全过渡族合金 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 的马氏体相变行为研究

于子原¹, 张瀚宁¹, 周贺¹, 从道永², Taskaev Sergey V³, 刘恩克⁴, 张虎^{1*}

1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;
3. 车里雅宾斯克国立大学物理系, 车里雅宾斯克 454001, 俄罗斯;
4. 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190

*联系人, E-mail: zhanghu@ustb.edu.cn

收稿日期: 2020-10-12; 接受日期: 2020-11-12; 网络出版日期: 2021-05-14

国家重点研究发展计划(编号: 2017YFB0702704)、国家自然科学基金(编号: 51671022)、新金属材料国家重点实验室(编号: 2019-Z11)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: FRF-TP-18-014B1)资助项目

摘要 本文制备了一系列 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 全过渡族(all-d-metal) Heusler合金的甩带样品, 并系统研究了Ti, Fe元素替代对其马氏体相变的影响. 相同Fe含量时, Ti含量的升高能够稳定B2母相, 从而降低马氏体相变温度. 此外, Ti8合金中, 马氏体相变温度随Fe含量的升高而下降, 这表明Fe取代Ni原子也可以稳定B2结构的母相; 同时, 随着Fe含量的增加, Ti8合金中部分5M马氏体转变为 L1_0 马氏体并降低了热滞, 表明 L1_0 马氏体与母相之间的相变驱动力小于5M马氏体与母相之间的相变驱动力. 而当 $y>8$ 时, 马氏体相变温度会随着Fe含量的升高而略微上升, 这可能是由于Fe原子的无序占位所致. 此外, Fe的加入具有铁磁激活的作用, 建立了磁有序, 使居里温度上升. 电阻率测量显示, 马氏体相变过程中伴随有显著的电阻变化, 其原因是马氏体的显著晶格畸变对电子的散射作用. 进一步发现, 退火处理可以消除Fe原子无序占位, 从而稳定B2母相, 使得不同Ti含量的马氏体相变温度均可由高温下降至室温附近. 本研究表明, Ti, Fe替代可以在室温附近获得一系列马氏体相变, 为进一步的磁热及弹热研究提供了候选材料.

关键词 Heusler合金, 马氏体转变, 相变

PACS: 81.30.Kf, 75.47.Np, 75.60.Ej

1 引言

近年来, 铁磁形状记忆合金作为兼具磁性 with 形状记忆效应的材料受到了人们的广泛关注. Heusler合金

作为铁磁形状记忆合金的一种最典型材料被人们重点研究^[1,2]. 基于Heusler合金结构的材料体系不断被开发出来, 包括 Ni_2MnX ($X=\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)^[3,4], Co_2NiGa ^[5,6], Ni_2FeGa ^[7,8]等. 在过去的几十年里, Heus-

引用格式: 于子原, 张瀚宁, 周贺, 等. 全过渡族合金 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 的马氏体相变行为研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067512
Yu Z Y, Zhang H N, Zhou H, et al. Martensitic transformation behaviors of all-d-metal Heusler $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067512, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0402

ler合金的许多物理功能特性已经被报道, 如磁性形状记忆效应^[2]、磁热效应^[9,10]、霍尔效应^[11]等, 在这些研究中马氏体相变行为是其研究的焦点. 通常Heusler合金的马氏体相变受价电子浓度的影响较大. 例如, Cong等人^[12]利用Co原子取代NiMnSn合金中的Ni原子, 降低了合金的马氏体相变温度. 此外, 热处理工艺也会对其相变温度产生影响. Gutiérrez等人^[13]研究发现退火处理会提高NiMnGa合金的磁有序度和马氏体转变温度.

