

Ga 含量对 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 结构和磁性的影响

刘红艳 柳祝红 李歌天 马星桥

Influences of Ga content on the structure and magnetic properties of $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ alloys

Liu Hong-Yan Liu Zhu-Hong Li Ge-Tian Ma Xing-Qiao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 048102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.048102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.048102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冲击诱发 NiTi 形状记忆合金相变行为研究

Shock-induced transformation behavior in NiTi shape memory alloy

物理学报.2013, 62(1): 018103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.018103>

Heusler 合金 Mn_2NiGe 马氏体相变的带 Jahn-Teller 效应研究

A band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of the Heusler alloy Mn_2NiGe

物理学报.2012, 61(20): 207503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207503>

包覆型纳米纤维吸收剂的电磁性能研究

Research on the electromagnetic properties of nano-fiber coating absorbent

物理学报.2012, 61(19): 197501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197501>

IrTi 合金晶格动力学的第一性原理研究

First-principles study of lattice dynamic of IrTi alloy

物理学报.2012, 61(14): 148105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.148105>

Cu 对 $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$ 相变和磁性的影响

The influence of Cu on the magnetic and martensitic transformation properties of $Ni_{50}Mn_{36}In_{14}$

物理学报.2012, 61(10): 108104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.108104>

Ga含量对 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 结构和磁性的影响*

刘红艳 柳祝红† 李歌天 马星桥

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

(2015年9月15日收到; 2015年11月28日收到修改稿)

系统研究了铁磁性形状记忆合金 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 的结构、磁性和有序化转变. 研究表明: 随着Ga含量的增加, $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 的母相结构由 Hg_2CuTi 型逐渐转变到 Cu_2MnAl 型Heusler结构. 母相的晶格常数先增加后降低, 当 $x = 0.3$ 时达到最大值. $0.3 \leq x \leq 0.8$ 时, 材料除呈现Heusler结构的主相之外, 还出现了 Ni_2In 型六角相. 过渡金属中3d电子之间交换相互作用的减弱, 导致 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 主相的居里温度由 Mn_2NiGa 的590 K逐渐降低至 Ga_2MnNi 的220 K左右; 当 $x = 0.6-0.8$ 时, Ni_2In 型六角相的居里温度与主相的居里温度出现分离. Ga对Mn的替代引起合金中原子间耦合作用的变化, 导致低温下 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 的饱和磁化强度先增加后降低, 即 $x \leq 0.4$ 时呈上升趋势, $x > 0.4$ 时急剧下降. 差热分析结果显示, 随着 x 从0增加到1, 样品熔化温度逐渐降低, B2相到Heusler相的转变温度先降低后增加.

关键词: 铁磁形状记忆合金, 结构转变, 磁性, $MnNiGa$

PACS: 81.30.Kf, 75.50.Cc

DOI: 10.7498/aps.65.048102

1 引言

1996年美国麻省理工大学的O'Handley研究组^[1]在磁性形状记忆合金 Ni_2MnGa 中发现了磁场诱发的应变, 并且提出应变的机理为磁场驱动下孪晶界移动引起的马氏体变体重排. 由于该类铁磁形状记忆合金兼具响应快和效率高等优点, 因此作为新一代的驱动与传感材料引起了科研工作者的广泛关注^[2-7]. 正分配比的 Ni_2MnGa 合金的马氏体相变温度为202 K, 居里温度约为376 K. 文献^[2, 8]通过实验研究发现, 改变 Ni_2MnGa 中的各元素配比, 合金的相变温度和居里温度均呈规律性变化. 当Ga含量固定, Ni逐渐替代Mn达5%时, 相变温度从202 K升高到320 K, 居里温度从376 K降到325 K. 但是, 通过改变元素微量配比方法得到的合金并不能适用更广泛的应用需求.

