稀土元素La在MnCoGe体系中的掺杂效应

张红国¹, 石晋豪¹, Hidayah Andi Imam¹, 吴正¹, 乔文静², 岳明^{1*}

1. 北京工业大学材料与制造学部, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124;

2. 天津博雅全鑫磁电科技有限公司, 天津 301900

*联系人, E-mail: magnetic@bjut.edu.cn

收稿日期: 2020-08-26; 接受日期: 2020-10-31; 网络出版日期: 2021-05-18

北京市自然科学基金(编号: 2182006)、北京市教委科研计划科技一般项目(编号: KM201710005006)、国家自然科学基金(编号: 51401002)和北京市重点学科建设项目(编号: PXM2019_014204_500031)资助

摘要 MnCoGe是MM'X型马氏体相变材料体系中最具代表性的研究对象之一. 由于其结构相变温度高于自身的磁有序温度, 研究者采用了各种调控方法来降低结构相变温度以实现磁共结构耦合. 但是, 针对稀土元素在这类体系中的掺杂效应较少被报道. 因此, 本文研究了 $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)系列化合物的结构与磁性. La的加入引起主相中Mn和Ge元素的成分缺失, 使得马氏体转变温度逐渐降低, 实现了磁共结构耦合. 然而, 由于La导致元素成分缺失的能力有限, 进一步增加掺杂量导致析出更多的第二相但却没有引起相变温度的持续降低. 在微观组织中观察到主相被针状第二相分隔成小“畴”, 这可能是高La含量样品中存在大量残余奥氏体相的原因.

关键词 MM'X, MnCoGe, 磁结构耦合, 磁热效应, 稀土元素

PACS: 75.50.-y, 75.90.+w, 75.30.-m, 75.30.Sg, 75.30.Kz

1 引言

作为一类新兴的铁磁马氏体相变材料, 六角MM'X (M, M'=过渡金属, X=Si, Ge, Sn等主族元素)化合物近年来得到了广泛的关注和研究^[1]. 除了与传统磁场驱动马氏体相变材料类似的特性外, 这类材料还具有独特的顺磁-铁磁型马氏体相变“居里温度窗口”现象^[2]. 基于此特点可以实现对磁共结构耦合转变在超宽温区内进行设计和调控^[3], 使其具有成为优良磁性功能材料的潜力和优势.

MM'X材料的马氏体相变大都发生在高温顺磁区间, 因而相变前后磁化强度没有显著差异, 也就不能对外加磁场产生响应, 尚不能称之为磁性马氏体磁相变材料. 只有当材料的结构相变温度低至马氏体的磁有序温度之下时, 结构相变与磁性转变同时发生, 才能建立起磁共结构耦合型相变. 此时, 相变前后的两相之间具有最大的磁性差异. 这样一来, 外加磁场就可以对相变前后两相引入不同程度的Zeeman能, 从而改变两相的平衡温度, 引发磁场驱动的马氏体相变, 获得预期的磁相变材料. 因此, 如何有效地降低结构相变温

引用格式: 张红国, 石晋豪, Hidayah Andi Imam, 等. 稀土元素La在MnCoGe体系中的掺杂效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067513
Zhang H G, Shi J H, Hidayah A I, et al. Effect of doping with rare-earth element La in MnCoGe system (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067513, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0330](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0330)

度以使磁相变和结构相变耦合起来是MM'X材料研究的重要内容之一.

MnCoGe是MM'X型马氏体相变材料体系中最具代表性的化合物之一. 它的相变温度高于体系的磁有序温度^[4], 研究者因此采用了各种调控方法来实现磁共结构耦合. (1) 过渡金属空位: 通过减少MM'X合金中某一元素的含量来引入原子空位, 或者通过热处理过程产生热空位, 从而导致马氏体相变温度的显著下降^[5-7]. Liu等人^[2,8]正是在对此问题的研究中, 通过Mn含量的调控, 发现了“居里温度窗口”现象. (2) 引入间隙原子: 通过B^[9]和C^[10]等间隙原子的引入调节局部化学键, 从而有效降低马氏体相变温度. (3) 施加外部压力^[11]: 基于膨胀型马氏体相变特点, 利用物理压力改变相变前后两相的自由能关系, 从而降低结构相变温度, 实现磁结构耦合. 正是基于这种机制, MM'X体系中的弹热效应和压热效应也具有一定研究前景^[12]. (4) 元素化学替代: 元素替代法是最为常见、也是较容易控制和调整相变温度的方法. 用Si^[13], Sn^[14,15], Al^[16,17], Fe^[18,19], Cr^[20], V^[21], Co^[22], Ti^[23], Cu^[24-26], Ni^[27,28], Zn^[29], Ga^[30], In^[12], Si^[31], Zr和Pd^[32]等元素替代过渡金属(Mn, Co)或主族元素(Ge)都被证明是有效的. Liu等人^[33]针对包括MnCoGe在内的MM'X体系提出的“等结构合金化”方法, 为基于元素替代方法的成分设计提供了重要模板, 也为加深理解元素替代所产生的效果和规律奠定了基础.

