Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金的相变类型调控和磁热效应优化

徐成成¹, 王立昇¹, 汪浩波^{1,2}, 韩志达^{1,3*}

1. 常熟理工学院电子信息工程学院, 常熟 215500;

2. 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116;

3. 常熟理工学院江苏省新型功能材料重点建设实验室, 常熟 215500

*联系人, E-mail: han@cslg.cn

收稿日期: 2020-07-26; 接受日期: 2020-09-18; 网络出版日期: 2021-05-12

国家自然科学基金(编号: 51371004)资助项目

摘要 在磁制冷材料中, 由于一级相变和二级相变材料各有其优缺点, 将相变调节到一级/二级相变的临界点有望使材料兼具两种材料的优点. 我们通过在一级相变HoCo₂合金中加入少量Mn, 使一级相变逐渐转变为二级相变, 并研究了相变类型转变过程中的磁熵变、磁滞的变化. 结果表明, 当 $x=0.02$ 时, 材料接近一级相变和二级相变的临界点, 具有大的磁热效应和很小的磁滞损耗. 当 $x>0.02$ 时, 样品的磁相变变为二级相变, 磁热效应大大降低. 该研究表明, 在RCO₂基磁制冷材料中, 调节相变类型是优化磁热性能的有效方法.

关键词 Laves合金, 一级相变, 二级相变, 磁热效应

PACS: 75.30.Sg, 75.47.Np, 64.70.-p

1 引言

气体压缩式制冷是目前最常用的制冷技术, 然而其效率低和环境有害气体的使用等缺点促使科学家们一直在寻找新的高效制冷技术. 磁制冷技术以固态的磁性材料为制冷工质, 具有高效率、无污染、高能量密度等优点, 吸引了大量的研究者^[1]. 一方面, 科学家们不断探索新型的磁制冷样机; 另一方面, 作为磁制冷机的核心和其产业化的瓶颈之一, 磁制冷剂的磁热性能的进一步提升也是磁制冷领域的一个研究热点.

通常磁性材料的磁热效应在相变附近达到最大. 根据发生不连续变化的热力学参数与Gibbs自由能之间的关系, Ehrenfest对相变进行了分类. 发生相变时, 自由能的一阶偏导不连续, 相变为一阶相变; 自由能的一阶偏导连续但二阶偏导不连续, 则相变为二阶相变. 自1997年Pecharsky和Gschneider Jr^[2]在Gd₅Si₂Ge₂合金中发现了巨磁热效应以来, 一级相变巨磁热效应材料成为磁制冷材料研究中的一个亮点. 各种一级相变材料中的巨磁热效应被不断发现, 如FeMnPAs^[3], LaFeSi^[4], NiMnX (X=Ga, In, Sn, Sb, Ti)铁磁形状记忆

引用格式: 徐成成, 王立昇, 汪浩波, 等. Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金的相变类型调控和磁热效应优化. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067517
Xu C C, Wang L S, Wang H B, et al. Tuning phase transitions and optimization of the magnetocaloric effect in Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂ alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067517, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0284](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0284)

合金^[5-8], MnMX (M=Co, Ni, X=Si, Ge)合金^[9-11], RCo₂ (R=Er, Ho, Dy)合金等^[12,13]. 在这些一级磁相变系统中, 相变不仅伴随着磁化强度的不连续变化, 体积、电阻、熵等参数也发生突变. 在磁场驱动下, 不仅具有巨磁热效应, 还发现了磁电阻、磁致应变等现象. 随着研究的不断深入, 一级相变磁制冷材料的缺点逐渐显现, 如磁滞和热滞、磁驱相变的不可逆性等. 因此, 如何降低一级相变材料的磁滞热滞同时保持其巨磁热效应是磁制冷材料研究中的一个重要课题. 2004年, Provenzano等人^[14]在Gd₅Si₂Ge₂中加入少量铁并研究了其磁热性能, 发现磁滞几乎消失, 然后其相变成为二级相变, 磁热效应大大降低. 2007年, 中国科学院理化技术研究所Shen等人^[15]在La_{0.5}Pr_{0.5}Fe_{11.5}Si_{1.5}中通过间隙原子C掺杂, 在保持巨磁热效应的同时, 大大降低了磁滞损耗. 2017年, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所的Zhao等人^[16]研究了Ni₅₀Mn_{34-x}In₁₆Cu_x合金的相变和多卡效应, 通过提高马氏体相变的晶格的匹配度降低热滞和磁滞, 将磁场和应力结合得到了提升的磁热性能. 最近, 南京理工大学的Liu等人^[17]通过优化MnFeNiGe合金的成分配比, 调控晶格的匹配度, 降低了材料的磁滞和热滞, 获得了可逆的巨磁热效应.

