

Cu 对 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub> 相变和磁性的影响\*柳祝红<sup>†</sup> 伊比 李歌天 马星桥

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

(2012 年 4 月 9 日收到; 2012 年 4 月 23 日收到修改稿)

文章研究了 Cu 替代部分 Ni 对铁磁性形状记忆合金 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub> 相变和磁性的影响规律. 研究表明, 在 Ni<sub>50-x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub> 中, 随着 Cu 含量的增加, 相变温度逐渐降低. Cu 含量低于 5% 时, 奥氏体的磁性强于马氏体的磁性, 母相和马氏体相的饱和磁化强度的差值  $\Delta M$  随着 Cu 含量的增加而增大. 当 Cu 含量  $x = 4.5$  时,  $\Delta M$  迅速增加到 80 emu/g, 并在该材料中观察到了磁场驱动的马氏体到奥氏体的转变, 显示了该材料作为磁驱动磁电阻材料的潜在应用前景. 当 Cu 含量高于 5% 时, 奥氏体保持铁磁状态, 马氏体相由反铁磁状态变为铁磁状态, 马氏体的磁性强于奥氏体的磁性,  $\Delta M$  大大削弱, 磁场驱动性质消失.

**关键词:** 磁性形状记忆合金, 磁驱动马氏体相变, NiCuMnIn

**PACS:** 81.30.Kf, 75.50.Cc

## 1 引言

铁磁形状记忆合金不仅具有普通形状记忆合金大应变和高推动力的特点, 而且具有磁致伸缩材料和压电陶瓷材料响应速度快和效率的优点, 有望成为压电陶瓷和磁致伸缩材料之后的新一代驱动与传感材料. 磁性形状记忆合金主要有两大类, 第一类合金的磁感生应变主要来源于磁场作用下的马氏体变体重新排列, 包括 Ni<sub>2</sub>MnGa(Al)<sup>[1-3]</sup>, Ni<sub>2</sub>FeGa<sup>[4]</sup>, CoNiGa(Al)<sup>[5,6]</sup> 等. 变体重排的驱动力来源于相邻变体之间的磁各向异性性能的差异. 这个应变机制决定了 Ni<sub>2</sub>MnGa 的输出应力只有几 MPa<sup>[7,8]</sup>. 这样低的输出功率大大限制了其实际应用. 第二类磁性形状记忆合金是磁场驱动马氏体相变材料, 其中最典型的材料是 NiMnIn (Sn, Sb) 及其 Co 掺杂系列<sup>[9-11]</sup>. 2006 年, 日本人 Sutou 等<sup>[9]</sup> 报道了合金 Ni-Co-Mn-In 中磁场诱发的反铁磁或者顺磁马氏体向铁磁奥氏体的转变, 该材料磁场驱动的相变应变输出的应力高于 100 MPa, 是 NiMnGa 合金的 50 多倍. 伴随磁驱动相变, 还在该类材料中发现了大磁电阻和大磁熵变<sup>[12,13]</sup>, 因此引起了本领域学者们的广泛关注.

研究发现, Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> 材料的相变温度随着 In 含量的增加而降低<sup>[14]</sup>. 在母相状态下, 该类材料表现出非常强的铁磁性, 降低温度到马氏体状态时, 磁性弱于奥氏体的磁性. 对于  $x = 16$  的样品, 在马氏体相变时产生了一个很大的磁性变化  $\Delta M$ . 外加磁场时, Zeeman 能  $\mu_0 \Delta M \cdot H$  能够提供一个较大的驱动力, 从而实现磁场驱动的相变. 研究表明, 相变温度、 $\Delta M$  与 In 含量密切相关, 在上述成分中, 5 T 场作用下, 只有 In 含量  $x = 16$  时, 磁驱动效果比较好, 在其他成分中都没有观察到磁诱发相变<sup>[14]</sup>. 在本文中, 我们通过 Cu 掺杂来调节相变温度和磁性, 把不能磁场驱动的材料 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub> 变成了磁场驱动. 重点分析了 Cu 掺杂对合金结构、相变和磁性影响的规律和物理机制.