为进一步优化合金性能, 文献^[9-13]研发出一种新的铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa , 并从理论和实验两方面研究了该材料的相变行为和物理机

理. 该材料具有室温附近的相变温度, 且[001]方向的单晶样品在相变温度处存在1.7%的温度诱发应变. 重要的是, 新研发的 Mn_2NiGa 的居里温度能够达到588 K, 这比 Ni_2MnGa 的居里温度高出212 K. 以 Mn_2NiGa 为基础, 吴光恒课题组^[14,15]还发现 Mn_2NiGa 中掺入Co之后居里温度进一步提高, 能够实现磁场驱动相变. 文献^[16]表明, 不同的热处理温度会影响非正分合金 $Mn_{53}Ni_{25}Ga_{22}$ 的结构及相变温度, 适当的热处理温度可以提高合金的抗压性和延展性. 同时, 研究人员也对不同成分引起的Ni-Mn基材料的相变、磁性及输运性能的变化进行了广泛研究^[17-19]. 在 Ni_2MnGa 和 Mn_2NiGa 的基础上, Barman小组^[20]从理论和实验两方面证实了 Ga_2MnNi 形状记忆合金相变的存在, Ga_2MnNi 相变温度约为780 K, 居里温度为330 K. 随后, Singh等^[21,22]发现Ni-Mn-Ga合金中Mn和Ga之间的缺陷会导致Mn-Mn最近邻原子之间的耦合呈反铁磁性, 这将导致饱和磁矩随Ga含量的增加而降低.

* 第四十四批教育部留学回国人员启动基金和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: FRF-BR-14-025A)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhliu@ustb.edu.cn

由此可知, Ni_2MnGa , Mn_2NiGa 和 Ga_2MnNi 是三种完全独立的铁磁形状记忆合金. 关于 Ni_2MnGa 及其掺杂系列已有研究, 对 Ni_2MnGa 逐渐变化到 Mn_2NiGa 的过程中 Mn 含量对相变温度和居里温度的影响也有较多研究. 然而, 由 Mn_2NiGa 逐渐变化到 Ga_2MnNi 的过程, 即 Ga 原子逐渐替代 Mn 原子对合金结构及其磁性能影响的研究, 至今未见报道. 基于此, 我们通过实验合成 $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) 系列合金, 系统探讨 Ga 含量对合金结构和磁性能的影响.

2 实验方法

实验所用原料为单质金属 Ni, Mn, Ga, 纯度均为 99.99%. 多晶系列样品 $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$) 采用电弧炉在氩气的保护下熔炼制备, 为避免样品成分不均, 需多次熔炼. 熔炼后的样品锭子密封在真空石英管中, 恒温 873 K 保持 48 h, 接着恒温 750 K 保持 24 h, 然后迅速在冰水中淬火

处理. 采用 X 射线衍射 (XRD) 方法确定样品的晶格结构; 采用振动样品磁强计 (VSM, QUANTUM DESIGN 公司) 测定样品磁性, 磁场最大限度 30 kOe ($1 \text{ Oe} = 79.5778 \text{ A/m}$), 温度变化范围为 50—400 K, 测量中温度变化速率为 2 K/min; B2 相到 Heusler 相的转变温度采用差示扫描量热 (DSC) 法 (STA8000) 测定.

3 结果与讨论

图 1 给出了室温下 $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ 系列样品的 XRD 图谱. 粉末样品测试结果显示, $x = 0, 0.1, 0.2$ 时, 样品属于马氏体相. 但块体样品的磁性测量结果显示室温以上并未出现马氏体相变 (见图 4(a)), 因此室温时样品应属于 Heusler 结构. 据文献 [23, 24] 报道, Mn_2 基的 Heusler 合金容易出现应力诱发的马氏体相变, 且研磨马氏体逆相变温度高达 500 K 以上 [25]. 由此推断, 我们制备的粉末样品呈现马氏体相应该也与研磨过程中的应力诱发有关. 为验证这一推断, 分别把 $x = 0, 0.1, 0.2$ 的块体样品切成薄片进行 XRD 测试, 结果如图 1 (d)