RCo₂ (R=稀土) Laves相合金是一类著名的变磁性和磁制冷材料. 这类材料在室温具有立方MgCu₂结构. 其中, Co原子的磁矩可以在外场或稀土原子的分子场下诱导产生, 称为巡游电子变磁性. 当稀土原子为Er, Ho, Dy时, RCo₂合金的磁相变类型为一级相变, 表现出巨大的磁热效应. 其中, HoCo₂在50 kOe磁场78 K的磁熵变达到了23 J (kg K)⁻¹^[18]. 然而, 由于其一级相变的特性, 这些材料在居里温度附近存在一定的热滞和磁滞, 这对于磁制冷来说是不利的. 目前已有不少工作研究了元素掺杂对RCo₂ (R=Er, Ho, Dy)合金的居里温度和磁热效应的影响^[19-21], 但是如何调节相变类型使其获得巨磁热效应和小磁滞损耗的研究尚未见报道.

本文研究了Mn部分替代Co对Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金的晶体结构、磁相变和磁热效应的影响. 采用磁熵变对磁场的依赖指数(*n*)^[22]和Arrott曲线方法^[23]对相变类型进行判定. 研究发现, Mn替代Co使居里温度升高, Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金的相变类型从一级相变逐渐变为二级相变. *x*=0.02的材料接近一级相变和二级相变的临界点, 兼有一级相变和二级相变的优点: 大磁热效应和小磁滞损耗.

2 材料和方法

采用真空电弧熔炼的方法制备Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂ (*x*=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08)合金铸锭, 随后将铸锭切成小块密封于真空的石英管中, 在900°C退火140 h后在冷水中快淬. 采用德国Bruker公司的粉末X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE)确定样品在室温的晶体结构, 用美国Quantum Design公司的磁性测量系统(MPMS-3)测量样品在不同温度和磁场下的磁化强度. 在热磁曲线的测量过程中, 先将材料温度降到20 K, 然后施加100 Oe的磁场, 测量从20–200 K的升温热磁曲线. 根据热磁曲线确定居里温度(*T*_C), 并测量在*T*_C附近的磁化曲线, 所加最大磁场为50 kOe.

3 实验结果与讨论

图1为Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂的X射线衍射图. 和HoCo₂类似, Mn掺杂的Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金均具有典型的MgCu₂类型Laves相结构. 根据X射线衍射结果, 我们确定了材料的晶格常数(*a*), 如图1(b)所示. 晶格常数随Mn含量增加逐渐增加, 这说明原子半径较大的Mn确实替代了Co而引起晶格的膨胀.

图2(a)为Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金在2 K的初始磁化曲线, 表明所有样品都表现出典型的铁磁性行为. 通过高场部分的磁化曲线线形外推到*H*=0, 确定了材料在2 K的饱和磁化强度(*M*_s), 其大小随Mn含量增加逐渐减少(图2(c)). 在Ho(Co_{1-x}Mn_x)₂合金中, Ho和Co(Mn)原子磁矩反平行排列, 即*M*_s=*M*_{Ho}–*M*_d, 其中*M*_{Ho}为Ho原子磁矩, *M*_d为Co和Mn原子磁矩. 由于Ho的磁矩不随*x*发生变化, 而Mn的磁矩大于Co^[24], Mn替代Co导致*M*_d增加, 从而使*M*_s下降. 为了确定材料的磁相变温度, 我们测量了材料在100 Oe磁场下的升温热磁曲线, 如图2(b)所示. 通过|d*M*/d*T*|的最大值对应的温度值确定居里温度*T*_C. 随着Mn含量的增加, *T*_C逐渐向高温偏移(图2(c)). 这是由于Mn掺杂引起了*M*_d的增加, 使f-d交换相互作用增强而导致*T*_C的增加^[24]. 在RCo₂合金中, 居里温度附近的磁化强度随温度的变化(d*M*/d*T*)的陡峭程度可以在一定程度上反映相变类型的变化. 显然, 随着Mn含量的增加, *T*_C处磁化强度的变化逐渐变缓, 这表明了相变类型从一级相变逐渐变为二级相变. 然而, 仅从热磁曲线还无法确定一级相变到二级相变的临界成分, 后面

图 1 (网络版彩图) (a) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在室温的X射线衍射图; (b) 晶格常数随Mn含量的变化关系

Figure 1 (Color online) (a) The X-ray diffraction patterns of $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ at room temperature; (b) the lattice constants as a function of Mn content.