## 2 实验方法

本实验使用原料中单质金属 Ni, Mn, In, Cu 的纯度均为 99.99%. 采用电弧炉熔炼制备 Ni<sub>50-x</sub>Cu<sub>x</sub>Mn<sub>36</sub>In<sub>14</sub> ( $x = 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5$ ) 多晶系列样品. 熔炼后的样品在真空石英管中进行 800 °C 高温退火 24 h, 然后在冰水中淬火处理.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51001010) 和教育部博士点基金新教师基金 (批准号: 20100006120001) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhliu@ustb.edu.cn

采用 X 射线粉末衍射实验来确定样品的晶体结构. 样品的磁性采用振动样品磁强计 (QUANTUM DESIGN 公司) 测量, 磁场最大限度 30 kOe (1 Oe = 79.5778 A/m), 温度变化范围 50—400 K.

### 3 结果和讨论

图 1 给出了室温下  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5$ ) 多晶样品的粉末 X 射线衍射图谱. 对于样品  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ , 指标化结果显示该样品为四方结构的非调制马氏体, 晶格常数为  $a = b = 0.5705 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6722 \text{ nm}$ . 晶轴比  $c/a > 1$ . 用少量的 Cu 替代 Ni, Cu 含量  $x = 1, 2$  时样品仍然保持四方马氏体结构. Cu1 和 Cu2 样品的晶格参数分别为:  $a = b = 0.5780 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6687 \text{ nm}$  和  $a = b = 0.5795 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6565 \text{ nm}$ . 当 Cu 的含量进一步增加至  $x = 3$  时, 室温下样品是母相和马氏体相两相共存, 指标化结果显示立方母相的晶格常数  $a = 0.5994 \text{ nm}$ , 四方马氏体的晶格常数是  $a = b = 0.5878 \text{ nm}$ ,  $c = 0.6362 \text{ nm}$ . 当 Cu 的含量增加到  $x = 4.5$  时, 样品变为纯立方结构的奥氏体, 晶格常数  $a = 0.5998 \text{ nm}$ .  $x = 5.5$  时, 计算表明  $a = 0.6005 \text{ nm}$ . 由此看出, 用 Cu 来替代部分 Ni, 增强了奥氏体的稳定性. 奥氏体的晶格常数随着 Cu 含量的增加而增大.

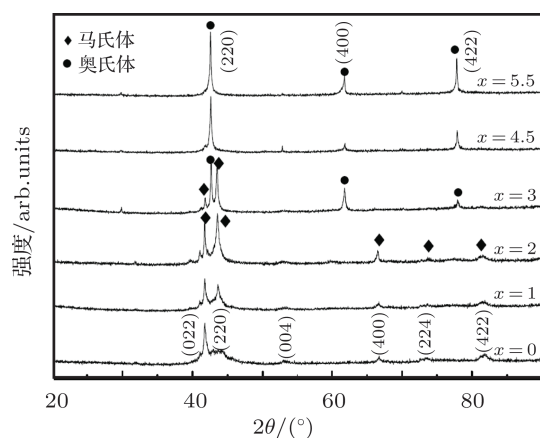


图 1 室温下  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5$ ) 多晶样品的粉末 X 射线衍射图

图 2 给出了晶格参数随 Cu 含量的变化. 可以看出, 马氏体状态下, 随着 Cu 的增加,  $a$  轴逐渐变长,  $c$  轴逐渐变短,  $c/a$  逐渐减小. 随 Cu 含量的变化, 奥氏体晶格常数的变化没有马氏体晶格常数的变化明显.

