

哈斯勒合金 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 的马氏体 相变及其磁热效应*

敬 超[†] 陈继萍 李 哲 曹世勋 张金仓

(上海大学物理系, 上海 200444)

(2007 年 11 月 8 日收到, 2008 年 1 月 2 日收到修改稿)

利用电弧炉熔炼了 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 多晶样品, 根据磁性测量对其马氏体相变和磁热效应进行了系统研究. 结果表明, 随着温度的降低, 样品在室温附近先后发生了二级磁相变与一级结构相变特征的马氏体相变, 导致它的磁化强度产生突变. 同时通过低温下的磁滞回线的测量发现样品存在交换偏置行为, 表明低温下马氏体相中铁磁和反铁磁共存. 此外, 根据 Maxwell 方程, 计算了样品在马氏体相变温度附近的磁熵变, 当温度为 309 K, 磁场改变 5 T 时, 样品的磁熵变可达 22.3 J/kg K.

关键词: 哈斯勒合金, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, 马氏体相变, 磁热效应

PACC: 7155D, 6470K, 7530S

1. 引 言

哈斯勒合金 Ni-Mn-Ga 是最早被发现的铁磁性形状记忆合金, 由于它具有双向形状记忆效应以及磁场诱导下的感生应变, 从而引起人们对它极大的研究兴趣^[1-3]. 然而, 在追求低成本以及接近室温的马氏体相变时, 研究者又不断地制备出其他三元哈斯勒合金, 如 Ni_2MnX ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 等. 早些年已有研究者从晶体结构以及磁学性质对此种类型的合金进行了研究^[4-8], 但并没有在这些正分配比的合金中发现马氏体相变. 从目前报道来看^[9], 通过改变 Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 合金组分的情况下, 不仅在合金降温过程中观察到了具有一级结构相变特征的马氏体相变, 更有趣的是与 Ni-Mn-Ga 合金在马氏体相只存在铁磁交换不同, 该系列合金在马氏体相表现出一种磁性不均匀的状态. 这种性质使此类合金在马氏体相变过程和马氏体相中表现出非常丰富的物理机理, 如磁热效应^[10-12]和交换偏置现象^[13, 14]等. 这些效应将在室温磁致冷, 信息存储等方面有着广泛的应用前景, 并且有望成为新一代的多功能材料. 本文以此为目的, 利用 Ni-Mn-In 合金马

氏体相变温度与其电子浓度之间的关系^[15], 制备了马氏体相变温度接近室温的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金, 并对样品进行了结构和磁性测量, 在分析样品相变的基础上, 对它在奥氏体相和马氏体相的磁性进行了研究, 并在马氏体相变温度附近获得了较大的磁熵变.

2. 实验方法

合金制备所用的原料是纯度为 99.99% 的 Ni, Mn, In 单质金属. 采用 WK2 型非自耗高真空电弧炉, 在高纯氩气保护下制备名义组分为 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 的多晶样品. 为使成分均匀化以及原子高度有序排列, 熔炼后的多晶样品密封在真空石英管中进行 1123 K 高温退火处理 1 d, 然后随炉冷却到室温. X 射线衍射分析采用日本理学公司 Dmax/RC 型 X 射线衍射仪, 进行室温下的晶体结构确定. 结果表明样品马氏体相与奥氏体相在室温下共存, 这一点可以从下文所给出的 $M-T$ 曲线得到证实. 磁性测量利用美国 Quantum Design 公司的物性测量系统 (PPMS) 的附件振动样品磁强计 (VSM), 分别测量样品磁化强度 (M) 与温度 (T) 之间的关系曲线, 以及降温过程中样品在零场冷 (ZFC) 状态下的一系列等温磁化曲

* 上海市自然科学基金 (批准号 06ZR14033) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cjing@staff.shu.edu.cn

线. 测量中所用的磁场范围为 0—5 T, 升降温速率均为 1.5 K/min.

