

# Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物的磁性能与磁热效应

王 岛<sup>1</sup>, 马 垒<sup>1,2</sup>, 赵世谦<sup>1</sup>, 郭永斌<sup>1</sup>

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

(2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用球磨和固相烧结相结合的方法制备了 Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物, 并对其晶体结构、磁性能和磁热效应进行了研究。结果表明, Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物的物相为 Co<sub>2</sub>B 单相结构, 具有 CuAl<sub>2</sub>型体心正方晶体结构, 空间群为 I14/mcm; 在居里温度 T<sub>C</sub>=175 K 附近, 化合物发生了铁磁(FM)-顺磁(PM)二级磁相转变, 热滞为 0.7 K; Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物在外磁场 0~5 T 变化下的最大磁熵变 ΔS<sub>M</sub> 为 1.17 J·(kg·K)<sup>-1</sup>, 其对应的温度不随外场的变化而变化。

**关键词:** Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物; 居里温度; 磁性能; 磁热效应

中图法分类号: TG115.22; TG115.27

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2782-05

磁制冷技术是一种基于磁性材料的磁热效应(MCE)来实现制冷的新技术。与传统气体压缩制冷相比, 具有新型、高效、节能环保等优点。因此, 磁制冷技术引起了人们广泛的研究与探索<sup>[1-17]</sup>。磁热效应是磁性材料在变化磁场下固有的磁热交换现象, 表现形式为等温磁熵变 (ΔS<sub>M</sub>) 或是绝热温变 (ΔT<sub>ad</sub>), 所以 ΔS<sub>M</sub> 和 ΔT<sub>ad</sub> 是衡量磁热效应的重要参数。一级相变磁性材料被认为具有较大的 ΔS<sub>M</sub> 和 ΔT<sub>ad</sub>。开发低磁场(永磁材料提供的磁场)下使用的磁制冷材料要解决的关键问题之一, 就是寻求具有潜在的巨磁热效应(GMCE)的新材料。众所周知, 磁性材料基于相变的特点, 被划分为两类: 一级相变材料和二级相变材料<sup>[2]</sup>。相比之下, 一级相变又划分为磁共结构转变和磁弹性转变<sup>[3]</sup>。近些年来, 室温磁制冷材料的研究取得了巨大的进步, 很多材料脱颖而出, 如 1997 年发现的稀土化合物 Gd<sub>5</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>4</sub><sup>[4,5]</sup>以及 2001 年发现的 La(FeSi)<sub>13</sub><sup>[6]</sup>和 2002 年 Tegus 等<sup>[7]</sup>人发现过渡族化合物 MnFe(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>)都具有巨磁热效应(GMEC), 且都属于一级相变材料。这不仅为研究新的制冷材料开辟了一条道路, 而且也说明了在无稀土元素的合金及其衍生化合物的一级相变材料中, 同样可以获得巨磁热效应。其中, 过渡族金属化合物 MM'X 系的物理性能(磁性能)被广泛研究<sup>[8-12]</sup> (M, M' 为过渡族元素, X 为主族元素 B、Si 和 Ge 等)。改变组成元素或成分可以观察到各种有趣的物理性能, 如超导、磁有序, 磁场诱导

