

# Si 掺杂的铁磁形状记忆合金 $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$ 的物性研究\*

刘国栋<sup>1,2)</sup> 王新强<sup>1)</sup> 代学芳<sup>2)</sup> 柳祝红<sup>2)</sup> 于淑云<sup>2)</sup> 陈京兰<sup>2)</sup> 吴光恒<sup>2)†</sup>

1) 重庆大学数理学院, 重庆 400044)

2) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2006 年 6 月 9 日收到, 2006 年 8 月 8 日收到修改稿)

成功生长了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$  ( $x = 1, 2$ ) 单晶样品, 对其磁性、马氏体相变及其相关性质进行了细致的测量. 发现掺 Si 成分的单晶具有非常迅速的马氏体相变行为、2.5% 的大相变应变、大于 100 ppm 的磁感生应变和 4.5% 的相变电阻. 进一步研究指出, 在 CoNiGa 合金中掺入适量 Si 元素, 能够降低材料的马氏体相变温度, 减小相变热滞后, 提高材料的居里温度, 并使得磁性原子的磁矩有所降低. 尤其重要的是 Si 元素的添加能够增大材料马氏体的磁晶各向异性性能, 改善马氏体变体的迁移特性, 从而获得更大的磁感生应变.

关键词: 铁磁形状记忆合金, Heusler 合金,  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$

PACC: 7500, 8185

## 1. 引 言

铁磁性形状记忆合金 (ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs) 是一类新型磁驱动记忆材料. 其显著特征是兼有铁磁性和热弹性马氏体相变. 由于马氏体相变发生在材料的铁磁性区域, 所以形状记忆效应可以由磁场来影响和控制<sup>[1-5]</sup>. Co—Ni—Ga 系列合金是近年发现的几种铁磁性形状记忆合金之一<sup>[6]</sup>. 人们对其结构、磁性、马氏体相变行为进行了大量系统的研究, 发现其具有相变温度高、应变大、机械性能好等特点, 是一种具有潜在研究和应用价值的磁驱动候选材料<sup>[6-10]</sup>. 人们在 CoNiGa 合金中已成功开发出了 2.5% 巨大的相变应变和 4.5% 磁增强应变<sup>[10]</sup>, 这意味着也许有相当量级的磁感生应变能够在该材料中开发出来. 但是, 迄今为止, 关于大磁感生应变的报道仍未见到. 最大的也仅仅有 97 ppm<sup>[11]</sup>. 掺杂是进一步改善材料性能和探索新材料一个重要思路和方法. 本工作对 Co—Ni—Ga 合金进行了掺杂 Si 元素试验, 研究了掺杂 Si 元素对合金材料结构、磁性、马氏体相变及其相关性能的影响. 尤其重要的是 Si 元素的添加能够增大材料马氏体的

磁晶各向异性性能, 改善马氏体变体的迁移特性, 从而获得更大的磁感生应变. 虽然仍旧没有获得与相变应变相当的巨大磁感生应变, 但本文的结果为今后材料性能的进一步提高提供了一个思路.

## 2. 实验方法

样品制备方法是将纯度在 99.99% 以上的 Co, Ni, Ga, Si 等金属单质按所需成分配料后, 在高纯流动氩气保护下反复电弧熔炼多次, 以保证所得合金锭子成相均匀. 利用 MCGS-3 设备, 采用提拉法在高纯氩气中沿 [001] 方向生长单晶样品. 具体的生长参数: 生长速率为 15—30 mm/h, 籽晶杆转速为 30 r/min, 单晶生长的温度梯度约为 80°C/cm. 单晶的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 利用 XRD 确定样品的结构和相组成. 根据不同的测量要求, 利用电弧线切割方法, 将样品进行相应切割. 合金的相变、逆相变和居里温度采用测量交流磁化率的方法得到; 利用电阻应变片的方法测量样品的相变应变和磁感生应变; 采用四端法测量材料电阻特性.