传统的Heusler合金可分为全Heusler X_2YZ 型与半Heusler XYZ 型两种, 其中X与Y一般为过渡族或稀土元素, Z为主族元素. 通常认为主族元素是形成Heusler结构的必要条件, 主族元素提供 p 轨道价电子并与最近邻过渡族元素的 d 轨道价电子形成 $p-d$ 杂化从而构成Heusler相^[14,15]. 最近, Wei等人^[16,17]报道了一类全部由过渡族金属元素(all- d -metal)组成的新型Heusler合金——Ni基NiMnTi合金和Mn基MnNiTi合金. 合金中的过渡族元素Ti有着较低的价电子浓度, 可以与价电子数较多的Ni元素形成 $d-d$ 满壳层杂化从而稳定Heusler母相结构. 进一步的研究表明, 在Heusler合金 Fe_2CrV 和 $FeCr_2V$ 中, Fe/Cr与V原子之间同样存在 $d-d$ 键的满壳层杂化并且稳定母相的形成^[18]. 这说明Ti和V原子在形成和稳定Heusler结构上有着相同的作用.

此外, 加入磁性元素Co来替代Ni可以实现all- d -metal Heusler合金 $Mn_{50}Ni_{50-y}Ti_y$ 和 $Ni_{50}Mn_{50-y}Ti_y$ 的铁磁激活, 建立新型铁磁形状记忆合金Ni(Co)MnTi与MnNi(Co)Ti体系^[16,17,19]. 最近, all- d -metal Heusler合金被报道具有与传统Heusler合金相似的物理特性. 例如, Zeng等人^[20]报道了铁磁形状记忆合金NiFeMnTi在马氏体转变过程中的电子输运行为. 此外, 在Ni(Co)-MnTi的块体和甩带样品中也发现了巨磁热效应^[21]、弹热效应^[22,23]与压热效应^[24]等特性. 然而作为另一种典型的磁性元素, Fe对all- d -metal Heusler MnNiTi合金马氏体相变的影响仍缺少深入的研究. 基于此, 本文通过甩带方法制备出一系列 $Mn_{50-x}Ni_{50-x-y}Fe_xTi_y$ 合金, 并研究了Ti, Fe双元素对其马氏体相变行为的影响.

2 材料和方法

$Mn_{50-x}Ni_{50-x-y}Fe_xTi_y$ ($x=2, 4, 6, 8, y=8, 10, 11, 12$) 铸锭通过在氩气保护气氛中的电弧熔炼得到, 所有原

料纯度大于99.9 wt.%. 铸锭经线切割加工成适宜尺寸, 然后以26.1 m/s的转速进行熔体甩带. 获得的甩带样品放入真空石英管中在673 K温度下退火24 h, 之后放入冷水中淬火. 利用差示扫描量热仪(DSC)测量样品的马氏体相变. 采用Cu-K α 室温X射线衍射仪(XRD)测定样品的晶体结构. 采用超导量子干涉仪(SQUID)完成磁性能测量. 电性能测量在综合物性测量系统(PPMS)上完成.

3 结果与分析

图1(a)是 $Mn_{50}Ni_{50-x-y}Fe_xTi_y$ 甩带样品室温下的XRD衍射图谱. 在Ti8合金($y=8$)中, 随着Fe含量 x 由2升高到6, 部分5重调制(5M)马氏体转变为非调制四方 $L1_0$ 结构马氏体. 相比之下, 相同Fe含量时, Ti10合金($y=10$)中除了5M马氏体, 还出现了B2母相, 说明Ti含量的升高导致马氏体相变温度下降. 对于有着纯B2母相的Ti12合金($y=12$), Fe原子的加入导致5M马氏体的出现, 并且5M马氏体相的衍射峰强度随着Fe含量的升高而增强, 说明Fe的引入导致Ti12马氏体相变温度升高. 此外, 在部分 $y \geq 10$ 的合金中还发现有少量 Fe_2Ti 的杂相, 这说明MnNiTi合金对于Fe原子的固溶度较低且固溶度与Ti含量呈负相关性. 当 $y \geq 10$ 时, 合金中多余的Fe原子在基体析出并与Ti原子结合形成 Fe_2Ti 的杂相. 图1(b)为 $Mn_{50}Ni_{36}Fe_2Ti_{12}$ 甩带样品表面的高倍(上)与低倍(下) SEM图像. 高倍SEM图像显示, 甩带样品的B2母相微观结构呈现胞状晶的特征, 胞状晶随机分布, 与之前研究NiCoMnTi所观察到的一致^[19,25]. 从低倍的SEM图像可以看到, Fe_2Ti_{12} 合金中同时具有B2母相和5M马氏体. 5M马氏体呈板条状结构, 马氏体与母相之间具有清晰可辨的晶界. 图1(c)为 $Mn_{50}Ni_{38-x}Fe_xTi_{12}$ 合金的晶格常数 a 随Fe含量的变化趋势. 可以很明显地看到, 晶格常数随着Fe对Ni原子取代的增多而逐渐下降.

