

Ni-Mn 杂化对 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ 合金中马氏体相变温度和马氏体相磁性的影响

申建雷 李萌萌 赵瑞斌 李国科 马丽 甄聪棉 侯登录

Role of Ni-Mn hybridization in the martensitic transformation and magnetism of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys

Shen Jian-Lei Li Meng-Meng Zhao Rui-Bin Li Guo-Ke Ma Li Zhen Cong-Mian Hou Deng-Lu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 247501 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.247501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.247501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Mn₇₀Fe_{30-x}Co_x \(\$x = 0, 2, 4\$ \) 合金的组织 and 磁诱发应变](#)

[Microstructure and magnetic-field-induced strain in Mn₇₀Fe_{30-x}Co_x \(\$x = 0, 2, 4\$ \) alloys](#)

物理学报.2013, 62(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157502>

[亚铁磁 Heusler 合金 Mn₂CoGa 和 Mn₂CoAl 掺杂 Cr, Fe 和 Co 的局域铁磁结构](#)

[Local ferromagnetic structure in Heusler alloy Mn₂CoGa and Mn₂CoAl doped by Cr, Fe and Co](#)

物理学报.2013, 62(3): 037501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.037501>

[低温时效处理对铁磁形状记忆合金 Mn₂NiGa 的结构、相变和磁性能的影响](#)

[Low temperature aging effect on structure, martensitic transformation and magnetic properties in ferromagnetic shape memory alloy of Mn₂ NiGa](#)

物理学报.2011, 60(7): 077501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.077501>

[Pr₂Fe₁₄\(C,B\)/ \$\alpha\$ -\(Fe,Co\) 型纳米晶复合磁体的结构与磁性](#)

[Structure and magnetic properties of Pr₂Fe₁₄\(C, B\)/ \$\alpha\$ -\(Fe, Co\)-type nanocomposite ribbons](#)

物理学报.2011, 60(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.027501>

Ni-Mn杂化对 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ 合金中马氏体相变温度和马氏体相磁性的影响*

申建雷 李萌萌 赵瑞斌 李国科 马丽† 甄聪棉 侯登录

(河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050024)

(2016年8月4日收到; 2016年9月5日收到修改稿)

研究了Ni-Mn杂化对 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ 合金马氏体相变温度和马氏体相磁性的影响. 研究表明: 在 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$)合金中, 随着Cu含量增加, 马氏体相变温度和居里温度均降低; 自发交换偏置场也随着Cu含量的增加从1182 Oe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$)降低到0 Oe. 马氏体相变温度和马氏体相磁性的变化归因于掺杂Cu削弱了体系中Ni 3d e_g 与Mn 3d之间的杂化.

关键词: $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ 合金, Ni-Mn杂化, 马氏体相变, 交换偏置

PACS: 75.20.En

DOI: 10.7498/aps.65.247501

1 引言

最近, 富Mn的NiMnZ ($Z = \text{In, Sb, Sn}$) Heusler合金由于存在磁致结构相变(结构相变和磁相变强烈的耦合在一起, 同时发生)使其具有铁磁形状记忆效应^[1]、巨磁电阻效应^[2]和巨磁热效应^[3]等丰富的物理性能和潜在的多功能应用, 从而引起了研究者的广泛关注. 这些潜在应用与合金的磁致结构相变密切相关, 因此只能在马氏体相变温度(T_m)附近发生. 因此, 调控 T_m 变得尤为重要. 影响 T_m 的因素目前大体分两种: 一是原子平均价电子数(e/a), T_m 随着 e/a 的增加而升高^[4]; 二是晶胞体积, T_m 随晶胞的膨胀而降低^[5]. 然而, 上述因素对某些体系并不适用^[6]. Ye等^[7]利用硬X射线光电子能谱(hard-X-ray photoelectron spectroscopy)和从头计算相结合的方法指出, 在 $Ni_2Mn_{1+x}Sn_x$ 合金中, 随着 x 的增加, 高温母相自旋向下的3d e_g 态由于Ni 3d e_g 与Mn 3d(占Sn位)之间的杂化, 连续地向费米面靠近; 这种杨-泰勒劈

裂对驱动马氏体相变起到非常重要的作用. 此外, Priolkar等^[8,9]最近在NiMnIn体系中通过扩展X射线吸收精细结构, X射线磁圆二色性指出在马氏体相中Ni-Mn杂化的程度体现了反铁磁相互作用的强度. 众所周知, 巨磁电阻效应、巨磁热效应和交换偏置效应^[10]都与马氏体相的磁性密切相关, 因此, 对马氏体相磁性的调控对上述功能的优化具有重要意义. 最近, 我们课题组开发了一类具有磁致结构相变的 Mn_2NiSn 合金^[11], 并且观察到了交换偏置效应^[12]. 我们期望将 T_m 较高的 $Mn_{50}Ni_{41}Sn_9$ 合金通过调控体系的Ni-Mn杂化程度(利用d壳层为满壳层的过渡族金属Cu连续取代Ni)达到调控马氏体相变温度和马氏体相磁性的双重效果.

