SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica

phys.scichina.com



磁性多功能材料专题

Ni-Mn 基 Heusler 合金马氏体相变温度与电子密度 的关系

杨昌平^{0*},徐莉莎⁰,颜君波⁰,王瑞龙⁰,王开鹰⁰

- ① 湖北大学物理学与电子技术学院, 武汉 430062;
- ② Department of Micro and Nano Systems Technology, Vestfold University College HiVe, Horten 3184, Norway *联系人, E-mail: cpyang@hubu.edu.cn

收稿日期: 2012-02-23;接受日期: 2012-05-25; 网络出版日期: 2012-06-21 国家自然科学基金资助项目(批准号: 11074067, 11174073)

摘要 价电子浓度和晶格体积是影响 Heusler 合金马氏体相变温度的两个主要因素. 为了研究 Ni-Mn 基 Heusler 合金马氏体相变温度的变化规律, 我们利用第三主族元素 Al, Ga, In 分别对 Ni44Mn45Sn11 合金中的 Sn 进行替代研究. 实验结果表明: Al, Ga 和 In 与 Sn 相比具有较少的价电子和较小的离子半径, 替代导致合金价电子浓度降低和晶格体积收缩, 但马氏体相变温度并不随着价电子浓度和晶格体积单调地上升或下降, 价电子浓度和晶格尺寸机制均不能独立地解释 Ni44Mn45Sn10R(R=Al, Ga, In 和 Sn)合金中的马氏体相变温度变化规律. 综合价电子浓度和晶格尺寸因素, 我们提出用电子密度可很好地解释 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金体系中马氏体相变温度随着电子密度的升高而升高的变化规律.

关键词 Heusler 合金, 马氏体相变, 铁磁形状记忆合金, 电子密度

PACS: 75.50.-y, 64.70.-p, 75.20.En, 74.25Ha

doi: 10.1360/132012-202

自从在 Ni₂MnGa 合金中发现大的磁致应变^[1], Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金由于其在磁驱动及传感器方面的潜在应用获得广泛关注. 非正分配比的新型铁磁形状记忆合金 Ni₅₀Mn_{50-x}Z_x(Z=In, Sn, Sb)由于结构和磁性自由度的耦合作用,在高温奥氏体相与低温马氏体相之间相变过程中,通常伴随着磁性和电阻的变化,从而表现出一系列有趣的物理性能,如形状记忆、磁卡效应、磁电阻效应等^[2-4]. 从应用角度看,调节合金马氏体相变温度以扩大其工作温度

区间具有重要的意义.

一般认为, 价电子浓度(即每个原子具有的平均价电子数目)对 Ni-Mn 基合金的马氏体相变温度具有重要影响, 马氏体相变温度随着价电子浓度的升高而升高. 价电子一般指过渡金属(如 Ni, Mn, Co)的 3d和 4s 电子以及 In, Sn, Sb 外层的 s, p 电子. 国内外课题组在利用改变元素比例及化学替代的方法来调节马氏体相变温度方面做了比较系统的研究. 比如, Ni₅₀Mn₃₉Sn₁₁ 合金在马氏体相变(430 K左右)附近没

引用格式: 杨昌平, 徐莉莎, 王瑞龙, 等. Ni-Mn 基 Heusler 合金马氏体相变温度与电子密度的关系. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 684-689 Yang C P, Xu L S, Yan J B, et al. The relationship between MT temperature and electron density of Ni-Mn based Heusler alloys (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron. 2012. 42: 684-689. doi: 10.1360/132012-202 有强磁性, Han 等人[5]在该合金中以 Mn 部分取代 Ni, 降低了马氏体相变温度,从而得到铁磁-反铁磁类型 的马氏体相变, 获得大的磁熵变. 类似地, 利用 Co, Cu, Fe, Cr等[6-9]元素部分替代Ni 或Mn, 也可调节马 氏体相变和奥氏体居里点的温度范围, 以改善其磁 熵变、磁电阻、形状记忆等性能.事实上,除价电子浓 度外, 晶格尺寸在一定条件下也对马氏体相变点具 有主导作用. 晶格尺寸降低, Mn-Mn 间距减小, 马 氏体相变温度升高. 2007 年, Aksoy 等人[10]利用具有 等价电子数目、较小半径的 Ga 替代 In, 发现马氏体 相变温度升高, 热滞降低, 且驱动马氏体相变的临界 磁场大幅度降低的现象. Han 等人[11]也发现同主族元 素 Ge 替代 Sn 后,由于晶格常数降低,马氏体相变温 度升高. 表明晶格尺寸对马氏体相变温度的作用也非 常明显. 此外, Hu 等人^[12], Xuan 等人^[13], Luo 等人^[14]分 别利用 B, H 等轻质元素替代 Z 位的 In 和 Sn, Chatterjee 等人^[15]发现 Ni₂Mn_{1.36}Sn_{0.64-x}Ga_x 合金中, 用 Ga 替代 Sn, 均观察到相变温度升高的现象.