图2(a)为甩带样品在升降温过程中的差示扫描量热(DSC)曲线. 升温过程中出现了显著的吸热峰, 而降温过程出现了显著的放热峰. 同时, 观察到吸放热峰存在明显的热滞, 这与 $Mn_{50}Ni_{50-x-y}Fe_xTi_y$ 合金的一级马氏体相变特征一致. 图2(b)总结了铸态样品的马氏体相变温度随Fe含量变化的关系曲线, 其中马氏体相变温度为升降温相变过程中峰值温度的平均值 $T_M = (T_M^{cooling} + T_M^{heating})$. 以往实验结果表明, Heusler

图 1 (网络版彩图) (a) $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 甩带样品的室温 X 射线衍射图谱 ($x=2, 6, y=8, 10, 12$); (b) $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{36}\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ 样品表面高倍(上)与低倍(下)SEM 图像; (c) 晶格常数与 Fe 含量的变化关系

Figure 1 (Color online) (a) XRD patterns of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ ribbon samples ($x=2, 6, y=8, 10, 12$) at room temperature. (b) SEM images of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{36}\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ sample on free surface at high (upper image) and low (lower image) magnifications. (c) Lattice parameter of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{38-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{12}$ as a function of Fe content.

体系中 Fe 替代 Ni 对稳定母相与降低马氏体相变温度有着显著的作用^[20]. 根据“铁磁激活效应”的原子构型, Fe 原子取代 Ni 原子不仅可以降低马氏体相变温度, 同时还可以增强铁磁交换作用, 这与掺杂 Co 原子的效果类似^[16]. 如图 2(b) 所示, 相同 Fe 含量时, 马氏体相变温度随 Ti 含量的升高而显著下降, 表明 Ti 元素能够稳定 B2 母相, 从而降低马氏体相变温度, 这与 XRD 分析结果一致. 此外, Ti8 合金的马氏体相变温度随着 Fe 含量的增高而降低, 这表明 Fe 取代 Ni 可以稳定 B2 母相并有效降低马氏体相变温度. 该结果与先前 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_y\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ 的研究结果一致^[20]. 然而, 在 $y>8$ 的合金中引入 Fe 原子会出现与之相反的结果, 马氏体相变温度会随着 Fe 原子含量的增大而略微上升. 这可能是由于部分 Fe 原子没有如预期地取代 Ni 原子, 而是占据了其他位置, 从而减弱了共价作用, 导致 B2 母相稳定性的降低以及马氏体相变温度的升高. 图 2(c) 进一步对比了 Ti8 与 Ti12 样品的热滞与 Fe 含量的关系曲线. 当 Ti8 中 Fe 含量 x 增加到 2 时, 其热滞显著增大, 之后随着 Fe 含量的继续增

大, 热滞开始减小. 我们知道, 相变过程中的热滞反映了马氏体相变的驱动力. 根据 XRD 分析结果, 当 Ti8 样品中 Fe 含量 $x>2$ 时, 马氏体的结构逐渐由 5M 转变为 $L1_0$. 因此, 对于 $x>2$ 的合金来说, 热滞的降低表明 $L1_0$ 马氏体与母相之间发生马氏体相变的驱动力要小于 5M 马氏体与母相之间发生马氏体相变的驱动力. 在 Ti12 合金中, 热滞是随着 Fe 含量的增大而单调增大. 这是因为在 Ti12 合金中, Fe 含量的增加不会引起 5M 马氏体向 $L1_0$ 马氏体的转变. 因此, 5M 马氏体与母相之间的马氏体相变驱动力随着 Fe 含量的增加而增大, 致使热滞线性增大.