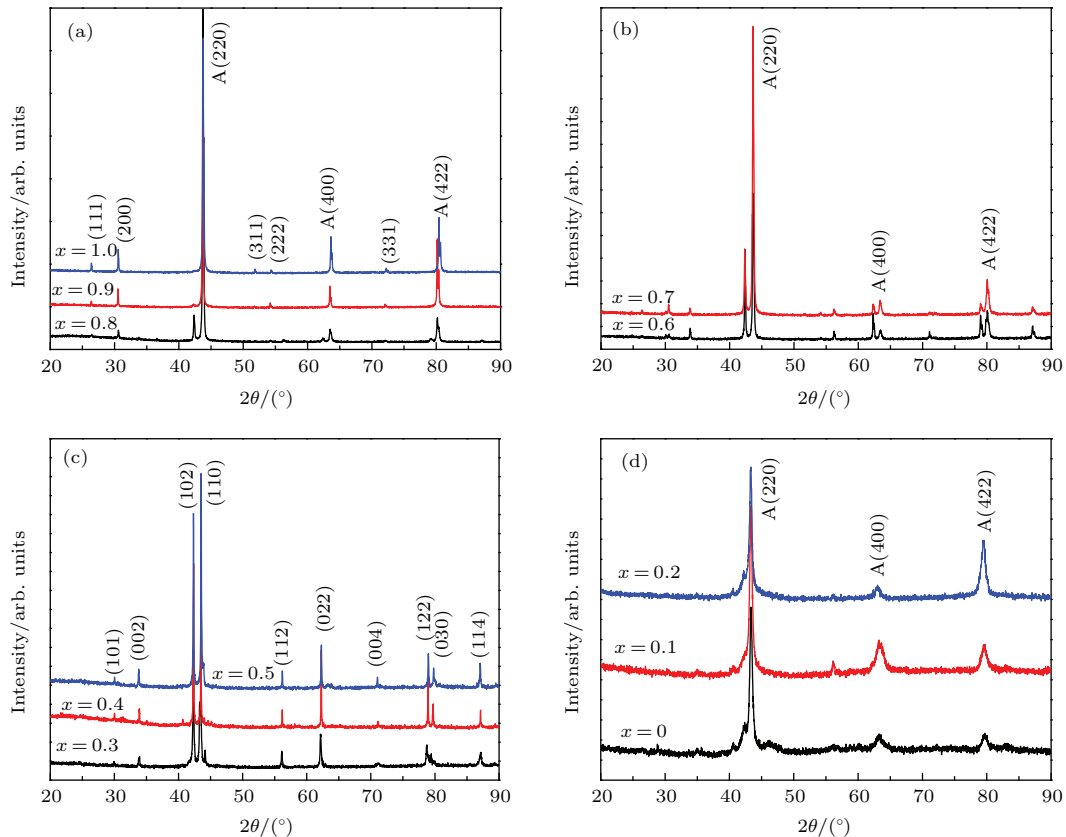


图 1 (网刊彩色) $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ 样品 XRD 谱 (a)—(c) 粉末样品; (d) 切片样品

Fig. 1. (color online) The XRD spectra of $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$: (a)—(c) Powder sample; (d) sliced specimen.

所示. 测试结果显示, 这3个片状样品在室温下均属奥氏体相, 这说明 $x = 0, 0.1, 0.2$ 粉末样品中出现的马氏体相的确是由研磨过程中的应力诱发所致. 当 $x = 0.3$ 时, 样品中除了Heusler相之外, 还出现了第二相, 而且随着Ga含量的增加, 第二相的衍射峰强增强, 当 $x = 0.5$ 时, 如图1(c)所示, 样品中第二相的含量达到最高; $x > 0.5$ 时, 第二相的相对峰强又随Ga含量的增加而减弱; 当 $x = 0.9, 1.0$ 时, 第二相完全消失, 样品呈现纯Heusler相. 经过与文献[26, 27]对比发现, 样品中出现的第二相与NiMnGa合金中Ni₂In型六角相的衍射峰相同. 由此我们确定, 在Mn_{2-x}NiGa_{1+x}系列样品中, 当 x 含量在0.3—0.8之间时, 除了Heusler相之外, 还出现了Ni₂In型六角相. 当Ga含量高于0.9时, 样品呈现纯Heusler相, 这是因为随着Ga含量增多, 主族元素的p轨道和过渡金属元素的d轨道之间的p-d轨道杂化形成的共价键效应增强, 致使Heusler相的稳定性增强[28]. MnNiGa₂的XRD谱不仅出现特征峰(220), (400), (422), 还明显出现了原子排列高度有序时才会出现的超晶格衍射峰(111), (200), (311), (222)和(331). 同时, MnNiGa₂的衍射峰强则满足 $I(111)/I(200) < 1$, 由此判断合金属于Cu₂MnAl型结构[29,30], 即传统的L2₁型Heusler结构[31]. 拟合得到的晶格常数为 $a = b = c = 5.8441 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 这与文献[20]相一致. MnNiGa₂的衍射谱要比Mn₂NiGa的衍射谱多出几个超晶格衍射峰, 这是因为Mn原子与Ga原子的散射因素不同所致[32].