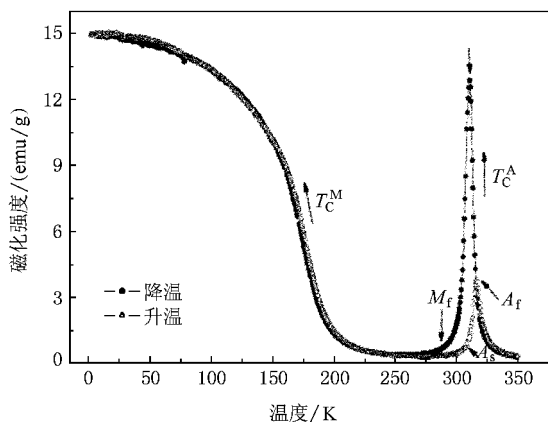


图1 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在 0.05 T 磁场下的磁热曲线

3. 实验结果与讨论

为了研究 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金的相变, 首先测量了样品在降温 and 升温过程中磁化强度 M 与温度 T 的关系曲线, 如图 1 所示. 从图中可以看到, 样品在降温过程中, 伴随磁化强度的急剧升高, 先是遇到了一个二级磁相变, 代表奥氏体相由顺磁态向铁磁态转变, 转变温度为 312 K, 即奥氏体相的居里温度 (T_c^A). 随着温度的继续降低, 磁化强度达到一个峰值, 紧接着又急剧下降, 说明样品在此温度开始发生马氏体相变, 并将它定义为马氏体相变开始温度 $M_s = 310$ K. 这种磁化现象表明了样品在奥氏体状态仅仅出现了短程的铁磁有序行为, 随后就发生了马氏体相变, 从而导致磁化强度的急剧降低, 并出现一个尖峰. 当温度达到马氏体相变完成温度 $M_f = 289$ K, 磁化强度从 12.8 emu/g 几乎降为 0, 且在之后的一段温区内基本保持稳定, 预示着马氏体相变的完成. 在随后的升温曲线中, 伴随反马氏体相变的开始与完成, 可以看出磁化强度在温度为 305 K 和 316 K 时分别出现上升和下降, 分别代表反马氏体相变开始温度 A_s 和完成温度 A_f . 同时, 从正反马氏体相变过程中所产生 $\Delta T = 6$ K 的热滞后现象表明合金的马氏体相变具有一级结构相变特征. 事实上, 在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 样品中, Mn 原子的含量高于正配比中 Mn 原子的含量, 过剩的 Mn 原子将占据 In 原子所在的晶格中位置, 原位的 Mn 原子与占据 In 位 Mn 原子之间将形成反铁磁交换作用^[16,17], 另外, 马氏体相变所

引起的晶格畸变将进一步拉近 Mn-Mn 之间的距离, 这时反铁磁交换作用占据主导地位, 使样品在马氏体相变完成时处于磁性非常弱的状态, 这也就成为 $M-T$ 曲线在正反马氏体相变温度附近出现跃变的原因. 继续对图 1 中 M_f 以下低温区域的 $M-T$ 曲线进行分析, 值得注意的是其磁化强度在 176 K 时出现急剧增加, 这不但意味着合金在马氏体相又一次发生了磁相变, 而且也预示着样品在马氏体相的低温区域表现出不均匀的磁性质.

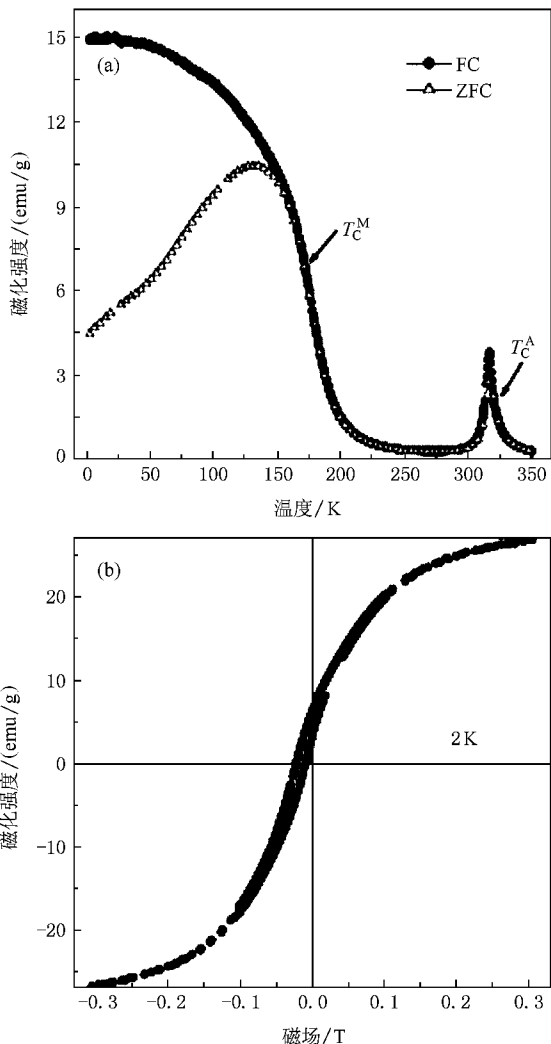


图2 (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在零场冷(ZFC)和场冷(FC)情况下的磁热曲线 (b) 在场冷($H = 1$ T)下 2 K 时所测的磁滞回线(测量磁场为 $-1 \text{ T} < H < 1 \text{ T}$)