但是, 在众多元素替代案例中, 并没有涉及稀土元素, 因此对其在MM'X体系中的替代效应目前还缺乏了解. 事实上, 作为一类特殊而重要的功能性元素, 稀土元素在Heusler合金^[34]及Fe-Ga磁致伸缩材料^[35]等金属间化合物中的作用都已得到较深入的研究. 例如, 稀土元素掺杂后会引发Fe-Ga合金基体A2相晶格的四方畸变, 从而产生较大的磁晶各向异性, 使得合金表现出超磁致伸缩性能. 而在Heusler合金中, 稀土元素主要以晶界第二相形式存在, 能够明显提高脆性基体的压缩塑性. 这些问题引起了我们研究关于稀土元素对MM'X体系马氏体相变影响的兴趣.

我们在之前的研究中考察了Y元素对MnCoGe系统的相稳定性和磁性能的影响^[36]. 通过Y掺杂成功降低了结构相变温度, 并获得了跨度为86 K的居里温度窗口. 在该系统中还发现了有趣的临界现象, 即在降温过程中体系表现出磁共结构耦合的单一相变, 而在

升温过程中表现出分离的两个磁和结构相变. 我们利用这一特点计算了结构相变与磁有序过程各自对于总熵变的贡献. 而这些特性都可能源于在MnCoGe中单一晶位上掺杂Y会引起Mn和Ge的双重成分缺失, 说明稀土元素通过形成第二相造成结构相变温度的移动也是调控MM'X体系磁结构相变的有效途径. 然而, Y元素从尺寸和电子构型上与5d周期的镧系元素具有较大差别, 不具有典型性和代表性. 因此, 在本文中, 我们将进一步扩展对于MnCoGe体系中稀土元素替代效果的探索, 以稀土元素镧(La)取代Mn元素来研究稀土元素的非磁性效应对磁共结构转变的影响.

2 材料与方法

以高纯单质Mn, Co, Ge和La (纯度>99.9%)金属为原料, 按照名义成分在高纯氩气氛下用电弧熔炼法制备了Mn_{1-x}La_xCoGe ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ 及 0.05)系列样品. 并制备了Mn_{0.9}La_{0.1}CoGe合金作为微结构观察样品, 铸锭经过4次翻转和重熔, 以确保其均匀性.

使用Bruker D8 X射线粉末衍射仪对样品的室温晶体结构进行了表征, 所使用的射线源为Cu-K α 辐射. 通过扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)对样品的微观形貌和元素组成进行了表征. 利用Quantum Design公司制造的振动样品磁强计(VSM, Verslab), 在100 Oe磁场及100–400 K温度范围内采用ZFC (Zero Field Cooling)和FC (Field Cooling)模式对样品的磁化强度-温度依赖曲线 $M(T)$ 进行了测量. 随后采用温度循环方式^[37]在最大3 T外加磁场下测得了降温过程中的等温磁化曲线 $M(H)$. 最后基于等温磁化曲线使用Maxwell关系式^[38]计算了样品的磁熵变数值随温度的变化.

3 结果和讨论

图1给出了Mn_{1-x}La_xCoGe ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$)系列化合物的X射线衍射(XRD)图谱. 由于马氏体相变的自限性, 母合金MnCoGe中除了正交结构马氏体的衍射峰外, 还存在少量的六方结构奥氏体峰. 随着La取代量的提升, 后者含量不断增加. 这通常可视为是马氏体相变温度降低的迹象. 此外, 可以看到铸锭在制备完成后的崩碎程度也随着La的掺入逐渐降低. 当 $x=0.05$ 时, 已经可以基本保持“纽扣”形态. 这

图1 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ 化合物的XRD图谱, 上排插图为铸锭形貌

Figure 1 (Color online) XRD patterns from $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds, the up row shows the morphology of the casted ingots.

