



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102576587 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080046164. 8

(22) 申请日 2010. 08. 17

(30) 优先权数据

09168051. 2 2009. 08. 18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/061962 2010. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/020826 DE 2011. 02. 24

(73) 专利权人 荷兰技术基金会

地址 荷兰乌得勒支

专利权人 代尔夫特理工大学

(72) 发明人 E·布吕克 T·T·源

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

H01F 1/01(2006. 01)

G22C 19/07(2006. 01)

G22C 22/00(2006. 01)

G22C 30/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0250550 A1, 2004. 12. 16,

CN 101555563 A, 2009. 10. 14,

Jian-Tao Wang et al. Vacancy induced structural and magnetic transition in $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$. 《Applied physics letters》. 2006, 第 89 卷第 262504-1 到 262504-3 页.

Song Lin ET AL. Structural and Magnetic Properties of $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ Compounds. 《IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS》. 2006, 第 42 卷 (第 11 期),

V. Johnson. Diffusionless orthorhombic to hexagonal transitions in ternary silicides and germanides. 《inorganic chemistry》. 1975, 第 14 卷 (第 5 期),

邓晓军 等. SPS 制备 $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 化合物磁热性能的研究. 《稀有金属材料与工程》. 2013, 第 42 卷 (第 7 期),

李福安 等. $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Ge}_{0.5}$ ($x=0.2-0.5$) 合金的磁热效应. 《内蒙古师范大学学报》. 2008, 第 37 卷 (第 2 期),

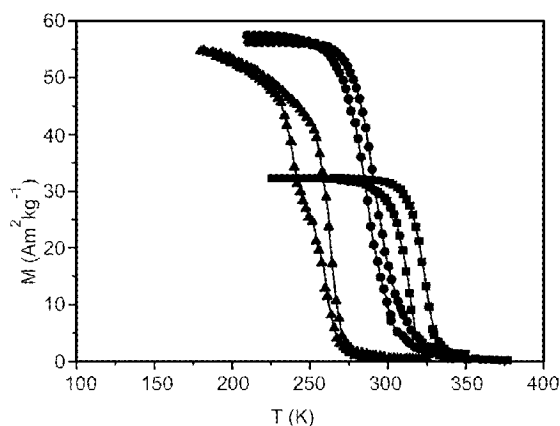
审查员 黄万国

(54) 发明名称

多晶磁热材料

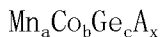
(57) 摘要

本发明涉及通式 $\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ge}_c\text{A}_x$ 的多晶磁热材料, 其中 A 为 B 或 C, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.9 \leq c \leq 1.0$, 其中至多 30mol% 的 Mn 或 Co 可以被 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代, 或者至多 30mol% 的 Mn、Co 或 Ge 可以被空位替代, 其中正交 TiNiSi 结构类型的相和六方 Ni_2In 结构类型的相在低于 -40°C 的温度下存在。



权利要求书2页 说明书6页 附图2页

1. 一种以下通式的多晶磁热材料：



其中

A 为 B，

$$0.01 < x < 0.05,$$

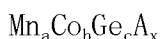
$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

其中正交 TiNiSi 结构类型的相和六方 Ni_2In 结构类型的相在低于 -40°C 的温度下存在。

2. 一种以下通式的多晶磁热材料：



其中

A 为 B，

$$0.01 < x < 0.05,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

其中至多 30mol% 的 Mn 或 Co 被 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代，或者至多 30mol% 的 Mn、Co 或 Ge 被空位替代，

其中正交 TiNiSi 结构类型的相和六方 Ni_2In 结构类型的相在低于 -40°C 的温度下存在。

3. 根据权利要求 2 的磁热材料，其中至多 25mol% 的 Mn 或 Co 被 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代。

4. 根据权利要求 3 的磁热材料，其中 1-20mol% 的 Mn 或 Co 被 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代。

5. 一种生产根据权利要求 1-4 中任一项的磁热材料的方法，其通过使材料的起始元素或起始合金固相转化或液相转化，然后压制，烧结并在惰性气氛下热处理，随后冷却至室温，或者通过熔体纺丝起始元素或起始合金熔体而进行。