在本文中, 通过磁性测试和分析发现在 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$)合金中Cu取代Ni不仅大幅度地降低系统的马氏体相变温度, 同时, 削弱了马氏体相的反铁磁相互作用, 使得自发交换偏置场减小, 并且重点分析了掺杂Cu对马氏体相变及磁性影响的规律及物理机理.

* 河北省自然科学基金(批准号: E2016205268)、国家自然科学基金(批准号: 11504247)和河北省高等学校科学研究项目(批准号: QN2015013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: majimei@126.com

2 实验方法

多晶系列合金 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 是在 WK2 型非自耗高真空电弧炉中采用纯度为 99.99 % 的 Mn, Ni, Sn, Cu 单质金属在氩气氛保护下熔炼制成. 熔炼所得锭材在真空石英管中进行 1073 K 高温退火 72 h. 根据 Cu 的原子百分比将得到的合金分别命名为 Cu_x 合金. 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的结构进行了表征; 利用物理性能测试系统 (PPMS) 检测合金的磁性信息.

3 结果与讨论

图 1 显示了室温下 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 系列样品的 XRD 图谱. 由 XRD 图谱可见, Cu_0 样品为非调制的四方马氏体相, 其余含 Cu 样品均为立方奥氏体相, 由此可见, Cu 的掺入有利于稳定奥氏体相, 降低马氏体相变温度. 同时, 奥氏体相均出现了与原子有序占位相关的超晶格衍射峰, 这表明 Cu 取代 Ni 并不改变原子的有序度. 根据 XRD 图我们获得了每个样品的晶格常数. Cu_0 样品晶格常数为 $a = b = 0.5570$ nm, $c = 0.6851$ nm; Cu_1 , Cu_3 和 Cu_5 样品的晶格常

数 a 分别为 0.5993, 0.6007 和 0.6010 nm. 对于晶格常数略微的增大, 我们推测是由于 Cu 的原子体积 ($7.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 大于 Ni 的原子体积 ($6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 所造成的 [13].

图 2 给出了 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 在不同频率下测得的交流磁化率的实部对温度的依赖关系. 为了清晰, 图中只给出了 3 个典型频率下的曲线. 从图 2 可以观察到从高温到低温存在三个特征温度: 第一个特征温度处磁化率陡然增加

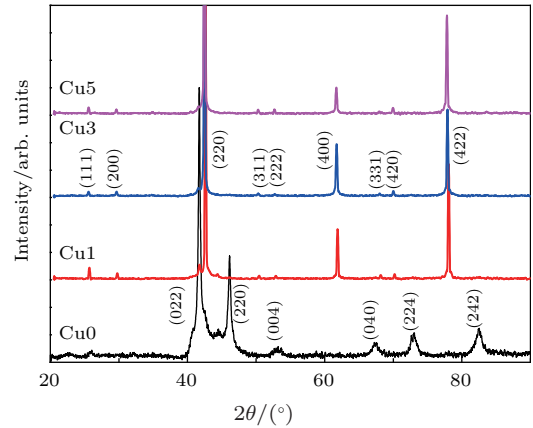


图 1 (网刊彩色) $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品在室温下的 XRD 图谱

Fig. 1. (color online) XRD patterns for $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys at room temperature.

