

# 替代掺杂的 $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Ga}_x$ 合金中马氏体相变和磁-结构耦合特性\*

张玉洁 刘恩克 张红国 李贵江 陈京兰 王文洪 吴光恒†

(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

(2013年5月30日收到; 2013年6月18日收到修改稿)

研究了  $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 0-0.30$ ) 系列合金中成分、结构、马氏体相变性质和磁性的相互关系. 在较小的成分范围内, Ga 取代 Ge 元素可有效地将马氏体相变温度降低近 400 K. Ga 的引入削弱了体系中的共价成键作用, 马氏体相显示出磁交换作用的增强. 相图显示, 掺杂使马氏体相变先后穿过  $T_N$  和  $T_C$  两个磁有序温度, 居里温度窗口效应在体系有存在的可能, 磁性对相变温度的成分关系有所影响. 实验观察到合金变磁转变的特性及相变行为对制备方法的敏感性. 这些特性的发现, 有利于进一步优化这类材料的磁结构和相变特性, 获得具有应用价值的新材料.

**关键词:**  $MM'X$  合金, 马氏体相变, 磁有序温度, 变磁转变

**PACS:** 75.30.Kz, 75.50.-y

**DOI:** 10.7498/aps.62.197501

## 1 引言

1953年, Castelliz 等人报道了一种三元等比成分金属间化合物,  $MM'X$  合金<sup>[1]</sup>, 其中  $M$  和  $M'$  为过渡族元素,  $X$  为 Si, Ge, Sn 等主族元素. 它们呈空间群为  $P6_3/mmc$  的  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角晶体结构<sup>[2]</sup>. 这类金属间化合物中的几种具有马氏体相变性质, 降温转变为正交的  $\text{TiNiSi}$  型结构 (空间群  $Pnma$ )<sup>[3,4]</sup>. 2004年 Keiichi Koyama 等在  $MM'X$  合金  $\text{MnCoGe}$  引入金属空位, 使其马氏体相变温度降低到体系的磁有序温度  $T_C$  之下, 成为磁相变材料<sup>[5]</sup>. 这类材料中结构相变和磁相变耦合的特性引起人们的兴趣, 在磁熵变和磁致伸缩等方面显现出应用前景<sup>[6-10]</sup>. 采用等合金化方法, 同步地降低相变温度和改变体系的磁结构, 这类材料的居里温度窗口效应被发现, 从此开发出具有磁场驱动相变特性的  $MM'X$  合金<sup>[11,12]</sup>.

具有马氏体相变特性的  $MM'X$  合金, 其正分化学配比成分的相变温度均高于室温和磁有序温

度<sup>[13]</sup>. 因此, 将这类金属间化合物开发成具有实用可能的磁相变材料的关键, 就是要将相变温度降低到磁有序温度以下, 使晶体结构相变和磁结构相变同时发生. 降低相变温度的基本手段是引入过渡族金属空位、改变某些元素的成分或掺杂. 以往的工作中, 改变过渡族元素的报道比较多, 而采用替代掺杂改变主族元素的工作比较少<sup>[14-17]</sup>. 采用主族元素替代掺杂来降低相变温度的方法, 具有对磁结构影响小, 掺杂对象多, 掺杂效果明显等特点. 因此, 这方面的系统研究是非常必要的.

本工作以  $\text{MnNiGe}$  金属间化合物为研究的对象. 考虑到  $\text{MnNiGa}$  合金具有同样的  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角结构, 并在降温过程中不发生马氏体相变, 实验中采用 Ga 取代 Ge 的掺杂方式, 研究等结构合金化带来的马氏体相变温度下降特性, 以及掺杂过程中合金的成分、结构、相变和磁性相互间的关系. 研究发现, Ga 取代 Ge 是一种降低马氏体相变温度的有效方法, 相变温度先后穿过两相的磁有序温度, 磁有序温度窗口是打开的. 本工作还讨论了掺杂导致的磁交换作用改变和磁场驱动相变效应, 以及制备方

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51171206) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn

法对相变行为的影响等现象的相关物理机理.

