

Heusler 合金 NiCoMnSn 中的磁场驱动马氏体相变、超自旋玻璃和交换偏置*

张洪武¹⁾²⁾³⁾ 周文平^{1)3)†} 刘恩克²⁾ 王文洪^{2)†} 吴光恒²⁾

1) (内蒙古大学物理科学与技术学院, 呼和浩特 010021)

2) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

3) (北京经济技术职业学院, 东燕郊 065202)

(2012年12月21日收到; 2013年3月28日收到修改稿)

合成了一系列 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($8 \leq x \leq 10$) 样品, 并对它们的结构和磁性进行了研究. 发现随 Co 含量的增加, 样品的饱和磁化强度逐渐增强, 并在 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 中实现了磁场诱发马氏体相变. 另外, 在 Co 大于 8.0 的成分中探测到了超自旋玻璃, 并且观察到交换偏置现象. 证实了超自旋玻璃的马氏体相和铁磁奥氏体母相共存, 这也是产生交换偏置的原因. 我们猜测超自旋玻璃的形成可能是来源于 Mn-Mn 团簇的存在, 这和之前报道的 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}$ 的结果相一致^[1].

关键词: NiCoMnSn, Heusler 合金, 超自旋玻璃, 交换偏置

PACS: 75.10.Nr, 75.30.Cr, 75.50.Gg

DOI: 10.7498/aps.62.147501

1 引言

对 Heusler 合金的研究最早可以追溯到 1903 年, 德国人 Heusler^[2] 首次报道 Cu_2MnAl 和 Cu_2MnSn 系列磁性高化学有序度合金. Heusler 合金是一种高度有序的金属间化合物, 具有立方 $L2_1$ 结构, 一般化学分子式为 X_2YZ , 其结构图如图 1 插图所示. 其中, X 和 Y 一般为过渡族金属元素, Z 是 III-V A 元素. 四个原子沿体对角线排列, 依次为 $A(0, 0, 0)$, $B(0.25, 0.25, 0.25)$, $C(0.5, 0.5, 0.5)$, $D(0.75, 0.75, 0.75)$. X 元素占据 A 和 C 位, Y 元素占据 B 位, Z 元素占据 D 位. 由于 Mn 占据 B 位, 这样 Mn 原子之间是第三近邻, 如果 Mn 原子与 Mn 原子之间的间距大于 2.8 \AA , Mn 原子与 Mn 原子便形成铁磁性排列, 如果 Mn 原子与 Mn 原子之间的间距小于 2.8 \AA , Mn 原子与 Mn 原子之间便形成反铁磁性排列^[3,4]. 1984 年, Webster 等^[5] 便开展了 Ni_2MnGa 的晶体结构、磁性、并伴随马氏体相变表面的金

相观察等研究. 1996 年, 美国麻省理工 Ohandley 教授课题组^[6] 在 Ni_2MnGa 的马氏体相发现大的磁感生应变, 掀起人们研究磁性形状记忆合金的热潮. 1999 年, 本课题组获得了相变温度在室温情况下 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{22.2}\text{Ga}_{25.8}$ 单晶样品, 在 0.6 T 外磁场下, 样品产生了 3100 ppm 的轴向磁场诱发大应变^[7]. 2000 年, Murray 等^[8] 在 $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{32.1}\text{Ga}_{21.5}$ 样品中获得了在外磁场 0.5 T 的情况下产生 57000 ppm 磁场诱发大应变. 这些都是磁场的作用下马氏体变体的重排, 并不是磁场引发马氏体相变.

2006 年, 日本东北大学 Kainuma 等在铁磁形状记忆合金 NiCoMnIn 中首次观察到磁场诱发的马氏体相变, 并获得了 3% 的磁场诱发相变应变^[9], 这成为磁场诱发马氏体相变的标志性工作. 从此, 驱动马氏体相变的物理作用, 除了温度和应力^[10] 外, 又增添了磁场. 由于马氏体相变是由磁场诱发的, 因此具有灵敏度高、便于控制等优点, 这大大拓展了磁性形状记忆合金的用途. 例如磁热效应、热磁发电和巨磁电阻等等. 目前在 Heusler 体系,

* 国家自然科学基金(批准号: 11164017)和内蒙古大学“211 工程”创新人才培养项目(批准号: 51071172)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: pywzhu@imu.edu.cn, wenhong.wang@iphy.ac.cn

能实现磁场驱动的材料有 Ni-(Co)-Mn-X ($X = \text{In, Sn, Sb}$)^[9,11-13]. 其中的 NiCoMnSn 由于具有最高的磁场驱动效率而成为最受关注的磁场驱动材料.

