构向低温正交结构的转变过程为马氏体相变, 在升温过程中其结构转变温度(T_M)为650 K^[12,13]. 在马氏体相变过程中通常伴随着较大的磁热效应, 但MnCoGe合金的居里温度(T_C)为345 K^[14], 两者的转变温度区间没有交叠在一起, 使得磁-结构转变没有发生耦合, 这种情况下MnCoGe合金无法获得更大的磁热效应. 实现这种耦合机制的方法

引用格式: 秦宁波, 张国杰, 张元磊, 等. Mn_{1-x}Bi_xCoGe合金的马氏体相变和磁热效应研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067510
Qin N B, Zhang G J, Zhang Y L, et al. Martensitic transformation and magnetocaloric effect of Mn_{1-x}Bi_xCoGe alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067510, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0365](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0365)

很多, 如改变化学计量比、元素掺杂以及施加外部压力等^[15-19]. 就掺杂而言, 此合金的 T_M 对组分的变化十分敏感^[11]. Trung等人^[14]在MnCoGe合金中掺杂B元素, 发现合金的高温相向低温区域移动, T_M 降低, 发生磁转变与结构转变耦合的一级磁-结构转变(First-Order Magnetostructural Transition, FOMST), 从而获得了较大的磁熵变. 另外, Samanta等人^[20]在MnCoGe合金中掺杂Cu元素, 发现可以同时改变 T_M 和 T_C , 并且指出较小的Mn-Mn原子间距能使合金的六方结构更加稳定^[20,21]. 值得关注的是, 价电子浓度(Valence Electron Concentration, e/a , 是指体系中每个原子的平均价电子数)对这一合金体系的结构相变也有重要影响: MnCoGe合金 e/a 介于6.62–6.67之间时, 在室温附近可发生FOMST^[22]. 为进一步研究 e/a 对合金的 T_M 和磁性的影响, 本文中, 我们通过在Mn位掺杂Bi元素, 制备了 $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)系列合金样品, 通过Bi元素的掺杂改变合金的 e/a , 以期在室温附近得到较大的磁熵变. 实验发现, 随着Bi元素掺杂量的增加, 合金的 T_M 向低温方向移动. 在掺杂量 $x=0.055$ 时, 合金 $Mn_{0.945}Bi_{0.055}CoGe$ 的 e/a 为6.63, 其在室温附近发生FOMST, 并伴随较大的磁熵变.

2 实验方法

利用北京物料光电技术有限公司生产的WK II型非自耗高真空电弧炉, 将高纯度的金属单质Mn (99.95%), Bi (99.997%), Co (99.9%), Ge (99.999%)按照 $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)的配比在高纯度氩气的保护下进行电弧熔炼. 为提高样品的均匀性, 减少成分偏析, 样品在电弧炉内反复熔炼4–5次. 将熔炼好的合金装入石英管反复洗气抽真空后将其密封, 在1123 K的温度下退火4 d, 然后取出石英管迅速放入冰水中进行淬火. 合金样品的晶体结构采用D2 Phaser X射线衍射仪进行测量, 并用软件Jade 6对其结构进行分析. $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0.03, 0.04$)合金样品的 T_M 采用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)以 10 K min^{-1} 的升(降)温速率进行测量. 磁性测量采用的是物性测量系统(Physics Property Measurement System, PPMS-9). 为了消除热滞对等温磁化曲线($M-H$)测量结果的影响, 测量时, 首先把温度降至纯的正交结构的铁磁相温度区间, 然后再

升温至测试温度, 测出 $M-H$ 曲线, 然后再把温度降至纯的正交结构的铁磁相温度区间, 再升温至下一个测量温度, 测出 $M-H$ 曲线, 依次进行.

3 实验结果与讨论

图1为 $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)合金样品在室温下测得的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图, 测量数据通过Jade 6软件分析得出MnCoGe合金样品的母相为正交结构, 与Kanomata等人^[13]的研究结果一致. 随着Bi元素掺杂量的增加, 其室温下仍呈现正交结构. 但当掺杂量 $x=0.055$ 时, $Mn_{0.945}Bi_{0.055}CoGe$ 合金样品的晶体结构在室温下呈现出正交结构和六方结构的共存状态. 这表明Bi元素的掺杂可使合金样品高温相的温度区间降至室温附近. 继续增加掺杂量, 即 $x=0.06$ 时, 样品在室温下的晶体结构为六方结构, 此时样品的高温相温度区间已经移动至室温以下, 也就是说, 结构转变温度 T_M 向低温方向移动. 随着Bi($6s^26p^3$)取代Mn($3d^54s^2$)的含量不断增加, 由于Bi的价电子数低于Mn的价电子数, 因此, 计算得到的价电子浓度 e/a 会逐渐减小. 这就意味着, T_M 与 e/a 有很强的关联性. 根据文献报道^[23,24], 在 $Mn_{1-x}CoGe$ 和 $Mn_{0.95}Co_{0.75}Cu_{0.25}Ge$ 的合金体系中, 相较于居里转变温