## 2 实验方法

MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> ( $x = 0.00, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15, 0.20$  和  $0.30$ ) 系列样品的合成采用纯度高于 99.9% 的金属单质, 在真空电弧炉的高纯 Ar 气氛保护下经 4 次熔炼完成. 如过去工作中所采用的, 合金铸锭密封在真空石英管中在 850 °C 进行 5 天退火处理, 然后随炉冷却实现有序化热处理 [11]. X 射线粉末衍射 (XRD) 和电子能谱 (EDS) 方法被分别用来测样品的晶体结构和成分. 材料的磁性和马氏体相变等性质, 采用多功能物理测量系统 (PPMS) 进行测量.

## 3 结果及讨论

MnNiGe 是  $MM'X$  合金中具有马氏体相变性质的合金之一, 相变温度  $T_M$  为 470 K [18]. MnNiGe 的马氏体相呈螺旋反铁磁结构, 奈尔温度  $T_N$  在 346 K [15,19]. 高温母相的居里温度由于在马氏体相变温度之下, 难以测得. 成分稍微偏分的 MnNiGe 合金中  $T_C$  为 205 K [12]. Liu 等曾使用元素取代的方式, 使 MnNiGe: Fe 体系的相变温度下降到马氏体  $T_C$  以下及母相  $T_C$  以上的温度区间 (温度窗口), 同时将马氏体相转变为铁磁性特征. 这样降温过程中, 伴随相变的发生, 材料由顺磁态的母相变为铁磁态的马氏体相, 也就是相变伴随着非常大的饱和磁化强度改变  $\Delta M$ , 开发了一类新型的磁相变材料 [12]. 我们这部分工作着眼于主族元素的贡献, 采用不同族的 Ga 元素取代原有的 Ge, 分析主族元素带来的影响.

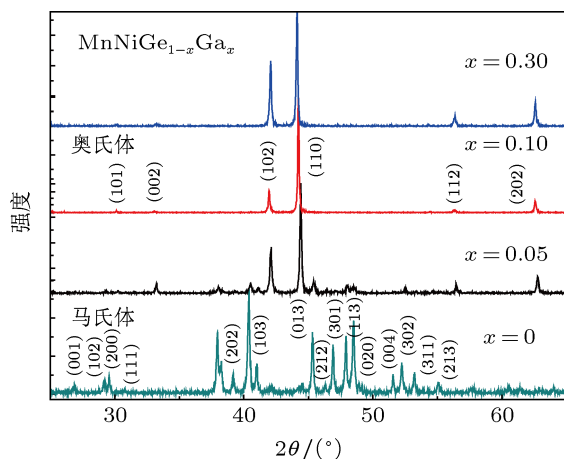


图 1 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系列合金室温 XRD 图谱

用电子能谱方法测量了样品的成分. 如目标成分为 MnNiGe<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> 的样品检测结果分为 Mn<sub>1.018</sub>Ni<sub>0.997</sub>Ge<sub>0.935</sub>Ga<sub>0.05</sub>, 可以认为基本与目标成分一致.

室温测量的 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系列合金 XRD 结果如图 1 所示. 在室温下, 不掺杂的 MnNiGe 合金是马氏体相. 在本工作最低掺杂量  $x = 0.05$  时, 室温 XRD 即可见明显的六角结构母相的主峰出现, 同时具有强度较低的正交结构特征峰, 说明此时合金处于母相为主的两种结构共存的状态. 当  $x \geq 0.10$  时, 合金为完全的六角结构. MnNiGe 的相变温度为 470 K, 仅 5% 的 Ga 掺杂就把相变温度降低到室温附近, 这说明合金的结构稳定性对 Ga 替代 Ge 的掺杂量是很敏感的.

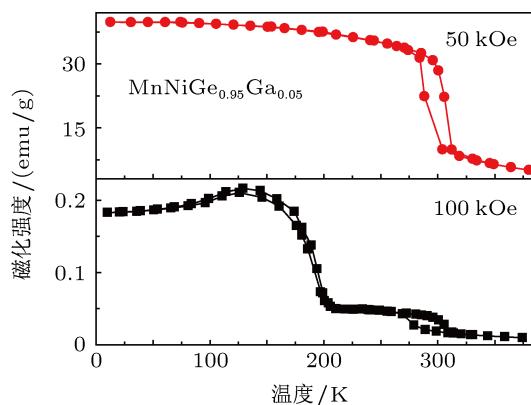


图 2 MnNiGe<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> 合金样品在不同磁场下的  $M-T$  测量结果