通过以上分析可知, 价电子浓度和晶格尺寸均 是影响 Ni-Mn 基 Heusler 合金马氏体相变温度的重要 因素, 两者可独立对一些 Heusler 合金的马氏体相变温 度进行定性解释, 但均有一定的适用范围. Li 等人[16]通 过研究 Cu 掺杂的 NiMnGa 合金马氏体相变温度变化, 综合价电子浓度和晶格体积因素,提出相变温度随 费米半径变化的一般规律, 但在晶格和磁性自由度 相耦合的 $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ 合金体系中, 综合这两个因素 对马氏体相变温度影响的文献较少. 为了系统研究 价电子及晶格因素对 Heusler 合金马氏体相变温度的 影响, 探索两者之间的竞争关系, 并找到描述马氏体 相变点变化的普适规律, 我们依次用等价电子的 III 族元素 Al, Ga, In 对 Ni44Mn45Sn11 中的 Sn 进行等量替 代, 发现采用电子密度可很好地解释 Ni-Mn 基铁磁 形状记忆合金体系中马氏体相变温度随着电子密度 的升高而升高的变化规律.

1 实验方法

利用北京物科光电技术有限公司生产的 WK2 型非自耗真空炉在氩气保护下进行熔炼,配料按照 Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R(R=Sn, Al, Ga, In)的配比称量. 为使样品均匀化,样品在熔炼炉内需要多次翻转. 熔炼后的样品在空气中封入石英管中,放入马弗炉中在 900°C

煅烧 24 h, 然后取出在冰水混合物中进行淬火. 采用日本理学 X 射线衍射仪对淬火后样品进行粉末 X 衍射分析, 采用长春英谱磁电技术有限公司生产的振动样品磁强计对材料进行磁性测量.

2 实验结果与讨论

图 1 给出 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R(R=Sn, Al, Ga, In)$ 淬火样品室温下的粉末 X 光衍射谱. 从图中我们可以看到样品为 $L2_1$ 立方结构,表明室温下,母相样品为奥氏体结构. 图中小插图为各样品(220)衍射峰的放大图,峰位随 Sn, In, Al, Ga 的秩序增大,衍射角 2θ 分别对应 42.64° , 42.65° , 42.68° , 42.70° , 表明晶格随 Sn, In, Al, Ga 的顺序收缩,晶胞体积 V 和晶格常数 a 依次减小. 表 1 给出了各组份的晶格常数及体积.

图 2 是 Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R(R=Sn, Al, Ga, In)在 1000 Oe 外场下磁化强度随温度的变化系曲线,均包含了降温与升温过程. 从图中可以看出样品存在 3 个磁相变和相应的起始和结束相变点: (1) 奥氏体磁相变:高温时 Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R 为顺磁奥氏体相,随着温度降低,出现顺磁奥氏体向铁磁奥氏体的二级相转变; (2) 马氏体转变;随着温度进一步降低,出现从铁磁奥氏体到顺磁马氏体的一级相变,由于晶格-磁矩的耦合作用,晶格一级相变与磁性二级相变同时发生; (3) 马氏体磁相变:随着进一步降低温度,马氏体相从高

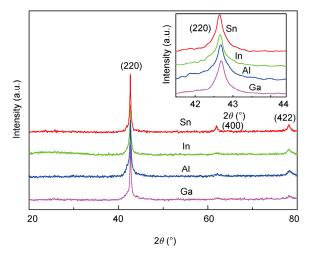


图 1 (网络版彩图)Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R(R=Sn, Al, Ga, In)室温 XRD 谱

插图为(220)衍射峰的放大图

Figutr 1 The XRD patterns of Ni44Mn45Sn10R (*R*=Al, Ga, In and Sn) alloys at room temperature. Inset shows the enlarged (2 2 0) peaks of the alloys.