\* 国家自然科学基金 (批准号 50471056) 和河北省自然科学基金 (批准号 E2006000058) 资助的课题.

† E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn

### 3. 结果和讨论

图 1 示出了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$ ,  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_2$  和  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  单晶样品在 350 K 下母相的粉末 X 射线衍射谱(在 350 K 下,所有样品都是母相状态)。为了去除研磨过程引入颗粒中的应力,所有用来测量 XRD 的粉末样品都在 1273K 退火 72 h,然后迅速投入冰水中进行淬火。从图中可见,在材料中掺入少量 Si 元素之后,材料高温相仍然保持了基本成分所呈现出的纯立方 B2 结构。通过 XRD 图谱,可以计算出  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  的晶格参数为  $a = 5.7328 \text{ \AA}$ 。进一步观察发现,随着 Si 含量的增加,材料的晶格参数线性缩小。Si 含量为  $x = 1$  和  $x = 2$  时,材料的晶格参数分别是  $5.7196 \text{ \AA}$  和  $5.7262 \text{ \AA}$ 。平均每个 Si 原子引起的晶格缩小为 0.23%。Si 元素的原子半径相较于 Co, Ni, Ga 元素的原子半径要小很多,这也许是材料晶格参数缩小的原因。

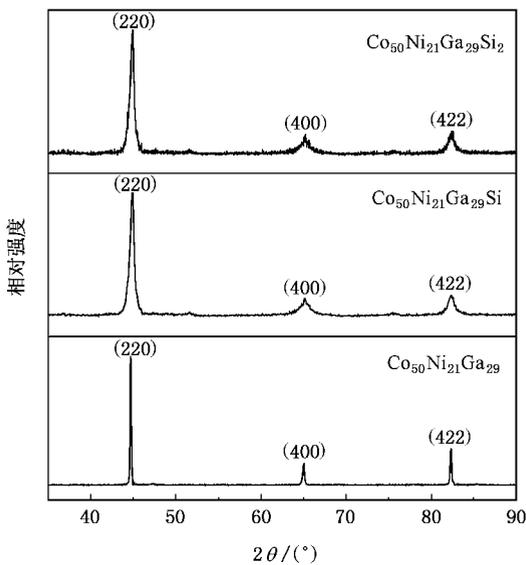


图 1 在 350 K 下  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$  单晶粉末样品的 XRD 图谱

图 2 给出了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  以及不同 Si 含量合金样品的交流磁化率与温度关系曲线(本文仅限于讨论 Si 含量小于 2% 的样品)。从图中可以看到,掺入少量 Si 后,样品仍然具有马氏体相变特征,并且在马氏体相变处,曲线下降非常陡峭,大约在 0.5 K 的温度范围内就完成了结构转变,表明材料的马氏体相变随温度变化非常迅速。从图中还可以看到其相变温度随着 Si 含量的增加而降低。由电子浓度的计

算结果可知,随着 Si 含量的增加电子度是降低的。以上三种成分合金的电子浓度分别为  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$ : 7.47,  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$ : 7.44 和  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_2$ : 7.40, 对应于这三种晶体的相变温度分别为 324 K, 296 K 和 195 K。这与传统的相变温度与电子浓度的关系相一致<sup>[7-10, 12]</sup>。掺 Si 后相变温度向低温移动,也表明随着 Si 含量的增加材料母相结构趋向于稳定。我们也可以看到少量 Si 元素的添加可以大大缩小材料的相变温度滞后。明显的,可以看到  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  的相变温度滞后是 19K, 而  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  的相变滞后则约为 10 K。表明 Si 元素的掺入使得马氏体相变过程中相界摩擦能量损耗大为减少<sup>[13-15]</sup>, 这利于材料表现出极好的双向形状记忆行为<sup>[15]</sup>。