种崩碎现象在MM'X系统中很常见, 当马氏体相变温度高于室温时, 在相变过程中, 由于两相之间较大的体积差异带来了巨大的内应力, 从而导致铸锭崩碎. 而崩碎程度的降低从另一个侧面说明相变温度的降低或者相变前后体积差异的减小. 这些结果预示了La替代Mn可能降低了MnCoGe的马氏体相变温度. 此外, 如图1所示, 当La含量为3%时, 出现了顺磁第二相 LaCo_2Ge_2 结构的衍射峰^[39]. 在(Mn, Y)CoGe体系中也观察到了类似的第二相, 这是导致主相中Mn和Ge元素成分缺失的主要原因.

图2显示了在降温 and 升温过程中 $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ 化合物的 $M(T)$ 曲线. 当 $x=0$ 时 $M(T)$ 代表了马氏体相的磁有序过程, 是典型的二级磁转变. 对于 $x=0.01$ 和 0.02 的样品, 升降温 $M(T)$ 曲线显示出明显的热滞后现象, 分别

图2 (网络版彩图) 在0.01 T磁场下, $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ 化合物在加热和冷却模式下的 $M(T)$ 曲线

Figure 2 (Color online) $M(T)$ curves measured under a magnetic field of 0.01 T in both heating and cooling modes for the $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds.

约为29和22 K, 是一级相变的典型特征. 它表示 $x=0.01$ 和 0.02 的样品马氏体相变温度低于马氏体相的居里温度($T_C^M \approx 342$ K), 在马氏体相变同时发生了顺磁到铁磁(PM-FM, 反之亦然)的磁有序转变. 当 x 增加到 0.03 和 0.05 时, $M(T)$ 曲线的热滞后大幅减小, 如表1所示, 一级相变特征逐渐减弱. 更值得注意的是, 其结构相变温度并没有像我们期待的那样持续降低到奥氏体相居里温度(T_C^A), 即没有完全建立像(Mn, Y)CoGe体系中那样完整的居里温度窗口, 其降温过程中测得的转变温度还出现了上升的趋势. 此现象似乎与图1所示的两个样品中六方奥氏体含量的增加相矛盾. 这可以从两个方面进行解释.

对于 $x \leq 0.02$ 的样品, La在MnCoGe中的引入导致了主相失稳和第二相 LaCo_2Ge_2 的出现, 使得基体中Mn

表1 $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ 合金的相变温度(T_M , 降温/升温)、热滞(ΔT_{hys})、0–3 T下最大磁熵变(ΔS_M)和相对制冷能力(RCP)

Table 1 Transition temperature (T_M , cooling/warming), thermal hysteresis (ΔT_{hys}), maximum entropy change under 0–3 T (ΔS_M), and refrigerant capacity (RCP) of $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds

样品	T_M (K)	ΔT_{hys} (K)	ΔS_M (J/(kg K))	RCP (J/kg)
$\text{Mn}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CoGe}$	333/362	29	5.68	108
$\text{Mn}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{CoGe}$	345/367	22	5.22	166
$\text{Mn}_{0.97}\text{La}_{0.03}\text{CoGe}$	356/365	9	3.0	141
$\text{Mn}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{CoGe}$	357/365	8	2.0	—

和Ge元素成分缺失. 这样的元素成分缺失会导致MnCoGe晶格中的Co和Ge晶位出现空位, 体系中的价电子浓度降低, 削弱了Co-Ge键的强度, 导致马氏体相变温度降低, 从而实现了磁结构耦合^[8]. 为了更深入地说明第二相的产生对相变的影响, 我们制备了Mn_{0.9}-La_{0.1}CoGe样品, 其在室温下是完整的铸锭形态, 便于SEM观察. 图3给出了该样品的微观形貌和不同区域的EDS结果. 通过与Mn_{0.97}Y_{0.03}CoGe样品的EDS结果对比可以看出^[36], La的掺入也导致LaCo₂Ge₂型第二相的形成, 而引起主相中Mn, Ge原子元素成分缺失. 这与上文中对于x≤0.02样品的分析是一致的. 而与(Mn, Y)CoGe体系不同的是, LaCo₂Ge₂中稀土原子数与Mn和Ge的比例与YCo₂Ge₂相中的比例有较大差异, 前者对Mn元素的吸纳能力远不如后者. 因此, La掺杂量达到0.1时, 所产生的Mn元素缺失才达到Y掺杂0.03的水

平. 这是当x=0.03和0.05时依然无法获得如Y掺杂那样完整的居里温度窗口的原因.