6. 一种生产根据权利要求 1-4 中任一项的磁热材料的方法，其通过使材料的起始元素或起始合金固相转化或液相转化，冷却，然后压制，烧结并在惰性气氛下热处理，随后冷却至室温，或者通过熔体纺丝起始元素或起始合金熔体而进行。

7. 根据权利要求 5 的方法，其包括以下步骤：

- a) 在固相和 / 或液相中使化学元素和 / 或合金以对应于金属基材料的化学计量转化，
- c) 烧结和 / 或热处理来自步骤 a) 的固体，
- d) 使来自步骤 c) 的烧结和 / 或热处理的固体在至少 100K/s 的冷却速率下骤冷。

8. 根据权利要求 7 的方法，其包括以下步骤：

- a) 在固相和 / 或液相中使化学元素和 / 或合金以对应于金属基材料的化学计量转化，
- b) 将来自步骤 a) 的反应产物转化成固体，
- c) 烧结和 / 或热处理来自步骤 a) 或步骤 b) 的固体，

- d) 使来自步骤 c) 的烧结和 / 或热处理的固体在至少 100K/s 的冷却速率下骤冷。
9. 根据权利要求 1-4 中任一项的磁热材料在冷却器、换热器或发电机中的用途。
10. 根据权利要求 9 的用途,用于冰箱中。

多晶磁热材料

[0001] 本发明涉及多晶磁热材料,其生产方法及其在冷却器、换热器或发电机,尤其是冰箱中的用途。

[0002] 热磁材料,也称为磁热材料,可用于制冷,例如用于冰箱或空调装置中,用于热泵中,或用于由热直接发电而没有转化成机械能的中间环节。

[0003] 这类材料原则上是已知的且例如描述于 WO 2004/068512 中。磁冷却技术基于磁热效应 (MCE),且可替代已知的蒸气循环冷却方法。在呈现磁热效应的材料中,无规排列的磁矩受到外部磁场作用产生排列导致材料发热。该热量可通过传热而由 MCE 材料移除到周围气氛中。当随后将磁场关闭或除去时,磁矩又回复到无规排列,这导致材料冷却至低于环境温度。该效应可被用于冷却目的;还参见 Nature,第 415 卷,2002 年 1 月 10 日,第 150-152 页。通常将传热介质如水用于从磁热材料中移除热量。

[0004] 用于热磁发电机的材料同样基于磁热效应。在呈现磁热效应的材料中,无规排列的磁矩受到外部磁场作用产生排列导致材料发热。该热量可通过传热而由 MCE 材料释放到周围气氛中。当随后将磁场关闭或除去时,磁矩又回复到无规排列,这导致材料冷却至低于环境温度。该效应首先可被用于冷却目的;其次可被用于将热量转化为电能。

[0005] 磁热产生电能与磁加热和冷却相关。在该概念首次出现时,能量产生的方法被描述为热磁能量产生。与 Peltier 或 Seebeck 类型的装置相比,这些磁热装置可具有显著更高的能量效率。

[0006] 对这种物理现象的研究开始于 19 世纪晚期,当时两位科学家 Tesla 和 Edison 申请了关于热磁发电机的专利。在 1984 年,Kirol 描述了许多可能的应用及其所进行的热力学分析。同时,钆被认为是接近室温应用的潜在材料。

[0007] 例如 N. Tesla 在 US 428,057 中描述了热磁发电机。据说铁或其他磁性物质的磁性可通过加热至特定温度而被部分或全部破坏或可能消失。在冷却过程中,磁性再形成且回复到初始状态。可利用该效应产生电功率。当导体暴露于变化的磁场中时,磁场改变导致导体中感生电流。当磁性材料例如被线圈围绕,然后在永久磁场中被加热并且再后被冷却时,在每种情况下在加热和冷却过程中在线圈中感生电流。这允许热能转化成电能,而没有中间转化成机械功。在 Tesla 描述的方法中,作为磁性物质的铁借助烘箱或封闭炉加热并且然后再冷却。