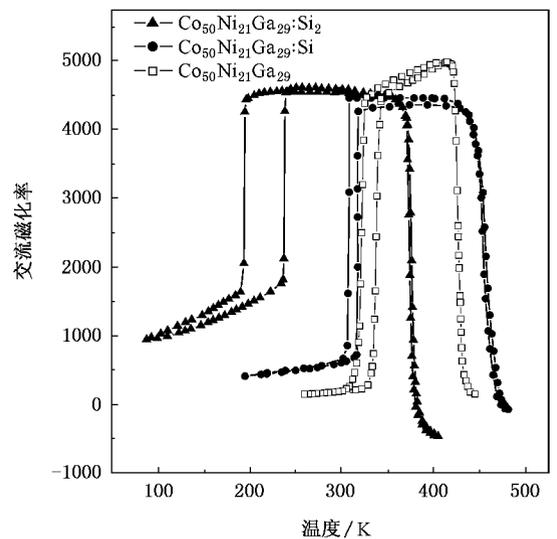


图 2  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$  单晶样品的交流磁化率与温度关系曲线

另外,我们发现添加少量 Si 元素能够使合金的居里温度提高。仅 1% 的 Si 元素的添加就使得材料居里温度由原来的 420 K 升高到了 460 K。表明  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  合金在掺杂少量 Si 元素后,有利于磁场对材料马氏体相变行为的影响和磁感生应变的产生。而进一步增加 Si 含量到 2%, 我们发现,材料的居里温度有所降低。这表明 Si 元素的掺入一方面缩小了材料的晶格参数,使得磁性原子间的交换作用加强,从而使材料的磁有序温度上升。而另一方面,过多的 Si 原子将稀释材料中的磁性原子,减弱磁性原子间的交换作用。如此我们可以相信二者的竞争调制着材料的磁有序转变温度。

为了便于测量,我们选择相变温度接近室温的  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  为对象,来研究 Si 元素对材料相变应

变、磁感生应变和相变电阻等性能的影响.图 3 示出了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  成分的单晶样品沿[001]方向的温度-应变曲线.从图中可以看到,应变随温度的变化和交流磁化率随温度的变化是严格对应的.随着温度的降低和升高,其马氏体相变和逆相变在 0.5 K 的温度范围内迅速完成.并且伴随着高达 2.5% 的完全可恢复的相变应变.材料表现出极好的双向形状记忆效应.与基本成分  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  样品相比较,其相变应变大小基本没有改变,(见文献[10],  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  的相变应变是 2.3%)表明 Si 元素的添加并未影响材料的相变应变.