图2给出了Mn_{2-x}NiGa_{1+x}系列样品主相奥氏体相的晶格常数随Ga含量的变化. 当 $x < 0.3$ 时, 由于Ga原子半径0.181 nm大于Mn原子半径0.179 nm[28], 导致Ga逐渐替代Mn时样品晶格常数增加. 当 $x > 0.3$ 时, 晶格常数变化不再符合原子尺寸规则, 晶格常数随Ga含量的增加而减小. 如前所述, 当 $x = 1$ 时, 即MnNiGa₂样品是Cu₂MnAl型Heusler相, 与Mn₂NiGa的晶格常数相比较, 仍然不符合原子尺寸规则. 如图3所示, Mn₂NiGa的结构可以看成由Mn(A)/Ni(C)形成的层与Mn(B)/Ga(D)层交替出现的层状结构. 当Ga原子逐渐替代Mn原子时, Mn(B)/Ga(D)层逐渐由Ga/Ga替代. 由于主族元素的p轨道和过渡金属元素的d轨道之间存在p-d杂化作用, Ga/Ga层的共价键效应比Mn(B)/Ga(D)层的共价键效应强很

多. 根据文献[33]报道, p-d杂化作用的增强可以减小晶格常数. 因此, 当 $x > 0.3$ 时, 晶格常数变化不再符合原子尺寸规则, 而是随Ga含量的增加而减小. 同理, MnNiGa₂的晶格常数要比Mn₂NiGa的晶格常数小.

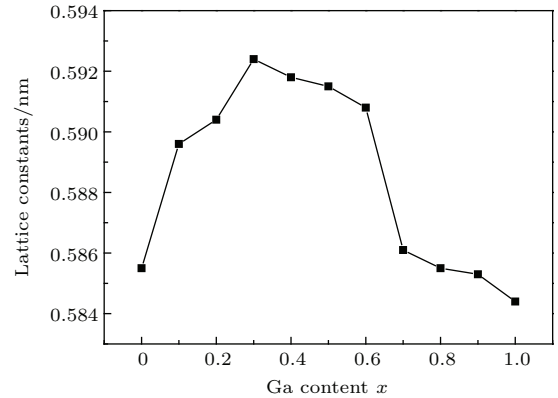


图2 Mn_{2-x}NiGa_{1+x}样品奥氏体相晶格常数随Ga含量的变化

Fig. 2. Lattice constants of austenite phase versus Ga content.

Heusler合金的基本分子式是X₂YZ. 如图3所示, 晶体结构由四套面心格子相互套构而成, 其晶位分别用A, B, C, D来表示, 沿[111]方向的原子按照(0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2)和(3/4, 3/4, 3/4)的顺序排列. Heusler合金的4个晶位中, 过渡族金属元素原子根据其价电子数选择优先占位, X和Y中电子数较多的原子优先占据A, C位(实际上A, C位等价), 价电子数较少的倾向占据B位, 主族元素Z占据D位. 若A位和C位同为X原子, 则合金为Cu₂MnAl结构, 俗称Heusler合金; 若A位和B位同为X原子, 则合金为Hg₂CuTi结构, 俗称反Heusler合金. 因此, Mn₂NiGa^[11]和MnNiGa₂^[20]分别属于Hg₂CuTi型和Cu₂MnAl型结构. Mn₂NiGa结构中, 沿[111]方向依次排列的原子为Mn(A), Mn(B), Ni(C), Ga(D). Ga替代Mn₂NiGa中的部分Mn时, 根据原子优先占位原则^[11,34], Ga替代B位的Mn原子, 当B位的Mn原子完全被Ga原子取代时, 合金变为MnNiGa₂. 沿[111]方向的原子排布依次是Mn(A), Ga(B), Ni(C), Ga(D), 其结构类型相应变为Cu₂MnAl型. 根据原子占位理论可知, Ga逐渐替代Mn₂NiGa中Mn(B)的过程, 即样品结构由Hg₂CuTi型逐渐转变为Cu₂MnAl型的过程, 这与XRD的结果相一致.