2010 年, 德国 Schutz 课题组^[14] 研究了 NiCoMnSn 系列合金的磁驱相变、磁结构, 并且给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($0 \leq x \leq 10$) 成分相图. 从他们的研究中发现, 这个体系在室温下母相奥氏体的磁性随 Co 原子逐渐取代 Ni 原子, 母相磁性的磁性逐渐增强. 从高温降到低温的过程中, 由铁磁奥氏体经母相居里温度转变为顺磁奥氏体相, 经马氏体相变温度, 生成顺磁马氏体, 继续降低温度, 在有完全马氏体相变的成分中发现在低温 ($\sim 130 \text{ K}$) 出现超自旋玻璃现象, 他们对超自旋玻璃形成的原因并不清楚. 本文对这个体系进行了更加深入的研究, 在只有部分马氏体相变的成分中也发现了超自旋玻璃现象, 更加清楚这个体系在低温下的磁性情况, 有利于对这个体系的研究与分析. 本文分析了在这个体系中产生超自旋玻璃的原因, 并建立了一个简单模型来说明形成超自旋玻璃的机理. 研究结果对建立产生磁场诱发马氏体相变的理论模型和相关的一些磁性研究提供了重要的信息, 并且在这个成分中还测到了交换偏置效应, 这对材料的开发和应用都具有非常重大的意义.

2 实验方法

本实验的样品都是通过电弧炉熔炼制备的, 所用金属的纯度大于 99.99% 以上, 熔炼过程是在高纯氩气保护的环境下进行, 为保证样品成分均匀, 每个样品均熔炼四次. 熔炼所得样品在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下均匀化退火 3 d. 由于样品韧性好, 研磨粉末过程中容易形成马氏体, 因此我们用块体做 X 射线衍射 (XRD) 测试. 实验样品的晶体结构由铜靶 X 射线衍射仪测量, 电镜图片由透射电子显微镜 (TEM) 在室温下测量, 磁性低温部分 MT 和 5 K 下的 MH 采用超导量子磁强计 (SQUID) 测量, 室温的 MH 和高温部分 MT 由振动样品磁强计 (VSM) 测量, 变频交流磁化率 (AC) 由多功能物性测量系统 (PPMS) 测量.

3 结果与讨论

本工作研究的成分 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($8 \leq x \leq 10$) 是 Heusler 合金. 根据占位规则, Ni 原子将优先占据 A(0, 0, 0) 和 C(0.5, 0.5, 0.5) 位, Co 原子占据剩余的 C(0.5, 0.5, 0.5) 位, Mn 原子占据 B(0.25, 0.25, 0.25) 和 D(0.75, 0.75, 0.75) 位, 主族元素 Sn 将占据 D(0.75, 0.75, 0.75) 位. 为了确定研究样品的晶体结构, 利用 XRD 对样品进行结构测量. 图 1 是 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 样品的室温 XRD 图谱. 从图中可以看出衍射峰 (220), (400), (422) 以及 (440), 说明这些样品是面心立方的单相结构. 此外, 随着 Co 含量的逐渐增加, 样品保持了很好的结构稳定性. 我们计算了晶格常数, 由于 Ni 原子和 Co 原子半径接近, 所以, 随 Co 含量的增加, 体系的晶格常数基本保持不变. 在 XRD 的图谱中并没有观察到超晶格衍射峰的出现, 说明本文所研究的这几个成分的样品可能是有序度较低的 B_2 结构.

图 1 是 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 样品的室温 XRD 图谱. 从图中可以看出衍射峰 (220), (400), (422) 以及 (440), 说明这些样品是面心立方的单相结构. 此外, 随着 Co 含量的逐渐增加, 样品保持了很好的结构稳定性. 我们计算了晶格常数, 由于 Ni 原子和 Co 原子半径接近, 所以, 随 Co 含量的增加, 体系的晶格常数基本保持不变. 在 XRD 的图谱中并没有观察到超晶格衍射峰的出现, 说明本文所研究的这几个成分的样品可能是有序度较低的 B_2 结构.