进一步, 从图3中还可以看出, 析出的LaCo₂Ge₂相形成独特的针状结构, 并将基体分离成小的“畴”. 其中一些“畴”的宽度只有几微米. 从文献^[40]中我们知道, 晶粒尺寸的减小可以明显抑制马氏体相变. 这恰好解释了图1中XRD的检测结果, 因为在足够小的“畴”中, 晶体将保持六角奥氏体结构而不发生相变. 当La含量升高时, 没有引起主相中成分的较大变化, 而是形成了大量第二相, 因而抑制了部分主相的相变过程. 与此同时, 相变的热滞也大幅减小, 从降温M(T)曲线上获得的相变温度就呈现出下降反升的趋势. 但从升温测得的M(T)曲线可以看出, 考虑到实验误差, 相变温度在x=0.02-0.05区间内几乎没有变化, 进一步验证了La掺杂量的提高并没有引起主相中Mn, Ge元素缺失

图3 (网络版彩图) Mn_{0.9}La_{0.1}CoGe样品的SEM图像, 插图为铸锭照片及各点的EDS成分. 下表为主相和第二相的平均成分和原子比例, 并与(Mn, Y)CoGe体系做对比

Figure 3 (Color online) SEM image of the Mn_{0.9}La_{0.1}CoGe sample, the insets show the composition of EDS results and the photo of the casted ingot. The lower table presents the average composition of the matrix and secondary phase, and the atomic ratios, comparing with the (Mn, Y)CoGe system.

图4 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ ((a) $x=0.01$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.03$ 和(d) $x=0.05$)化合物在3 T磁场变化下的 $M(H)$ 曲线

Figure 4 (Color online) $M(H)$ curves of the $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds in a field change of 3 T, in which (a) $x=0.01$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.03$ and (d) $x=0.05$.

图5 (网络版彩图)由3 T磁场变化下 $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ 化合物等温磁化曲线计算出的磁熵变化

Figure 5 (Color online) Magnetic entropy changes derived from isothermal magnetization curves for $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds under a field change of 3 T.

量的进一步增加, 也就没有改变基体相的相变温度.

图4显示了降温过程中相转变温度附近的等温磁化曲线. 对于 $x=0.01$ 和 0.02 样品, $M(H)$ 曲线在40 K左右的温度范围内表现出明显的磁场诱导的变磁转变和磁滞现象, 这与 $M(T)$ 曲线中观察到的一级磁结构转变一致. 而 $x=0.03$ 和 0.05 样品表现出较弱的一级磁转变特征, 变磁转变很不明显, 磁滞后相对较小. 根据这些 $M-H$ 曲线, 利用麦克斯韦关系式计算出的磁熵变(ΔS_M)如图5和表1所示. $x=0.01$ 和 0.02 样品的 ΔS_M 分别为5.68和5.22 J/(kg K). ΔS_M 的数值较低应与磁结构转变在较宽范围内完成及第二相导致的磁稀释作用有关. 然而, $x=0.01$ 和 0.02 样品的相对制冷能力分别为108和166 J/kg, 大于掺杂Y的体系^[36].

4 结论

综上, 本文研究了稀土元素La替代Mn元素对 MnCoGe 体系相稳定性和马氏体相变的影响. La原子通过形成第二相导致Mn和Ge元素成分缺失, 使得价电子浓度降低和Co-Ge键减弱, T_M 向低温方向移动.

然而, 由于La吸收Mn, Ge元素的能力不足, 高掺杂量虽导致第二相增多, 但相变温度并没有持续降低, 使得预期的居里温度窗口没有完全建立. 此外, 我们还观察

到具有独特针状组织的第二相, 它将基体分成若干小“畴”, 抑制了这些区域的马氏体相变. 该系列样品的RCP高于(Mn, Y)CoGe体系.