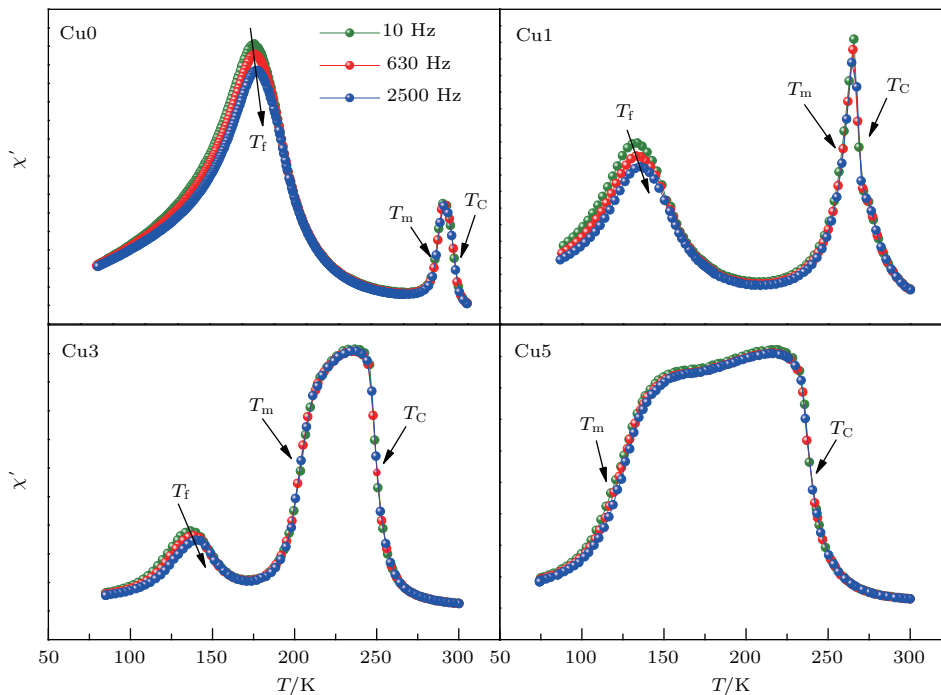


图 2 (网刊彩色) $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品在不同频率下测得的交流磁化率的实部 (χ') 对温度 (T) 的依赖关系

Fig. 2. (color online) Temperature dependence of the real part of the ac susceptibility (χ') for $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys measured at different frequencies.

对应于奥氏体相的居里转变, 该温度为居里温度 (T_C); 第二个特征温度处磁化率又陡然减小对应于马氏体相变, 该温度为马氏体相变温度 (T_m); 第三个特征温度处磁化率出现了一个峰值并且随频率的增加峰位向高温移动、峰强降低, 该温度为冻结温度 (T_f). 根据图 2 获得的特征温度值, 得到了它们对 Cu 含量的依赖关系, 如图 3 所示. 可见, 随着 Cu 含量的增加, T_m 和 T_C 均单调降低. Cu0 样品的 T_m 和 T_C 分别为 278 K 和 290 K, 当 Cu 含量增加到 Cu5 时, T_m 和 T_C 分别降至 129 K 和 237 K. 由此可见, T_m 和 T_C 对 Cu 含量十分敏感, 每增加 1 at.% Cu, T_m 和 T_C 分别降低 30 K 和 11 K 左右. 众所周知, T_C 与体系的交换相互作用和费米面上的态密度有关 [14]. 对于 T_C 的降低, 我们推测是由于晶格膨胀拉大了原子之间的距离, 削弱了原子之间的交换相互作用造成的 [15]. 对于 T_m 的急剧降低, 我们分别考虑了原子平均价电子数 (e/a), 晶胞体积 (V) 和 Ni 原子与 Mn 原子之间的距离 (d_{Ni-Mn}) 对 T_m 的影响. 图 4 (a)—(c) 分别给出 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品的 T_m 对价电子数 e/a 、晶胞体积 V 以及 Ni 和 Mn 原子之间的距离 d_{Ni-Mn} 的依赖关系. 一般认为相变温度随着 e/a 的增加而升高 [4], 然而从图 4 (a) 可以清晰地看到 T_m 随着 e/a 的增加而降低, 这显然与一般经验规律相矛盾. 而对于晶胞体积 V 和 d_{Ni-Mn} , 从图 4 (b) 和 4 (c) 可以清晰地看到 T_m 随着 V 和 d_{Ni-Mn} 的增大而降低. Priolkar 等 [9] 在 NiMnIn 体系指出 d_{Ni-Mn} 大小直接影响 Ni-Mn 杂化的强度, d_{Ni-Mn} 越小 Ni-Mn 杂化越强,

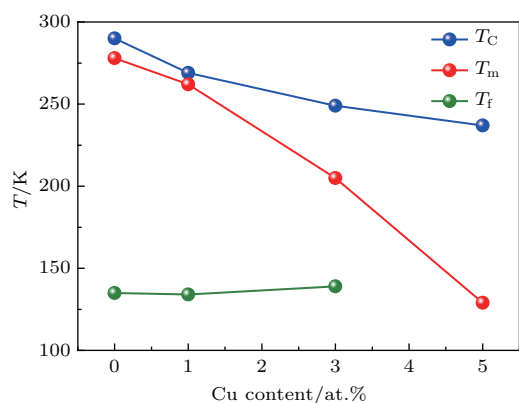


图 3 (网刊彩色) $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品的马氏体相变温度 (T_m)、居里温度 (T_C) 和自旋玻璃冻结温度 (T_f) 随着 Cu 含量的变化