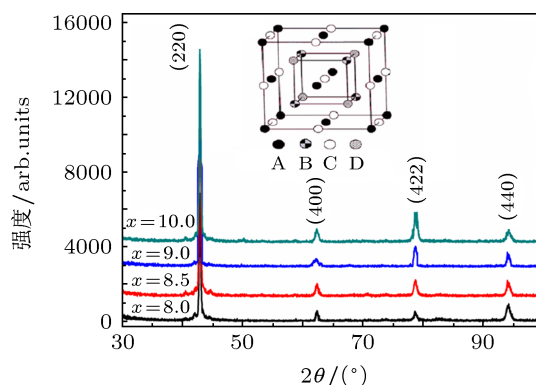


图 1 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金样品块状室温 XRD 图谱 (a) $x = 8.0$; (b) $x = 8.5$; (c) $x = 9.0$; (d) $x = 10$; 插图为 Heusler 合金 L_{21} 结构的晶体结构图

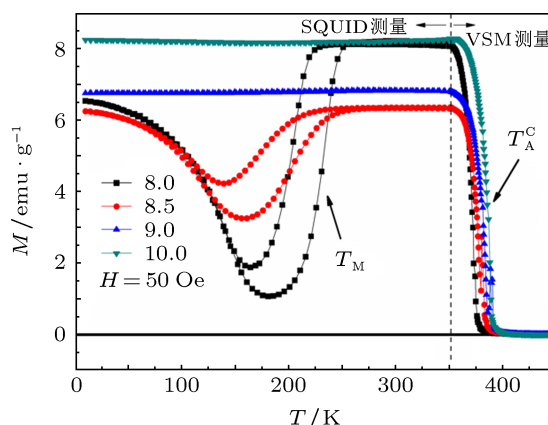


图 2 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金样品 MT 曲线 350 K 之上由 VSM 测量, 350 K 之下由 SQUID 测量, 测量场均为 $H = 0.05 \text{ T}$

图 2 表示不同样品 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($8 \leq x \leq 10$) 的磁化强度对温度的 MT 曲线图, 测量场为 50 Oe . 从图中可以看出, 随着 Co 含量的增加, 母相奥氏体的居里温度逐渐升高, 从 Co ($x = 8$) 的居里温度 $T_A^C = 372 \text{ K}$ 到 Co ($x = 10$) 的居里温度 $T_A^C = 388 \text{ K}$, 这和之前的结果是一致的^[15]. 分析主

要是由于随着 Co 原子逐渐取代 Ni 原子, Co 原子和 Mn 原子之间的耦合作用大于 Ni 原子和 Mn 原子之间的耦合作用,而这种原子间的耦合作用对居里温度起决定性作用. 所以,随着 Co 原子取代 Ni 原子的增加,居里温度逐渐升高. 另外,从图 2 可以看出,随着 Co 含量逐渐增加,马氏体相变程度逐渐减弱. 例如,成分为 Co_8 的样品,发生了完全的马氏体相变,从高温奥氏体母相的顺磁性经历了母相的居里温度到奥氏体的铁磁相,经马氏体相变,生成马氏体. 当 Co 成增加到 8.5 时,样品只发生部分相变,生成部分马氏体. 而成分为 Co_9 和 Co_{10} 的两个样品则没有马氏体相变发生,继续保持铁磁奥氏体母相. 所以,我们可以认为,在 $\text{Co}_{8.5}$ 这个成分样品中,在低温铁磁奥氏体相在这里存在. 低温磁性上升,并不是马氏体居里温度,而是进入了超自旋玻璃态,这个现象后文将详细研究.

从室温 TEM 的高分辨图像(图 3)可以看出,样品表面有析出物,而上面的 XRD 图像并没有观察到析出物的衍射峰,说明析出物的出现并没有影响到晶体的结构. 析出物的出现可能是导致这系列样品马氏体相变最终消失的原因之一,这与之前的研究结果类似. 例如在 Heusler 合金中 γ 相出现会导致马氏体相变消失,在 NiMnGa 中掺 Cu^[16,17],随着 Cu 含量的逐渐增加,体系出现 γ 相, γ 相的出现可能是马氏体相变消失的原因之一.

