取向多晶 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 的磁弹性相变和巨各向异性磁致应变效应

张智硕^{1,2}, 曾海¹, 冯国芳³, 罗小华¹, 陈长材¹, 马胜灿^{1*}

1. 江西理工大学稀土磁性材料与器件研究所, 江西省稀土磁性材料与器件重点实验室, 赣州 341000;

2. 南京理工大学材料科学与工程学院, 先进金属与金属间化合物材料技术工业和信息化部重点实验室, 南京 210094;

3. 江西理工大学分析测试中心, 赣州 341000

*联系人, E-mail: shengcanma801@gmail.com; mashengcan@jxust.edu.cn

收稿日期: 2020-07-15; 接受日期: 2020-08-30; 网络出版日期: 2021-04-25

国家自然科学基金(编号: 51561023, 51671097)和江西省自然科学基金重点项目(编号: 20192ACB20004)资助

摘要 Mn_2Sb 基合金磁弹性相变附近具有丰富可调的磁功能性质, 再加上其低廉的成本, 在很多领域都具有潜在应用, 然而合金有关磁致应变的研究和报道仍然非常少. 本文利用合金在电弧熔炼过程中, 由于快速冷却而产生强烈温度梯度, 从而导致晶体生长出现高度择优取向性, 制备出取向性的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 多晶合金. X射线衍射和热磁测量都表明合金晶粒沿着特定晶体学方向生长. 等温磁化曲线表明合金发生了明显的磁场驱动变磁性相变, 且变磁性行为随测量温度的降低越发明显. 利用标准的电阻式应变片方法直接测量了其磁致应变效应, 获得了测量方向分别平行和垂直于织构方向高达0.246%和-0.11%的巨各向异性磁致应变值. 该磁致应变效应主要起源于合金磁场诱导变磁性相变附近各向异性的晶格畸变.

关键词 一级磁弹性相变, 各向异性, 磁致应变, Mn_2Sb 基合金

PACS: 75.50.-y, 75.30.Gw, 75.20.En, 75.80.+q

1 引言

晶体是由原子在三维空间有规律地排列而构成的, 具有一定的周期性^[1]. 一方面, 单晶体在不同的晶体学方向上, 其电学、磁学、光学、力学等性质会表现出巨大的差异, 表现为各向异性. 由两个以上的晶粒组成的晶体称为多晶, 一般情况下多晶材料内部的

晶粒取向没有一定的规律, 因此各种宏观物理化学性质在不同方向上的测试数值呈现相同或者相近的现象, 表现为各向同性. 另一方面, 具有很好取向性的单晶材料表现出很优异的磁功能性质, 但是由于其制备过程相对复杂, 不利于实际应用, 因此取向多晶材料就被人们所广泛重视和研究^[2,3]. 多晶材料在其形成的过程中, 由于受到电、磁、热和力等不同外部因素的

引用格式: 张智硕, 曾海, 冯国芳, 等. 取向多晶 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 的磁弹性相变和巨各向异性磁致应变效应. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 087511
Zhang Z S, Zeng H, Feng G F, et al. Magnetoelastic transition and giant anisotropic magnetostriction effect in textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ polycrystal (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 087511, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0270

作用, 或者在形成后由于受不同加工方法, 如挤压、轧制等的影响, 其内部组成的晶粒会沿着某一方向规则排列, 使之呈现出某一区域集中取向的不均匀分布, 称为择优取向. 由于自然界中大多数材料都是由多晶组成的, 因此, 研究取向多晶材料的各向异性功能性质对提高或改善材料的性能尤为重要.