[0008] 就热磁或磁热应用而言,材料应允许有效热交换,以能够获得高的效率。在制冷过程以及在发电过程中,均将热磁材料用于换热器中。

[0009] 本发明的目的在于提供具有大的磁热效应的磁热材料。

[0010] 该目的根据本发明通过以下通式的多晶磁热材料实现:

[0011] $\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ge}_c\text{A}_x$

[0012] 其中

[0013] A 为 B 或 C,即硼或碳

[0014] $0 \leq x \leq 0.5$,

[0015] $0.9 \leq a \leq 1.1$,

[0016] $0.9 \leq b \leq 1.1$,

[0017] $0.9 \leq c \leq 1.0$,

[0018] 其中至多 30mol% 的 Mn 或 Co 可以被 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代,或者至多 30mol% 的 Mn、Co 或 Ge 可以被空位替代,

[0019] 其中正交 TiNiSi 结构类型的相和六方 Ni₂In 结构类型的相在低于 -40℃ 的温度下存在。

[0020] 在本发明的一个实施方案中, $2.8 < a+b+c < 3.2$ 或 $a+b+c = 3$ 。A 可以为硼或碳。

[0021] 根据本发明已发现其中存在正交 TiNiSi 结构类型的相和六方 Ni₂In 结构类型的相两者的多晶磁热材料呈现意外高的磁热效应。所述材料为有效固有两相磁热材料。优选至少 5 重量%, 更优选至少 10 重量%, 尤其是至少 15 重量% 的所述两相存在于多晶磁热材料中。

[0022] 相比于本发明材料, 仅包含所述相之一的那些材料仅呈现小的磁热效应。这是完全更令人惊奇的, 因为通常认为单相材料具有更有利的使用性能。

[0023] 两类磁热材料呈现该效应: 呈非化学计量并且在 Ge 亚晶格中具有空位或在 Co 亚晶格中具有 Fe、Ni、Cr、V 或 Cu 替代的 MnCoGe 类材料。

[0024] 此外, 通过硼作为填隙原子形成的 MnCoGe 结构 (通过将少量硼加入化学计量 MnCoGe 中而获得) 呈现大的磁热效应。对于填隙合金而言观察到最大磁热效应。

[0025] 调节比例可以调节相变, 其结果是又可以调节磁矩和磁热效应。超过居里温度, 材料通常以单相形式存在, 但在居里温度以下以两相形式存在。

[0026] 金属间化合物 MnCoGe 在 345K 的居里温度下以正交 TiNiSi 结构类型结晶。MnCoGe 呈现典型的二级磁相变。在磁场变化为 5T 下, MnCoGe 的等温磁熵变为约 $5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。预期 Co 被其他元素替代会降低磁矩和居里温度。然而, 已根据本发明发现由正交 TiNiSi 结构类型向六方 Ni₂In 结构类型的可能结构转变导致化合物中大的磁热效应。

[0027] 在本发明磁热材料中, 优选 $0.001 < x < 0.1$ 。更优选 x 具有 0.01-0.05 的值。

[0028] 按照说明, 优选至多 25mol%, 更优选 1-20mol%, 尤其是 3-10mol% 的 Mn 或 Co 被替代。

[0029] 根据本发明使用的热磁材料可以任何合适的方式生产。

[0030] 本发明磁热材料可以通过使材料的起始元素或起始合金固相转化或液相转化, 然后冷却, 再后压制, 烧结并在惰性气氛下热处理, 随后冷却至室温, 或者通过熔体纺丝起始元素或起始合金熔体而生产。

[0031] 热磁材料例如通过在球磨机中使材料的起始元素或起始合金固相反应, 随后压制, 烧结并在惰性气氛下热处理, 随后冷却如缓慢冷却至室温而生产。该方法例如描述于 J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107 中。