Fig. 3. (color online) Cu content dependence of martensitic transformation temperature (T_m), Curie temperature (T_C) and spin glass freezing temperature (T_f) of $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys.

d_{Ni-Mn} 越大 Ni-Mn 杂化越弱. 并且 Ni-Mn 杂化对 T_m 的影响已经在 Ni-Mn-Sb [16], Ni-Mn-In [17] 和 Ni-Mn-Sn [7] 体系中被报道. T_m 随着 Ni-Mn 杂化增强而升高, 削弱而降低. 在我们的样品中, Cu 的电子结构为 $3d^{10}4s^1$ 而 Ni 为 $3d^84s^2$, 由于 Cu 的 3d 电子为满壳层的并没有自旋磁矩, 当 Cu 取代并占据 Ni 位后削弱了 Ni-Mn 之间杂化, 并且 Cu 取代 Ni 后使得晶胞体积 V 膨胀, 增加了 d_{Ni-Mn} , 从而进一步削弱了 Ni-Mn 之间杂化, 最终导致 T_m 急剧降低.

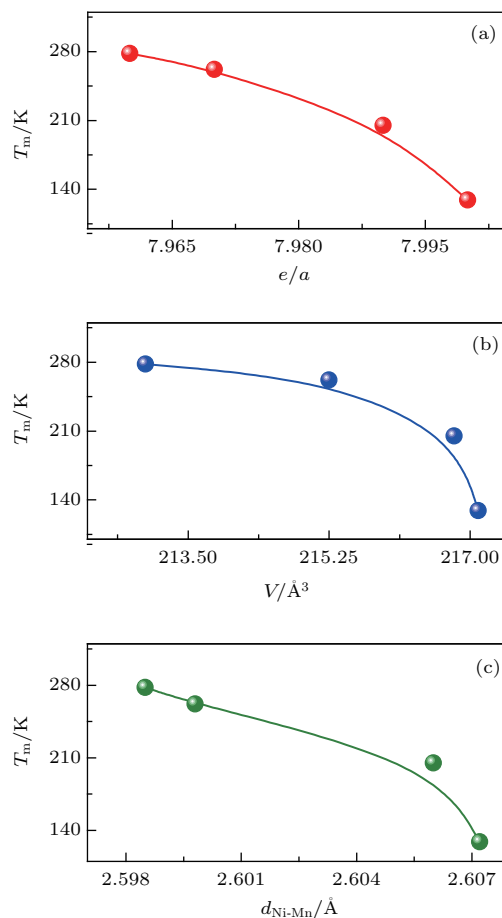


图 4 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品的马氏体相变温度 (T_m) 对 (a) 价电子数 e/a 、(b) 晶胞体积 V 以及 (c) Ni 和 Mn 原子之间的距离 d_{Ni-Mn} 的依赖关系

Fig. 4. (a) Valence electron concentration e/a , (b) cell volume V and (c) distance between Ni and Mn d_{Ni-Mn} dependence of martensitic transformation temperature (T_m) of $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys.

对于第三个特征温度 T_f , 发现它与 T_m 和 T_C 不同, 随着 Cu 含量的增加, 基本保持不变, 如图 3 所示, 且 Cu5 样品并没有发现 T_f . 根据图 3 所示的 T_m 和 T_f 随着 Cu 含量的变化规律, 我们推测 Cu5 中没

有观察到 T_f 可能是由于 Cu5 中虽然存在自旋玻璃但是其 T_f 高于 T_m , 导致发生马氏体相变后 Cu5 直接进入自旋玻璃态; 也可能是由于 Cu5 中已经不存在

在自旋玻璃态所以没有观察到 T_f (随频率变化的自旋玻璃峰). 我们在下文中会进一步通过磁性弛豫数据讨论 Cu5 中的磁相构成.

表1 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品各种拟合参数对 Cu 含量的依赖关系
Table 1. Cu content dependence of all kinds of fitting parameters of $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys.