不同体系的材料, 可以通过特殊的取向来提高或改善其性能, 进而提升其实用价值. 例如, 在磁性材料中, 沿不同的晶向施加磁场, 表现出不同的磁化行为, 因此硅钢可以通过冷轧的方式来实现内部的择优取向性, 从而使其在织构(Texture, 也就是柱状晶粒生长取向)方向表现出软磁的特性^[4]. 在超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, 临界传输电流密度与择优取向方向有很大的关系^[5]. 对于固态制冷材料, 磁热效应在不同晶体学取向上也表现出很强的各向异性. 2011年, Jin等人^[6]研究发现 TbMnO_3 的磁热效应具有明显各向异性. 2015年, Zhang等人^[7]对多晶样品 DyNiSi 研究证实电弧熔炼的样品也可以产生明显的择优取向性, 从而获得了巨各向异性磁热效应. 2020年, Shen等人^[3]在定向凝固制备高取向性 $\text{Ni}_{35.5}\text{Co}_{14.5}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ 合金中获得巨大弹热效应. 而对于稀土Nd-Fe-B基永磁材料, 通过热压/热变形工艺制备出各向异性优异的热变形磁体, 可以大幅度提高其矫顽力和磁能积(可达54.16 MGOe), 可与烧结磁体磁性能相媲美^[8]. 同样, 择优取向对材料的磁致伸缩或磁致应变性能也会产生重要影响, 2009年, Gaitzsch等人^[9]在定向凝固制备的高取向性Ni-Mn-Ga多晶合金中, 沿取向方向获得了高达1%的磁致应变值, 分析认为由于择优取向导致的纤维状织构使孪晶界能够在磁场作用下发生滑移, 从而大幅度提高了合金的磁致应变值. Ma等人^[10]研究了(110)取向方向上的Terfenol-D的磁致应变大小, 发现当存在特殊的取向时, 材料的饱和磁致应变大小要高于无取向材料的饱和磁致应变值. 2017年, Guo等人^[11]在多晶的反钙钛矿 GaCMn_3 化合物中实现了各向异性磁致应变效应, 这种磁致应变效应主要源于磁场诱导的磁弹性相变, 由于磁致应变依赖于各晶轴在相变前后的畸变量, 导致其出现各向异性磁致应变. Zhang等人^[12,13]也分别在电弧熔炼和强磁场凝固方法制备的高取向性CoMnSi基合金中获得基于磁场驱动变磁性相变的巨各向异性磁致应变效应. 由此可以看出, 不管是源于孪晶界移动还是一级磁相变导致的各向异性晶格常数突变, 择优取向

都能优化和大幅度提升材料的磁致应变性能.

由于具有大磁致应变的材料在制动器、感应器、马达和声呐等领域都具有广泛的应用前景, 因此, 开发新型的巨磁致应变材料具有重要理论和实际意义. 本文选取廉价的 Mn_2Sb 基过渡-主族元素Mn基合金研究其磁致应变. Mn_2Sb 合金为四方 Cu_2Sb 类型晶体结构, 空间群为 $P4/nmm$, 室温下为亚铁磁态, 奈尔温度为 $T_N = 550 \text{ K}$ ^[14]. 正分的 Mn_2Sb 不会发生一级磁相变, 但是通过过渡族元素取代Mn位^[14-23]或主族元素取代Sb位^[24-27], 合金在低温下出现反铁磁态, 导致发生亚铁磁到反铁磁的一级磁弹性相变, 相变附近伴随有晶格常数 a 和 c 的各向异性突变, 但晶体的对称性保持不变. 1976年, Shirakawa和Ido^[24]测定 $\text{Mn}_2\text{Sb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}$ 亚铁磁/反铁磁相变附近晶格常数 c 的变化高达~0.46%; 1984年, 日本的Suzuki等人^[15]测量 $\text{Mn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{Sb}$ 合金沿 c 轴相变附近随温度降低有高达~0.31%的膨胀, 这种晶格常数的突变, 说明晶格发生畸变, 预示着 Mn_2Sb 基合金具有大的磁致应变效应. 俄罗斯的Bartashevich等人^[18]指出Cr(Co)掺杂的 Mn_2Sb 基合金亚铁磁/反铁磁磁弹性相变附近伴随有大的磁致伸缩效应(高达0.12%), 但由于他们的测量温度过低($T=4.2 \text{ K}$), 变磁性临界场很高(10–20 T), 很难实际应用. Cao等人^[23]利用浮区法生长制备了 $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ 单晶样品, 获得了大的各向异性磁致应变效应, c 轴方向为0.23%, a 轴方向为0.125%, 但由于单晶制备工艺复杂, 也不利于实际应用.