[0032] 经由熔体纺丝加工也是可行的。这可使元素分布更均匀, 而导致改善的磁热效应; 参见 Rare Metals, 第 25 卷, 2006 年 10 月, 第 544-549 页。在其中所述的方法中, 首先诱导起始元素在氩气气氛中熔融, 然后在熔融状态下通过喷嘴喷雾至旋转铜辊上。然后在 1000℃ 下烧结并缓慢冷却至室温。

[0033] 此外, 还可参考 WO 2004/068512 进行生产。

[0034] 因此, 优选生产热磁材料的方法, 其包括以下步骤:

[0035] a) 在固相和 / 或液相中使化学元素和 / 或合金以对应于金属基材料的化学计量转化,

[0036] b) 任选将来自步骤 a) 的反应产物转化成固体,

[0037] c) 烧结和 / 或热处理来自步骤 a) 或步骤 b) 的固体,

[0038] d) 使来自步骤 c) 的烧结和 / 或热处理的固体在至少 100K/s 的冷却速率下骤冷。

[0039] 在烧结和 / 或热处理之后, 当不将金属基材料缓慢冷却至环境温度, 而是以高冷却速率骤冷时, 可使热滞后显著降低并可获得大的磁热效应。该冷却速率至少为 100K/s。冷却速率优选为 100-10000K/s, 更优选 200-1300K/s。尤其优选冷却速率为 300-1000K/s。

[0040] 骤冷可通过任何合适冷却工艺实现, 例如通过用水或含水液体如冷却水或冰 / 水混合物骤冷固体。例如可使固体沉入冰冷冷却的水中。也可用过冷气体如液氮骤冷固体。用于骤冷的其他方法对本领域熟练技术人员是已知的。此处有利的是可控和快速冷却。

[0041] 热磁材料的余下生产部分较不关键, 条件是最后步骤包括将烧结和 / 或热处理的固体在本发明的冷却速率下骤冷。该方法可应用于生产任何适用于磁冷却的上述热磁材料。

[0042] 在工艺步骤 (a) 中, 使存在于随后的热磁材料中的元素和 / 或合金以对应于热磁材料的化学计量以固相或液相转化。

[0043] 优选在步骤 a) 中通过将元素和 / 或合金在密闭容器或挤出机中组合加热, 或通过球磨机中固相反应而进行反应。特别优选进行固相反应, 其尤其在球磨机中进行。该反应原则上是已知的; 参见上述文献。通常, 将存在于随后的热磁材料中的各元素的粉末或两种或更多种各元素的合金的粉末以合适重量比例以粉状形式混合。需要的话, 可额外将混合物研磨, 以获得微晶粉末混合物。优选将该粉末混合物在球磨机中加热, 这导致进一步粉碎以及良好的混合并在粉末混合物中发生固相反应。或者, 将各元素以所选的化学计量以粉末混合, 然后熔融。

[0044] 在密闭容器中组合加热使得挥发性元素固定并控制化学计量。特别是在使用磷的情况下, 磷在开放系统中易于蒸发。

[0045] 反应之后对固体进行烧结和 / 或热处理, 对此可提供一个或多个中间步骤。例如, 在将步骤 a) 中得到的固体烧结和 / 或热处理之前, 可对其进行成型。

[0046] 或者, 可将由球磨机得到的固体送至熔体纺丝工艺。熔体纺丝工艺本身已知且例如描述于 Rare Metals, 第 25 卷, 2006 年 10 月, 第 544-549 页, 以及 WO 2004/068512 中。

[0047] 在这些方法中, 将步骤 a) 中获得的组合物熔融并喷雾在旋转冷金属辊上。该喷雾可借助喷嘴上游的升高压力或喷嘴下游的减压实现。通常使用旋转铜鼓或辊, 合适的话可将其额外冷却。铜鼓优选以 10-40m/s, 特别是 20-30m/s 的表面速率旋转。在铜鼓上, 液体组合物优选以 10^2 - 10^7 K/s, 更优选以至少 10^4 K/s, 尤其是以 0.5 - 2×10^6 K/s 的速率冷却。