图1 $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)合金室温下的XRD图(用下标O标记的米勒指数为正交相衍射峰, 用下标H标记的米勒指数为六方相衍射峰)

Figure 1 The XRD patterns of $Mn_{1-x}Bi_xCoGe$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$) alloys at room temperature (the Miller index marked with subscript O is the orthorhombic diffraction peak, and the one marked with the subscript H is the hexagonal diffraction peak).

度 T_C , T_M 对 e/a 的变化更为敏感, 而且随着 e/a 的减小, T_M 向低温方向移动. 在我们研究的 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ 合金体系中, T_M 的变化规律与上述文献结果相一致.

图2为 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)样品在0.1 T外磁场下的场冷和场热曲线. 可以看出, 在掺杂量 $x=0.05$ 时, 样品的场冷、场热曲线中开始出现明显的热滞, 热滞的出现是一级相变的典型特征. 随着掺杂量的增加, 对应的 e/a 减小, 合金的 T_M 向低温方向移动. 同时可以观察到, 在掺杂量 $x=0.05$ 时, 与低掺杂量($x=0, 0.03, 0.04$)的情况相比较, 样品的 T_C 有一个小幅度的回升, 之后随着掺杂量的继续增加, T_C 随 T_M 一同向低温方向移动. 因为当 $x=0.05$ 时, 合金的 T_M 移动至 T_C 附近, 磁转变和结构转变的相互耦合, 造成了升温时的 T_C 略微升高. 由此可见, 掺杂Bi元素可迅速调节 MnCoGe 合金的 T_M 向低温方向移动. 当结构转变和磁转变发生耦合后, 继续增加掺杂量可同时调节 T_M 和 T_C , 即调节一级磁-结构转变温度. 通过 M - T 曲线我们可以发现, 在掺杂量 $x=0.055$ 和0.06时, 样品的场冷和场热曲线出现约12 K的热滞后. 图3是根据 M - T 的升温曲线对温度进行一阶求导算出的 T_C 和 T_M 值(这里母相的 T_M 数据引自参考文献[13]). 因为当掺杂量为 $x=0.03$ 和0.04时, 样品的 T_C 在348 K附近, 此时样品的

图2 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$)合金在0.1 T磁场下磁化强度随温度的变化曲线(实心表示升温过程, 空心表示降温过程). 插图为 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05$) M - T 曲线的局部放大图. Figure 2 (Color online) The magnetization as a function of temperature for $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$) alloys on heating (solid symbols) and cooling (open symbols) under a magnetic field of 0.1 T. The inset is a partial enlarged view of the M - T curves of $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05$).

图3 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ 合金的 T_M 和 T_C 在升温过程中随掺杂量 x 的变化曲线($x=0$ 样品的 T_M 引自参考文献[13]). 插图为 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0.03, 0.04$)合金样品在升温 and 降温过程中的DSC热流曲线.

Figure 3 (Color online) Changes of temperatures T_M and T_C of $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ alloys with doping amount x during heating (T_M for the sample with $x=0$ cited from ref. [13]). The inset shows the DSC curves of $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0.03, 0.04$) alloys during heating and cooling process.

T_M 大于 T_C , 发生结构相变的类型为正交顺磁性到六方顺磁性, 此相变过程在磁化强度随温度的变化曲线中没有明显的变化, 因此, 由PPMS测量的 M - T 曲线很难观察到马氏体结构相变发生, T_M 改由DSC测得, 图3插图即为DSC测得的升温 and 降温曲线. 从图2中可以看出, 当Bi的掺杂量 $x=0.055$ 时, 其降温过程中的 T_M 接近室温, 为304 K, 这与 $x=0.055$ 时在室温下XRD图开始出现六方相的衍射峰的结果相一致, 此合金成分样品对应的 e/a 为6.63. 随着掺杂量的增加, e/a 继续减小, T_M 向低温方向移动, 当结构转变与磁转变耦合发生FOMST后, 继续增加掺杂量将同时调节 T_M 和 T_C . 据文献[22]报道, Mn-Co-Ge 体系合金在室温附近发生磁-结构转变时, 其 $e/a=6.62$ – 6.67 , 我们的实验结果与此相一致.