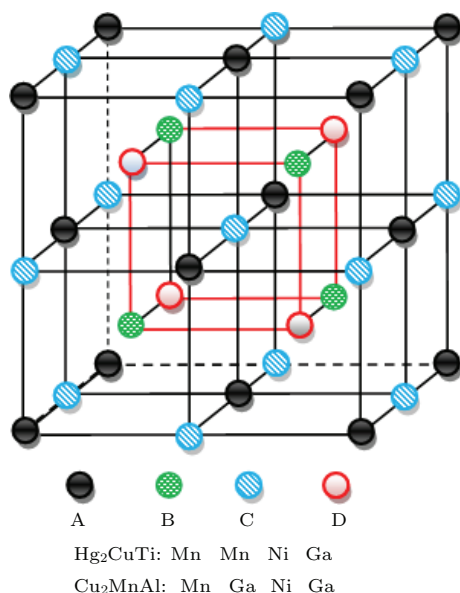


图3 (网刊彩色) Heusler合金结构图

Fig. 3. (color online) Schematic representation of the structure of Heusler alloy.

图4(a)给出了100 Oe磁场下样品的磁化强度-温度($M-T$)曲线. 零场下将样品从室温降至55 K, 随后施加100 Oe的外磁场, 然后从55 K升温至395 K过程中测量磁化强度. 由图4(a)可以看出, 随着温度的升高, 磁化强度突然降低, 预示着样品由铁磁性向顺磁性转变, 对应的转变温度即居里温度 T_C . 由于 Mn_2NiGa 的 T_C 并不在测试温度范围之内, 只能通过DSC曲线(图6)测得 T_C 约为590 K, 该结果与文献[9]相一致. 当 x 从0变到0.1时, 即5%的Mn被Ga替代时, T_C 从 Mn_2NiGa 的590 K降至350 K, 进一步增加Ga含量至 $x = 0.2$, T_C 逐渐降低至320 K. Heusler合金中 T_C 主要由过渡金属中3d电子之间的交换相互作用决定[28,34]. Mn_2NiGa 合金中, Mn(A)-Mn(B)和Mn(B)-Ni(C)原子对是最近邻, 当Mn(A)-Mn(B)原子间距减小到0.26 nm时, Mn(A)和Mn(B)的原子磁矩成反平行排列. Mn-Mn间距为第一近邻所产生的反平行亚铁磁耦合交换比处于第三近邻的铁磁耦合要强得多, 这就是 Mn_2NiGa 亚铁磁居里温度550 K[9]比 Ni_2MnGa 的铁磁居里温度约370 K[11]高很多的原因. 随着Ga逐渐替代Mn(B), 晶格常数首先增大, 因此Mn(A)-Mn(B)和Mn(B)-Ni(C)之间的交换作用逐渐减弱, 而次近邻Mn(A)-Ni(C)之间的交换作用较弱, 所以 T_C 降低. 图1的XRD图谱表明两相的部分衍射峰是重合的, 如主相的(220)衍射峰和 Ni_2In 型六角相的(110)衍射峰. 因此, 仅通过XRD图谱难以准确判断样品的内部结构, 需要

结合 $M-T$ 曲线共同分析. 当 x 为0.3, 0.4, 0.5时, XRD图谱明显存在 Ni_2In 型六角相的衍射峰, 同时 $M-T$ 曲线中只出现了一个 T_C , 因此样品以 Ni_2In 型六角相为主. 当 x 为0.6, 0.7, 0.8时, XRD图谱显示 Ni_2In 型六角相和 Cu_2MnAl 相的衍射峰共存, $M-T$ 曲线存在两个 T_C , 因此样品为两相共存. 为了表明样品各结构对应 T_C 的变化, 结合图1和图4(a), 图4(b)给出了不同结构的 T_C (磁化强度 M 开始升高的起始点)随Ga含量的变化. 抛开 Ni_2In 型六角相, 主相的居里温度还是呈现逐渐降低的规律. 这是由于Ga完全替代Mn(B)原子后, 样品成分变成 Ga_2MnNi , 仅存在Mn(A)-Ni(C)之间较弱的交换相互作用.