图 2 为  $x = 0.05$  样品分别在 100 Oe 和 50 kOe ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ) 两个不同磁场下的磁化强度的温度关系 ( $M-T$  曲线). 由低场  $M-T$  可见, 室温附近的相变显示出大约 30 K 的温度滞后, 参考图 1 的结果, 可以认定这里发生一级相变特征的马氏体相变, 相变 ( $T_M$ ) 和逆相变 ( $T_A$ ) 分别发生在 275 和 305 K. 相较母合金的  $T_M = 470 \text{ K}$ , 这一结果再次说明, Ga 的掺杂将导致体系马氏体相变温度的下降. 低场  $M-T$  在 200 K 显示出另外一个突变. 根据 MnNiGe 近正分体系的居里温度 [12] 以及升降温过程无热滞的特征可以判定为该样品中残余母相的  $T_C$ . 由此可知, MnNiGe<sub>0.95</sub>Ga<sub>0.05</sub> 体系在 275 K 发生马氏体相变时, 结构相变的同时从顺磁性的母相转变成反铁磁的马氏体, 100 Oe 的  $M-T$  曲线上显示这一结构相变伴随着很小的磁性变化. 从 50 kOe 的高场  $M-T$  测试中可见, 相变使得体系饱和磁化强度有一个从 10 emu/g 到 40 emu/g 的升高. 这是因

为高磁场能够对 MnNiGe 合金马氏体相的螺旋反铁磁结构诱发出铁磁倾向<sup>[20]</sup>.

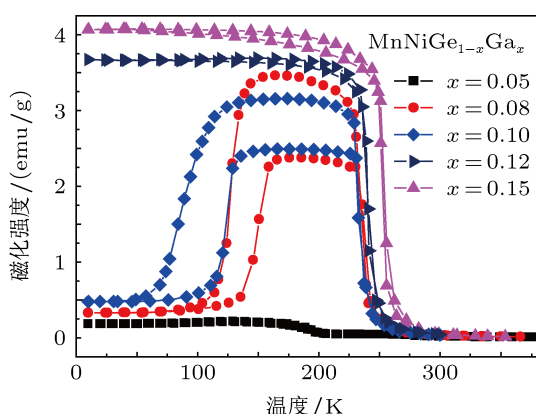


图3 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系列样品 100 Oe 低磁场下的  $M-T$  曲线

图 3 为不同掺杂成分的样品在 100 Oe 磁场下测量的  $M-T$  曲线. 与图 2 一致, 图中可见  $x = 0.05$  样品残余母相的  $T_C$  处于大约 200 K. 提高掺杂量, 母相  $T_C$  随着 Ga 含量的增加而上升. 掺杂量为  $x = 0.08$  和 0.10 的样品, 出现了  $T_M$  分别约为 130 K 和 70 K 的马氏体相变,  $T_M$  随着 Ga 含量增大而下降. 在更高 Ga 含量的样品中马氏体相变消失了. 这说明掺杂 Ga 对体系的母相起着稳定的作用. 图中  $x = 0.08$  与 0.10 两个样品相变发生在母相  $T_C$  之下, 所以相变是从铁磁态的母相转变为反铁磁态的马氏体相. 但在低场的  $M-T$  测量中, 化强度随着相变而形成的向下跳变, 一般是因为马氏体相的低结构对称性导致高磁晶各向异性所致. 两相的磁性差别在高场测量中 (如图 6) 显示得更清楚.

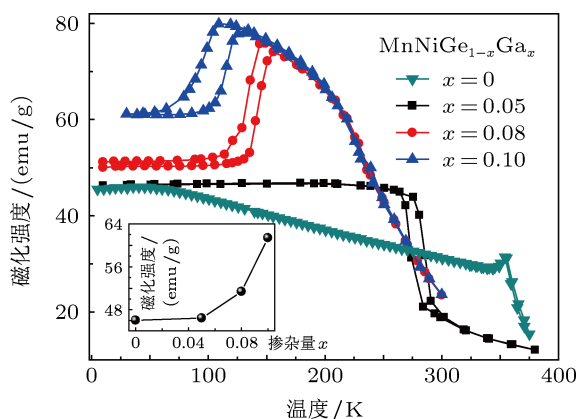


图4 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系列样品在 50 kOe 高磁场下的  $M-T$  曲线