图 3(a) 所示为 Fe2Ti12 与 Fe4Ti12 甩带样品在 0.05 与 0.1 T 磁场下的磁化强度随温度的变化曲线. 在升降温过程中存在明显的热滞, 这说明 Fe2Ti12 与 Fe4Ti12 甩带样品发生了一级马氏体相变, 但马氏体相变前后的磁化强度都非常弱. 例如, Fe2Ti12 合金在 0.05 与 0.1 T 下的最大磁化强度分别只有 1.5 和 4.6 $\text{A m}^2/\text{kg}$. 这表明马氏体相变前后材料的磁性都为弱磁态, 样品发

图 2 (网络版彩图) (a) $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 甩带样品升降温过程 DSC 曲线 ($x=0, 2, 4, y=8, 10, 12$). (b) 铸态样品马氏体相变温度随 Fe 含量变化的关系曲线. (c) Ti8 与 Ti12 样品中, 热滞与 Fe 含量的关系

Figure 2 (Color online) (a) DSC curves of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ ribbon samples ($x=0, 2, 4$ and $y=8, 10, 12$) in heating and cooling processes. (b) The Martensitic transformation (MT) temperatures of as-cast samples as a function of Fe content. (c) Thermal hysteresis of Ti8 and Ti12 samples as a function of Fe content.

图 3 (网络版彩图) (a) $\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ 和 $\text{Fe}_4\text{Ti}_{12}$ 甩带在 0.05 与 0.1 T 下的磁化强度与温度的关系. (b) FexTi_{12} ($x=0, 2, 4$) 合金的直流磁化率倒数 ($1/\chi$) 与温度的变化关系. (c) FexTi_{12} 合金母相顺磁居里温度 (θ_p) 随 Fe 含量的变化关系. (d) 零场下 $\text{Fe}_0\text{Ti}_{12}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ 纵向电阻率 (ρ_{xx}) 与温度的关系

Figure 3 (Color online) (a) Temperature dependence of magnetization for $\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ and $\text{Fe}_4\text{Ti}_{12}$ ribbon samples under 0.05 and 0.1 T. (b) The temperature variation of reciprocal of dc susceptibility ($1/\chi$) obtained from the M - T curves for FexTi_{12} ($x=0, 2, 4$) alloys. (c) The paramagnetic Curie temperature (θ_p) as a function of Fe content in parent phase of FexTi_{12} alloys. (d) Temperature dependence of longitudinal resistivity (ρ_{xx}) curves in the zero field for the $\text{Fe}_0\text{Ti}_{12}$ and $\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ samples.

生的是由顺磁态的母相奥氏体向顺磁态或反铁磁的马氏体转变. 图3(b)显示 FexTi_{12} ($x=0, 2, 4$) 合金的直流磁化率倒数 ($1/\chi$) 与温度的变化关系. 在母相的高温顺磁区, $1/\chi$ 符合居里-外斯定律 $\chi^{-1} = (T - \theta_p)/C$, 其中 θ_p 是顺磁居里温度, C 是居里-外斯常数. 根据对图3(b)中高温顺磁区 $1/\chi$ - T 曲线的居里-外斯拟合, 可以获得母相的顺磁居里温度 θ_p . 图3(c)为 FexTi_{12} 的母相顺磁居里温度