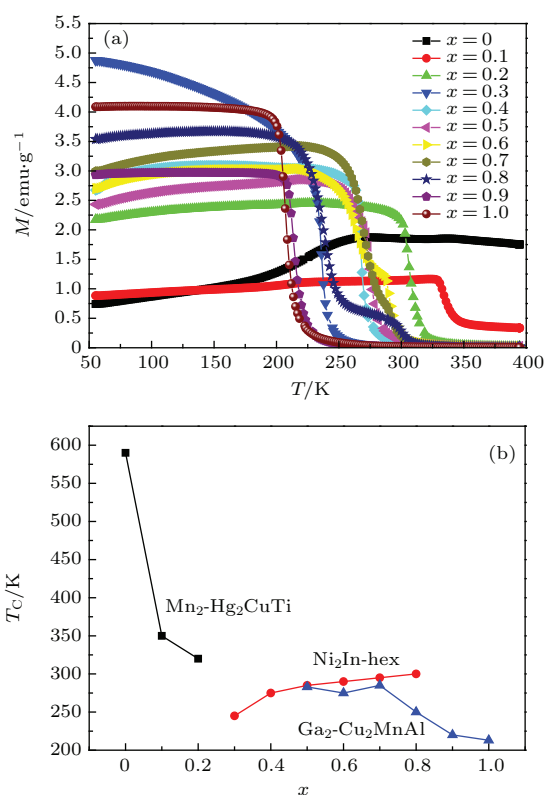

 图4 (网刊彩色) (a) $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 样品在100 Oe磁场下的 $M-T$ 曲线 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$); (b) 居里温度 T_C-x 曲线

 Fig. 4. (color online) (a) $M-T$ curves of $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ under magnetic field strength of 100 Oe ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$); (b) the Curie temperature T_C-x curve.

图5为外磁场为2 T时 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 的 $M-T$ 曲线, 样品磁化强度可以由该曲线外推到5 K. 磁化强度的变化趋势基本和55 K时一致, 当 $x < 0.4$ 时, 磁化强度随 x 的增大呈上升趋势, $x > 0.4$ 时, 磁化强度反而随着 x 的进一步增大而逐渐降低. 原因如下: 根据文献[11], Mn_2NiGa 中Mn(A)的原子

磁矩为 $-2.52 \mu_B$, Mn(B) 的原子磁矩为 $3.56 \mu_B$, Ga 原子磁矩为 $0.04 \mu_B$, 随着 Ga 替代 Mn(B), B 位 Mn 原子减少, 从而 Mn(A)-Mn(B) 之间的反铁磁性耦合减少, 因此样品磁化强度增强, 这与 $x < 0.4$ 时的结果一致, 其机理与文献 [6, 9] 相似. $x > 0.4$ 时的情况较为复杂, 具体可能是由以下几种原因造成: 由文献 [20] 知, 合金 $MnNiGa_2$ 中母相的 Mn, Ni 和 Ga 原子的磁矩分别为 $3.03 \mu_B$, $0.06 \mu_B$ 和 $-0.05 \mu_B$, Mn 原子是合金磁性的主要贡献者, Mn(B) 减少导致合金磁化强度降低; 另外, Heusler 合金结构中各电子之间存在的多种相互作用的强弱也会影响合金磁化强度 [35,36]; 处在 Z 位的主族原子和 Mn 原子之间的超交换作用也会影响 Heusler 合金磁化强度; 同时, $x \geq 0.4$ 时, 合金中出现了第二相 Ni_2In 型六角相, 第二相的析出也会影响合金磁化强度. 因此, 多相区域, 很难确定磁化强度主要是由哪个因素决定, 合金磁化强度的强弱是多种因素共同作用的结果.