表 1 Ni $_{44}$ Mn $_{45}$ Sn $_{10}$ R(R=Sn, Al, Ga, In)系列样品的室温晶格常数 $a_{\rm r}$ 、晶格体积 $V_{\rm cell}$ 、马氏体相变特征温度、价电子浓度 ela 及电子密度 n 的值

Table 1 The values of lattice constant (a_r) and cell volume V_{cell} of austenite at room temperature, characteristic temperatures of MT, valence electron concentration e/a and electron density n for Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R (R=Al, Ga, In and Sn) alloys

R	$a_{\rm r}({\rm \AA})$	$V_{\text{cell}}(\mathring{\text{A}}^3)$	$M_{\rm s}\left({ m K}\right)$	$M_{\rm f}\left({ m K} ight)$	A _s (K)	$A_{\mathrm{f}}\left(\mathbf{K}\right)$	ela	Electron density (n/nm³)
Sn	5.9972	215.7	245.7	225.6	234.5	252.4	7.99	592.68
In	5.9958	215.55	243	223.2	236.3	250.4	7.98	592.35
Al	5.9918	215.12	257.9	246.9	246.9	260.2	7.98	593.53
Ga	5.9891	214.82	267.7	252.9	252.9	272.5	7.98	594.36

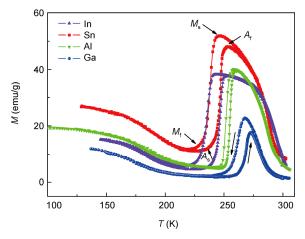


图 2 (网络版彩图)Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R(R=Sn, Al, Ga, In)合金的 热磁曲线, 测量磁场为 1000 Oe

Figure 2 (Color online) The temperature dependence of magnetization for $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R$ (R=Al, Ga, In and Sn) alloys on heating and cooling under a magnetic field of 1000 Oe.

温顺磁无序向低温铁磁有序转变. 并且从图中可以看到,同一样品的升温和降温热磁曲线并不重合,表明样品存在热滞,并且不同样品热滞不同,这是由于晶格一级相变导致的晶界摩擦所引起^[17]. 此外从图 2的热磁曲线中可以看到,马氏体的开始转变温度 $M_{\rm s}$ 随着 Al, Ga 取代 Sn 而依次升高,随着 In 取代 Sn 而降低. Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀ $R(R={\rm Sn, Al, Ga, In})$ 各相变点也在表 1 中列出.

根据表 1 中数据,图 3 示出 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R(R=Sn,Al,Ga,In)$ 合金的马氏体相变起始温度 M_s 与价电子浓度 e/a(图 2(a))和晶格体积 V(图 2(b))的变化关系.我们可以看到,In 相对于 Sn"e/a"较小, M_s 较 Sn 要低,符合价电子浓度越大,马氏体相变温度越大的规律.然而我们发现同主族的 Al 和 Ga 也是 3 个价电子.它们的"e/a"也比 Sn 低,但是 M_s 却比 Sn 高,因此单独用价电子浓度机制无法解释.同样在图 2(b)中 M_s 随晶格体积的变化关系中可以看到,Al 和 Ga 相对于 Sn 有

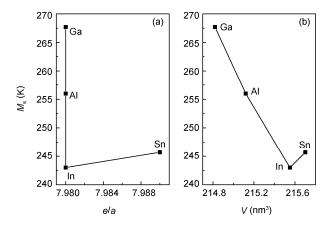


图 3 Ni $_{44}$ Mn $_{45}$ Sn $_{10}$ R(R=Sn, Al, Ga, In)合金 M_s 随 ela(a)与晶格体积(b)的变化关系

其中 *M*_s: 马氏体相变起始温度; *ela*: 价电子浓度 **Figure 3** The variation of martensite start temperature *M*_s with *ela* (a) and cell volume (b).

较小的体积,故 M_s 要比Sn的大,符合马氏体转变温 度与晶格体积变化的一般性规律. 然而, 对 In 而言, 同样有比 Sn 小的体积, M_s 却比 Sn 的要小(见图 2(b)), 故单独用晶格体积因素也无法对 Ni44Mn45Sn10R 的马 氏体转变温度进行合理解释. 综上分析, 单独采用过 去的价电子浓度和晶格体积机制均不能很好地理解 $M_{\rm s}$ 的变化规律,需要采用新的物理量对 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}$ R(R=Sn, Al, Ga, In)合金的马氏体转变温度进行合理 描述. 马氏体结构相变是由晶体的一个稳定态(奥氏 体)向另一个稳定态(马氏体)转变的结果. 在 Heusler 合金中, 根据能带理论, 当电子浓度达到临界值时, 费米面接触布里渊区(1 1 0)面的边界, 此时母相的 L2, 结构是稳定的. 如果再增加价电子浓度, 将会导 致费米面升高,从而溢出布里渊区,多余的电子则有 可能分布到布里渊区的角落, 这时系统的能量就会 急剧增加. 为了降低自由能, 母相的晶格开始扭曲, 点阵结构发生畸变, 通过调整原来布里渊区的形态