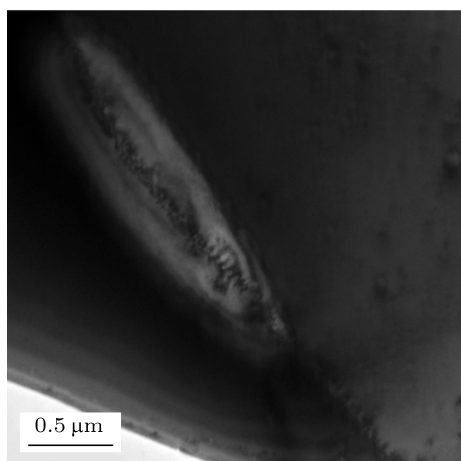


图 3 $\text{Ni}_{41.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 室温下 TEM 的明场像

在室温 300 K, 本文所研究的几个成分均为母相奥氏体相, 从图 4 中 300 K 以下的曲线可以看出, 随着 Co 原子的增加, 母相的磁性缓慢增强. 根据在 Heusler 合金中原子的占位规则, 价电子数多的原子更倾向于占据 A 位和 C 位, 这样引进来的 Co 原子

占据在 Ni 原子的位置 C 位. 因为 Co 的原子磁矩大于 Ni 的原子磁矩, 所以随着 Co 原子逐渐取代 Ni 原子, 最终导致母相奥氏体的磁性缓慢地增加. 而在 5 K 下, 磁化强度随 Co 原子的增加, 磁化强度增加得比较快. 其主要原因是因为在 5 K, 当 Co 小于 8.5 时, 在降温过程中发生了马氏体相变, 生成的马氏体磁性较母相低, 随着 Co 原子的增加, 发生相变的程度减弱, 在马氏体相里残余部分奥氏体相, 而且这种残余奥氏体的含量随着 Co 含量的增加而增加, 且这个体系里奥氏体的磁性比马氏体的磁性强, 所以磁性增加得较快.

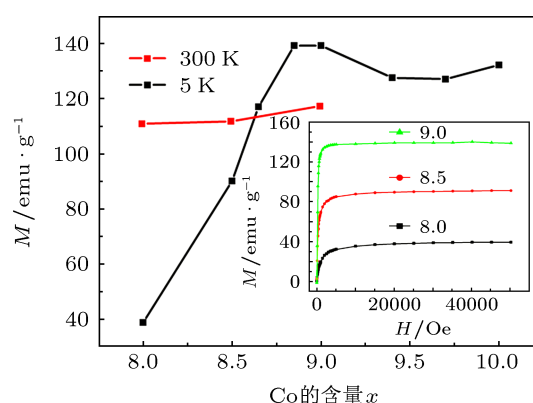


图 4 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($x = 8.0, 8.5, 8.65, 8.85, 9.0, 9.4, 9.7, 10.0$) 样品在 5 K ($x = 8.0, 8.5, 9.0$) 下饱和磁化强度和和 300 K ($8 \leq x \leq 10$) 下饱和磁化强度随 Co 含量 x 的变化, 插图为样品 ($x = 8.0, 8.5, 9.0$) 在 5 K 下的 MH

根据克劳修斯 - 克拉伯龙方程 $dT/dH = -\Delta M/\Delta S$, ΔM 和 ΔS 分别表示马氏体相变时两相的磁化强度之差和马氏体相变前后熵的变化, $\Delta M/\Delta S$ 的大小决定了驱动马氏体相变所需外加磁场的大小, dT/dH 的大小表示外加磁场对马氏体相变的驱动效率. 图 5 给出了 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 样品在不同磁场强度下的 MT 曲线, 可见明显的磁场驱动马氏体相变效应, 马氏体相变的温度随着磁场强度的增强在向低温移动. 当外加磁场大小为 0.05 T 时, 马氏体的相变温度为 215 K, 当外加磁场大小为 2 T 时, 马氏体相变温度为 192 K, 而当外加磁场大小为 7 T 时, 马氏体相变温度已经向低温移动到 150 K, 磁场的驱动效率达到了 9 K/T. 之所以马氏体相变温度向低温区移动, 是因为外加磁场使高磁性相更加稳定, 而我们所研究的样品正是高温母相磁化强度高, 低温马氏体相磁化强度低, 这样就使得在外加磁场的作用下, 马氏体的相变温度向低温移动.