[0048] 如同在步骤 a) 中的反应, 熔体纺丝也可在减压或在惰性气氛下进行。

[0049] 熔体纺丝实现了高加工速率, 这是因为可缩短随后的烧结和热处理。特别是在工业规模上, 热磁材料的生产因此明显更经济可行。喷雾干燥也导致高加工速率。特别优选进行熔体纺丝。

[0050] 或者, 在步骤 b) 中, 可进行喷雾冷却, 其中将来自步骤 a) 的组合物熔体喷雾至喷雾塔。可例如对该喷雾塔额外进行冷却。在喷雾塔中, 经常获得 10^3 - 10^5 K/s, 尤其是约

10⁴K/s 的冷却速率。

[0051] 在步骤 c) 中优选如下进行固体的烧结和 / 或热处理 : 首先在 800–1400℃ 的温度下烧结, 然后在 500–750℃ 的温度下热处理。因此, 烧结例如可在 500–800℃ 的温度下进行。对于成型体 / 固体, 更优选在 1000–1300℃, 尤其是 1100–1300℃ 的温度下进行烧结。因此, 热处理可例如在 600–700℃ 下进行。

[0052] 烧结优选进行 1–50 小时, 更优选 2–20 小时, 尤其是 5–15 小时。热处理优选进行 10–100 小时, 更优选 10–60 小时, 尤其是 30–50 小时。精确的时间可根据材料的实际要求进行调节。

[0053] 在使用熔体纺丝工艺的情况下, 烧结或热处理的时间可显著缩短, 例如缩短至 5 分钟至 5 小时, 优选 10 分钟至 1 小时。与通常的 10 小时的烧结时间和 50 小时的热处理时间相比, 这产生了大的时间优势。

[0054] 烧结 / 热处理导致颗粒边界部分熔融, 使得材料进一步致密。

[0055] 因此, 步骤 b) 中的熔融和快速冷却使步骤 c) 的持续时间显著缩短。这允许连续生产热磁材料。

[0056] 本发明磁热材料可用于任何合适的应用中。它们例如用于冷却器、换热器或发电机中。特别优选用于冰箱中。

[0057] 本发明通过实施例详细说明。

[0058] 实施例

[0059] MnCoGe 型多晶样品通过化学计量的纯元素的光电弧熔融而生产。为了获得均相, 在 500℃ 或 800℃ 和 500 毫巴的氩气气氛下热处理浇铸样品 5 天, 然后在室温下在水中骤冷。晶体结构通过粉末样品在室温下的 X 射线散射测定。DC 磁化以在至多 5T 的场中和在 5–400K 的温度范围内操作的 quantum design MPMS2Squid 磁力仪测定。

[0060] 图 1 示出在 0.1T 磁场下测定的 MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe 和 MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge 的磁化与温度的关系曲线 (分别为正方形、圆形和三角形)。仅热处理中间的样品。MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe 和 MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge 的居里温度值为 325K、292K 和 263K。在从铁磁态向顺磁态转变 (相当于一级磁转变) 时观察到热滞后。

[0061] 图 2 示出在室温下测定的 MnCoGe_{0.98}、Mn_{0.9}Fe_{0.1}CoGe 和 MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge 的 X 射线结构图。对于其临界温度显著低于室温的样品, 仅观察到 Ni₂In 类型的单相等级, 因为测量温度高于临界温度。强度以适宜单位标出。

[0062] 非化学计量 MnCoGe 化合物的磁性归纳于下表 1 中。在仅略微改变的磁矩下观察到磁热效应显著增加。

[0063] 表 1

	T _c (K)	ΔT _{hys} (K)	-ΔS _m (JKg ⁻¹ K ⁻¹) ΔB = 0 – 5 T	M _S (μ _B /f.u.) T = 5 K
[0064] MnCoGe	345	0	5.0	4.0
MnCo_{0.9}Cu_{0.1}Ge	264	-	9.6	3.5
MnCo_{0.9}Ni_{0.1}Ge	302	-	9.2	3.8