我们将通过计算磁熵变对磁场的依赖指数和Arrott曲线方法来分析.

图3为 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ($x=0, 0.02, 0.04$)合金在居里温度附近的等温磁化曲线. 测量过程中采用升温测量的方法: 先升温到一定温度, 磁场从0增加到50 kOe, 再降到0, 并记录磁化强度的变化. 对于母合金 HoCo_2 , 当温度低于76 K时, 磁化曲线表现出典型的铁磁行为; 温度高于94 K时, 材料表现为典型的顺磁性, 这和热磁曲线的结果相一致. 而在76–94 K之间, 磁化曲线表现出明显的拐点, 这是典型的变磁性特征. 同时, 磁化曲线出现明显的磁滞, 而在铁磁区和顺磁区并无明显的磁滞, 说明磁滞现象来源于磁场驱动的相变行为. 当 $x=0.02$ 时, 在磁化曲线中的变磁性特征变弱, 磁滞现象变弱. 当 $x=0.04$ 时, 磁化曲线中无法观察到变磁性和磁滞现象, 说明了磁驱相变的消失.

根据居里温度附近的等温磁化曲线, 我们用Max-

图 2 (网络版彩图) (a) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在2 K的磁化曲线; (b) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在100 Oe磁场下的热磁曲线; (c) 居里温度和饱和磁化强度随Mn含量的变化关系

Figure 2 (Color online) (a) The magnetization curve of $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ at 2 K; (b) the temperature dependence of magnetization of $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ at 100 Oe; (c) Curie temperature and saturated magnetization as a function of Mn content.

well关系计算了 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 在50 kOe磁场下的等温磁熵变(ΔS_M):

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (1)$$

图4(a)为 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在50 kOe磁场不同温

图 3 (网络版彩图) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金((a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$)在居里温度附近的等温磁化曲线

Figure 3 (Color online) The isothermal magnetization curves near Curie temperature for $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys with (a) $x=0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$.

度下的等温磁熵变曲线. 随Mn含量增加, 磁熵变的峰值温度向高温方向偏移, 这和居里温度的提高一致. 当 x 从0增加到0.02时, 磁熵变的最大值(ΔS_M^{pk})略有降低, 从 $19.2 \text{ J (kg K)}^{-1}$ 降到 $17.8 \text{ J (kg K)}^{-1}$. 随着Mn含量进一

图 4 (网络版彩图) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在 50 kOe 磁场下的磁熵变(a)和磁滞损耗(b)

Figure 4 (Color online) (a) The magnetic entropy change for the magnetic field of 50 kOe; (b) the hysteresis loss in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys.

步增加, ΔS_M^{pk} 大大降低, 分别变为 $14.9 \text{ J (kg K)}^{-1}$ ($x=0.04$), $11.1 \text{ J (kg K)}^{-1}$ ($x=0.06$), $8.1 \text{ J (kg K)}^{-1}$ ($x=0.08$). 磁熵变的减少是由于热磁曲线在居里温度附近的陡峭程度变平缓, 因此也间接地反映了相变类型逐渐由一级相变变为二级相变.

磁滞损耗是一级相变磁制冷材料的一个不利因素. 我们从等温磁化曲线确定了 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在不同温度的磁滞损耗, 如图4(b)所示. 对于 HoCo_2 合金, 其磁滞损耗最大值为 13.2 J kg^{-1} ; 当 $x=0.02$ 时, 磁滞损耗最大值降至 4.8 J kg^{-1} ; 当 $x>0.02$ 时, 磁滞损耗完全消失. 由于磁滞损耗是和磁场驱动一级相变相关的, 磁滞损耗的消失说明了二级相变的出现.