θ_p 与 Fe 含量的变化关系. 可以看到 θ_p 随着 Fe 含量的增大而显著升高, 这表明 Fe 的加入有效地促进了磁有序的建立. 然而 θ_p 仍远低于马氏体相变温度. 因此, 在这类 Fe 掺杂相变体系中仍无法建立磁-结构的耦合. 如图3(d)所示为 $\text{Fe}_0\text{Ti}_{12}$ 和 $\text{Fe}_2\text{Ti}_{12}$ 样品在零场下的纵向电阻率 (ρ_{xx}) 与温度的变化关系. 由于 5M 马氏体对电子的散射效应要强于 B2 母相, 所以在发生马氏体向母相的

转变时, 样品的电阻率 ρ_{xx} 会急剧下降, 这是因为存在于马氏体中的显著晶格畸变在母相中消失, 对载流子的散射作用大幅下降. 随着Fe原子的加入, 电阻率 ρ_{xx} 的变化程度减弱. 这是由于Fe原子的加入会使MnNiTi体系晶格扭曲程度变弱, 并且相变前后两相的自由能差(ΔG)逐渐减小, 即相变的驱动力也逐渐减小, 从而造成马氏体相变前后电阻率变化程度减弱.

我们进一步研究了退火处理对 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 合金马氏体相变行为的影响. 图4(a)为 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{36}\text{Fe}_4\text{Ti}_{10}$ 在退火前后的室温XRD图谱. 由图可见, 退火后B2相峰值相对强度增强, 表明退火处理稳定了B2母相, 相变温度下降. 图4(b)显示 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{10}$ 样品在退火前后马氏体相变温度随Fe含量的变化关系, 可以看到退火前随着Fe含量的增大, 马氏体相变温度略微升高. 在退火后, 马氏体相变温度随着Fe含量的增大而显著下降. 退火处理会带来两方面的效果, 一方面, 退火会使合金出现晶粒长大并减少其短程无序, 这会导致Heusler类型合金的马氏体相变温度升高^[13,26]; 另一方面, 退火处理也消除了Fe原子的无序占位, 使得Fe原子有序取代位于A位点的Ni原子, 从而稳定了B2母相并显著降低马氏体相变温度^[21,22]. 图4(b)中马氏体相变温度降低的结果表明, 退火处理对消除Fe原子的无序占位所带来的影响要大于晶粒长大所带来的影响. 此外, 退火处理降低了合金中的内应力, 也会导致马氏体相变温度下降^[27]. 但本工作中退火温度较低且最终进行了淬火, 因此退火前后的内应力变化有限. 所以马氏体相变温度的下降主要来源于Fe原子无序占位消除. 图4(c)总

结了不同Ti含量的退火样品的马氏体相变温度随Fe含量变化的关系曲线, 可以看到, 所有退火后样品的马氏体相变温度均随Fe含量的升高而单调下降. 该结果表明, 退火处理可以消除Fe原子的无序占位, 使得不同Ti含量的马氏体相变温度均可由高温下降至室温附近.

4 结论

本文研究了Ti, Fe双元素掺杂对all-*d*-metal Heusler合金 $\text{Mn}_{50-x}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ 马氏体相变的影响. 相同Fe含量时, Ti含量的升高能够稳定B2母相, 降低马氏体相变温度. 此外, Ti8合金的马氏体相变温度随着Fe含量的增高而降低, 这表明Fe取代Ni同样可以稳定B2母相并有效降低马氏体相变温度. 同时, 在Ti8样品中, 当 $x>2$ 时, 样品的热滞减小, 这表明 $L1_0$ 马氏体与母相之间的驱动力要小于5M马氏体与母相之间的驱动力. 但在Ti含量 $y>8$ 的合金中, 马氏体相变温度会随着Fe含量的增大而略微升高. 这种异常现象的原因可能是在 $y>8$ 的合金中出现了Fe原子无序占位. 此外, Fe的引入有效促进了磁有序的建立, 但由于Fe掺杂后的合金磁有序温度仍较低, 未能获得磁-结构耦合相变. 马氏体相变过程中所伴随的巨大电阻变化归因于马氏体相的晶格畸变对电子的散射作用. 进一步地, 退火处理可以消除Fe原子无序占位, 稳定B2母相, 使得马氏体相变温度随着Fe含量的增大而降低. 本研究表明, 双元素Ti, Fe替代可以在室温附近获得一系列马氏体相变, 为其进一步的磁热及弹热研究提供了重要基础.