图4是 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0.05, 0.055, 0.06$)合金在升温过程中磁化强度随磁场的变化曲线. 我们通过Maxwell关系:

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

结合 M - H 曲线计算出样品的磁熵变, 如图5所示. 当 $x=0.05, 0.055, 0.06$, 外磁场 $\Delta H=5$ T时, 样品分别在362, 312和287 K附近获得最大磁熵变, 分别为11.1,

图 4 (网络版彩图) 外磁场 0–5 T 下, $\text{Mn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CoGe}$ (a), $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ (b) 和 $\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$ (c) 合金的等温磁化曲线 (升场)

Figure 4 (Color online) Isothermal magnetization curves of $\text{Mn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CoGe}$ (a), $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ (b), and $\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$ (c) alloys, under external magnetic field 0–5 T (rising field).

图 5 (网络版彩图) 外磁场改变量 $\Delta H = 5$ T 时, $\text{Mn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CoGe}$ (a), $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ (b) 和 $\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$ (c) 合金的磁熵变 ($-\Delta S_M$) 随温度的变化曲线

Figure 5 (Color online) The temperature dependence of magnetic entropy change ($-\Delta S_M$) of $\text{Mn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CoGe}$ (a), $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ (b), and $\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$ (c) alloys, under a magnetic field change $\Delta H = 5$ T.

36.8 和 31.8 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. 在相同的外场下, 相比同体系的其他掺杂元素合金如 $\text{Mn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{CoGe}$ ^[25], $\text{MnCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}$ ^[26], $\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{CoGe}$ ^[27], $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoGe}$ ^[28], $\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{CoGe}$ ^[29] 和 $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGeSi}_x$ ^[30] 等而言, $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ 合金具有更大的磁熵变. 值得注意的是, Bi 元素掺杂量 $x = 0.055$ 和 0.06 时, 样品的磁熵变并未发生较大的改变, 但样品最大的磁熵变对应的温度却向低温移动. 这验证了之前的结论, 即当结构转变和磁转变耦合发生 FOMST 后, 继续增加 Bi 元素的掺杂量可同时调节 T_M

和 T_C .

在磁制冷应用中, 制冷量 (Refrigerant Capacity, RC) 也是一个非常重要的参数. 制冷量可通过公式

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT \quad (2)$$

计算得出, 其中 T_1 和 T_2 分别为磁熵曲线半高宽所对应的温度 ($T_1 < T_2$). 样品的制冷量以及相关数据见表 1^[31,32]. 较大的热滞会降低磁制冷的效率, 对于磁制冷材料而言, 热滞的减小是有益的^[33]. 不仅如此, 当考虑到潜热对诱

表 1 合金升温过程中的居里温度 (T_C)、结构转变温度 (T_M)、热滞 (ΔT_{hys})、外磁场改变量为 5 T 下的最大磁熵变 ($|\Delta S_M|$) 以及对应的制冷量 (RC)

Table 1 Curie temperature (T_C), structural transition temperature (T_M), thermal hysteresis (ΔT_{hys}), maximum magnetic entropy change ($|\Delta S_M|$) under the external magnetic field change of 5 T, and corresponding refrigerant capacity (RC) of alloys during heating process

Samples	T_C (K)	T_M (K)	$(\Delta T)_{\text{hys}}$ (K)	$ \Delta S_M $ ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	RC (J kg^{-1})
$\text{Mn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CoGe}$	351	351	4.5	11.1	151
$\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$	315.5	315.5	11.5	36.8	196
$\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$	287	287	12	31.8	210
$\text{Mn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}\text{CoGe}$ ^[31]	302	302	23	17.7	204
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ^[32]	304	242.3	12.4	19	180.8

导相变所需磁场的影响时, 热滞越小, 诱导相变的临界磁场就越小^[34]. 在相同条件下, $\text{Mn}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{CoGe}$ 合金的制冷量与同类合金 $\text{Mn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}\text{CoGe}$ 的制冷量相当, 但热滞仅为后者的一半左右(表1). 较小的热滞有利于进一步提高制冷效率.