为了研究合金在低温下表现出的磁性质, 我们随后测量了零场冷(ZFC)状态下的磁热曲线, 并将它与场冷(FC)状态下的磁热曲线进行了比较, 如图 2(a) 所示. 从图可以看出在 T_c^M 以下, 随着温度的降低, ZFC 曲线和 FC 曲线分离得越来越明显, 进一步

表明在马氏体相的低温区域存在不均匀的磁性行为.类似的现象也在钙钛矿型氧化物中观察到,并将其归结为自旋玻璃的存在^[18],但从上图 ZFC 和 FC 曲线分离的形式来看,这种机理并不适合于解释我们的样品.然而, Krenke 等将这种 ZFC 和 FC 曲线分离解释为反铁磁磁畴对铁磁磁畴的钉扎,当样品分别经历 ZFC 和 FC 过程后,它的铁磁磁畴被钉扎成为两种形式的自旋结构^[19].为了证明这种钉扎作用的存在,我们在图 2(b)中给出了 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在 2 K 时所测得的磁滞回线,可以看出回线的中心向外加磁场的负方向偏移,出现了传统的交换偏置行为,表明了在场冷过程中铁磁磁畴被部分反铁磁磁畴钉扎在与外加磁场一致的方向.类似的现象也在 Ni-Mn-Sn ^[13] 和 Ni-Mn-Sb ^[14] 中观察到并将其归结为铁磁交换作用与反铁磁交换作用在层间的耦合,且这种交换偏置行为随着温度的升高而逐渐消失.根据以上的观点,我们认为在样品通过 FC 状态后,它的铁磁磁畴被反铁磁磁畴钉扎在与冷却场一致的方向,而在经历 ZFC 过程后,铁磁磁畴被反铁磁磁畴钉扎处于不同自旋的方向,但随着温度的升高,反铁磁团簇的自旋容易被解冻,从而随铁磁磁畴沿外加磁场方向一起转动,表现出磁化强度的逐渐升高.随着温度的进一步升高,在 T_C^M 之后又回到反铁磁基态.这也就成为 ZFC 和 FC 曲线在 T_C^M 下出现分离的原因.

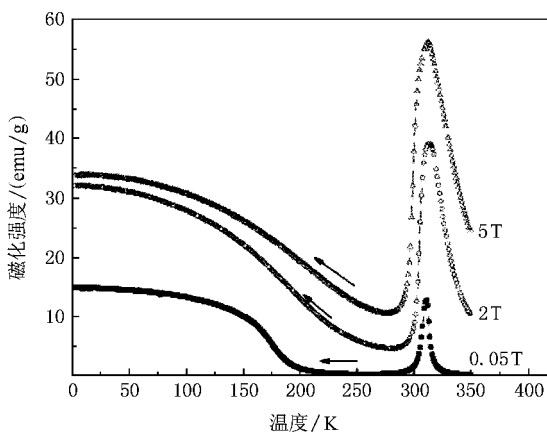


图 3 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在外加磁场分别为 0.05 T, 2 T, 5 T 时,降温过程中测量的磁热曲线

为了考察不同磁场对样品磁相变和结构相变的影响,我们在不同外加磁场下测定了样品的磁热曲线.图 3 中给出了样品在外加磁场分别为 0.05 T, 2 T, 5 T 时降温过程中测量的磁热曲线,从图中可以

看出,随着外磁场的增加,在低于马氏体相变温度 M_s 时,磁化强度仍然是急剧降低,这种磁化行为与 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ 合金在高场下的磁化行为有很大的不同^[20].由于 Ni-Mn-Ga 合金马氏体相的磁晶各向异性要远远高于奥氏体相,因此它的马氏体相比奥氏体相具有更高的饱和磁化强度.这也就进一步阐明了在我们样品中由于 Mn 原子的过量参杂, Mn 原子之间在马氏体相更倾向于反铁磁排列,导致马氏体相的高温部分处于很弱的磁性状态.此外,从外加不同磁场的测量结果还可以看出样品的马氏体相变温度几乎保持不变.而在 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ 等样品中的马氏体相变温度随着外加磁场的增加而降低^[21-22],并解释为磁场诱导的反马氏体相变.我们推测在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金中,因为磁相变和马氏体相变几乎同时发生,这种磁相变和马氏体相变的耦合使晶体结构在高磁场状态下仍然能够稳定存在,所以它的马氏体相变温度并不随外加磁场增加而发生明显变化.