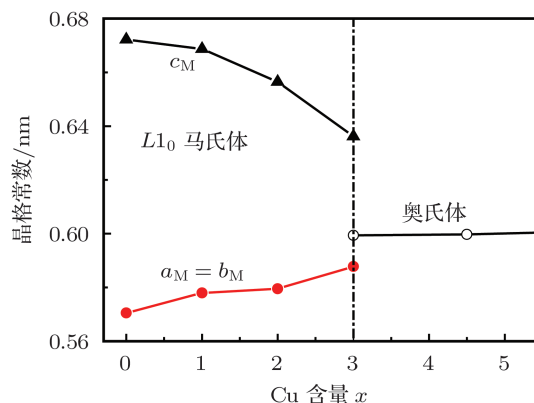


图 2 室温下  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5$ ) 晶格常数与 Cu 含量的关系

图 3 给出了样品在 100 Oe 场作用下的  $M-T$  降温曲线. 可以看出, 母体  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  的相变温度  $T_M$  为 370 K. Cu 替代部分 Ni 时, 从平均效果来看, 随着 Cu 含量的增加, 相变温度逐渐降低. 当 Cu 含量增加到 3 时, 相变温度和居里温度重合. Cu 含量增加到 5.5 时, 相变温度降至 240 K, 而且相变的跳跃不再陡峭.

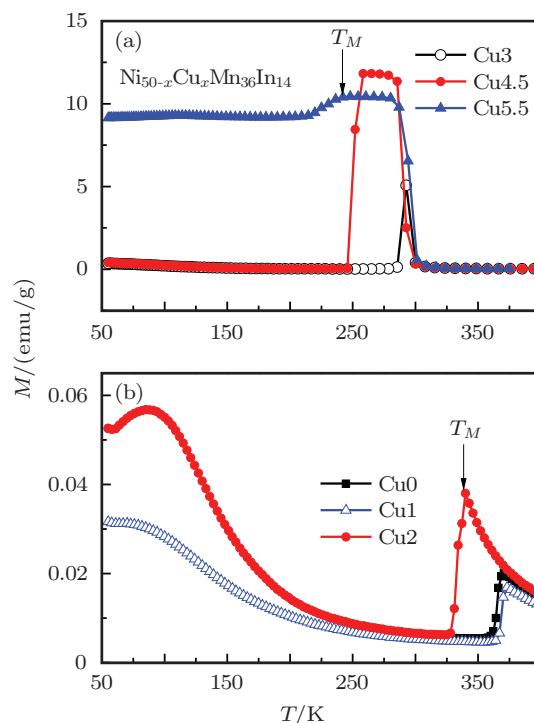


图 3  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  多晶样品在 100 Oe 场作用下的  $M-T$  降温曲线

根据 Hume-Rothery 合金的理论<sup>[15]</sup>, 当费米面同 (110) 布里渊区不接触时, 晶体的周期结构能稳定的存在. 当合金中的导电电子发生变化时, 导电的 s 电子和导电的 d 电子之间的交换作用能发生

变化, 导致面心立方和体心立方晶格下的电子总能量之间的竞争, 从而引发相变. 在磁性形状记忆合金中, 相变温度一般随着导电电子浓度的增加而升高<sup>[16]</sup>. 对于 Heusler 合金  $X_2YZ$ ,  $X$  原子是过渡族金属元素 Fe, Co, Ni, Cu 等.  $X$  的  $d$  电子大部分是局域的电子 (记做  $d_l$ ), 只有少量的  $d$  电子是巡游的 (记做  $d_i$ ), 通常情况下巡游电子的数目小于 1<sup>[17]</sup>. 在以往的研究中, 通常把所有的  $d$  电子都当作导电电子来计算<sup>[16]</sup>. 实际上, 参与导电的电子是巡游电子. 根据上面的分析, Cu 来替代部分 Ni,  $sp$  原子还是 In 原子, 因此替代前后导电电子的变化主要来源于占据  $X$  位置原子的变化. 根据 Stearns 的报道, 在同一周期中, 原子序数越大,  $d_i$  越小, 因此用 Cu 来替代部分 Ni 时,  $d_i$  的数目要减少, 费米波矢减小<sup>[18]</sup>. 同时 Cu 的最外层  $s$  电子要少于 Ni 的 2 个  $s$  电子, 因此 Cu 替代 Ni 时, 导电电子浓度降低, 相变温度降低, 奥氏体相变得稳定.