参考文献

- 1 Liu E K, Wang W H, Zhang H W, et al. Ni₂In-type hexagonal MM'X ferromagnetic martensitic-transformation materials (in Chinese). *Mater China*, 2012, 31: 13–25 [刘恩克, 王文洪, 张宏伟, 等. Ni₂In型六角MM'X铁磁马氏体相变材料及其研究进展. *中国材料进展*, 2012, 31: 13–25]
- 2 Liu E, Wang W, Feng L, et al. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets. *Nat Commun*, 2012, 3: 873
- 3 Wei Z Y, Liu E K, Li Y, et al. Unprecedentedly wide Curie-temperature windows as phase-transition design platform for tunable magneto-multifunctional materials. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500076
- 4 Johnson V. Diffusionless orthorhombic to hexagonal transitions in ternary silicides and germanides. *Inorg Chem*, 1975, 14: 1117–1120
- 5 Li Y, Zeng Q, Wei Z, et al. An efficient scheme to tailor the magnetostructural transitions by staged quenching and cyclical ageing in hexagonal martensitic alloys. *Acta Mater*, 2019, 174: 289–299
- 6 Wang J T, Wang D S, Chen C, et al. Vacancy induced structural and magnetic transition in MnCo_{1-x}Ge. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 262504
- 7 Liu J, Skokov K, Gutfleisch O. Magnetostructural transition and adiabatic temperature change in Mn-Co-Ge magnetic refrigerants. *Scripta Mater*, 2012, 66: 642–645
- 8 Liu E K, Zhu W, Feng L, et al. Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor Mn_{1-x}CoGe alloys. *Europhy Lett*, 2010, 91: 17003
- 9 Trung N T, Zhang L, Caron L, et al. Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 172504
- 10 Zhou H, Zhang H, Liu F, et al. Effects of interstitial C atoms on magnetostructural transformation and magnetocaloric effect in MnNi_{0.77}Fe_{0.23}GeC_x compounds. *J Appl Phys*, 2020, 128: 023902
- 11 Caron L, Trung N T, Brück E. Pressure-tuned magnetocaloric effect in Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe. *Phys Rev B*, 2011, 84: 020414
- 12 Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. Giant barocaloric effect in hexagonal Ni₂In-type Mn-Co-Ge-In compounds around room temperature. *Sci Rep*, 2015, 5: 18027
- 13 Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, et al. Large magnetic entropy change and broad working temperature span in CoMnSi_{0.88}Ge_{0.12} alloy. *J Phys D: Appl Phys*, 2009, 42: 015007
- 14 Hamer J B A, Daou R, Özcan S, et al. Phase diagram and magnetocaloric effect of MnGe_{1-x}Sn_x alloys. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 3535–3540
- 15 Liu E, Du Y, Chen J, et al. Magnetostructural transformation and magnetoresponsive properties of MnNiGe_{1-x}Sn_x Alloys. *IEEE Trans Magn*, 2011, 47: 4041–4043
- 16 Zhang W G, Tegus O, Wu Y L, et al. Magnetocaloric effect in MnCo_{1-x}Al_xGe compounds. *J Mater Sci Technol*, 2009, 25: 781–784
- 17 Bao L F, Hu F X, Wu R R, et al. Evolution of magnetostructural transition and magnetocaloric effect with Al doping in MnCoGe_{1-x}Al_x compounds. *J Phys D: Appl Phys*, 2014, 47: 055003
- 18 Li G J, Liu E K, Zhang H G, et al. Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magnetoresponsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys. *J Magn Magn Mater*, 2013, 332: 146–150
- 19 Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, et al. The magneto-structural transition in Mn_{1-x}Fe_xCoGe. *J Phys D: Appl Phys*, 2016, 49: 175003
- 20 Liu K, Ma S C, Zhang L, et al. Tuning the magnetic transition and magnetocaloric effect in Mn_{1-x}CrCoGe alloy ribbons. *J Alloys Compd*, 2017, 690: 663–668
- 21 Ma S C, Zheng Y X, Xuan H C, et al. Large roomtemperature magnetocaloric effect with negligible magnetic hysteresis losses in Mn_{1-x}V_xCoGe alloys. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324: 135–139
- 22 Ma S C, Wang D H, Xuan H C, et al. Effects of the Mn/Co ratio on the magnetic transition and magnetocaloric properties of Mn_{1+x}Co_{1-x}Ge alloys. *Chin Phys B*, 2011, 20: 087502