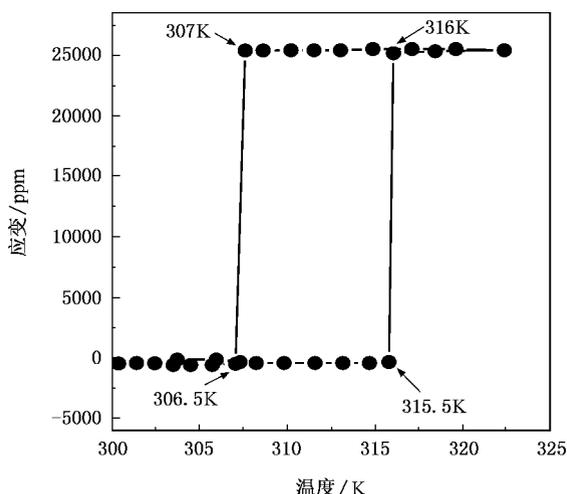


图 3  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品的应变-温度曲线

$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品的相变温度是 307 K,因而在室温时,材料处于马氏体状态.图 4 给出了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品马氏体相在室温时的磁感生应变随磁场变化曲线.插图为样品、金属应变片和外加磁场的取向关系,应变片测量方向为[001]方向.场的升降情况如图中的箭头所示.从图 4(a) 可以看到,当外加磁场平行作用于单晶的[001]方向时,可逆的磁感生应变为正值,最大可以达到 110 ppm.当磁场降到零时,材料的形状恢复到初始状态,体现了很好的磁场驱动下的双向形状记忆效应.磁感生应变的饱和场约为 1.2 T.将磁场转向垂直测量方向(沿[100]方向),如图 4(b)所示,应变的方向与沿[001]方向加场时相反,而且在第一次加场到 1 T 时就可以产生 -240 ppm 的磁感生应变,但是去掉场之后,应变并没有回到原来的位置.经过几次反复训练,在垂直测量方向的磁场中,我们可以得到稳定的 -110 ppm 的完全可恢复应变.实现很好的双向

形状记忆效应.这表明磁感生应变的大小和材料的初始磁化状态密切相关.如此,可以通过改变磁场方向即由平行样品方向转向垂直方向,在我们的  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品中可得到约为 350 ppm 的净应变.仔细观察图 4 中两种磁场方向下磁感生应变的形状,发现在[001]方向和[100]方向磁场下的磁感生应变的饱和磁场有很大的差异.在[001]方向上的饱和磁场比[100]方向上的饱和磁场要大很多.由于我们在两个方向磁场增加的速度一致,而样品形状为正方体,可以排除是形状的差异而引起的退磁差异造成的.而[001]和[100]又是两个等价的方向,这说明孪晶界移动过程中一定受到某种内禀因素影响而导致沿不同方向移动时,需要的启动能量不同.这一现象在 Ni—Mn—Ga 合金体系中也有所观察<sup>[16]</sup>.通常这一现象被解释为由于单晶样品中的取向内应力的存在,导致该材料发生马氏体相变时,大部分变体择优取向排列,而马氏体具有很大的磁晶各向异性,从而导致了等价方向上的饱和场不同.另外,我们也测量了未掺杂 Si 元素的  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  单晶样品的磁感生应变,发现其值小于 40 ppm.这要比掺 Si 后材料的磁感生应变小很多.结合下面的磁性研究,我们对这一性质进行了初步解释.

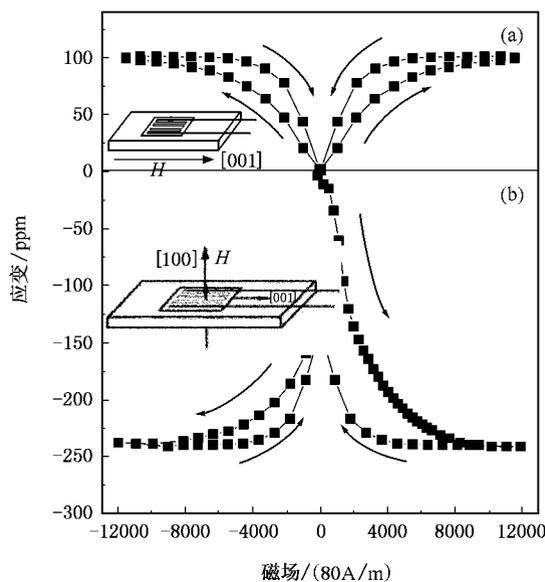


图 4  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  晶体沿[001]方向平行(a)和垂直(b)于测量方向加场时的磁感生应变曲线

图 5 示出了  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品在 310 K 下马氏体和奥氏体状态所测量的磁化曲线.在 310 K 时奥氏体和马氏体的饱和磁化强度基本相同,约为

30.6 emu/g, 而饱和磁化场的区别却很大, 分别为 64 kA/m 和 800 kA/m. 对比未掺 Si 时奥氏体和马氏体的磁化曲线( $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  的磁化曲线见文献 [10]). 我们可以发现  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  和  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  的分子磁矩分别为  $2.198 \mu_B$  和  $1.927 \mu_B$ , 表明掺 Si 后, 材料的饱和磁化强度和磁性原子的磁矩都有所降低. 另一方面, 我们可以看到, 掺 Si 后, 材料马氏体状态的饱和磁化场有了很大程度的增加. 饱和磁化场的增加反应了材料各向异性的增强, 从而具有较大的各向异性性能, 这有利于增加马氏体变体之间的 Zeeman 能差, 从而有利于磁场驱动马氏体变体重取向而产生较大的磁感生应变<sup>[17]</sup>.