[0065]

MnCo_{0.95}Fe_{0.05}Ge	282	-	11.3	4.0
Mn_{0.97}Cr_{0.03}CoGe	304	-	11.0	3.8
Mn_{0.95}V_{0.05}CoGe	318	-	12.6	3.6
Mn_{0.90}Fe_{0.10}CoGe	291	-	12.6	3.7
MnCo_{0.97}Ge	289	-	11.0	3.9
MnCoGe_{0.98}	324	-	16.0	3.8
MnCo_{0.98}Cu_{0.02}Ge	322	1	6.5	4.10
MnCo_{0.96}Cu_{0.04}Ge	315	4	10.6	3.93
Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGe	317	10	28.5	3.65
Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe	296	11	22.8	3.46
Mn_{0.91}Cr_{0.09}CoGe	278	10	20.7	3.38
MnCo_{0.92}Ni_{0.08}CoGe	321	11	21.8	3.76
MnCo_{0.86}Ni_{0.14}CoGe	327	10	24.7	3.72
MnCo_{0.83}Ni_{0.17}CoGe	308	6	21.7	3.58
MnFe_{0.03}Co_{0.97}Ge	306	7	18.8	3.00
Mn_{0.98}CoGe	302	11	30.2	3.96
MnCo_{0.97}Ge	327	5	21.3	4.06

[0066] 多个硼原子添加至 MnCoGe 合金中导致一级相变。在接近 500℃ 的热处理情况下, 其中 $x = 0.01, 0.02$ 和 0.03 的 MnCoGeB_x 化合物的 X 射线衍射图显示出同时存在六方和正交结构。

[0067] 已在 500℃ 下热处理的 $\text{MnCoGeB}_{0.02}$ 的磁化曲线显示出明显的热滞后。该样品额外显示出初始影响。滞后对于第一次冷却和第一次加热为 32K, 但对于随后冷却和加热仅为 16K。

[0068] 对于不同组成观察到非常大的磁热效应。在钴含量中 3% 空位和在 850℃ 下热处理样品的情况下, 对于 $x = 0.01$ 的样品观察到对于磁场改变为 5T 而言的最大值为 $67.3 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

[0069] 表 2 记录了已在 850℃ 下热处理的 MnCoGeB_x 化合物的有序化温度 (T_c)、热滞后 (ΔT_{hys})、磁熵 ($-\Delta S_m$) 和磁矩的改变。

[0070] 表 2

[0071]

	$T_c(\text{K})$	$-\Delta T_{\text{hys}}(\text{K})$	$-\Delta S_m(\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 \text{ T}$	$M_s(\mu_B/\text{f.u.})$ $T = 5 \text{ K}$
MnCoGe(850℃)	345	0	5.6	4.13
MnCoGeB_{0.01}(850℃)	344	2	12	3.80
MnCoGeB_{0.02}(500℃)	304	16	20.2	3.86
MnCoGeB_{0.02}(850℃)	286	14	47.3	3.86
MnCoGeB_{0.03}(850℃)	270	9	37.7	3.86
MnCo_{0.98}Cu_{0.02}GeB_{0.02}	316	10	43.9	4.13

[0072]

MnCo_{0.98}Cu_{0.02}GeB_{0.03}	279	9	62.1	4.02
MnCo_{0.96}Cu_{0.04}GeB_{0.02}	308	12	48.6	3.96
Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGeB_{0.02}	303	11	46.9	3.89
Mn_{0.96}Cr_{0.04}CoGeB_{0.03}	287	12	41.5	3.84
Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGeB_{0.02}	297	12	50.0	3.73
MnCo_{0.92}Ni_{0.08}GeB_{0.03}	290	11	34.3	3.86
MnCo_{0.92}Ni_{0.08}GeB_{0.02}	329	11	44.3	4.09
MnCo_{0.85}Ni_{0.14}GeB_{0.02}	311	10	45.8	3.70
MnCo_{0.83}Ni_{0.17}GeB_{0.02}	304	11	46.4	3.84
MnFe_{0.03}Co_{0.97}GeB_{0.02}	327	11	44.3	4.05
Mn_{0.98}CoGeB_{0.01}	285	10	64.2	4.09
MnCo_{0.97}GeB_{0.01}	291	14	67.3	4.02
Mn_{0.96}Co_{1.04}GeB_{0.01}	328	5	28.7	3.64