图 4 (网络版彩图) (a) 退火前后 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{36}\text{Fe}_4\text{Ti}_{10}$ 室温XRD图谱; (b) 退火前后 $\text{Fe}_x\text{Ti}_{10}$ 马氏体相变温度与Fe含量的关系; (c) 退火样品马氏体相变温度随Fe含量变化关系

Figure 4 (Color online) (a) XRD patterns of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{36}\text{Fe}_4\text{Ti}_{10}$ before and after annealing at room temperature. (b) Fe content dependence of MT temperature for $\text{Fe}_x\text{Ti}_{10}$ before and after annealing. (c) The MT temperature of annealed samples as a function of Fe content.

参考文献

- 1 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 2006, 439: 957–960
- 2 Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, et al. Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni_2FeGa . *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 424–426
- 3 Sutou Y, Imano Y, Koeda N, et al. Magnetic and Martensitic transformations of NiMnX ($X=\text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4358–4360
- 4 Chernenko V A, Cesari E, Kokorin V V, et al. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. *Scripta Metall Mater*, 1995, 33: 1239–1244
- 5 Oikawa K, Ota T, Gejima F, et al. Phase equilibria and phase transformations in new B2-type ferromagnetic shape memory alloys of Co-Ni-Ga and Co-Ni-Al systems. *Mater Trans*, 2001, 42: 2472–2475
- 6 Wuttig M, Li J, Craciunescu C. A new ferromagnetic shape memory alloy system. *Scripta Mater*, 2001, 44: 2393–2397
- 7 Sutou Y, Kamiya N, Omori T, et al. Stress-strain characteristics in Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1275–1277
- 8 Oikawa K, Omori T, Kainuma R, et al. Effects of annealing on Martensitic and magnetic transitions of Ni-Ga-Fe ferromagnetic shape memory alloys. *J Magn Magn Mater*, 2004, 272–276: 2043–2044
- 9 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 10 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
- 11 Nishino Y, Kato M, Asano S, et al. Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAl compound. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 1909–1912
- 12 Cong D Y, Roth S, Schultz L. Magnetic properties and structural transformations in Ni-Co-Mn-Sn multifunctional alloys. *Acta Mater*, 2012, 60: 5335–5351
- 13 Gutiérrez J, Lázpita P, Barandiarán J M, et al. Annealing influence on the atomic ordering and magnetic moment in a Ni-Mn-Ga alloy. *J Magn Magn Mater*, 2007, 316: e610–e613
- 14 Felser C, Wollmann L, Chadov S, et al. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds. *APL Mater*, 2015, 3: 041518
- 15 Niculescu V, Burch T J, Raj K, et al. Properties of Heusler-type materials Fe_2TSi and FeCo_2Si . *J Magn Magn Mater*, 1977, 5: 60–66
- 16 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
- 17 Wei Z Y, Liu E K, Li Y, et al. Magnetostructural Martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all- d -metal Heusler alloys. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 071904, arXiv: 1608.06301
- 18 Shen J, Zeng Q, Zhang H, et al. Atomic configuration, unusual lattice constant change, and tunable ferromagnetism in all- d -metal Heusler alloys $\text{Fe}_2\text{CrV-FeCr}_2\text{V}$. *J Magn Magn Mater*, 2019, 492: 165661
- 19 Neves B H, Pathak A K, Biswas A, et al. Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni-Co-Mn-Ti by rapid solidification. *Acta Mater*, 2019, 173: 225–230
- 20 Zeng Q, Shen J, Zhang H, et al. Electronic behaviors during Martensitic transformations in all- d -metal Heusler alloys. *J Phys-Condens Matter*, 2019, 31: 425401
- 21 Liu K, Han X, Yu K, et al. Magnetic-field-induced metamagnetic reverse Martensitic transformation and magnetocaloric effect in all- d -metal $\text{Ni}_{36.0}\text{Co}_{14.0}\text{Mn}_{35.7}\text{Ti}_{14.3}$ alloy ribbons. *Intermetallics*, 2019, 110: 106472
- 22 Wei Z Y, Sun W, Shen Q, et al. Elastocaloric effect of all- d -metal Heusler $\text{NiMnTi}(\text{Co})$ magnetic shape memory alloys by digital image correlation and infrared thermography. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 101903
- 23 Cong D, Xiong W, Planes A, et al. Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 255703
- 24 Aznar A, Gràcia-Condal A, Planes A, et al. Giant barocaloric effect in all- d -metal Heusler shape memory alloys. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 044406
- 25 Liu K, Ma S, Ma C, et al. Martensitic transformation and giant magneto-functional properties in all- d -metal Ni-Co-Mn-Ti alloy ribbons. *J Alloys*