如图 2 所示, 低温顺磁马氏体相磁性的上升是非常有趣现象. 因此, 我们对 $\text{Co}_{8.5}$ 的样品进行了零场冷却 (ZFC) 和带场冷却 (FC) 的测量, 如图

6 所示. 其中 ZFC 测量是样品在室温 300 K 零场降温到 10 K, 在 10 K 加 50 Oe 的磁场, 升温测量到 300 K; 而 FC 测量是在室温 300 K 加一个磁场, 大小为 50 Oe, 降温到 10 K, 再带一个大小为 50 Oe 的磁场测量到 300 K. 通过 ZFC 和 FC 测量发现, 一个明显的峰出现在 T_f 约 130 K 附近, 在 T_f 温度之上, ZFC 和 FC 两条曲线重合, 在 T_f 温度之下, ZFC 和 FC 两条曲线发生了不可逆转的分离. 通过温度 T_f 磁性的转变将要在下面讨论.

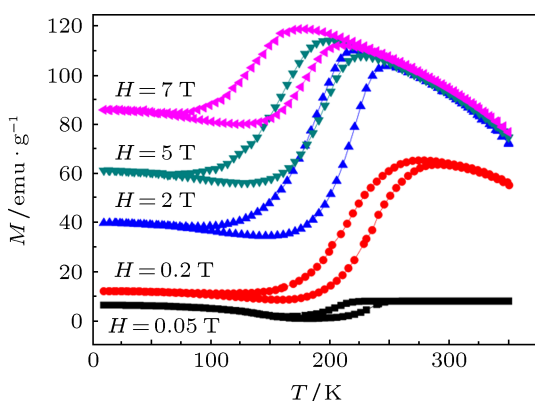


图 5 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 在不同磁场强度下的 MT 曲线, 测量温度区间 10—350 K

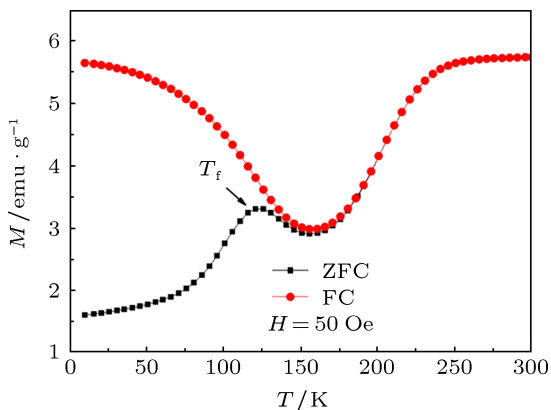


图 6 $\text{Ni}_{41.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金样品的零场冷却 ZFC 和带场冷却 FC (MT) 曲线, 外加测量场为 0.05 T

图 7 是样品 $\text{Ni}_{41.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 变频交流磁化率的实部和虚部对温度的依赖关系. 实部和虚部在约 130 K 附近出现了一个明显的频率依赖关系, 峰的位置随频率的升高向高温区移动, 表明在这个温度存在一个磁阻挫行为. 一个典型的实验参数 $\Phi = \Delta T_f / (T_f \Delta \log_{10} f)$ 在这里被引入, Φ 表示每十个频率 T_f 的移动数值. 对于合金 $\text{Co}_{8.5}$, Φ 值计算的数值为 0.0268, 这个数值接近报道的超自旋玻璃的数值 (约 0.04). 为了研究超自旋玻璃, 这里我们引入 Vogel-Fulcher 定律, $w = w_0 \exp[-E_a/k_B(T_f - T_0)]$,

式中 w 是测量的角频率, w_0 自旋玻璃的本征频率, E_a 是自旋玻璃的激活能, k_B 是玻尔兹曼常数, T_f 是阻塞温度, T_0 是在 $w = 2\pi f \rightarrow 0$ 时理想的玻璃冻结温度. 填充的数据在图 7 插图中曲线拟合的结果为 $T_0 = 128$ K. 这里频率依赖关系出现峰的位置与上面 ZFC 和 FC 出现劈裂后峰 (T_f 约 130 K) 的位置相一致, 这就充分证实了超自旋玻璃在 $\text{Co}_{8.5}$ 这个成分中的存在.