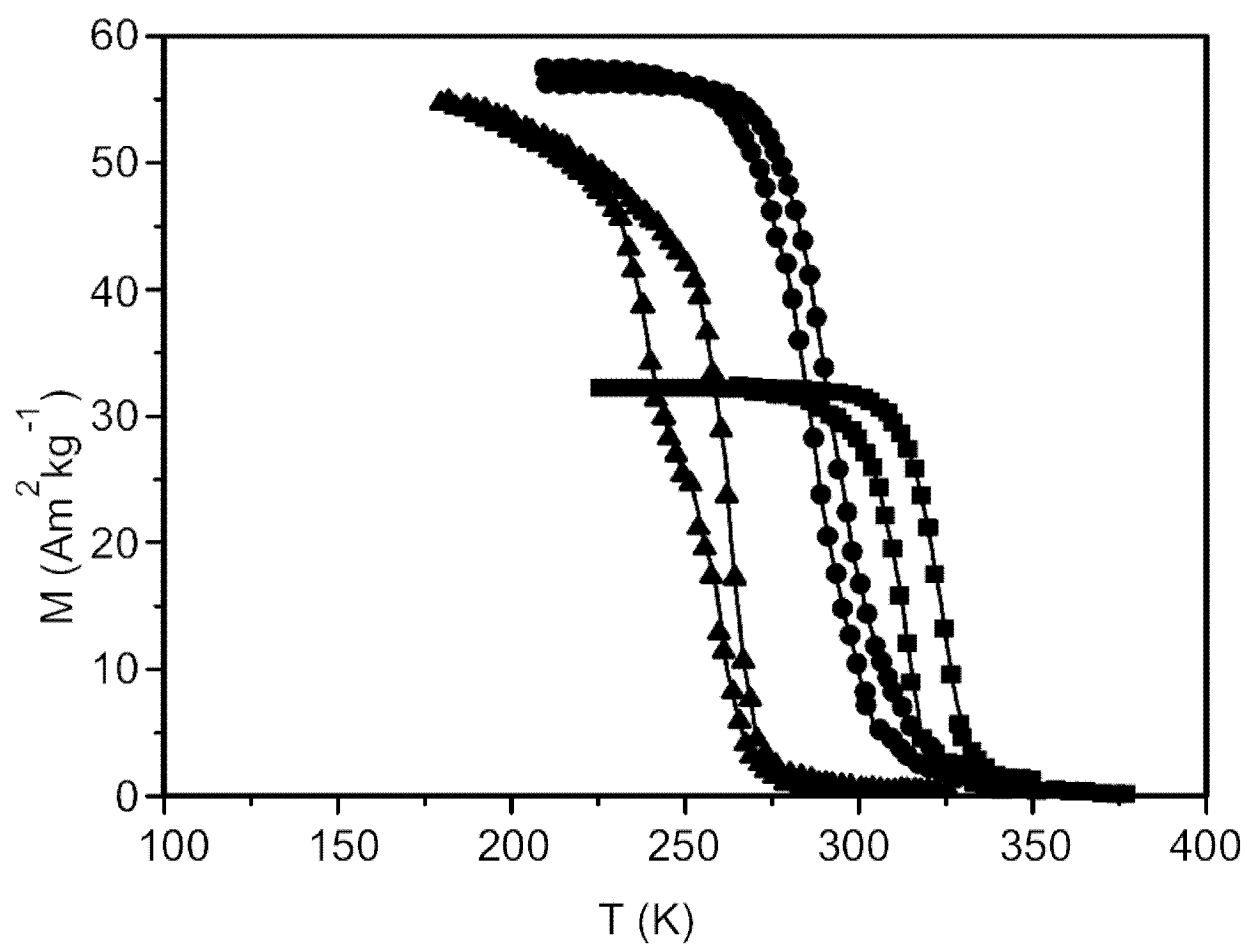


图 1