$x/at.\%$	P	T_{01}/K	zv	τ_0/s	T_{02}/K	E_a/eV	$\omega_0/rad.s^{-1}$
Cu0	0.005	133.3	6.0	5.17×10^{-13}	131.6	0.0077	4.89×10^{14}
Cu1	0.01	129.1	5.46	7.32×10^{-11}	128.1	0.0064	5.22×10^{11}
Cu3	0.011	134.2	5.24	1.68×10^{-10}	134	0.0046	8.17×10^{10}

为了确认 T_f 所体现的磁有序态, 我们采用了 $P = \Delta T_f [T_f \Delta \lg \omega]^{-1}$ 来描述系统的磁状态, 其中 $\omega = 2\pi f$, ΔT_f 为 ω 的变化带来的 T_f 的增量. P 值强烈地依赖系统中团簇或颗粒之间的相互作用 [18]. 对于超顺磁体系, P 值在 0.1 的数量级 [19]; 对于团簇自旋玻璃系统, P 值在 0.01 数量级 [20]; 对于传统自旋玻璃, P 值在 0.001 的数量级 [21]; 而对于铁磁或者反铁磁系统, P 值几乎为零 [20]. 根据图 2 中的 $\chi'(T)$ 曲线计算得到的 P 值见表 1. 可见, Cu0 样品处于传统自旋玻璃态, 而 Cu1 和 Cu3 样品处于团簇自旋玻璃态. 上述结果表明掺杂 Cu 使得系统由传统自旋玻璃转变为团簇自旋玻璃.

为了进一步确认掺杂 Cu 造成的低温磁相转变, 幂定律: $\tau = \tau_0(T_f/T_{01} - 1)^{-zv}$ [20] 和 Vogel-Fulcher 定律 $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k_B(T_f - T_{02})]$ [19] 被应用在系统中. 其中幂定律公式中 τ_0 为微观弛豫时间, 对于传统自旋玻璃其值在 10^{-12} 到 10^{-14} 之间, 相对较高的 τ_0 值代表着团簇自旋玻璃的出现 [23]; zv 为动力学临界指数, 对于自旋玻璃体系一般在 4 到 12 之间 [19]; T_{01} 为 ω 趋于 0 时的极限静力学冻结温度. 在 Vogel-Fulcher 定律公式中 ω_0 为特征频率; 激活能 E_a 代表了不同亚稳态之间相互转换所需要的能量 [19], k_B 为玻尔兹曼常数; T_{02} 为 Vogel-Fulcher 温度. 各拟合参数均被列在表 1 中. 首先, 从 τ_0 和 ω_0 值可以看出 Cu0 处于传统自旋玻璃态, 而 Cu1 和 Cu3 处于团簇自旋玻璃态, 该结论与 P 值相一致. 其次, 体系的 T_{01} 和 T_{02} 的值与交流磁化率所得的 T_f 值基本符合. 最后, 值得注意的是体系的 E_a 随着 Cu 含量的增加从 0.0077 eV 减小到 0.0046 eV, 说明磁性团簇从一个亚稳态跳到另一个亚稳态所需的能量越来越小即自旋玻璃体系的能垒越来越低有向稳定态的趋势.

图 5 给出了 $Mn_{50}Ni_{41-x}Sn_9Cu_x$ ($x = 1, 3, 5$)

样品在零场冷却到 50 K 下所测得的归一化磁化强度对时间的依赖关系. 从图 5 能够清楚地看到所有样品都显示出磁性弛豫, 表明这些样品都处于自旋玻璃的亚稳阻挫态. 特别是 Cu5 样品磁性弛豫的出现说明其处于自旋玻璃态. 因此, 证实了 Cu5 中没有观察到 T_f 是由于其 T_f 高于 T_m , 导致发生马氏体相变后 Cu5 直接进入自旋玻璃态的推测. 另外, 值得注意的是我们发现随着 Cu 含量的增加样品的磁性弛豫逐渐减弱, 这表明掺杂 Cu 使得系统不同亚稳态之间的能垒变小, 系统有趋于稳定态的趋势. 该现象与 $\chi'(T)$ 测试中获得的激活能结果一致. 对于自旋玻璃体系, 归一化的磁化弛豫曲线可以用 Kohlrausch-Williams-Watth 公式: $M(t)/M(0) = a + b \times \exp[-(t/\tau)^\beta]$ 来描述, 其中 $M(0)$ 为时间为零时的初始值, a 和 b 为拟合系数, τ 为特征弛豫时间, β 为形状因子 [22]. 其中 β 代表了系统在随时间演化过程中所经历的中间态的数量, 其数值在 0 到 1 之间变化, 当系统经历的中间态越少, β 值分别就越趋近于 1 [22]. 对于自旋玻璃其值在 0.2 到 0.6 之间 [22]. 根据该公式我们进行了拟合, 并且分别得到了 Cu1, Cu3 和 Cu5 样品的 β 值为 0.507, 0.513 和 0.538. 从 β 值可以看出所有样品处于自旋玻璃态. 此外, 随着 Cu 含量的增加, β 值增加, 这表明系统所经历的中间态减少, 有趋于稳定态的趋势.