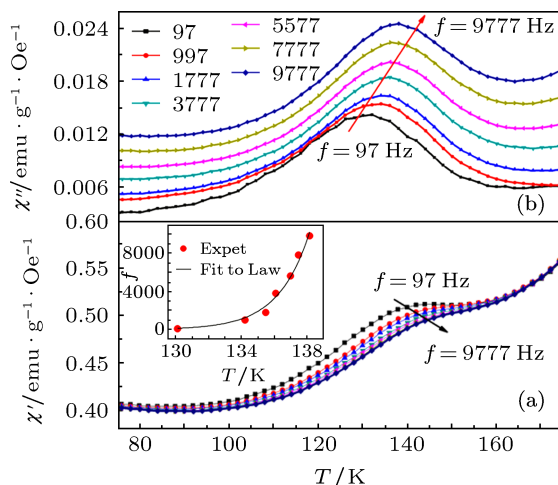


图 7 $\text{Ni}_{41.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金样品的变频交流磁化率 (AC) 测量 (a) 实部; (b) 虚部在不同频率下降温到 10 K, 在 3 Oe 场下测量, 插图为阻塞温度和频率根据 Vogel-Fulcher 定律拟合曲线的函数关系

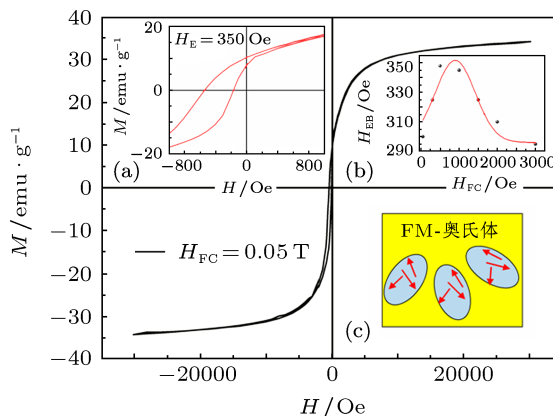


图 8 $\text{Ni}_{41.5}\text{Co}_{8.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ 合金样品在带场 500 Oe 冷却到 3 K 下完整磁滞回线的测量 插图 (a) 为磁滞回线放大后效果图, 插图 (b) 为交换偏置随大小不同的冷却场的变化曲线, 插图 (c) 为超自旋玻璃在铁磁奥氏体机体里形成示意图

与文献 [15] 的结果类似, 我们也在没有完全相变的材料中发现了超自旋玻璃现象. 但与文献 [15] 不同的是, 本文样品中还存在铁磁奥氏体. 那么在这个铁磁 (奥氏体) 和超自旋玻璃 (马氏体) 两相共存的样品中, 我们预计会观察到交换偏置现象. 图 8 表示 $\text{Co}_{8.5}$ 样品在带 0.05 T 场降温到 3 K 下测得的

在 -2 T 到 2 T 区间的完整磁滞回线, 从放大的插图 (a) 可以明显看出, 整条曲线向左偏移, 产生一个 $H_E = 350\text{ Oe}$ 的交换偏置. 交换偏置随不同冷却场的变化如插图 (b) 所示, 交换偏置的大小随冷却场先增加后减小, 当冷却场为 500 Oe 时, 所获得的交换偏置最大, 这和其他交换偏置体系, 如 spin glass-FM 系统类似, 交换偏置大小和冷却场有关, 并且在某一特定冷却场下达到最大值. 插图 (c) 用来表示自旋玻璃在铁磁奥氏体机体内形成, 因此在机体内存在超自旋玻璃马氏体和铁磁奥氏体, 而这两种相的共存之间产生相互的耦合作用, 因此产生了一个交换偏置. 之所以产生的交换偏置比较小, 主要是因为超自旋玻璃和母相奥氏体之间的耦合作用相对比较弱. 之前在 Fe_2MnGa ^[18] 和 Mn_2NiSn ^[1] 观察到的交换偏置都比较大, 这是由于这两种合金是 AFM-FM 耦合强度大, 导致交换偏置大. 而本文是

spinglass-FM 之间的耦合, 这种耦合作用相对比较弱, 所以交换偏置小一些.