2 材料和方法

在高纯氩气保护下, 将纯度高于99.99%的Mn, Co, Sb金属单质按照名义成分 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 在水冷式铜坩埚中通过电弧熔炼, 得到合金铸锭. 配料时多加入3 wt.%的Mn以补偿熔炼过程中的损失. 然后铸锭被剪碎后密封入石英管中, 在1073 K的温度下退火5 d, 在冷水中快淬.

通过室温下的粉末X射线衍射(XRD)确定样品的晶体结构. 通过PPMS设备配备的振动样品磁强计(VSM)模块来测试样品的热磁 $M(T)$ 曲线, 测量前先把样品零场冷却至10 K, 远低于亚铁磁/反铁磁相变温度, 然后施加 $\mu_0 H = 0.01 \text{ T}$ 的外磁场, 测量10–300 K的升温 $M(T)$ 曲线, 这被称为ZFC (Zero Field Cooling)过程; 然后顺次测量300–10 K的加场降温 $M(T)$ 曲线, 被称

为FC (Field Cooling)过程. 等温磁化 $M(H)$ 曲线采用循环(Loop)模式进行测量^[28], 即测量前先把样品零场降温至10 K, 使之完全进入反铁磁态, 然后升温到第一目标温度进行升降场的测量, 然后再把样品降温到10 K, 再升温至下一个目标温度, 进行测量, 然后重复此过程. 本文采用电阻式应变片法测量合金的磁致应变随磁场的变化, 测量前先将样品打磨成规则的长方体, 待测表面光滑平整干净, 在保证磁场方向不变的前提下, 测量方向(即应变片长轴方向)与取向方向分别平行和垂直完成升降场的测量. 也采用Loop的方法测量, 同上述 $M(H)$ 曲线测量. 利用电阻式应变片测量应变, 通过测量变化前后应变片的电阻值, 根据下面公式计算不同温度和磁场下的磁致应变值^[29]:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{R(T, H) - R(T, 0)}{k \times R(T, 0)}, \quad (1)$$

式中 k 为应变片的灵敏系数, $R(T, 0)$ 是温度为 T 时零场下的应变片电阻值, 称为初始值, $R(T, H)$ 是温度为 T 、磁场为 H 时的应变片电阻值.

3 结果和讨论

图1为室温下 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的XRD精修图谱, 从精修的粉末XRD图谱可以看出, 合金的主相为四方的 Cu_2Sb 类型晶体结构(空间群 $P4/nmm$), 并伴有少量的铁磁 MnSb 相, 同时, 还发现存在少量的 MnO_2 相. 通过对其精修^[30]得到的晶格常数分别为 $a = 4.18 \text{ \AA}$, $c = 6.35 \text{ \AA}$. 而正分的 Mn_2Sb 基合金的晶格常数 $a = 4.07 \text{ \AA}$, $c = 6.54 \text{ \AA}$ ^[17], 通过比较发现, Co取代后合金的晶格常数 a 增大, c 减小, 这与之前的报道一致^[14]. 同时, c/a 的值减小, 晶胞体积 V 增大, 表明少量Co原子替代Mn后, 合金发生各向异性的晶格畸变.

为了验证熔炼后合金中晶粒生长具有一定的择优取向性, 除了粉末XRD, 我们又对其块体不同平面进行了XRD衍射测量, 如图2所示. 首先, 与晶粒取向杂乱的粉末样品相比, 块体样品XRD图谱中许多衍射峰强度明显变弱甚至消失, 尤其是, 铸锭表面(垂直于柱状晶粒生长方向, 如图2左边插图所示^[12]) XRD衍射图谱显示, 只有特定的晶体学取向(101), (110), (112), (202)和(220), 衍射峰强度大幅度增强, 这些结果证明晶粒生长确实具有高度的晶体学择优取向性^[12,13].