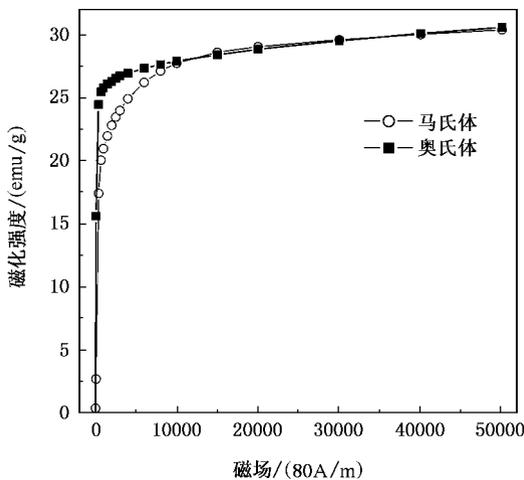


图 5  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  成分单晶在 310 K 时奥氏体和马氏体的磁化曲线

图 6 是  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶样品的电阻随温度的变化曲线, 从曲线上可以看出, 在马氏体相变和逆相变发生处, 与交流磁化率和应变性质相似, 电阻也有迅速且明显的变化, 变化幅度大约为 4.5%. 并且我

们也可以看到, 随着相变和逆相变的发生, 电阻的变化也能够完全的恢复, 表现了极好的电阻双向记忆行为. 另外, 值得一提的是我们也在  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶中观察到了巨大的磁电阻行为, 进一步的研究正在进行当中.

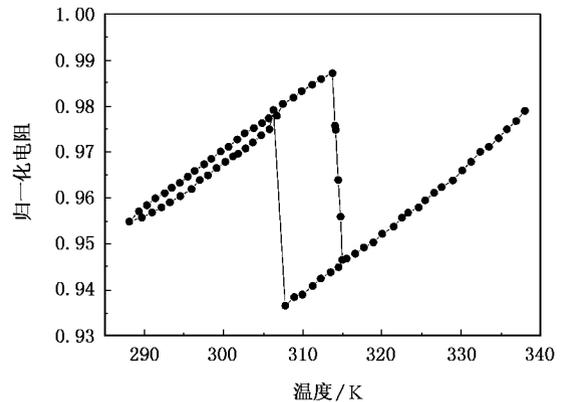


图 6  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}$  单晶 001 方向的电阻变化曲线

## 4. 结 论

本工作研究了 Si 元素对 Co—Ni—Ga 合金结构、磁性、马氏体相变及其相关性能的影响. 发现 Si 元素的掺入能够提高材料多方面的性能, 尤其是能够增大材料的磁晶各向异性, 改善马氏体变体的迁移特性从而获得更大的磁感生应变. 本文只是初步的结果, 后续工作, 比如进一步提高材料的磁感生应变等正在进一步的研究之中. 另外, Si 元素的掺入对材料的其他物性, 比如大磁电阻, 电阻双向记忆行为, 超弹性, 磁增强双向记忆效应等方面也有巨大的改善作用. 这方面的工作也在进行之中.