图 4 比较了几个不同成分样品在高场下测量的  $M-T$  曲线, 插图为各成分 5 T 磁场 50 K 温度下磁化强度比较. 如前所述, 样品在马氏体态的高场

磁化强度值均来源于磁场的诱发. 可以清楚地看出, 母合金 MnNiGe ( $x = 0$ ) 的  $M-T$  曲线呈现螺旋反铁磁特征. 而掺杂  $x = 0.05$  的样品与  $x = 0.08$  和 0.10 两个样品伴随相变的磁结构改变是不一样的. 前者是从顺磁转变为螺旋反铁磁, 而后二者是从铁磁转变过去的. 掺杂使系列材料由母合金 MnNiGe 的螺旋反铁磁特征转变为类似铁磁性特征. 这说明 III 族元素 Ga 取代 IV 族元素 Ge 使体系的磁交换相互作用有所改变, 将原有的反铁磁转变为铁磁耦合. 同时, 这也可能是由于 Ga 的增加使体系中 p-d 杂化作用减弱, 合金中 3d 原子磁矩随之增大, 从而显示出如插图所示, 马氏体相 5 T 下磁化强度随着  $x$  增大有所提高. 这一升高的高场磁化强度显示了马氏体的磁交换作用随着 Ga 元素取代而逐渐增强.

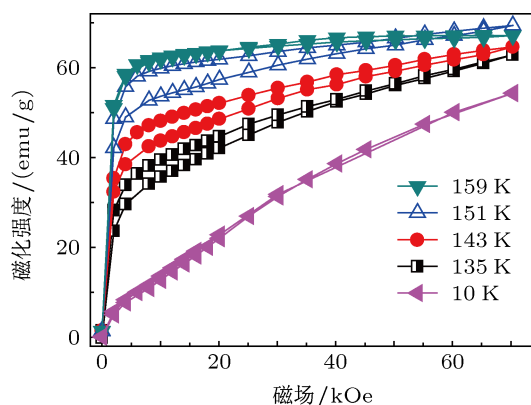


图5 MnNiGe<sub>0.92</sub>Ga<sub>0.08</sub> 成分不同温度下磁化曲线

为了观察相变前后样品的变磁转变特性, 我们测量了  $x = 0.08$  样品在给定温度下的磁化行为 ( $M-H$  曲线), 如图 5 所示. 由图 3 可知该样品的相变温度  $T_M$  约为 135 K, 而逆相变温度  $T_A$  约为 154 K. 因此图 5 的各温度磁化曲线是从 10 K 向高温逐渐测上来的. 在 10 K 温度处的  $M-H$  曲线的磁化强度随磁场上升很缓慢, 到 70 kOe 的高场仍不出现饱和状态, 显示出明显的螺旋反铁磁特征, 跟  $x = 0$  的行为一致<sup>[12]</sup>. 温度为 159 K 时,  $M-H$  曲线显示了铁磁性母相的磁化特征. 而在中间温度的  $M-H$  曲线显示出反铁磁磁化行为向铁磁性转变的过程, 并出现了明显的磁滞现象. 这个区间的温度, 尚未使样品实现完全的马氏体逆相变, 样品处于反铁磁状态. 而  $M-H$  曲线的铁磁性特征和磁滞现象说明, 外加磁场诱发了向着铁磁性奥氏体的相转变, 即磁场诱发了逆马氏体相变. 由于这个样品具有大约 30 emu/g 的两相饱和磁化强度差, 在磁场提供的 Zeeman 能作用下, 磁 - 结构的耦合表现出了宏观的

变磁转变现象. 这表明材料具有磁应变和磁热效应的应用潜质.