的磁相转变<sup>[13]</sup>、磁电阻<sup>[14]</sup>、磁致伸缩效应<sup>[15]</sup>和磁热效应(MEC)<sup>[16,17]</sup>等, 最近报道的 MnCoSi<sup>[18]</sup>化合物(MMX 系化合物)具有磁场诱导的一级磁相变特征, 磁性是从反铁磁性(AFM)到铁磁性(FM)转变。文献[19]报道了(Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>B 对磁化强度、晶格参数的测量和等静压力对居里温度 T<sub>C</sub> 的影响, 实验结果表明了当 x≤0.6 时, 是铁磁性; 0.6≤x≤1 时, 是顺磁性。但没有对一些磁性能和磁热效应详细的报道。Guillou 等<sup>[10]</sup>人通过调节 Co/Fe 成分比例来调控化合物(Co, Fe)MnP 的磁相转变, 获得了较大的磁热效应; 并在 MnFe<sub>0.95</sub>P<sub>2/3</sub>Si<sub>1/3</sub> 化合物中用 B 替代 P 元素来调控其磁性转变和转变温度<sup>[20]</sup>。杜乾衡等<sup>[21]</sup>人通过调节 Si/P 的比例, 主要研究了 P 掺杂对 MnCoSi 的结构、磁相转变和磁热效应的影响。而 L. Ma 等<sup>[16]</sup>人研究了反铁磁(Mn, Co)<sub>2</sub>(Si, P)化合物的结构、磁性能和磁热效应, 当 Mn/Co 比例为 1.2/0.8 时具有最大的磁熵变。通过文献的报道发现, 过渡族金属化合物 MM'X 系中的 2:1 化合物更能引起人们的兴趣。

本实验在前人探索 2:1 化合物的基础上, 并根据作者在(Mn, Co)<sub>2</sub>(Si, P)方面的前期研究成果<sup>[16]</sup>, 确定 Co/Mn 成分的比例 1.2/0.8, 并用 B 替换 Si 和 P 的位置, 进一步研究 Co<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>B 化合物的结构、磁性能和磁热效应。

## 1 实 验

收稿日期: 2017-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51461012); 广西信息材料重点实验室项目(161011-Z); 桂林电子科技大学-中铝广西有色金源稀土有限公司研究生联合培养基地专项经费资助项目(20160513-11-Z); 国家重点基础研究发展计划(2014CB643703); 广西自然科学基金(2016GXNSFAA380030)

作者简介: 王 岛, 男, 1992 年生, 硕士生, 桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004, E-mail: 363414012@qq.com

原料的纯度分别为: 99.95%的 Mn, 99.99%的 Co 和 B; 按  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  的化学计量比称量好后, 在 Ar 气氛保护下利用 QM-3SP4 行星式球磨机(转速: 350 r/min, 正反向交替运行 30 min, 中间定时间隔 10 min, 南京大学仪器厂)进行球磨 36 h, 将球磨好的粉末用自制模具(圆柱型模具, 外径为  $\varnothing 60$  mm, 内径为  $\varnothing 8$  mm)在 5 MPa 的压强下压成  $\varnothing 8$  mm  $\times$  5 mm 的圆柱形块体样品, 并用铝箔包裹住, 然后放入石英管中进行抽真空处理, 并且用氩气反复清洗 3 遍, 最后充入  $2 \times 10^4$  Pa 的氩气进行密封。样品在 950 °C 温度下烧结 7 d, 并随炉缓慢冷却至室温。用荷兰 PANalytical 公司生产的 EmpyreanPIXcel3D 型 X 射线衍射仪(XRD,  $U/I=45$  kV/40 mA, Cu 靶  $\text{K}\alpha_1$  辐射, 波长  $\lambda=1.540\ 56$  nm)在室温下测定多晶粉末样品的物相结构。用美国 Quantum Design 公司生产的 Ever Cool II 型综合物性测量系统(PPMS-9)中的 VSM 选件测量样品的磁性, 测量温区为 10~380 K, 最大磁场范围  $\pm 4000$  kA/m。

## 2 结果与讨论

图 1 为室温下  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  样品的 XRD 图谱及精修结果。从 XRD 图谱上看, 用固相反应法制备的  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物的物相符合  $\text{Co}_2\text{B}$  化合物的 PDF 卡片(PDF No.25-0241)上的衍射峰, 表明该化合物具有  $\text{CuAl}_2$  型体心正方晶体结构, 空间群为 I14/mcm<sup>[22]</sup>, 没有发现杂相。说明添加了 0.8 含量的 Mn 替代 Co 之后仍保持  $\text{Co}_2\text{B}$  的单相结构, 并没有发生结构转变。按照  $\text{Co}_2\text{B}$  的晶体数据, 通过精修软件 FullProf 进行 Rietveld 拟合, 得到较好的拟合结果, 如图所示; 化合物的晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和晶胞体积  $V$  分别是 0.509 52, 0.509 52, 0.422 60 nm 和 0.109 71 nm<sup>3</sup>。