图1 (网络版彩图)室温下 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的精修粉末XRD衍射图谱

Figure 1 (Color online) Rietveld refinement of powder XRD pattern recorded at room temperature for $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy.

图2 (网络版彩图)室温下对 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金粉末以及铸锭表面和断面测得的XRD衍射图谱. 左边插图表示铸锭表面XRD示意图, 右边插图表示 Mn_2Sb 合金的晶体结构示意图

Figure 2 (Color online) XRD patterns recorded at room temperature for the powder as well as the surface and cross section of bulk sample in $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy. The inset on the left side indicates the schematic picture of XRD measurements on the surface of ingot. The inset on the right side presents the schematic picture of crystal structure of Mn_2Sb alloy.

图3为 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金在 $\mu_0 H = 0.01 \text{ T}$ 磁场下测得的热磁曲线, 测试时分别设置磁场与铸锭断面上的织构方向平行和垂直. 从图中可以明显看到, $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金在低温区域呈现出反铁磁态^[14-27], 但仔细观察发现在低温反铁磁区域合金的磁化强度并不为零, 这是少

图 3 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金在 $\mu_0 H = 0.01$ T 磁场下, 磁场分别沿平行和垂直于断面上的织构取向测量的热磁曲线

Figure 3 (Color online) Thermomagnetic curves measured along the directions parallel and perpendicular to the texture orientation of fracture surface, respectively, for $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy under $\mu_0 H = 0.01$ T.

量铁磁 MnSb 相的存在所导致的^[27]. 随着温度的进一步升高, 对于磁场平行于织构方向, 即沿着样品的表面, 磁化强度在 $T_i = 188$ K 附近突然增大, 出现突变, 预示着样品发生了由低温反铁磁态到高温亚铁磁态的磁弹性相变, 相变温度通过对 $M(T)$ 曲线求一阶导数确定, 同时发现 ZFC 和 FC 曲线之间大约有 $T_{\text{hys}} = 10$ K 的热滞, 证明磁弹性相变的一级性质. 注意到本文与之前报道的有关 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的相变温度 $T_i \sim 169$ K 有一定的差异, 主要原因可能是样品制备的工艺参数不完全相同^[19]. 值得注意的是, 由图可以看到, 磁场沿不同方向测量得到的 $M(T)$ 曲线在亚铁磁区域磁化强度存在明显的差异 ($\Delta M \sim 5.16$ A m²/kg), 这说明沿不同方向出现磁化差异, 进一步证明了电弧熔炼的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金晶粒在生长过程中的确具有高度的择优取向性, 即由于快速冷却过程中强烈的温度梯度导致晶粒沿着铸锭固化的方向生长, 即出现了明显的织构^[12].

为了进一步研究相变行为, 我们测量了相变温度 T_i 附近合金的等温磁化 $M(H)$ 曲线, 如图 4 所示. 从图中可以看出, 合金在相变温度附近出现了明显的变磁性行为, 尤其是随着测量温度的降低, 变磁性相变越明显, 临界场 $\mu_0 H_{\text{cri}}$ (其定义如图 4 所示) 也逐渐升高.

研究发现, 在 Co 掺杂的 Mn_2Sb 合金中反铁磁/亚铁磁相变发生时, 晶格常数 a 和 c 出现各向异性突变, 且沿

图 4 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金在相变温度附近测量的等温磁化曲线, 测量温度范围为 100–250 K, $\mu_0 H_{\text{cri}}$ 是变磁性相变临界场, 定义为曲线拐点处切线的交点

Figure 4 (Color online) Isothermal magnetization $M(H)$ curves around T_i for $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy measured from 100–250 K. $\mu_0 H_{\text{cri}}$ is the critical field of metamagnetic transition, which is defined as the intersection of tangent lines of curves around inflection point.

c 轴方向的突变量要远大于沿 a 轴方向^[15,25], 因此对于高度取向性的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金相变附近应该会产生大的各向异性磁致应变效应, 且沿 c 轴方向会更大. 为了验证这一想法, 我们对制备的合金样品分别测量应变片长轴方向与织构方向平行 (类似于单晶的 c 轴) 和垂直 (类似于单晶的 a 轴) 两个方向上的磁致应变效应, 通过式 (1) 计算得到合金不同温度和磁场下的磁致应变值^[29].