为了进一步研究掺杂 Cu 对马氏体相磁性的影响, 我们测量了该系列样品在零磁场冷却至 5 K 时最大测量场为 90 kOe (1 Oe = 79.5775 A/m) 的初始磁化曲线和磁滞回线. 为了清楚, 只给出了 -10 kOe 到 10 kOe 范围, 如图 6 所示. 首先, 从图 6 可以清晰地看到, 除 Cu5 样品外, 样品的磁滞回线均沿着场轴发生了偏移, 这表明自发交换偏置的存在. 其次, 我们发现样品的自发

交换偏置场 (H_{SE}) 和矫顽力 (H_C) 随着 Cu 含量的增加分别从 1182 Oe 和 1433 Oe 减小到 0 Oe 和 342 Oe. 与 H_{SE} 和 H_C 的情况相反, 样品的饱和磁化强度 (M_S) 随着 Cu 含量的增加从 19.5 emu/g ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 增加到 24.1 emu/g. 此外, 从样品的初始磁化曲线中我们观察到随 Cu 含量增加, 样品的磁各向异性逐渐减弱. 这些都表明了 H_{SE} , H_C , M_S 和磁各向异性的大小强烈地依赖于 Cu 的含量. 众所周知, 上述磁性参数又与系统的磁相组成密切相关.

根据前面我们已经分析和证实的系统低温磁相组成, 发现随着 Cu 含量的增加系统低温磁相由传统自旋玻璃转变为团簇自旋玻璃, 并且系统的激活能 E_a 和磁化弛豫逐渐减小, M_S 逐渐增加. Priolkar 等^[9] 已经指出 Ni-Mn 杂化对马氏体相中反铁磁相互作用的增强起重要作用. Cu 取代并占据 Ni 位后削弱了 Ni-Mn 杂化, 从而削弱了马氏体相中反铁磁相互作用使得铁磁相互作用增强. 此外, 我们考虑到掺杂 Cu 所引起的晶胞膨胀会造成 Mn-Mn 间距增加, 在马氏体相该变化会导致反铁磁相互作用的削弱^[24]. 因此, Ni-Mn 杂化和 Mn-Mn 间距的变化导致了随着 Cu 含量的增加, 体系从铁磁和反铁磁相互作用共存的阻挫自旋玻璃态逐渐向单一

的铁磁态过渡. 正是由于上述相互作用的演化造成了 H_{SE} , H_C 和磁各向异性的急剧减小. 基于上述分析, 我们可以通过调控体系中的 Cu 含量来调控体系中 Ni-Mn 杂化强度, 从而实现马氏体相中铁磁与反铁磁相互作用的调控, 最终实现对零场交换偏置的宏观调控.

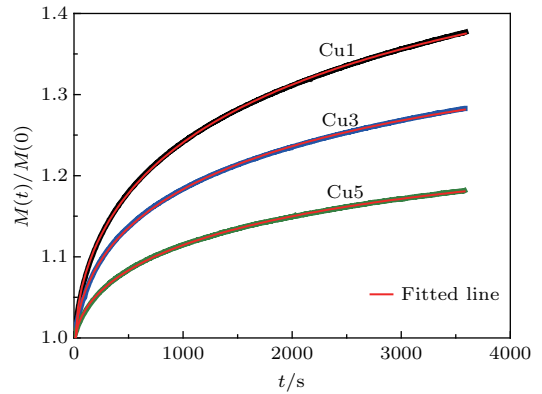


图5 (网刊彩色) $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ ($x = 1, 3, 5$) 样品在零场冷却到 50 K 测得的归一化的磁化强度对时间的依赖关系, 红色实线为公式拟合结果

Fig. 5. (color online) Time dependence of the normalized magnetization for $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ ($x = 1, 3, 5$) alloys measured at 50 K under zero field cooling from 300 K to 50 K. The red solid lines represent the fitting result according to the stretched exponential expression.