图 2 给出了  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在磁场为 16 和 80 kA/m 下的磁化强度( $M$ )随温度( $T$ )变化的曲线,

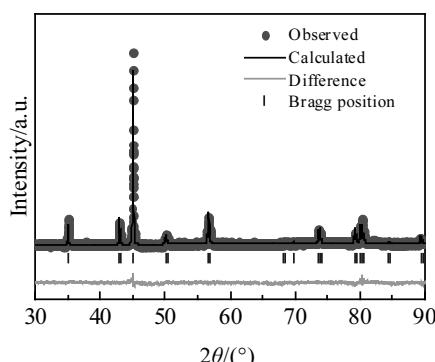


图 1  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound

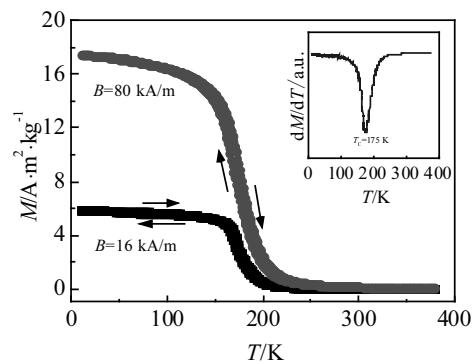


图 2  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在 16 和 80 kA/m 磁场下磁化强度随温度变化的升温曲线(插图为  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在 80 kA/m 升温的  $dM/dT-T$  曲线)

Fig.2 Temperature dependence of magnetization for the  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound on heating and cooling in the field of 16 and 80 kA/m (the inset shows  $dM/dT$  vs  $T$  curves at 80 kA/m for the  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound on heating)

遵循先升温后降温的顺序进行测试, 测量温区为 10~380 K, 升温速率为 2 K/min。从图中可以清楚的看到在 16 和 80 kA/m 不同外磁场下, 磁化强度  $M$  分别是 5.87 和 17.23 A·m<sup>2</sup>·kg<sup>-1</sup>。80 kA/m 下的  $M-T$  曲线相对 16 kA/m 的  $M-T$  曲线向右移动, 是因为磁场和热运动相互作用导致的结果。通过温度诱导的磁相转变均是从铁磁(FM)到顺磁(PM), 化合物的  $T_c$  为 175 K, 是由 80 kA/m 升温  $M-T$  曲线通过  $dM/dT-T$  曲线的极值点对应温度所确定的, 如图 2 中的插图所示。根据报道<sup>[19,23~25]</sup>, 单一的  $\text{Co}_2\text{B}$  化合物的居里温度在 425~433 K 之间, 说明 0.8 含量的 Mn 替代 Co 之后, 使得  $T_c$  降低。这是由于过渡族金属 Mn 是反铁磁性元素, Co 是铁磁性元素, Mn 掺杂使  $\text{Co}_2\text{B}$  化合物内的反铁磁相互作用增强, 铁磁相互作用减弱, 从而使得化合物的居里温度降低<sup>[26,27]</sup>。另一方面,  $\text{Co}_2\text{B}$  化合物的是  $\text{CuAl}_2$  型体心正方晶体结构, 每个 Co 原子在晶体结构中占有相同的几何位置, 且具有相同物质环境<sup>[25]</sup>, Mn 的替代改变了 Co 原子晶格点阵和化学环境, 从而降低了 Co 原子的净磁矩。随温度升高, 当温度达到居里温度时, 因这时分子热运动或是热振动足以使相邻的 Co-Co、Co-Mn 原子(或分子)之间的交换耦合作用突然消失, 从而瓦解了磁畴内磁矩有规律的排列, 此时磁畴消失, 铁磁性变为顺磁性<sup>[28]</sup>。从图中 2 条  $M-T$  曲线可以看出, 升温和降温曲线不重合说明化合物存在着一定的热滞  $\Delta T_{\text{hys}}$ , 通过对升、降温  $M-T$  曲线求偏导数的极值点的差可求出热滞大约为 0.7 K, 对磁热材料来说, 热滞值