首先, 图 5(a) 给出不同温度下合金在应变片平行于织构方向上的磁致应变随磁场变化曲线, 磁场方向平行于断面上的织构生长方向. 如图所示, 当施加的外磁场较小时, 合金的磁致应变值很小, 但是, 当磁场增大到一定值时, 即临界场 $\mu_0 H_{\text{cri}}$ (定义见图 4), 磁致应变值突然增大, 表现出磁场驱动变磁性相变行为, 这与图 4 的等温磁化行为是一致的, 当相变完成, 磁致应变值达到饱和状态, 说明该合金的磁致应变效应起因于磁场驱动的一级磁弹性相变的各向异性晶格畸变, 类似于磁场驱动的变磁性马氏体相变 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 合金^[31] 和磁弹性相变 Co-Mn-Si 基巨磁致应变合金^[12,13]. 同时发现 $T = 185$ K 温度下 (接近相变温度 $T_i = 188$ K, 如前所示), 并没有表现出很大的磁致应变值, 但随着温度的降低, 合金的饱和磁致应变值不断地增大, 这种变化趋势也与图 4 的等温磁化行为符合得很好.

图 5 (网络版彩图) $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金测量方向分别平行(a)和垂直(b)于断面上的织构方向时测得的磁致应变随温度和磁场的变化规律. 插图表示应变片分别沿平行和垂直织构方向

Figure 5 (Color online) The magnetostrain values as a function of temperature and applied field measured along the direction parallel (a) and perpendicular (b) to the texture orientation of fracture surface for $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy. The insets denote that the strain gauge is parallel and perpendicular to the texture orientation.

图5(b)为应变片垂直于断面上的织构方向时测量的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的磁致应变随磁场和温度变化曲线, 首先表现出和平行方向类似的磁致应变随磁场和温度变化行为, 但是由于合金的择优取向性, 磁致应变效应也表现出明显的各向异性, 垂直取向时合金的磁致应变饱和值明显要小得多, 但两个方向都在 $T = 80 \text{ K}$ 温度时达到最大值, 两个方向上测量的饱和磁致应变值大小分别达到了0.246%和-0.11%, 该值已经可以与之前报道的 $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ 单晶样品中的值相比拟, 甚至更大^[23], 也接近甚至大于其他著名的磁场诱导相变合金的磁致应变值^[10–13]. 最后, 需要指出的是, 由于 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金的磁致应变效应主要起源于磁场驱动的磁弹性相变所导致的各向异性晶格畸变, 当改变外磁场方向时, 其测量结果没有较大的变化^[23].

4 结论

本文利用电弧熔炼冷却过程中产生的温度梯度, 制备得到了高度取向性的 $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ 合金铸锭. XRD和 $M(T)$ 的测量证实了合金产生了明显的织构, 晶粒沿着特定晶体学方向生长. Co原子的引入实现了磁场诱导的变磁性相变, 且变磁性行为在相变温度附近随测量温度的降低更趋剧烈. 由于磁驱相变附近各向异性的晶格畸变, 合金表现出大的各向异性磁致应变效应, 测量方向分别平行和垂直于织构方向时, 饱和磁致应变大小分别为0.246%和-0.11%. 本文的研究有利于拓展该体系合金在磁致伸缩领域的研究和实际应用.