为了进一步确定 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金的相变类型的变化规律, 我们用下式计算了在 20 kOe 磁场下的磁熵变对磁场的依赖指数(n)^[22].

$$n = \frac{d \ln |\Delta S_M|}{d \ln H} = \frac{\ln |\Delta S_M(H_0 + \Delta H)|}{\ln \frac{|\Delta S_M(H_0)|}{H_0}}, \quad (2)$$

其中, $H_0=20$ kOe, $\Delta H=2$ kOe, 物理量均采用国际单位.

相变温度、 n 的大小和临界指数相关, $n(T_{\text{tran}})=1+(1-\beta^{-1})\delta^{-1}$, 这里 β 和 δ 是相变的临界指数. 对于二级相变, 在平均场理论下, $\beta=0.5$, $\delta=3$, 得到 $n(T_{\text{tran}})=0.67$. 对于短程相互作用, 用3维伊辛和海森堡模型的临界指数得到的 $n(T_{\text{tran}})$ 值分别为0.57和0.63. 对于一级相变, 在Bean-Rodbell模型下, $n(T_{\text{tran}}) < 0.4$. 此外, 对于一级相变, n 在高于相变温度处存在一个大于2的极大值, 而二级相变则不存在极大值. 因此, 在 $n-T$ 图上可以从两个方面来判定相变的类型: 极小值的大小和是否存在大于2的极大值^[22].

图5(a)为 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在不同温度下的 n . 一方面一个典型的特征是当 $x \leq 0.02$ 时, $n-T$ 曲线出现大

图 5 (网络版彩图) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在(a)不同温度下的 n 指数, (b)转变温度的 $n(T_{\text{tran}})$

Figure 5 (Color online) (a) The temperature dependence of n ; (b) the values of $n(T_{\text{tran}})$ in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys.

于2的峰值; 当 $x > 0.02$ 时, 曲线中无最大值. 另一方面, 从 $n(T_{\text{tran}})$ 的大小来看, 如图5(b)所示, $n(T_{\text{tran}})$ 随Mn含量的增加逐渐增加. 当 $x \leq 0.02$ 时, $n(T_{\text{tran}}) < 0.4$; 当 $x > 0.02$ 时, $n(T_{\text{tran}}) > 0.4$. 从以上两个方面, 都说明了 $x \leq 0.02$ 时 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金中的磁相变为一级相变. 当 $x=0.02$ 时, $n(T_{\text{tran}}) = 0.355$, 接近一级相变和二级相变的临界点.

图6为 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在居里温度附近的Arrott曲线. 在 RCO_2 合金中, 一级相变和巡游电子变磁性相关, 变磁性的出现也能说明相变的一级相变特征^[13]. 因此Arrott曲线可以用来判定 RCO_2 合金磁相变的类型: 当Arrott曲线呈负斜率或者S形时出现变磁性相变, 相变类型为一级相变; 否则相变类型为二级相变^[13]. 从图6可以看出, 当 $x \leq 0.02$ 时, 材料的磁相变为一级相变, 其余材料的相变为二级相变. 这和利用 n 指数分析的结果一致.

4 结论

本文研究了Mn掺杂对 $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金的晶体结构、相变类型和磁热效应的影响. 结果表明, 随Mn含量增加, 材料的晶格常数变大, 居里温度升高. 通过磁熵变对磁场的依赖指数和Arrott曲线得出: 当 $x \leq 0.02$ 时, 材料的磁相变为一级相变; 当 $x > 0.02$ 时, 材料的相变变成二级相变. HoCo_2 合金的相变为典型的一级

图 6 (网络版彩图) $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在居里温度的Arrott曲线

Figure 6 (Color online) The Arrott plots at Curie temperature in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys.

相变, 在 50 kOe 磁场下磁熵变达到了 $19.2 \text{ J (kg K)}^{-1}$, 然而具有一定的磁滞损耗. 当 $x=0.02$ 时, $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ 合金在一级/二级相变的临界点附近, 具有较大的磁热效

应和小磁滞损耗. 当 $x > 0.02$ 时, 材料的磁热效应大大降低. 本文的研究为 RCO_2 基磁制冷材料的磁热性能优化提供了一个新的思路.