我们将整个合金系列的马氏体相变和逆相变的温度  $T_M$  和  $T_A$ , 以及母相居里温度  $T_C$  总结在图 6 的相图中. 可以看出, 相变温度随着 Ga 的增加迅速下降; 而母相  $T_C$  则随掺杂量增加而缓慢上升, 在本工作的成分范围中从大约 200 K 提高到 310 K. 在具有马氏体相变的成分范围内, 母相  $T_C$  的升高仅为 50 K, 根据以往研究结果 [12], 可以认为“居里温度窗口”在相变范围内是打开的, 并未因 Ga 的掺入而关闭. 如果能够采用其他的方法将马氏体相的反铁磁结构转变为铁磁性, 则居里温度窗口效应在  $x < 0.05$  成分的掺杂合金中出现, 即在温度窗口中发生的马氏体相变伴随着磁结构的转变, 而那里磁场诱发马氏体相变的效果会优于图 5 的水平. 这个合金系列的马氏体相变温度在成分调节过程中穿过了马氏体磁有序温度  $T_N$  和母相的磁有序温度  $T_C$ , 成为研究马氏体相变和结构 - 磁性耦合的合适体系. 此外可以看到, 在母相为铁磁相后, 相变温度的成分关系发生了斜率的变化. 这意味着磁性对结构相变的影响.

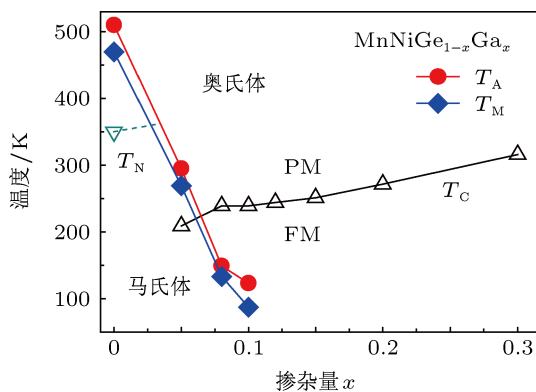


图 6 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系列样品晶体结构和磁结构相图

在本工作中, 我们还发现了样品的制备方式对马氏体相变的影响很大, 如图 7 所示. 成分为  $x = 0.10$  的样品在经历均匀化和有序化热处理后出现了相变现象, 而未经热处理的熔炼铸态样品并不

具有相变特征. 热处理使样品内部成分更加均匀, 原子更加有序, 同时消除了凝固中枝晶生长造成的大量结构缺陷和内应力. 成分的不均匀可能导致材料的局域成分偏差, 缺陷和内应力对马氏体成核的抑制, 使之难以发展成宏观结构相变. 这一结果意味着样品的成分和原子有序对相变的发生是非常重要的保证条件.

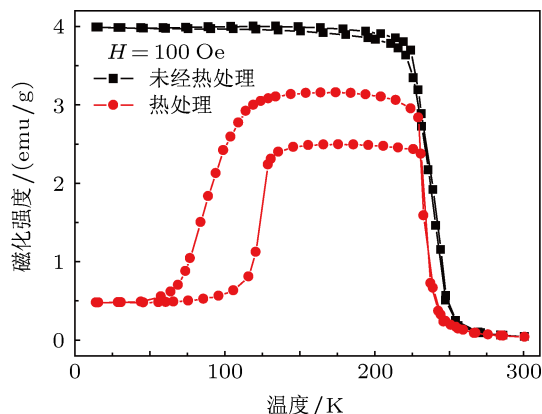


图 7 MnNiGe<sub>0.90</sub>Ga<sub>0.10</sub> 合金熔炼铸态样品与标准处理样品的低场 M-T 比较

## 4 结论

以降低马氏体相变温度为目的, 我们研究了 MnNiGe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub> ( $x = 0.00-0.30$ ) 系列合金中成分、结构、相变性质和磁性的相互关系. 在低于 10% 的范围内, Ga 取代 Ge 元素可有效地将马氏体相变温度从 470 K 降低到 70 K. 同时, Ga 掺杂使合金中杂化作用减弱, 增强了磁交换作用, 因此合金马氏体相的磁结构出现由螺旋反铁磁结构向铁磁结构转化的趋势. 获得的相图显示, 掺杂使马氏体相变先后穿过  $T_N$  和  $T_C$  两个磁有序温度, 磁有序温度窗口在掺杂过程中是打开的, 磁性对结构相变有所影响. 借助铁磁 - 反铁磁的结构差异, 高磁场条件下观察到了磁场驱动马氏体相变的特性. 实验还观察到相变行为与制备方法的敏感关系. 这些特性的发现, 对于进一步优化这类材料的磁结构和相变特性, 获得具有应用价值的新材料是有意义的.