参考文献

- 1 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
- 2 Zhang H, Xing C, Zhou H, et al. Giant anisotropic magnetocaloric effect by coherent orientation of crystallographic texture and rare-earth ion moments in HoNiSi polycrystal. *Acta Mater*, 2020, 193: 210–220
- 3 Shen Y, Wei Z, Sun W, et al. Large elastocaloric effect in directionally solidified all-*d*-metal Heusler metamagnetic shape memory alloys. *Acta Mater*, 2020, 188: 677–685
- 4 Dorner D, Zaefferer S, Raabe D. Retention of the Goss orientation between microbands during cold rolling of an Fe3%Si single crystal. *Acta Mater*, 2007, 55: 2519–2530
- 5 Zhu Y, Zhang H, Wang H, et al. Grain boundary in textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. *J Mater Res*, 1991, 6: 2507–2518
- 6 Jin J L, Zhang X Q, Li G K, et al. Giant anisotropy of magnetocaloric effect in TbMnO_3 single crystals. *Phys Rev B*, 2011, 83: 184431
- 7 Zhang H, Li Y W, Liu E, et al. Giant rotating magnetocaloric effect induced by highly texturing in polycrystalline DyNiSi compound. *Sci Rep*, 2015, 5: 11929

- 8 Li M Y. The Research of Microstructure and Temperature Characteristics of Magnetic Properties of Hot-Deformed Nd-Fe-B Magnets (in Chinese). Dissertation for Master's Degree. Beijing: Central Iron and Steel Research Institute, 2018 [李梦玉. 热变形Nd-Fe-B磁体微观结构及磁性温度特性的研究. 硕士学位论文. 北京: 钢铁研究总院, 2018]
- 9 Gaitzsch U, Pötschke M, Roth S, et al. A 1% magnetostrain in polycrystalline 5M Ni-Mn-Ga. *Acta Mater*, 2009, 57: 365–370
- 10 Ma T, Zhang C, Zhang P, et al. Effect of magnetic annealing on magnetostrictive performance of a (110) oriented crystal $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_{1.95}$. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322: 1889–1893
- 11 Guo X G, Tong P, Lin J C, et al. Giant isotropic magnetostrain of GaCMn_3 . *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 062405
- 12 Zhang C L, Zheng Y X, Xuan H C, et al. Large and highly reversible magnetic field-induced strains in textured $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSi}$ alloys at room temperature. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 135003
- 13 Gong Y, Wang D, Cao Q, et al. Textured, dense and giant magnetostrictive alloy from fissile polycrystal. *Acta Mater*, 2015, 98: 113–118
- 14 Kanomata T, Ido H. Magnetic transitions in $\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{Sb}$ ($\text{M}=\text{3 d metals}$). *J Appl Phys*, 1984, 55: 2039–2041
- 15 Suzuki T, Kanomata T, Yoshida H, et al. Thermal expansion and pressure effect on magnetic transition of $\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{Sb}$. *J Appl Phys*, 1990, 67: 4816–4817
- 16 Wijngaard J H, Haas C, de Groot RA. Ferrimagnetic-antiferromagnetic phase transition in $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$: Electronic structure and electrical and magnetic properties. *Phys Rev B*, 1992, 45: 5395–5405
- 17 Ohashi M, Yamaguchi Y, Kanomata T. Neutron diffraction studies of the ferrimagnetic-antiferromagnetic phase transition in cobalt modified Mn_2Sb . *J Magn Magn Mater*, 1992, 104-107: 925–926
- 18 Bartashevich M I, Goto T, Baranov N V, et al. Volume magnetostriction at the AF–FRI metamagnetic transition in the itinerant-electron system $\text{Mn}_{2-x}\text{T}_x\text{Sb}$ ($\text{T}=\text{Co, Cr}$). *Physica B-Condensed Matter*, 2004, 351: 71–76
- 19 Ma S C, Hou D, Gong Y Y, et al. Giant magnetocaloric and magnetoresistance effects in ferrimagnetic $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ alloy. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 022410
- 20 Tekgöl A, Acet M, Scheibel F, et al. The reversibility of the inverse magnetocaloric effect in $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$. *Acta Mater*, 2017, 124: 93–99
- 21 Zhou X, Zhong H, Yu D, et al. Pronounced effects of high-magnetic-field solidification on metamagnetic transition in tetragonal Cu_2Sb -type $\text{Mn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}$ alloy. *J Magn Magn Mater*, 2017, 442: 67–71
- 22 Cui W, Ren W J, Zhang Z D, et al. Lattice distortion tuning of the metamagnetic phase transition in tetragonal Cu_2Sb -type $\text{Mn}_{1.95}\text{V}_{0.05}\text{Sb}$ alloy. *Scripta Mater*, 2018, 143: 59–62
- 23 Cao Y, Xu K, Li Z, et al. Interplay between spin reorientation and magnetoelastic transitions, and anisotropic magnetostriction in the $\text{Mn}_{1.95}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ single crystal. *J Magn Magn Mater*, 2019, 487: 165315
- 24 Shirakawa K, Ido H. Magnetic transition of the Mn_2Sb - Mn_2As system. *J Phys Soc Jpn*, 1976, 40: 666–673
- 25 Shirakawa K, Ido H. Magnetic transition of intermetallic compounds $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x$ ($0\leq x\leq 0.175$) with Cu_2Sb type structure. *J Jpn I Met and Mater*, 1979, 43: 636–639
- 26 Zhong H, Tian C, Fan X M, et al. Pressure-enhanced magnetocaloric effects in $\text{Mn}_2\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x$ system with uniaxial magnetocrystalline anisotropy. *J Alloys Compd*, 2018, 769: 250–256
- 27 Singh V, Karmakar S, Rawat R, et al. Giant negative magnetoresistance and kinetic arrest of first-order ferrimagnetic-antiferromagnetic transition in Ge doped Mn_2Sb . *J Appl Phys*, 2019, 125: 233906, arXiv: 1901.00442
- 28 Caron L, Ba Doan N, Ranno L. On entropy change measurements around first order phase transitions in caloric materials. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 075401, arXiv: 1609.09831
- 29 Gong Y Y. Magnetostrictive and Magnetocaloric Effects in Magnetic-Phase-Transition Alloys (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Nanjing: Nanjing University, 2015 [龚元元. 磁相变合金的磁致伸缩和磁热效应. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 2015]
- 30 Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystlogr*, 1969, 2: 65–71
- 31 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, 439: 957–960