Compd, 2019, 790: 78–92

- 26 Zheng H, Wu D, Xue S, et al. Martensitic transformation in rapidly solidified Heusler $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{12}$ ribbons. *Acta Mater*, 2011, 59: 5692–5699
- 27 Song R N, Zhu W, Liu E K, et al. Effect of internal stress on structure, Martensitic transformation and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2012, 61: 027501 [宋瑞宁, 朱伟, 刘恩克, 等. 内应力对 Mn_2NiGa 铁磁形状记忆合金的结构、相变和磁性能的影响. *物理学报*, 2012, 61: 027501]

Martensitic transformation behaviors of all-*d*-metal Heusler $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ alloys

YU ZiYuan¹, ZHANG HanNing¹, ZHOU He¹, CONG DaoYong², TASKAEV Sergey V³,
LIU EnKe⁴ & ZHANG Hu^{1*}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China;

² State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China;

³ Physics Faculty, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk 454001, Russia;

⁴ State Key Laboratory for Magnetism, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

A series of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x-y}\text{Fe}_x\text{Ti}_y$ all-*d*-metal Heusler alloys ribbon samples were fabricated, and the effect of dual element Fe- and Ti-doping on the Martensitic transformation (MT) has been studied systemically. For the alloys with same Fe content, the increase of Ti content would stabilize the B2 parent phase and then reduce the MT temperature. In addition, the MT temperature also decreases with the increase of Fe in the Ti8 alloys, suggesting that the substitution of Fe for Ni atoms could stabilize the B2 parent phase. Meanwhile, part of 5M martensite transforms into L1_0 martensite with increasing Fe content higher than 2 in the Ti8 alloys, causing the decrease of thermal hysteresis. This result reveals that the driving force of the MT between L1_0 martensite and parent phase is lower than that between 5M martensite and parent phase. On the contrary, the MT temperature increases slightly with increasing Fe content for the $y > 8$ alloys, which is due to the possible disordered occupation of Fe atoms. The introduction of Fe has a ferromagnetic activation to establish the weak ferromagnetic ordering and increase the Curie temperature. A large change of resistivity is observed during the MT transition, which is due to the electron scattering effect of the distinct lattice distortion in martensite. Furthermore, proper annealing treatment could eliminate the effect of disordered occupation of Fe atoms and stabilize the B2 parent phase, resulting in the reduction of MT temperature for all Ti-doped samples. The present work suggests that a series of MT transitions could be obtained by dual element Fe- and Ti-doping, and it provides the candidates for future research on magnetocaloric and elastocaloric materials.

Heusler alloy, Martensitic transformation, phase transition

PACS: 81.30.Kf, 75.47.Np, 75.60.Ej

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0402](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0402)