[1] Castelliz L 1953 *monatshefte fur chemie* **84** 765  
 [2] SzytuLa A, Pedziwiatr A T, Tomkowicz Z, Bazela W 1981 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **25** 176  
 [3] Jeitschko W 1975 *Acta Cryst. B* **31** 1187  
 [4] Johnson V 1975 *Inorganic Chemistry* **14** 1117

[5] Koyama K, Sakai M, Kanomata T, Watanabe 2004 *Japanese Journal of Applied Physics* **43** 8036  
 [6] Song L, Tegus O, Bruck E, Dagula W, Gortenmulder T J, Buschow K H J 2006 *IEEE Transactions on Magnetics* **42** 3776  
 [7] Dung N H, Zhang L, Ou Z Q, Bruck E 2011 *Applied Physics Letters*

- 99 092511
- [8] Trung N T, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Bruck E 2010 *Applied Physics Letters* **96** 172504
- [9] Ma S C, Zheng Y X, Xuan H C, Shen L J, Cao Q Q, Wang D H, Zhong Z C, Du Y W 2012 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** 135
- [10] Barcza A, Gercsi Z, Knight K S, Sandeman K G 2010 *Physical Review Letters* **104** 247202
- [11] Liu E K, Zhu W, Feng L, Chen J L, Wang W H, Wu G H, Liu H Y, Meng F B, Luo H Z, Li Y X 2010 *Europhysics Letters* **91** 17003
- [12] Liu E K, Wang W H, Feng L, Zhu W, Li G J, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Jiang C B, Xu H B, de Boer F 2012 *Nature Communications* **3** 873
- [13] Liu E K, Wang W H, Zhang H W, Wu G H 2012 *Materials China* **31** 13
- [14] Hamer J B A, Daou R, Özcan S, Mathur N D, Fray D J, Sandeman K G 2009 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321** 3535
- [15] Liu E K, Du Y, Chen J L, Wang W H, Zhang H W, Wu G H 2011 *IEEE Transactions on Magnetics* **47** 4041
- [16] Dincer I, Yüziak E, Durak G, Elerman Y, Bell A M T, Ehrenberg H 2012 *Journal of Alloys and Compounds* **540** 236
- [17] Samanta T, Dubenko I, Quetz A, Temple S, Stadler S, Ali N 2012 *Applied Physics Letters* **100** 052404
- [18] Anzai S, Ozawa K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2173
- [19] Liu E K, Zhang H G, Xu G Z, Zhang X M, Ma R S, Wang W H, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Feng L, Zhang X X 2013 *Applied Physics Letters* **102** 122405
- [20] Bazela W, Szytula A, Todorović J, Tomkowicz Z, Zieba A 1976 *Physica Status solidi (a)* **38** 721

# Martensitic transformation and magnetic properties in Ga-doped $MM'X$ alloy $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Ga}_x$ ( $x = 0\text{—}0.30$ )\*

Zhang Yu-Jie   Liu En-Ke   Zhang Hong-Guo   Li Gui-Jiang  
Chen Jing-Lan   Wang Wen-Hong   Wu Guang-Heng<sup>†</sup>

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

(Received 30 May 2013; revised manuscript received 18 June 2013)

## Abstract

The characteristics of martensitic transformation and magnetostructural coupling have been investigated for  $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $x = 0\text{—}0.30$ ) alloys. It has been found that the martensitic transformation temperature of the system can be decreased about 400 K by doping a low content of Ga to substitute for Ge. Adding Ga may weaken the hybridization and at the same time enhance the magnetic exchange interaction, which are responsible for the increase of the atomic moment and the Curie temperature in the austenitic phase. The structural and magnetic phase diagram was obtained to show some important points: 1) the decreased transition temperature successively pass through the Neel temperature and the Curie temperature; 2) the Curie temperature window still opens during the doping; 3) the magnetism can effectively affect the transformation behavior. The metamagnetization and the preparation influence on the transformation are also observed. These properties are significantly beneficial to the development of new magnetostructural materials.

**Keywords:**  $MM'X$  alloy, martensitic transformation, Curie temperature, metamagnetic transition

**PACS:** 75.30.Kz, 75.50.—y

**DOI:** 10.7498/aps.62.197501

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171206).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: ghwu@iphy.ac.cn