图 4 给出了  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}In_{14}$  多晶样品在 20 kOe 场作用下的  $M-T$  降温曲线. 对比母体样品  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ , 发现掺 Cu 后样品磁性发生了很大的变化. 在  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  中, 母相的磁化强度只有 4.2 emu/g, 马氏体相的磁化强度仅为 1.1 emu/g, 两相之间的磁性差  $\Delta M = 3.1$  emu/g. 随着 Cu 含量的增加, 母相的磁化强度不断增加, 而马氏体仍然保持低磁状态: 反铁磁状态或者顺磁状态, 因此  $\Delta M$  不断增大. 当 Cu 含量增加到  $x = 4.5$  时, 母相的磁化强度迅速增加到 82.3 emu/g, 而马氏体的磁化强度只有 2.8 emu/g 左右,  $\Delta M$  接近 80 emu/g, 远远高于  $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$  样品中的 3.1 emu/g. 当 Cu 含量  $x$  增加到 5.5 时, 马氏体不再是低磁状态, 马氏体相的饱和磁化强度反而高于母相的饱和磁化强度, 这与  $Ni_2MnGa$  样品相变前后的磁性状态变化是一样的. 由此可见, 当 Cu 含量增加到一定程度时, 马氏体由反铁磁状态变成铁磁状态.

磁性测量和中子衍射研究表明: 正分配比的  $Ni_2Mn$  基合金, 如  $Ni_2MnGa$ ,  $Ni_2MnIn$ ,  $Ni_2MnSn$  等, 它们的磁性主要来源于 Mn 原子, 每个 Mn 原子的磁矩约为  $4 \mu_B$ <sup>[19]</sup>. 由于最近邻的 Mn 原子之间的距离大于 0.4 nm, 所以 Mn 原子之间的铁磁耦合不是直接的  $d-d$  电子交换相互作用, 而是通过传导电子的间接交换作用. 然而在偏分的成分  $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$  ( $Z = Ga, Sn, In, x < 25$ ) 中, 高于 25 的多余的 Mn 原子占  $Z$  位, 在  $NiMnGa$  和  $NiMnSn$  中, 占  $Z$  位的 Mn 与其周围的 Mn

是反铁磁耦合<sup>[20,21]</sup>. 当部分 Cu 取代 Ni 后, 在  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}In_{14}$  中, 母相的磁性随着 Cu 含量的增加而增大. 说明在 Cu 的作用下, 原来部分反铁磁耦合的 Mn 原子变成了铁磁耦合. 前面的 X 射线衍射分析表明, Cu 取代部分 Ni 后, 对母相的晶格影响很小, 说明 Mn 之间的交换相互作用的变化不是由于 Mn 原子的间距的变化引起的, 而是由于 Cu 替代 Ni 改变了 3d 电子, 从而改变了电子之间的交换相互作用.