小于 1 K 被认为比较理想，这表明该化合物具有热滞低的优良特性。

图 3a 是  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在  $T_C$  附近的等温磁化 ( $M-H$ ) 曲线，外磁场变化为 0~4000 kA/m，测量温度范围 90~283 K，温度间隔 10 或 3 K。从图中可以看出，该化合物呈现出明显的铁磁性，并随着温度的升高，化合物的磁化强度逐渐降低，且降低幅度较大，其  $\Delta M/M$  值变化幅值可达 75.4%， $M_s$  表现出对温度具有敏感的响应特性，表明其在低温磁热传感器方面具有良好的应用前景。在 150~160 K 之间出现磁化强度的跳跃是因为测试的温度间隔不同所致。随磁场的增加，在居里温度  $T_C=175$  K 附近并没有出现类似  $\text{CoMnSi}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$ <sup>[29]</sup>， $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ <sup>[8]</sup>， $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ <sup>[6]</sup>， $\text{Gd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Ge}_2$ <sup>[15]</sup>， $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}$ <sup>[7]</sup> 和  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ <sup>[5]</sup> 合金的 S 型的磁矩突变曲线，即在居里温度  $T_C$  附近没有发生由磁场引起的巡游电子的变磁转变现象，这也是未能使磁熵变发生突变的原因之一。为了进一步确定  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在 5 T 磁场变化下的磁相变类型。根据朗道相变理论<sup>[30,31]</sup>，在居里温度  $T_C$  附近，样品的磁化强度( $M$ )与磁场强度( $H$ )之间的关系用公式表示为： $\alpha + \beta M^2 = \mu_0 H / M$ ，其中  $\alpha$  和  $\beta$  为朗道系数。由等温磁化曲线  $M-H$  转换为  $H/M-M^2$  的 Arrott plot 曲线时， $\beta$  表示其斜率。根据巡游电子 s-d 模型<sup>[32]</sup>，通过斜率符号的正负可以确定磁相转变类型。若  $\beta$  全部为正，则表示材料发生了二级相变；若  $\beta$  为负或部分为负，则判定此磁相转变是一级相变。因此，将  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在  $T_C$  附近等温磁化曲线  $M-H$  转换为  $H/M-M^2$  的 Arrott plot 曲线，如图 3b 所示。从图中可以看出，化合物的 Arrott 曲线  $\beta$  表现全部为正，则表明化合物发生的磁相转变是从铁磁 (FM) 到顺磁 (PM) 的二级相变。

图 4 为  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在居里温度  $T_C$  附近、外磁场变化范围为 0~4000 kA/m、温度分别为 169、172 和 175 K 下的等温磁化和退磁曲线。从图中可以看出，每个温度下的磁化曲线和退磁曲线基本上完全重合，说明磁滞非常小。这比报道的  $\text{CoMnSi}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$  (约 280 kA/m)<sup>[29]</sup> 和  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$  (约 1600 kA/m)<sup>[33]</sup> 低得多。这表明该材料具备了作为磁制冷应用要求低磁滞的条件，在磁滞方面表现出优良的应用前景。

根据 Maxwell 关系<sup>[34]</sup> (公式 1)，由任意相邻两条等温磁化曲线间的面积可以得到该化合物的等温磁熵变：

$$\Delta S_M(T, B) = \int_0^{B_{\max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B dB_{\max} \quad (1)$$