4 结论

本文研究了Bi元素掺杂对 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0,$

0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06)合金的结构、磁性和磁熵变的影响. 结果表明, 随着Bi元素掺杂量的增加, 合金的 c/a 减小, 其 T_M 向低温方向移动, 当 T_M 与 T_C 耦合发生FOMST后, 继续增加Bi元素的掺杂量可同时调节 T_M 和 T_C . 当Bi元素的掺杂量为 $x=0.055$ 时, $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ 合金在室温附近(304 K)出现FOMST, 并伴随着较大的磁熵变($-\Delta S_M=36.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H=5 \text{ T}$), 计算得出的制冷量 RC 可达 196 J kg^{-1} , 为进一步增强 MnCoGe 合金体系的磁热效应提供了参考.

参考文献

- White B D, Barabash R I, Barabash O M, et al. Magnetocaloric effect near room temperature in quinary and sextenary Heusler alloys. *J Appl Phys*, 2019, 126: 165101
- Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. Colossal barocaloric effects in plastic crystals. *Nature*, 2019, 567: 506–510, arXiv: 1808.07834
- Ghahremani M, Aslani A, Hosseinnia M, et al. Hysteresis loss reduction and magnetocaloric effect improvement in the Ni-Co-Mn-In alloys. *AIP Adv*, 2020, 10: 015227
- Devi P, Mejía C S, Caron L, et al. Effect of chemical and hydrostatic pressure on the coupled magnetostructural transition of Ni-Mn-In Heusler alloys. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 122401, arXiv: 2004.07145
- Ali T, Ali A, Gigli L, et al. Magnetocaloric effect and large refrigerant capacity at paramagnetic to ferromagnetic transition in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{17}$. *Mater Res Express*, 2019, 6: 126103
- White B D, Barabash R I, Barabash O M, et al. Magnetocaloric effect near room temperature in quinary and sextenary Heusler alloys. *J Appl Phys*, 2019, 126: 165101
- Dahal B, Huber C, Zhang W, et al. Effect of partial substitution of In with Mn on the structural, magnetic, and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{In}_{1-x}$ Heusler alloys. *J Phys D-Appl Phys*, 2019, 52: 425305
- Chen J H, Trigg A, Poudel Chhetri T, et al. The influence of Au substitution and hydrostatic pressure on the phase transitions and magnetocaloric properties of MnCoGe alloys. *J Appl Phys*, 2020, 127: 213901
- Gao T, Wu M, Qi N, et al. Giant low field magnetocaloric effect and magnetostructural coupling in $\text{MnCoGe}_{1-x}\text{In}_x$ around room temperature. *J Alloys Compd*, 2018, 753: 149–154
- Ren Q, Hutchison W D, Wang J, et al. Magnetic and structural transitions tuned through valence electron concentration in magnetocaloric $\text{Mn}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Ge}$. *Chem Mater*, 2018, 30: 1324–1334
- Johnson V. Diffusionless orthorhombic to hexagonal transitions in ternary silicides and germanides. *Inorg Chem*, 1975, 14: 1117–1120
- Zhao Y Y, Hu F X, Bao L F, et al. Giant negative thermal expansion in bonded MnCoGe-based compounds with Ni_2In -type hexagonal structure. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1746–1749
- Kanomata T, Ishigaki H, Suzuki T, et al. Magneto-volume effect of $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.2$). *J Magn Magn Mater*, 1995, 140-144: 131–132
- Trung N T, Zhang L, Caron L, et al. Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 172504
- Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. Effect of substitution of In for Co on magnetostructural coupling and magnetocaloric effect in $\text{MnCo}_{1-x}\text{In}_x\text{Ge}$ compounds. *J Appl Phys*, 2014, 115: 17A911
- Caron L, Trung N T, Brück E. Pressure-tuned magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{CoGe}$. *Phys Rev B*, 2011, 84: 020414
- Quintana-Nedelcos A, Sánchez Llamazares J L, Flores-Zuñiga H. On the magnetostructural transition in MnCoGeB_x alloy ribbons. *J Alloys Compd*, 2015, 644: 1003–1008
- Si X, Zhou K, Zhang R, et al. Estimation of the spontaneous magnetization and the universal curve in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Ge}$ alloys with long-range interactions. *J Appl Phys*, 2017, 121: 113902
- Zhang H, Li Y W, Liu E K, et al. Multiple magnetic transitions in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ge}$ driven by changes in atom separation and exchange interaction. *Mater Des*, 2017, 114: 531–536