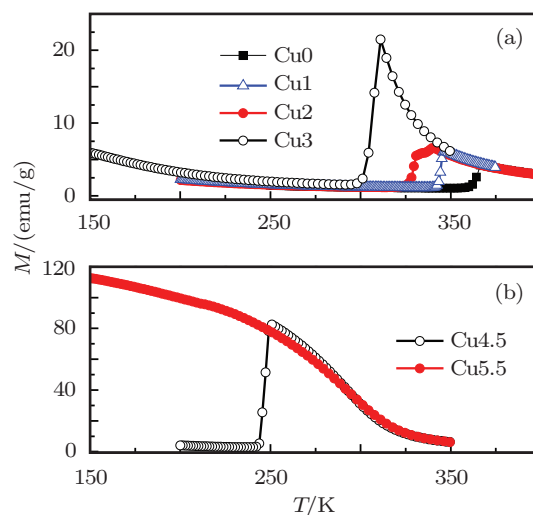


图 4  $Ni_{50-x}Cu_xMn_{36}In_{14}$  多晶样品在 20 kOe 场作用下的  $M-T$  降温曲线

Stearns 提出来 Heusler 合金  $X_2MnZ$  的磁性由三类交换作用来控制<sup>[17]</sup>: (1)  $s$  电子和局域的  $d_l$  电子之间通过库仑交换和杂化引起的  $s-d_l$  交换作用; (2) 局域的  $d_l$  电子和巡游的  $d_i$  电子之间的交换作用; (3) 占在  $Z$  位的  $sp$  原子和 Mn 原子之间的超交换作用. 其中, 在铁磁性 Heusler 合金中, 局域的  $d_l$  电子和巡游的  $d_i$  电子之间的交换作用起主导作用, 而在反铁磁性 Heusler 合金中,  $s-d_l$  交换作用和超交换作用起主导作用. 用 Cu 来替代部分 Ni,  $sp$  原子还是 In 原子, 因此  $sp$  原子和 Mn 原子之间的超交换作用改变不大. 前面已经指出, 用 Cu 来替代部分 Ni 时,  $d_i$  的数目要减少,  $d_l$  电子数增加. 也就是说, Cu 的引入, 改变了局域的  $d_l$  电子和巡游的  $d_i$  电子之间的交换作用以及  $s-d_l$  交换作用, 导致母相状态下饱和和磁化强度的变化. 随着 Cu 的增加, 母相的磁化强度增大, 磁性逐渐增强, 说明  $d_l$  电子和  $d_i$  电子之间的交换作用逐渐占主导地位. 在研究  $Pd_2MnIn$ <sup>[22]</sup> 和  $Pd_2MnAl$ <sup>[23]</sup> 合金时, 就观察到了类似的现象. 用 Cu 替代部分 Pd, 在某一个临界成分时会使反铁磁性的  $Pd_2MnIn$ ,  $Pd_2MnAl$  变成铁

磁性的  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{MnIn}$  和  $(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{MnAl}$ . 对磁性形状记忆合金  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  的第一性原理计算表明<sup>[24]</sup>, 发生马氏体相变时, 结构的变化会引起 3d 电子的重新分配, 不同 Cu 含量的样品, 电子的重新分配状态可能不一样, 因此引起的交换作用能改变不同, 导致 Cu 含量增加到一定程度时, 马氏体相由反铁磁性变成了铁磁性.

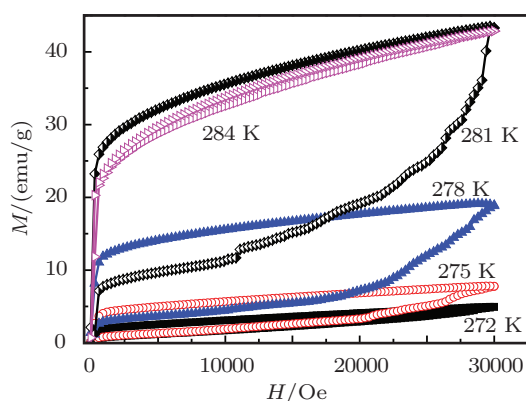


图 5  $\text{Ni}_{45.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  多晶样品不同温度下的  $M$ - $H$  曲线

图 5 给出了  $\text{Ni}_{45.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  多晶样品不同温度下的  $M$ - $H$  曲线. 温度从低温到高温逐渐变化的. 272 K 和 284 K 的曲线分别对应低饱和

磁化强度的马氏体相和高饱和磁化强度的母相. 在 272—284 K 之间, 发生了由磁场诱发的马氏体到奥氏体的逆相变. 这一性质的发现, 暗示了这种材料也会存在大磁电阻和大磁熵变的性质.