为了进一步研究磁场对磁相变和结构相变的影响,我们测量了不同温度下的磁化曲线,图 4(a)为奥氏体铁磁转变温度附近的磁化曲线,可以看出,随着温度的降低,磁化强度显著增加,即使在外加磁场高达 5 T 时,磁化强度也很难达到饱和,表明 Mn-Mn 之间的反铁磁交换作用在母相就表现得十分显著.然而在低场下, 312 K 所测得的磁化曲线与 320 K 所测的磁化曲线交叉,又,在高场下与 325 K 所测的磁化曲线交叉,进一步表明铁磁和反磁铁在奥氏体相的共存,导致随外加磁场的增大铁磁转变温度略有升高,这也符合图 3 中的测量结果.图 4(b)继续给出了马氏体相变温度附近的磁化曲线,在马氏体相变整个转变温度区间,即当 $M_s < T < M_f$ 时,磁化强度 M 随着磁场的增加呈现上翻的趋势,这在其他配比中也出现过^[21].至于其是否为马氏体相变过程中所出现的变磁行为有待进一步研究.在 $250 \text{ K} \leq T \leq 302 \text{ K}$ 时,样品的磁化行为基本没有变化,且磁化强度随着磁场的增加而线性增加,可认为此时的马氏体相处于反铁磁基态.而在图 4(c)中,可以看出样品在 T_C^M 之后,随着温度的降低,样品逐渐显示出铁磁性,并且在温度降到 5 K 时表现出非常明显的铁磁行为.这与前文中的 $M(T)$ 曲线也非常符合.

然而, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 中马氏体相变温度附近大的磁热效应正是由于奥氏体相和马氏体相的不同磁状态引起的,在利用第一性原理研究正分配比的 Ni-

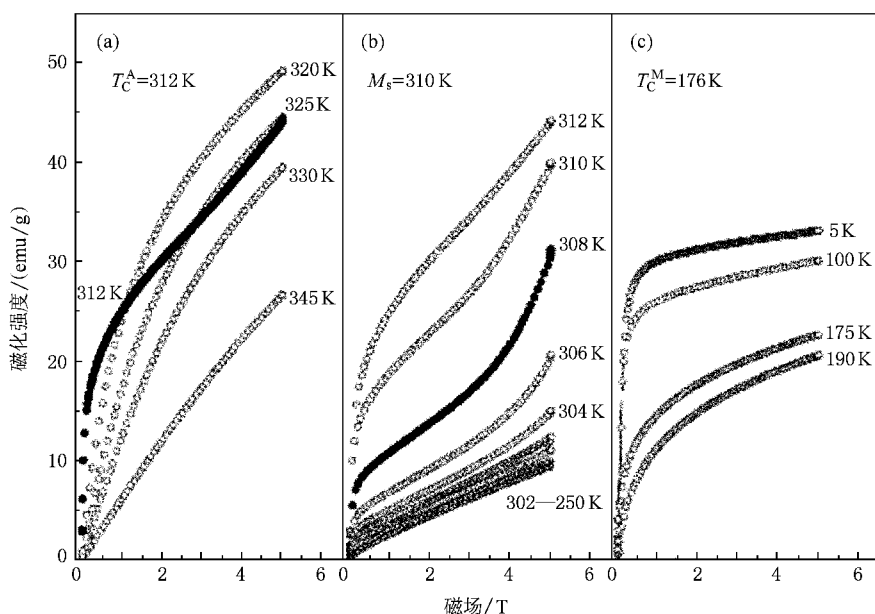


图 4 (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金温度在 T_c^A 附近的 $M(H)$ 曲线 (b) M_s 附近的 $M(H)$ 曲线 (c) T_c^M 附近的 $M(H)$ 曲线