来容纳那些高能量的电子,从而产生马氏体相变.另一方面,当价电子浓度不变时,晶格体积变小,则会导致各原子之间电子云交叠增大,使费米面附近的电子态密度升高,增加电子之间的相互作用,从而导致马氏体相变. 这样,当体系的价电子浓度和晶格体积因素都不可忽略时,它们之间就形成一种竞争关系,导致了上述 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R$ 的马氏体相变温度无法单独利用价电子浓度或晶格体积进行合理解释的结果. 这个结论也得到一些理论计算的认同. Lobo等人 $Ni_{2}Mn_{1-x}Sn_{x}$ 体系的电子结构,认为由于 $Ni_{2}Mn_{1-x}Sn_{x}$ 体系的电子结构,认为由于 $Ni_{2}Mn_{1-x}Sn_{x}$ 体系的电子结构,认为由于 $Ni_{2}Mn_{1-x}Sn_{x}$ 体系的电子结构,该结论与我们的实验结果相吻合.

由于费米半径 K_F 是价电子密度 n 的函数, n 的增加会导致费米半径 K_F 的增加,导致体系能量的增加,从而引起相转变所需能量的变化。所以我们可以用 n 来分析 M_s 的变化。这里,我们采用以下算式对体系电子密度 n 进行定义:

$$n = \frac{(e / a)N}{V_{\text{cell}}},\tag{1}$$

式中 ela 为价电子浓度,N 为每个晶包内原子数, V_{cell} 为晶包体积. 在 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R$ (R=Sn, Al, Ga, In)体系中 N 为 16. 经过公式计算的各自 n 值列在表 1 中.

图 4 为 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R(R=Sn, Al, Ga, In)$ 合金 M_s (马氏体相变起始温度), M_f (马氏体相变结束温度), A_s (奥氏体相变起始温度), A_f (奥氏体相变结束温度)随电子密度 n 的变化关系. 从图中我们可以看到 M_s , M_f , A_s , A_f 随着 n 的增加而增加,存在较好的线性度和单调变化关系,表明综合考虑价电子浓度和晶格体积因素后,新引进的电子密度的概念和定义更好地描述了 Ni-Mn 体系 Heusler 合金的马氏体相变温度的

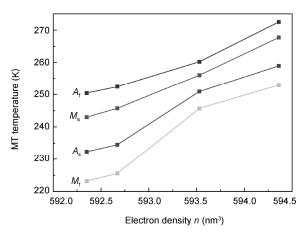


图 4 $Ni_{44}Mn_{45}Sn_{10}R(R=Sn, Al, Ga, In)$ 合金 M_s, M_f, A_s ,随电子密度的变化关系

Figure 4 The variations of MT temperatures with electron density.

变化规律,通过对体系电子密度的调节是调节马氏体转变温度的新方法. 我们通过 Z 位替代,进一步获得了了铁磁形状记忆合金马氏体相变变化规律,以上结果和蒋成保等在 NiMnGa 体系结果[16]相一致.

3 结论

调节 Ni-Mn 基铁磁形状记忆合金的马氏体相变温度对合金的实际应用有重要意义. 一般地, 价电子浓度和晶格体积是决定合金马氏体相变温度的重要因素. 本文中, 我们用第三主族元素 Al, Ga, In 分别对 Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₁ 合金中的 Sn 进行替代, 并研究了合金马氏体相变温度与替代元素之间的关系. 实验结果表明单独利用价电子浓度或晶格体积机制均不能对合金的马氏体相变温度变化规律做出合理解释. 综合两种因素后, 我们提出电子密度是描述 Ni-Mn基 Heusler 合金马氏体相变温度变化的合理参量的观点, 并在 Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R (R=Sn, Al, Ga, In)体系中得到实验证实.

参考文献

- 1 Ullakko K, Huang J K, Kantner C, et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. Appl Phys Lett, 1996, 69: 1966–1968
- 2 Recarte V, Perez-Landazabal J I, Kustov S, et al. Entropy change linked to the magnetic field induced martensitic transformation in a Ni-Mn-In-Co shape memory alloy. J Appl Phys, 2010, 107: 053501
- 3 Wang B M, Wang L, Liu Y, et al. Strong thermal-history-dependent magnetoresistance behavior in Ni_{49,5}Mn_{34,5}In₁₆. J Appl Phys, 2009, 106: 063909
- 4 Karaca H E, Karaman I, Basaran B, et al. Magnetic field-induced phase transformation in NiMnColn magnetic shape-memory alloys-a new