- 20 Samanta T, Dubenko I, Quetz A, et al. Giant magnetocaloric effects near room temperature in $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{CoGe}$. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 242405
- 21 Wang J T, Wang D S, Chen C, et al. Vacancy induced structural and magnetic transition in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 262504
- 22 Tozkoparan O, Yildirim O, Yüzüak E, et al. Magnetostructural transition in Co-Mn-Ge systems tuned by valence electron concentration. *J Alloys Compd*, 2019, 791: 208–214
- 23 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
- 24 Liu E K, Zhu W, Feng L, et al. Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGe}$ alloys. *Euro phy Lett*, 2010, 91: 17003, arXiv: 1003.0489
- 25 Geçbara P, Śniadecki Z. Structure, magnetocaloric properties and thermodynamic modeling of enthalpies of formation of $(\text{Mn},\text{X})\text{-Co-Ge}$ ($\text{X} = \text{Zr}, \text{Pd}$) alloys. *J Alloys Compd*, 2019, 796: 153–159
- 26 Pinninti S, Raju G J N. Critical behaviour and magnetocaloric properties of hexagonal $\text{MnCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{Ge}$. *Mater Res Express*, 2019, 6: 116563
- 27 Si X, Zhou K, Zhang R, et al. Magnetic phase transition and magnetocaloric properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{CoGe}$ alloys. *Phys Lett A*, 2017, 381: 1693–1700
- 28 Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, et al. The magneto-structural transition in $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoGe}$. *J Phys D-Appl Phys*, 2016, 49: 175003
- 29 Das S C, Pramanick S, Chatterjee S. Structural, magnetic and transport studies of $\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{CoGe}$ alloy. *AIP Conf Proc*, 2018, 1942: 030010
- 30 Si X, Liu Y, Shen Y, et al. Magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGeSi}_x$ alloys. *J Mater Sci*, 2018, 53: 3661–3671
- 31 Sun X, Jing C, Ye M, et al. The effect of Sb doping for Mn on structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{CoGe}$ alloys. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2019, 30: 6100–6106
- 32 Sharma V K, Chattopadhyay M K, Roy S B. Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. *J Phys D-Appl Phys*, 2007, 40: 1869–1873
- 33 Srivastava Y, Rathod S, Singh P K, et al. Study of magneto-structural phase transitions and magnetocaloric effects in Co-based Heusler alloys synthesized via mechanical milling. *J Magn Magn Mater*, 2018, 462: 195–204
- 34 Bruno N M, Yegin C, Karaman I, et al. The effect of heat treatments on $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{42}\text{Co}_4\text{Sn}_{11}$ meta-magnetic shape memory alloys for magnetic refrigeration. *Acta Mater*, 2014, 74: 66–84

Martensitic transformation and magnetocaloric effect of $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ alloys

QIN NingBo¹, ZHANG GuoJie¹, ZHANG YuanLei^{1,2}, HUANG YinSheng¹, ZENG Hui¹,
LI Zhe², LIU YongSheng³ & JING Chao^{1*}

¹ Department of Physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² College of Physics and Electronic Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011, China;

³ College of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

Quaternary alloys of MnCoGe with the partial addition of other elements can realize coupling between structural and magnetic transformations, and it can present apparent magnetocaloric effects during martensitic transformation. In this paper, we have prepared $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.03, 0.04, 0.05, 0.055, 0.06$) series alloys using arc melting in a protective argon atmosphere. Experimental results indicate that the structural transformation temperature (T_M) of the samples shifts to low temperatures with increasing elemental Bi doping. The $\text{Mn}_{0.945}\text{Bi}_{0.055}\text{CoGe}$ alloy (valence electron concentration $e/a=6.63$) undergoes a first-order magnetostructural transition (FOMST) near room temperature, and a large magnetic entropy change of $36.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is obtained under an external magnetic field of 0–5 T, which proves that elemental Bi doping in MnCoGe alloys can effectively tune the martensitic transformation temperature and further improve the magnetic entropy change.

first-order magneto-structural transition, Martensitic transformation, valence electron concentration, magnetocaloric effect

PACS: 75.30.Sg, 64.70.-P, 75.50.-y, 75.20.En

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0365](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0365)