在具体的计算中把积分转化为求和，得到公式：

$$\Delta S_M(T, \Delta B) = \sum_i \frac{M_i(T + \Delta T/2, B_i) - M_i(T - \Delta T/2, B_i)}{\Delta T} \Delta B_i \quad (2)$$

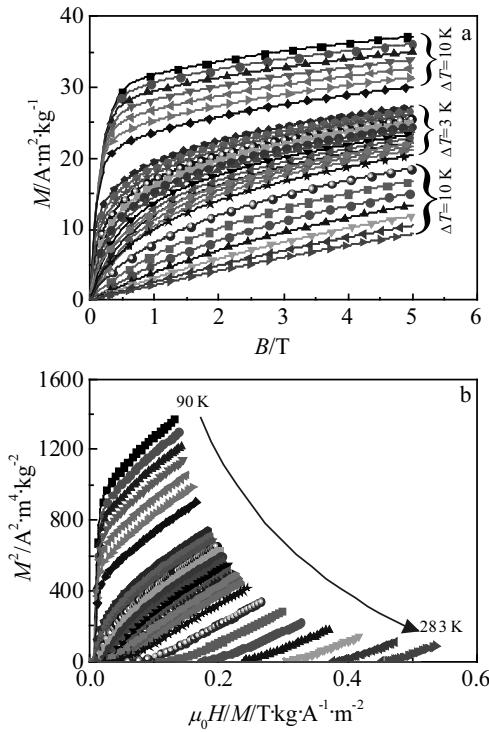


图 3  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在  $T_C$  附近的等温磁化曲线和 Arrott 曲线

Fig.3 Isothermal magnetization curves (a) and Arrott plots (b) of  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound in the vicinity of  $T_C$

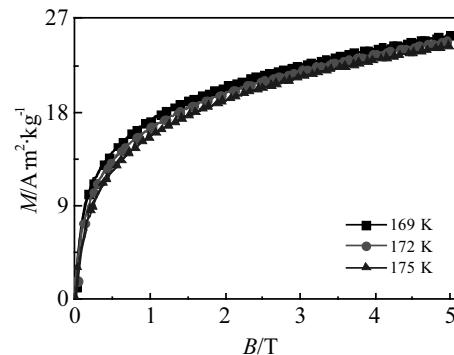


图 4  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在 169、172 和 175 K 温度下磁化和退磁曲线

Fig.4 Magnetization and demagnetization curves for the  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound at 169, 172 and 175 K

其中， $M_i(T + \Delta T/2, B_i)$  和  $M_i(T - \Delta T/2, B_i)$  表示在磁场为  $B_i$  时，温度分别为  $T + \Delta T/2$  和  $T - \Delta T/2$  时的磁化强度， $\Delta B_i$  是外磁场的变化， $\Delta T$  为相邻 2 条等温磁化曲线间的温度间隔。图 5 给出了  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物分别在 1.0, 2.0, 3.0 和 5.0 T 外磁场下的等温磁熵变 ( $\Delta S_M$ ) 随温度  $T$  的变化曲线。化合物在 0~5.0 T 外磁场下的

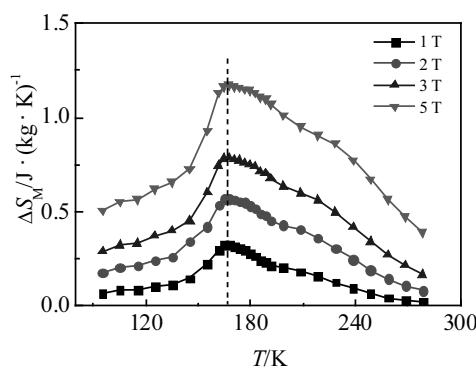


图 5  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物在 1.0, 2.0, 3.0 和 5.0 T 磁场下的等温磁熵变曲线

Fig.5 Isothermal magnetic entropy changes for the  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound in external fields of 1.0, 2.0, 3.0 and 5.0 T