Mn-X ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 合金中, 表明 Mn 原子之间的间距将直接影响铁磁和反铁磁之间的交换作用^[23], 同样在非正分配比的 Ni-Mn-X 合金中, 实验结果也显示了铁磁和反铁磁状态强烈地依靠 Mn 原子的结构^[9, 22]. 对我们的样品来说, 马氏体相变是从铁磁和反铁磁的共存态转变成完全的反铁磁基态, 而以前对哈斯勒合金的研究中所呈现的马氏体相变却往往为铁磁到铁磁^[12]以及铁磁到弱磁的相变^[22]. 因此, 我们认为在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 中, 其马氏体相变所导致的磁化强度的跃变, 必然会引起更大的磁熵变. 磁熵变 (ΔS_M) 可由 Maxwell 方程表达为

$$\Delta S_M = \int_0^H (\partial M / \partial T) dH. \quad (1)$$

根据 Pecharsky 等^[24]的报道, 方程(1)中的数值积分可利用梯形法则写成下式:

$$\Delta S_M(T_{av}, \Delta H) \approx \frac{\Delta H}{2\Delta H} (\Delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \Delta M_k + \Delta M_n) \quad (2)$$

式中的 T_{av} 和 ΔT 分别代表最近邻不同温度下磁化曲线之间的平均温度和两温度之间的差值, ΔH 为升场步长, ΔM_k 表示在 $H = k \times \Delta H$ 的磁场下两条等温磁化曲线之间磁化强度的差值, 而 $k=1$ 和 $k=n$ 则为 $H=0$ 以及 $H=H_{max}$ 下两曲线磁化强度之间的差值. 于是, 我们通过测量马氏体相变点附近温度的磁化曲线 (近邻曲线间温度间隔为 2—5 K, 在图 4 中只画出部分测量温度下的磁化曲线), 并利用方程

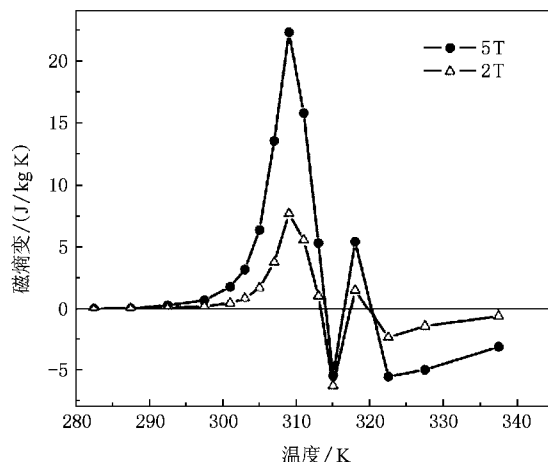


图 5 不同磁场下 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金磁熵变 ΔS_M 随温度变化的关系曲线

(2) 即可计算不同磁场变化下样品的 ΔS_M 磁熵变. 图 5 给出了不同磁场变化下样品的 ΔS_M 随温度变化的计算结果. 从图 5 中可以看出该样品在温度 $T = 309$ K 时 ΔS_M 出现最大值, 在磁场变化 $\Delta H = 2$ T 时的 ΔS_M 达到了 7.7 J/kg K, 而 $\Delta H = 5$ T 时更是达到了 22.3 J/kg K, 其值比相同条件下其他铁磁形状记忆合金, 如 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 及 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ 的磁熵变^[12]大. 另外还可以看到在 315 K 时, 二级磁相变在此处产生了 -6.3 J/kg K 的磁熵变, 再一次表明了结构相变能够带来更大的磁熵变.

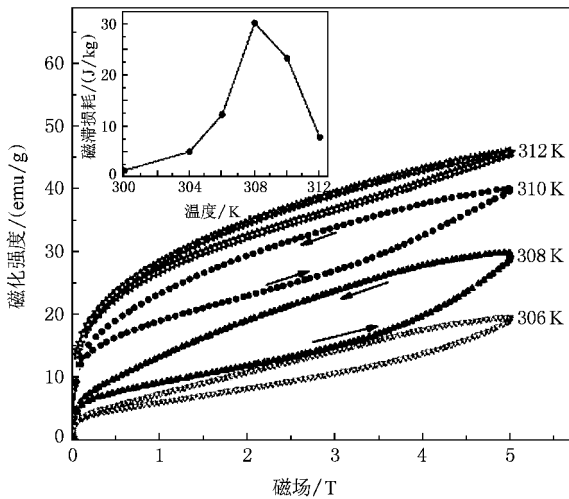


图 6 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在磁熵变最大处温度区域附近的等温磁滞回线, 内插图为磁滞损耗与温度的关系曲线