Magnetoelastic transition and giant anisotropic magnetostriction effect in textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ polycrystal

ZHANG ZhiShuo^{1,2}, ZENG Hai¹, FENG GuoFang³, LUO XiaoHua¹,
CHEN ChangCai¹ & MA ShengCan^{1*}

¹ Jiangxi Key Laboratory for Rare Earth Magnetic Materials and Devices, Institute for Rare Earth Magnetic Materials and Devices (IREMMD), Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

² MIIT Key Laboratory of Advanced Metallic and Intermetallic Materials Technology, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

³ Testing & Analysis Center, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China

Mn_2Sb -based alloys have extremely promising practical applications in many fields owing to their abundant and controllable magnetofunctional properties around the first-order magnetoelastic transition, as well as their low costs. However, only a few studies on the magnetostrain of these alloys have been reported. Herein, a highly textured $\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}$ polycrystal is fabricated by using the arc-melting technique, which produces a strong temperature gradient induced by rapid cooling during the arc-melting process, resulting in the highly selective orientation of crystal growth. X-ray diffraction and thermomagnetic measurements show that the grains grow in certain crystallographic directions. Metamagnetic transition is revealed by the isothermal magnetization curve measurements, which is observed to be more obvious at lower temperatures. The standard resistive strain-gauge method is adopted to measure the magnetostriction effect. Giant anisotropic magnetostrain values of up to 0.246% and -0.11% are obtained parallel and vertical to the texture of the alloy, respectively. This magnetostriction effect mainly originates from the anisotropic lattice distortion across the first-order magnetoelastic phase transition.

the first-order magnetoelastic transition, anisotropy, magnetostrain effect, Mn_2Sb -based alloys

PACS: 75.50.-y, 75.30.Gw, 75.20.En, 75.80.+q

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0270](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0270)