- actuation mechanism with large work output. Adv Funct Mater, 2009, 19: 983-998
- 5 Han Z D, Wang D H, Zhang C L, et al. Large magnetic entropy changes in the Ni_{45,4}Mn_{41,5}1n_{13,1} ferromagnetic shape memory alloy. J Appl Phys, 2006, 89: 182507
- 6 Passamani E C, Xavier F, Favre-Nicolin E, et al. Magnetic properties of NiMn-based Heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn. J Appl Phys, 2009, 105: 033919
- 7 Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn. J Appl Phys, 2007, 102: 033903
- 8 Sharma V K, Chattopadhyay M K, Roy S B. Large magnetocaloric effect in Ni₅₀Mn_{33.66}Cr_{0.34}In₁₆ alloy. J Phys D-Appl Phys, 2010, 43: 225001
- 9 Yu S Y, Ma L, Liu G D, et al. Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys. Appl Phys Lett, 2007, 90: 242501
- 10 Aksoy S, Krenke T, Acet M, et al. Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys. Appl Phys Lett, 2007, 91: 241916
- 11 Han Z D, Wang D H, Zhang C L, et al. Effect of lattice contraction on martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ge doped Ni-Mn-Sn alloys. Mater Sci Eng B, 2009, 157: 40–43
- Hu F X, Wang J, Chen L, et al. Effect of the introduction of H atoms on magnetic properties and magnetic entropy change in metamagnetic Heusler alloys Ni-Mn-In. Appl Phys Lett, 2009 95: 112503
- 13 Xuan H C, Wang D H, Zhang C L, et al. Boron's effect onmartensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁B_x alloys. Appl Phys Lett, 2008, 92: 102503
- 14 Luo H Z, Meng F B, Jiang Q X, et al. Effect of boron on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₅₀Mn_{36.5}Sb_{13.5-x}B_x alloys. Scrip Mater, 2010, 63: 569–572
- 15 Chatterjee S, Giri S, De S K, et al. Kinetics of the field-induced resistivity jump in Ni₂Mn_{1.36}Sn_{0.64-x}Ga_x alloys. Phys Rev B, 2010, 81: 214441
- 16 Li P P, Wang J M, Jiang C B. Martensitic transformation in Cu-doped NiMnGa magnetic shape memory alloys. Chin Phys B, 2011, 20(2): 028104
- Wang W H, Chen J L, Liu Z H, et al. Thermal hysteresis and friction of phase boundary motion in ferromagnetic Ni₅₂Mn₂₃Ga₂₅ single crystals. Phys Rev B, 2001, 65: 012416
- 18 Lobo D N, Priolkar K R, Bhobe P A, et al. Correlation between local structure distortions and martensitic transformation in Ni-Mn-In alloys. Appl Phys Lett, 2010, 96: 232508
- 19 Ye M, Kimura A, Miura Y, et al. Role of electronic structure in the martensitic phase transition of Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} studied by Hard-X-Ray photoelectron spectroscopy and Ab initio calculation. Phys Rev Lett, 2010, 104: 176401

The relationship between MT temperature and electron density of Ni-Mn based Heusler alloys

YANG ChangPing^{1*}, XU LiSha¹, YAN JunBo¹, WANG RuiLong¹ & WANG KaiYin²

¹ Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China; ² Department of Micro and Nano Systems Technology, Vestfold University College - HiVe, Horten 3184, Norway

Valence electron concentration and cell volume are the two main factors influencing MT temperatures for Ni-Mn based Heusler alloys. In order to investigate the mechanism of MT temperatures in Ni-Mn alloys, we study the substitution of Al, Ga and In elements of the III main group for Sn in the Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₁ alloy at an off- stoichiometric composition. The result indicates that it has smaller ionic radius and fewer valence electrons for Al, Ga and In than that of Sn and induce a reduction on valence electron and the volume of unite cell. However, the MT temperatures neither show a monotonous reduction nor enhancement with the two factors, which indicate that the effect of either valence electron concentration or cell volume can explain the variations of MT temperatures in Ni₄₄Mn₄₅Sn₁₀R (R=Al, Ga, In and Sn). Combining the factors of valence electron concentration and cell volume, electron density is proposed more proper to describe the variation of MT temperatures in Ni-Mn ferromagnetic shape memory alloys, in which MT temperatures increase with increasing the density of electron.

heusler alloys, martensitic transition, ferromagnetic shape memory alloys, density of electron

PACS: 75.50.-y, 64.70.-p, 75.20.En, 74.25Ha

doi: 10.1360/132012-202