4 结论

本文研究了系列 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($8 \leq x \leq 10$) 样品的结构、磁性和磁场诱发马氏体相变, 分析了在不同温度 5 K 下和室温 300 K 下样品随 Co 原子取代 Ni 原子后样品磁性增强的原因. 在 $\text{Co}_{8.5}$ 探测到超自旋玻璃的存在, 并在 3 K 温度下测到了一个 350 Oe 大小的交换偏置. 根据交流和直流磁性的测量证实了超自旋玻璃在马氏体相和铁磁相在母相奥氏体在同一机体内的共存现象, 这也是产生交换偏置的原因. 本文超自旋玻璃的形成和文献 [1] 报道的在 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}$ 里马氏体相形成的原因相同, 可能是由于 Mn-Mn 团簇的存在形成了超自旋玻璃.

- [1] Ma L, Wang W H, Lu J B, Li J Q, Zhen C M, Hou D L, Wu G H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 182507
- [2] Heusler F 1903 *Deut. Phys. Ges.* **5** 219
- [3] Kasper J, Roberts B 1956 *Phys. Rev.* **101** 537
- [4] Liu Z H, Li G T, Wu Z G, Ma X Q, Liu Y, Wu G H 2012 *J. Alloys. Compd.* **535** 120
- [5] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Phil. Mag.* **B 49** 295
- [6] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [7] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, Chen J L, Yang F M, Qi S R, Zhan W S, Wang Z, Zheng Y F, Zhao L C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [8] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [9] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Souto Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* **439** 957
- [10] Ma L, Zhu Z Y, Yu S D, Zhou Q, Chen J L, Wu G H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3479 (in Chinese) [马丽, 朱志永, 于世丹, 周强, 陈京兰, 吴光恒 2009 物理学报 **58** 3479]
- [11] Zhang H L, Li Z, Qiao Y F, Cao S X, Zhang J C, Jing C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7857 (in Chinese) [张浩磊, 李哲, 乔燕飞, 曹世勋, 张金仓, 敬超 2009 物理学报 **58** 7857]
- [12] Jing C, L Zhe, Chen J P, Lu Y M, Cao S X, Zhang J C 2007 *Acta Phys. Sin.* **57** 3781 (in Chinese) [敬超, 李哲, 陈继萍, 鲁玉明, 曹世勋, 张金仓 2007 物理学报 **57** 3781]
- [13] Yu S Y, Ma L, Liu G D, Liu Z H, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242501
- [14] Cong D Y, Roth S, Schultz L 2012 *Acta Mater.* **60** 5335
- [15] Cong D Y, Roth S, Pöschke M, Hürrieh C, Schultz L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 021908
- [16] Li P P, Wang J M, Jiang C B 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028104
- [17] Ma Y, Yang S, Jin W, Liu X 2009 *J. Alloys Compd.* **471** 570
- [18] Tang X D, Wang W H, Zhu W, Liu E K, Wu G H, Meng F B, Liu H Y, Luo H Z 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 242513

Magnetic field-induced martensitic transformation, superspin glass and exchange bias in Heusler alloys NiCoMnSn*

Zhang Hong-Wu¹⁾²⁾³⁾ Zhou Wen-Ping^{1)3)†} Liu En-Ke²⁾
Wang Wen-Hong^{2)†} Wu Guang-Heng²⁾

1) (Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

2) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Beijing Institute of Business and Technology, East Yanjiao 065202, China)

(Received 21 December 2012; revised manuscript received 28 March 2013)

Abstract

The crystal structures and magnetic properties of $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ ($8 \leq x \leq 10$) Heusler alloys are investigated. As a result, we achieve the magnetic field induced martensitic transformation in $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$. It is found that the saturation magnetic moments of alloys increase with Co content increasing. Moreover, a superspin glass behavior and a large exchange bias effect are also found in samples with Co content being higher than 8. We confirm the coexistence of superspin glass of the martensite and ferromagnetic parent phase, which is the physical origin of the exchange bias effect. On the other hand, we propose that the origin of superspin glass in our NiMnCoSn system is due to the occurrence of Mn-Mn cluster as reported by Ma et al. in Heusler $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}$ alloys [Ma L, Wang W H, Liu J B, Li J Q, Zhen M, Hou D L and Wu G H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 182507].

Keywords: NiCoMnSn, Heusler alloys, superspin glass, exchange bias

PACS: 75.10.Nr, 75.30.Cr, 75.50.Gg

DOI: 10.7498/aps.62.147501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11164017) and the Inner Mongolia University "211 Engineering" Cultivation of Innovative Talents Project, China (Grant No. 51071172).

† Corresponding author. E-mail: pywpzhou@imu.edu.cn, wenhong.wang@iphy.ac.cn