最大磁熵变为  $\Delta S_M$  为  $1.17 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 。从图中可以看出, 该化合物等温磁熵变最大值都出现在同一个温度点, 这个温度与居里点几乎保持一致, 说明化合物受到场致变磁影响小, 这也与化合物的等温磁化曲线(图 3a)没有发生 S型磁矩突变的变磁转变现象相一致。这与  $\text{CoMnSi}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}$  合金的最大磁熵变随磁场增加向低温偏移较大的现象不同<sup>[29]</sup>,  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  的这一特点更有利于应用。另外, 与  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ <sup>[5]</sup> 和  $\text{MnFeP}_{0.45}\text{As}_{0.55}$ <sup>[7]</sup> 化合物相比,  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物具有原材料丰富、生产成本低和无污染的特点, 这些特性为其在室温磁制冷领域的应用奠定了良好的基础。

磁制冷量是评价磁制冷材料的另一个重要指标。

利用公式<sup>[35]</sup>  $RCP = \left| \int_{T_1}^{T_2} \Delta S^M(T) dT \right| \approx \left| \Delta S_{\max}^M \delta T_{FWHM} \right|$  可以求得材料的磁制冷量, 式中  $T_1$  为初始温度,  $T_2$  为结束温度,  $\Delta S^M(T)$  为磁熵变对温度的函数,  $\Delta S_{\max}^M$  为最大磁熵变,  $\delta T_{FWHM}$  为  $\Delta S^M(T)-T$  曲线的半高全宽。经计算, 化合物在不同外磁场 1.0, 2.0, 3.0 和 5.0 T 下的磁制冷量分别为 20.78, 36.41, 47.88 和 71.55 J/kg, 这可以与闫君等<sup>[36]</sup>人报道的  $\text{Mn}_3\text{Sn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{C}_{1.1}$  相比拟, 是具有一定潜力的室温磁制冷材料。

### 3 结 论

1) 通过球磨和固相烧结的方法制备了  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物, 物相为  $\text{Co}_2\text{B}$  的单相结构, 具有  $\text{CuAl}_2$  型体心正方晶体结构、空间群为 I14/mcm。

2)  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  化合物的居里温度  $T_C$  为 175 K, 具有铁磁到顺磁的二级相变过程, 其  $\Delta M/M$  值在 90~283

K 范围内变化幅值可达 75.4%, 显示在低温磁热传感器方面具有良好的应用前景。

3) 在 0~5 T 外磁场变化下, 热滞为 0.7 K, 该化合物的最大等温磁熵变为  $1.17 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ , 且其对应的温度不随外场的增加而变化。这些优良特性显示了其在室温磁制冷领域具有潜在的应用价值, 也为研究  $\text{Co}-\text{Mn}-\text{B}$  体系材料的磁性能和磁热效应提供了一些新的线索或信息。

### 参 考 文 献 References

- [1] Tekgül A, Çakır Ö, Acet M et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2015, 118: 15
- [2] Trung N T, Biharie V, Zhang L et al. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 96: 162 507
- [3] Dung N H, Zhang L, Ou Z Q et al. *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99: 092 511
- [4] Casanova F, Labarta A, Batlle X et al. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 86: 262 504
- [5] Pecharsky V K, Gschneidner K A, Giant J et al. *Physical Review Letters* [J], 1997, 78(23): 4494
- [6] Hu F X, Shen B G, Sun J R et al. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 78(23): 3675
- [7] Tegus O, Brück E, Buschow K H J et al. *Nature*[J], 2002, 33(14): 150
- [8] Zhang C L, Chen J, Wang T Z et al. *Solid State Communications*[J], 2011, 151: 1359
- [9] Li G J, Liu E K, Zhang H G et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2013, 332: 146
- [10] Guillou F, Brück E. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114: 143 903
- [11] Chen J H, Wei Z Y, Liu E K et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2015, 387: 159
- [12] Sun A L, Liu J H, Jiang C B et al. *Physica B Condensed Matter*[J], 2015, 474: 27
- [13] Caron L, Miao X F, Klaasse J C P et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 103: 112 404
- [14] Ma S C, Hou D, Gong Y Y et al. *Applied Physics Letters*[J], 2013, 104: 022 410
- [15] Gong Y Y, Zhang L, Cao Q Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 628: 146
- [16] Ma L, Guillou F, Yibole H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 625: 95
- [17] Guillou F, Porcari G, Yibole H et al. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(17): 2671
- [18] Chen J H, Wei Z Y, Liu E K et al. *Journal of Magnetism and*