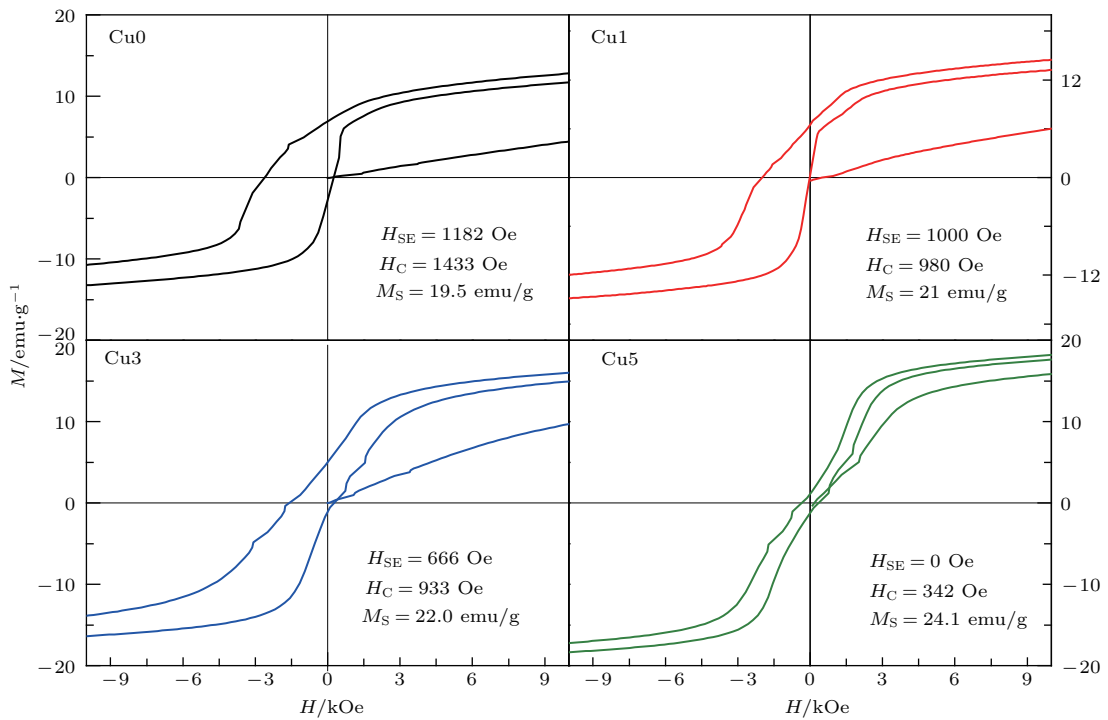


图6 (网刊彩色) $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) 样品在零磁场冷却至 5 K 时的初始磁化曲线和磁滞回线
Fig. 6. (color online) Initial magnetization curves and hysteresis loops for $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys measured at 5 K after zero field cooling from 300 K to 5 K.

4 结 论

在 $Mn_{50}Ni_{41}Sn_9$ 合金中, 掺杂 Cu 削弱了原有的 Ni-Mn 之间的杂化, 这使得马氏体相变温度显著降低. 随着 Cu 含量增加, 马氏体磁相由传统自旋玻璃转变为团簇自旋玻璃, 且饱和磁化强度逐渐增加. 系统从铁磁和反铁磁相互作用共存的阻挫自旋玻璃态逐渐向单一的铁磁态过渡, 从而造成系统的自发交换偏置场减小. 这表明 Ni-Mn 杂化强度不但能够调控马氏体相变温度, 同时, 也能调控马氏体相的反铁磁相互作用. 上述改变 Ni-Mn 杂化强度的方法为调控马氏体相变温度和马氏体相磁性提供了新的思路.

参考文献

- [1] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [2] Koyama K, Okada H, Watanabe K, Kanomata T, Kainuma R, Ito W, Oikawa K, Ishida K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 182510
- [3] Planes A, Manosa L, Acet M 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 233201
- [4] Chernenko V A 1999 *Scripta Mater.* **40** 523
- [5] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F, Wu W, Xu H B 2004 *Acta Mater.* **52** 2779
- [6] Krenke T, Moya X, Aksoy S, Acet M, Entel P, Mañosa L, Planes A, Elerman Y, Yücel A, Wassermann E F 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2788
- [7] Ye M, Kimura A, Miura Y, Shirai M, Cui Y T, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Ueda S, Kobayashi K, Kainuma R, Shishido T, Fukushima K, Kanomata T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176401
- [8] Priolkar K R, Bhobe P A, Lobo D N, D' Souza S W, Barman S R, Chakrabarti A, Emura S 2013 *Phys. Rev. B* **87** 144412
- [9] Priolkar K R, Lobo D N, Bhobe P A, Emura S, Nigam A K 2011 *Europhys. Lett.* **94** 38006
- [10] Nogues J, Schuller I K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [11] Ma L, Wang S Q, Li Y Z, Zhen C M, Hou D L, Wang W H, Chen J L, Wu G H 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 083902
- [12] 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
- [13] Wang J M, Li P P, Jiang C B 2013 *Intermetallics* **34** 14
- [14] Ren S K, Zou W Q, Gao J, Jiang X L, Zhang F M, Du Y W 2004 *Solid State Commun.* **131** 185
- [15] Buchelnikov V D, Entel P, Taskaev S V, Sokolovskiy V V, Hucht A, Ogura M, Akai H, Gruner M E, Nayak S K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184427
- [16] Khan M, Jung J, Stoyko S S, Mar A, Quetz A, Samanta T, Dubenko I, Ali N, Stadler S, Chow K H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 172403
- [17] Bhobe P A, Priolkar K R, Sarode P R 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 045004
- [18] Maji B, Suresh K G, Nigam A K 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 506002
- [19] Mydosh J A 1993 *Spin Glass: An Experimental Introduction* (London: Taylor & Francis) pp68–76
- [20] Malinowski A, Bezusyy V L, Minikayev R, Dziawa P, Syryanyy Y, Sawicki M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024409
- [21] Mulder C A M, Duyneveldt A J, Mydosh J A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 1384
- [22] Hessinger J, Knorr K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2674
- [23] Bhattacharyya A, Giri S, Majumdar S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134427
- [24] Bai S V, Rajasekharan T 1984 *J. Magn. Magn. Mater.* **42** 198