- 23 Shamba P, Wang J L, Debnath J C, et al. The magnetocaloric effect and critical behavior of the $\text{Mn}_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{CoGe}$ alloy. *J Phys-Condens Matter*, 2013, 25: 056001
- 24 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
- 25 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
- 26 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
- 27 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
- 28 Zhang C L, Shi H F, Ye E J, et al. Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in MnCoGe-NiCoGe system. *J Alloys Compd*, 2015, 639: 36–39
- 29 Samanta T, Dubenko I, Quetz A, et al. Large magnetocaloric effects over a wide temperature range in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ge}$. *J Appl Phys*, 2013, 113: 17A922
- 30 Zhang D, Nie Z, Wang Z, et al. Giant magnetocaloric effect in MnCoGe with minimal Ga substitution. *J Magn Magn Mater*, 2015, 387: 107–110
- 31 Li Y W, Zhang H, Tao K, et al. Giant magnetocaloric effect induced by reemergence of magnetostructural coupling in Si-doped $\text{Mn}_{0.95}\text{CoGe}$ compounds. *Mater Des*, 2017, 114: 410–415
- 32 Gębara P, Śniadecki Z. Structure, magnetocaloric properties and thermodynamic modeling of enthalpies of formation of (Mn, X)-Co-Ge (X = Zr, Pd) alloys. *J Alloys Compd*, 2019, 796: 153–159
- 33 Liu E K, Zhang H G, Xu G Z, et al. Giant magnetocaloric effect in isostructural MnNiGe-CoNiGe system by establishing a Curie-temperature window. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 122405
- 34 Burzo E, Balazs I, Chioncel L, et al. Rare-earth impurities in Co_2MnSi : Improving half-metallicity at finite temperatures. *Phys Rev B*, 2009, 80: 214422
- 35 He Y, Jiang C, Wu W, et al. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe-Ga alloys: Effect of trace element doping. *Acta Mater*, 2016, 109: 177–186
- 36 Imam H, Zhang H G, Pan W J, et al. Magnetostructural transitions with a critical behavior in Y-doped MnCoGe compounds. *Intermetallics*, 2019, 107: 53–59
- 37 Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, et al. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321: 3559–3566
- 38 Pecharsky V K, Gschneidner Jr. K A. Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity. *J Appl Phys*, 1999, 86: 565–575
- 39 Liu H Y, Fu L, Guo Y Q. Structural, magnetic and electrical transport properties of ternary compound LaCo_2Ge_2 . *Appl Mech Mater*, 2014, 455: 148–153
- 40 Wu R, Shen F, Hu F, et al. Critical dependence of magnetostructural coupling and magnetocaloric effect on particle size in Mn-Fe-Ni-Ge compounds. *Sci Rep*, 2016, 6: 20993

Effect of doping with rare-earth element La in MnCoGe system

ZHANG HongGuo¹, SHI JinHao¹, HIDAYAH Andi Imam¹, WU Zheng¹,
QIAO WenJing² & YUE Ming^{1*}

¹ Faculty of Materials and Manufacturing, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education of China,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

² Tianjin Topmag Magnet Group Co., LTD, Tianjin 301900, China

MnCoGe is one of the most representative materials that undergoes martensitic transformation in the MM'X system. Because the phase transition temperature of MnCoGe is higher than its magnetic ordering temperature, various methods have been used to decrease the phase transition temperature and realize magneto-structural coupling. However, there are rare reports about the effect of doping with rare-earth elements. In this work, the structures and physical properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{La}_x\text{CoGe}$ compounds with $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$, and 0.05 were studied. The introduction of La causes a deficiency of both Mn and Ge atoms in the main phase, which leads to a decrease in the martensitic transformation temperature and the realization of magneto-structural coupling. However, due to its limited ability of deficiency formation, a further increase in the La content leads to large amount of secondary phase instead of a continuous decrease of the phase transition temperature. Additionally, the MnCoGe matrix is found to be divided into small “domains” by the needle-like secondary phase, which is the reason for the large amount of retained austenite phase in the sample with a high La content.

MM'X, MnCoGe, magneto-structural coupling, magnetocaloric effect, rare-earth element

PACS: 75.50.-y, 75.90.+w, 75.30.-m, 75.30.Sg, 75.30.Kz

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0330](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0330)