- Magnetic Materials*[J], 2015, 387: 159
- [19] Kadomatsu H, Ishii F, Fujiwara H et al. *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1979, 47(4): 1078
- [20] Guillou F, Yibole H, Dijk N H V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 632: 717
- [21] Du Qianheng, Chen Guofu, Yang Wenyun et al. *Chinese Physics B*[J], 2015, 24(6): 551
- [22] Kanomata T, Ise Y, Kumagai N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 259: L1
- [23] Bormio-Nunes C, Nunes C A, Coelho A A et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(1): 5
- [24] Aronsson B, Lundström T, Engström I et al. *Some Aspects of the Crystal Chemistry of Borides, Boro-Carbides and Silicides of the Transition Metals*[M]. US: Springer, 1969: 3
- [25] Morimoto S, Ito A. *Hyperfine Interactions*[J], 1988, 41(1): 451
- [26] Geng Yaohang(耿遥祥), Tegus O(特古斯), Bi Lige(毕力格), et al. *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(6): 871
- [27] Song L, Wang G F, Ou Z Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 474: 388
- [28] Chen Xiang(陈湘), Chen Yungui(陈云贵), Tang Yongbo(唐永柏) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(14): 147 502
- [29] Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q et al. *Journal of Physics D Applied Physics*[J], 2008, 42: 15 007
- [30] Banerjee B K. *Physics Letters*[J], 1964, 12(1): 16
- [31] Bi Lige(毕力格), Tegus O(特古斯), Yi Riletu(伊日勒图) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2012, 61(7): 412
- [32] Liu G J, Sun J R, Shen J et al. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(3): 032 507
- [33] Krenke T, Duman E, Acet M et al. *Physical Review B*[J], 2007, 75(10): 4414
- [34] Geng Yaohang(耿遥祥), Tegus O(特古斯), Zhang Guifeng (张贵峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 384
- [35] Jr K A G, Pecharsky V K, Pecharsky A O et al. *Materials Science Forum*[J], 1999, 315: 69
- [36] Yan Jun(闫君), Sun Ying(孙莹), Wang Cong(王聰) et al. *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(16): 345

## Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect of $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$ Compound

Wang Dao<sup>1</sup>, Ma Lei<sup>1,2</sup>, Zhao Shiqian<sup>1</sup>, Guo Yongbin<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

(2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** The  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound was prepared by ball milling combined with solid state reaction. The crystal structure, magnetic properties and magnetocaloric effect of the  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound have been investigated. The results show that the phase structure of the compound is  $\text{Co}_2\text{B}$  single phase with the  $\text{CuAl}_2$ -type tetragonal crystal structure, and the space group of  $I\bar{1}4/mcm$ . The  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound undergoes second-order magnetic phase transitions from ferromagnetic (FM) state to paramagnetic (PM) state in the vicinity of Curie temperature of 175 K, and the thermal hysteresis is about 0.7 K. The maximal magnetic-entropy change ( $\Delta S_M$ ) of the compound reaches 1.17 J/kg·K in an external magnetic field of 0~5.0 T, and the temperature corresponding to  $\Delta S_M$  does not change with the variation of the external field.

**Key words:**  $\text{Co}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{B}$  compound; Curie temperature; magnetic properties; magnetic entropy change

Corresponding author: Ma Lei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2291680, E-mail: malei@guet.edu.cn