[1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966  
 [2] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886  
 [3] O'Handley R C, Murray S J, Marioni M, Nembach H, Allen S M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4712  
 [4] Liu Z H, Hu F X, Wang W H, Chen J L, Wu G H, Gao S X, Ao L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 234 (in Chinese) [柳祝红、胡凤霞、王文洪、陈京兰、吴光恒、高书侠、敖玲 2001 物理学报 **50** 234]

[5] Likhachev A A, Ullakko K 2000 *Euro. Phys. J. B* **14** 263  
 [6] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scr. Mater.* **44** 2393  
 [7] Corneliu C, Kishi Y, Lograsso T A, Wuttig M 2002 *Scr. Mater.* **47** 285  
 [8] Oikawa K, Ota T, Gejima F, Ohmori T, Kainuma R, Ishida K 2001 *Mater. Trans.* **42** 2472  
 [9] Schlager D L, Lograsso T A, Pecharsky A O 2004 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **785** 219  
 [10] Li Y X, Liu H Y, Meng F B, Yan L Q, Liu G D, Dai X F, Zhang M, Liu Z H, Chen J L, Wu G H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3594

- [ 11 ] Zhang M , Brück E , Frank R de Boer , Wu G H 2005 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** 1361
- [ 12 ] Liu Z H , Dai X F , Zhu Z Y , Hu H N , Chen J L , Liu G D , Wu G H. 2004 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37** 2643
- [ 13 ] Wang W H , Chen J L , Liu Z H , Wu G H , Zhan W S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 12416
- [ 14 ] Wang W H , Wu G H , Chen J L , Zhan W S , Liang T , Xu H B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 635 ( in Chinese ) [ 王文红、吴光恒、陈京兰、詹文山、梁 婷、徐惠彬 2002 物理学报 **51** 635 ]
- [ 15 ] Cui Y T , Zhu Y B , Wang W L , Liao K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 861 ( in Chinese ) [ 崔玉亭、朱亚波、王万录、廖克俊 2004 物理学报 **53** 861 ]
- [ 16 ] Wang W H , Wu G H , Chen J L , Zhan W S , Wang Z , Gao Z Y , Zhao L C 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* , **12** 6287
- [ 17 ] O 'Handley R C 1998 *J. App. Phys.* **83** 3263

## Characteristics of the Si-doped ferromagnetic shape memory alloy $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$ \*

Liu Guo-Dong<sup>1,2)</sup> Wang Xin-Qiang<sup>1)</sup> Dai Xue-Fang<sup>2)</sup> Liu Zhu-Hong<sup>2)</sup>  
Yu Shu-Yun<sup>2)</sup> Chen Jing-Lan<sup>2)</sup> Wu Guang-Heng<sup>2)†</sup>

<sup>1</sup> *Department of Applied Physics , Chongqing University , Chongqing 400044 , China*

<sup>2</sup> *State Key Laboratory for Magnetism , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*

( Received 9 June 2006 ; revised manuscript received 8 August 2006 )

### Abstract

In order to improve the properties of Co—Ni—Ga alloys , experiments of adding Si to  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}$  alloys were carried out to examine the effect of Si in quaternary  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$  ( $x = 1-2$ ) alloys on their structure , martensitic transformation behavior and magnetic properties. The  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$  ( $x = 1-2$ ) single crystals were successfully grown. All the samples with low Si doping show a sharp martensitic transformation with increasing temperature. The single crystal samples show a completely recoverable two-way shape memory with a strain of 2.5% upon the thermoelastic martensitic transformation. A large magnetic-field-induced strain of 110 ppm was measured at room temperature. A small quantity of Si doping can down-shift the martensitic transformation temperature , reduce the thermal hysteresis , decrease the magnetization but increase the Curie temperature. Especially , the Si doping can increase the magnetic anisotropy of Co—Ni—Ga-alloys , which is available to obtain large magnetic-field-induced strain in a low magnetic field. An electronic resistance “ jump ” of 4.5% upon the thermoelastic martensitic transformation was also reported.

**Keywords** : ferromagnetic shape memory alloys , Heusler alloys ,  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{29}\text{Si}_x$

**PACC** : 7500 , 8185

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50471056 ) and the Natural Science Foundation of Hebei Province , China ( Grant No. E2006000058 ).

† E-mail : usem201@aphy.iphys.ac.cn