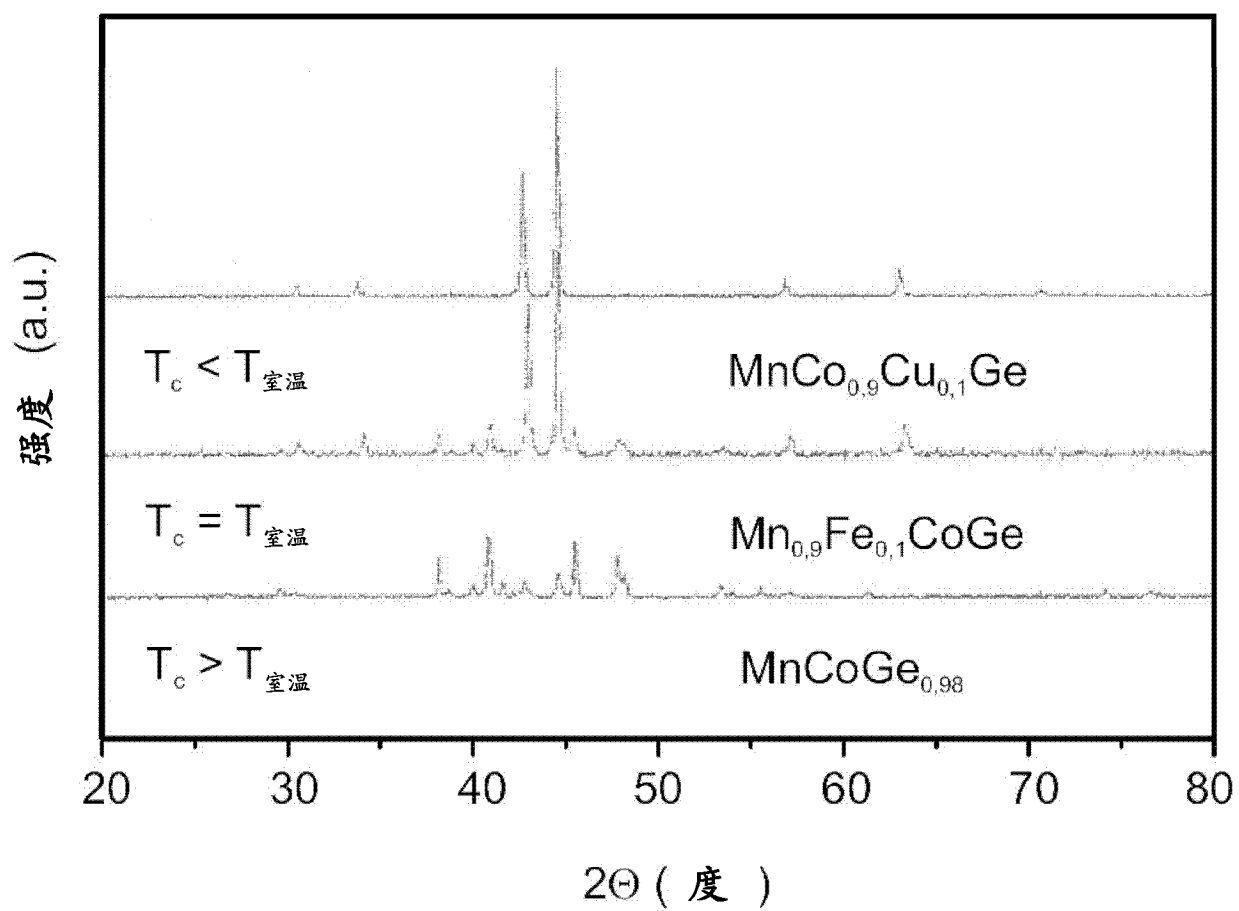


图 2