对给定材料磁热效应的优劣程度强烈地依赖于相变时的磁滞损失, 因为它对磁工质的制冷量 (RC) 有直接的影响. 磁滞损耗越小, 制冷效率越高. 图 6 给出了 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 在磁熵变最大处温度区域附近的等温磁滞回线. 根据升场和降场之间的等温磁滞回线的面积计算得到了样品不同温度下的磁滞损耗,

如图 6 中插图所示, 其最大值同样出现在 309 K 附近, 说明在磁熵变最大处也是磁滞损耗最大处. 对于哈斯勒合金而言, 大的磁熵变可以提高磁制冷材料的制冷量, 而磁滞损失则会使制冷效率降低, 阻碍其作为磁致冷材料的应用. 因此如何降低磁滞损失和获得大的磁熵变, 进一步提高磁制冷材料的制冷效率一直是研究者努力的方向.

4. 结 论

本文对三元哈斯勒合金 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 的马氏体相变和磁热效应进行了系统的研究. 结果表明, 由于样品中 Mn 原子的过量掺杂使部分 Mn 原子之间发生反铁磁耦合, 这种耦合作用伴随马氏体相变得到增强, 导致样品从铁磁和反铁磁共存的奥氏体相转变成成为具有反铁磁基态的马氏体相, 从而在 $T = 309$ K, 磁场改变为 5 T 时, 获得了样品 22.3 J/kg K 磁熵变. 此外, 在低温 2 K 时所测得的磁滞回线, 表明样品存在明显的交换偏置现象, 这个结果不仅说明马氏体相从高温的反铁磁基态又回到了铁磁和反铁磁共存的状态, 也为 Ni-Mn-In 合金作为一种多功能材料的应用提供了重要的实验依据.

- [1] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag.* B **49** 295
- [2] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [3] 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** 233 (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** 233]
- [4] Campbell C C M 1975 *J. Phys. F: Met. Phys.* **5** 1931
- [5] Campbell C C M, Stager C V 1976 *Can. J. Phys.* **54** 2197
- [6] Murakami Y, Watanabe Y, Kanaizuka T, Kachi S 1981 *Trans. Jpn. Inst. Met.* **22** 551
- [7] Buschow K H J, Van Engen P G, Jongebreur R 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **38** 1
- [8] Kanomata T, Shiralawa K, Kaneko T 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **65** 76
- [9] Suto Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [10] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3460
- [11] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Wu G H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 132412
- [12] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 850
- [13] Zhe L, Jing C, Chen J P, Yuan S J, Cao S X, Zhang J C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112505
- [14] Mahmud Khan, Igor Dubenko, Shane Stadler, Naushad Ali 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072510
- [15] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174413
- [16] Stager C V, Campbell C C M 1978 *Can. J. Phys.* **56** 674
- [17] Wachtel E, Henninger F, Predel B 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **38** 305
- [18] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 023914
- [19] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014412
- [20] Yu S Y, Cao Z X, Ma L, Liu G D, Chen J L, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 102507
- [21] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature (London)* **439** 957
- [22] Oikawa K, Ito W, Imano Y, Sutou Y, Kainuma R, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122507

- [23] Sasioglu E , Sandratskii L M , Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **70** [24] Pecharsky V K , Gschneidner K A , Jr 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565 024427

Martensitic transformation and magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy^{*}

Jing Chao[†] Chen Ji-Ping Li Zhe Cao Shi-Xun Zhang Jin-Cang

(*Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200444 , China*)

(Received 8 November 2007 ; revised manuscript received 2 January 2008)

Abstract

Polycrystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy was fabricated by arc-melting , and its martensitic transformation and magnetocaloric effect were systematically investigated with magnetic property measurement . The experimental results indicated that , with decrease of temperature , the second-order magnetic transition and the martensitic transition with characteristic of the first-order structural transition happened successively near room temperature , leading to an abrupt change of magnetization . At the same time , exchange bias was found by means of hysteresis loop measurement at low temperature , which clearly suggested coexistence of ferromagnetic and anti-ferromagnetic phases at low temperatures . In addition , a large magnetic entropy change during martensitic transition was calculated from Maxwell equations . Its value can reach 22.3 J/kg K at 309 K in applied field of 5 T .

Keywords : Heusler alloy , $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$, martensitic transformation , magnetocaloric effect

PACC : 7155D , 6470K , 7530S

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai , China (Grant No.06ZR14033) .

[†] Corresponding author . E-mail : jing@staff.shu.edu.cn