Role of Ni-Mn hybridization in the martensitic transformation and magnetism of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys*

Shen Jian-Lei Li Meng-Meng Zhao Rui-Bin Li Guo-Ke Ma Li[†]
Zhen Cong-Mian Hou Deng-Lu

(College of Physics and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

(Received 4 August 2016; revised manuscript received 5 September 2016)

Abstract

Due to its magnetostructural phase transition (the structural phase transition and the magnetic phase transition are strongly coupled together and occur simultaneously), Mn-based Heusler alloys exhibit attractive physical effects, such as ferromagnetic shape memory effect, magnetostrain effect, magnetocaloric effect, magnetoresistance effect, and exchange bias effect. These effects are receiving increasing attentions from the applications in actuating, sensing, magnetic cooling, heat pump, and energy conversion. However, Mn-based Heusler alloys display these potentially useful magnetic effects only in the vicinity of the magnetostructural transformation temperature. Therefore, from the application point of view, being able to tune the magnetostructural transformation temperature and the magnetism simultaneously is highly desirable. Recently, our group has developed a new Mn-based Heusler alloy (Mn_2NiSn) with magnetostructural phase transition. Considering that the magnetostructural transformation temperature of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41}\text{Sn}_9$ alloy is relatively high (278 K) and its magnetism is relatively weak (19.5 emu/g at 5 K, $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$), we expect to lower its magnetostructural transformation temperature and enhance its magnetism in order to expand its scope of application. In this paper, the role of Ni-Mn hybridization on the martensitic transformation temperature and the magnetism of the martensitic state of $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys was studied. XRD measurement shows that the lattice constants increase with increasing Cu content in $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ ($x = 0, 1, 3, 5$) alloys, and thus Ni-Mn hybridization between normal Ni 3d e_g and excess Mn 3d decreases due to the lattice expansion and the decrease in the Ni content. The weakened Ni-Mn hybridization leads to the decrease of both the martensitic transformation temperature and the austenitic Curie temperature from 278 K and 290 K to 129 K and 237 K, respectively. It should be pointed out that the phenomenological and conventional valence electron concentration rule has not been able to explain the change of the martensitic transformation temperature in $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys, and only the microscopic Ni-Mn hybridization theory can explain that. Ni-Mn hybridization not only affects the martensitic transformation but also influences the magnetism of the martensitic state. It is found that the martensite is changed from a canonical spin glass to a cluster spin glass and its saturation magnetization increases from 19.5 emu/g to 24.1 emu/g . Furthermore, both the ac magnetic susceptibility and the magnetic relaxation measurements show that the system has changed gradually from a spin glass state with coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic interaction to a single ferromagnetic state. Therefore, increasing the Cu content in $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys has been proven to be an effective way of enhancing the ferromagnetic interaction of the martensitic state. Tuning the exchange interaction of the system is very crucial to tailoring the exchange bias effect of the system. With different Cu contents, a continuous tailoring of the spontaneous exchange bias field from 0 Oe ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$) to 1182 Oe is realized. The method of changing the Ni-Mn hybridization strength mentioned above provides a new way to control the martensitic transformation temperature and the magnetic properties of the martensitic state.

Keywords: $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Sn}_9\text{Cu}_x$ alloys, hybridization of Ni-Mn, martensitic transformation, exchange bias

PACS: 75.20.En

DOI: [10.7498/aps.65.247501](https://doi.org/10.7498/aps.65.247501)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2016205268), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11504247), and the Colleges and Universities in Hebei Province Science and Technology Research Project, China (Grant No. QN2015013).

[†] Corresponding author. E-mail: majimei@126.com