## 4 结论

在  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  中, 随着 Cu 含量的增加, 相变温度逐渐降低. 这主要是随着 Cu 含量的增加, 导电电子浓度降低的缘故. 当 Cu 含量低于 5% 时, 母相的磁性强于马氏体的磁性, 两相之间磁化强度的差值  $\Delta M$  随着 Cu 含量的增加而增大. 当 Cu 含量  $x = 4.5$  时,  $\Delta M$  迅速增加到 80 emu/g, 并在该材料中观察到了磁场驱动的马氏体到奥氏体的转变, 显示了该材料作为磁场驱动, 磁电阻和磁熵变材料的潜在应用前景. 当 Cu 含量高于 5% 时, 马氏体相的磁性大大增强, 并强于奥氏体的磁性. 磁性的变化主要归结为 Cu 替代 Ni 引起的  $s$ - $d_l$  和  $d_l$ - $d_i$  电子之间的交换作用变化. 随着 Cu 含量的增加,  $d_l$ - $d_i$  电子之间的交换作用逐渐占主导地位.

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, Ohandley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] 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, 高淑霞, 敖玲 2001 物理学报 **50** 233]
- [3] Fujita A, Fukamichi K, Gejima F, Kainuma R, Isshida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054
- [4] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4993
- [5] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scrip. Mater.* **44** 2393
- [6] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi A, Kainuma R, Isshida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290
- [7] Murrey S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [8] Likhachev A A, Ullakko K 2000 *Eur. Phys. J. B* **14** 263
- [9] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K 2006 *Nature* **439** 957
- [10] Oikawa K, Ito W, Imato Y, Sutou Y, Kainuma R, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122507
- [11] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132505
- [12] Yu S Y, Liu Z H, Liu G D, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 162503
- [13] Han Z D, Wang D H, Zhang C L, Tang S L, Gu B X, Du Y W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182507
- [14] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174413
- [15] Smit J 1978 *J. Phys. F: Metal Phys.* **8** 2139
- [16] Chernenko V A 1999 *Scripta Mater.* **40** 523
- [17] Sterns M B 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2060
- [18] Sterns M B 1980 *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18** 301
- [19] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [20] Enkovaara J, Heczko O, Ayuela A, Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 212405
- [21] Brown P J, Gandy A P, Ishida K, Kainuma R, Kanomata T, Neumann K U, Oikawa K, Ouladdiaf B, Ziebeck K R A 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 2249
- [22] Webster P J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 2040
- [23] Paranjpe S K, Begum R J J. *Magn. Magn. Mater.* **15-18** 477
- [24] Brown P J, Bargawi A Y, Crangle J, Neumann K U, Ziebeck K R A 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 4715

# The influence of Cu on the magnetic and martensitic transformation properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ \*

Liu Zhu-Hong<sup>†</sup> Yi Bi Li Ge-Tian Ma Xing-Qiao

(Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 9 April 2012; revised manuscript received 23 April 2011)

## Abstract

In this paper, we investigate the magnetic and martensitic transformation properties of Cu doping partial Ni in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  alloy. It is found that the critical temperature of the martensitic transformation decreases with Cu concentration  $x$  in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$  increases. While Cu concentration is less than 5% at., the magnetization of austenite phase is stronger than that of martensite phase, and  $\Delta M$  of magnetization martensite and austenite increases with Cu doping.  $\Delta M$  increases rapidly to 80 emu/g when  $x = 4.5$  and a field-induced transformation is observed in this alloy, predicting the application potential as the magnetic actuation and magnetoresistance materials. As Cu content increases to  $x > 5$ , the magnetization of austenite becomes weaker than that of martensite,  $\Delta M$  decreases to near zero.

**Keywords:** ferromagnetic shape memory alloys, magnetic field-induced transformation, NiCuMnIn

**PACS:** 81.30.Kf, 75.50.Cc

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51001010) and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100006120001).

<sup>†</sup> E-mail: zhliu@ustb.edu.cn