参考文献

- Gottschall T, Skokov K P, Fries M, et al. Making a cool choice: The materials library of magnetic refrigeration. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1901322
- 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
- Tegus O, Brück E, Buschow K H J, et al. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 2002, 415: 150–152
- 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
- Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat Mater*, 2005, 4: 450–454, arXiv: [cond-mat/0505652](#)
- Han Z D, Wang D H, Zhang C L, et al. Large magnetic entropy changes in the $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{41.5}\text{In}_{13.1}$ ferromagnetic shape memory alloy. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 182507
- Wei Z Y, Liu E K, Chen J H, et al. Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-*d*-metal Heusler phases. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 022406, arXiv: [1507.05907](#)
- Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, et al. Magnetostructural phase transition and magnetocaloric effect in off-stoichiometric $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ alloys. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 122505
- Liu E, Wang W, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873, arXiv: [1103.1313](#)
- 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
- de Oliveira N A, von Ranke P J, Tovar Costa M V, et al. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds RCO_2 ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$). *Phys Rev B*, 2002, 66: 094402
- Wang D H, Liu H D, Tang S L, et al. Low-field magnetic entropy change in $\text{Dy}(\text{Co}_{1-x}\text{Si}_x)_2$. *Solid State Commun*, 2002, 121: 199–202
- Provenzano V, Shapiro A J, Shull R D. Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ by the addition of iron. *Nature*, 2004, 429: 853–857
- Shen J, Gao B, Zhang H W, et al. Reduction of hysteresis loss and large magnetic entropy change in the NaZn_{13} -type LaPrFeSiC interstitial compounds. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 142504
- Zhao D, Liu J, Chen X, et al. Giant caloric effect of low-hysteresis metamagnetic shape memory alloys with exceptional cyclic functionality. *Acta Mater*, 2017, 133: 217–223
- Liu J, Gong Y, You Y, et al. Giant reversible magnetocaloric effect in MnNiGe-based materials: Minimizing thermal hysteresis via crystallographic compatibility modulation. *Acta Mater*, 2019, 174: 450–458
- Tohei T, Wada H. Change in the character of magnetocaloric effect with Ni substitution in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$. *J Magn Magn Mater*, 2004, 280: 101–107
- Wang C L, Liu J, Mudryk Y, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of DyCo_2C_x alloys. *J Alloys Compd*, 2019, 777: 152–156
- Mondal R, Nirmala R, Arout Chelvane J, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of rare earth intermetallic compounds $\text{HoCo}_{2-x}\text{Ni}_x$ ($x=0.75$ and 1.25). *Physica B-Condensed Matter*, 2014, 448: 9–12
- Ćwik J, Kolchugina N, Nenkov K. Effect of partial Ho-substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline DyCo_2 -based solid solutions. *J Alloys Compd*, 2013, 560: 72–79
- Law J Y, Franco V, Moreno-Ramírez L M, et al. A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the

magnetocaloric effect. *Nat Commun*, 2018, 9: 2680–2688

23 Arrott A. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Phys Rev*, 1957, 108: 1394–1396

24 Ballou R, Markosyan A S, Dubenko I S, et al. Gigantic increase in the Curie temperature of the $R(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ (R: heavy rare earths) systems at small Mn concentrations. *J Magn Magn Mater*, 1992, 110: 209–214

Tuning phase transitions and optimization of the magnetocaloric effect in $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys

XU ChengCheng¹, WANG LiSheng¹, WANG HaoBo^{1,2} & HAN ZhiDa^{1,3*}

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China;

² School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

³ Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China

In magnetic refrigerants, tuning the materials to the first-order/second-order borderline is expected to equip the material with the advantages of the first- and second-order transitions. In this work, we performed a systematic study on the nature of the phase transition, the magnetic entropy change, and the hysteresis loss in the Mn-doped $\text{Ho}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ alloys. We found that at $x = 0.02$, the material was close to the borderline of the first-order/second-order transition and exhibited a large magnetocaloric effect along with a small hysteresis loss. At $x > 0.02$, the phase transition in the sample became a second-order type, and the magnetocaloric effect was greatly reduced. These results indicate that tuning the nature of phase transition in the RCO_2 -based magnetic material is an effective strategy of optimizing its magnetocaloric performance.

laves alloy, first-order transition, second-order transition, magnetocaloric effect

PACS: 75.30.Sg, 75.47.Np, 64.70.-p

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0284](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0284)