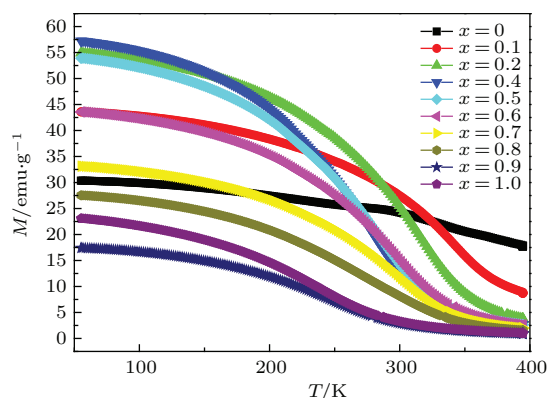


图5 (网刊彩色) 磁场为 2 T 时 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 的 $M-T$ 曲线

Fig. 5. (color online) $M-T$ curves of $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ with magnetic field of 2 T.

一般来说, 化学通式为 X_2YZ 的 Heusler 合金在温度低于 $L2_1 \rightarrow B_2$ 的转变温度时, 将会形成高度有序化的状态, 即 $L2_1$ 结构. 当样品温度升高至 $L2_1 \rightarrow B_2$ 转变温度以上时, 由于温度的升高导致原子的振荡加剧, 晶格中 Y 原子和 Z 原子就会出现混乱占位现象, 此时样品将处于有序度相对较低的 B_2 结构. 为使样品结构进一步优化, 样品需要进行退火处理. 退火温度的选择依据样品熔化温度和 $L2_1 \rightarrow B_2$ 的转变温度, 因此需要测量 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 系列样品的 DSC 曲线. 如图 6 所示, 升温过程中, 所有样品的 DSC 曲线都出现了一

个较大的吸热峰, 对应于样品熔化温度 T_m . 随着 Ga 含量的增加, T_m 逐渐降低. Mn_2NiGa 的曲线还出现了 T_C 的吸热峰, 所得结果与文献 [9] 报道相一致. 曲线除了出现 T_m , T_C 的吸热峰外, 多数样品还出现了 $L2_1 \rightarrow B_2$ 转变的吸热峰 T_t . T_t 随 Ga 含量增加呈现先降低后增加的趋势. $x = 0.3$ 和 0.5 时样品的 T_t 转变吸热峰不明显, 这可能是因为样品在熔化前一直保持高有序状态 [37]. DSC 测试结果表明, 系列样品的熔化温度均在 1000 K 以上, $L2_1 \rightarrow B_2$ 转变温度均在 773 K 以上. 因此, 实验上选取均匀化温度应该低于 1000 K, 有序化温度低于 773 K, 以保证样品进行淬火处理后会保持高有序状态.

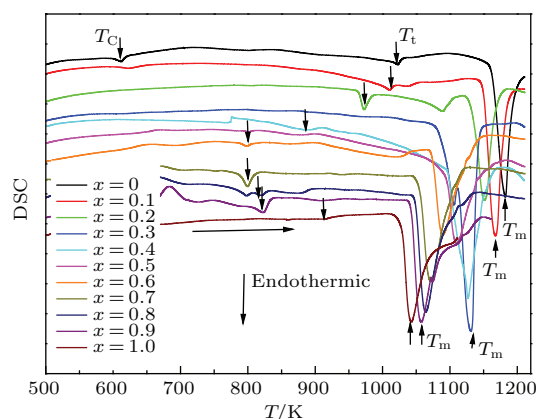


图6 (网刊彩色) $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 样品 DSC 曲线

Fig. 6. (color online) Differential scanning calorimeter curves of $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$.

4 结 论

本文研究发现 Ga 原子逐渐替代 Mn(B) 原子, 导致 $Mn_{2-x}NiGa_{1+x}$ 合金结构由 Hg_2CuTi 型转变为 Cu_2MnAl 型 Heusler 合金. 奥氏体的晶格常数先增大后减小, 增大是因为 Ga 原子半径大于 Mn 原子半径, 减小是因为晶体中 Ga/Ga 层共价键效应强于 Mn(B)/Ga(D) 层, 这将致使 p-d 轨道杂化作用增强, 从而引起晶格常数的减小. 抛开 Ni_2In 型六角相的居里温度之外, 过渡金属中 3d 电子之间的相互交换作用的减弱导致主相的居里温度从 590 K 降至 220 K 左右. 变化范围大且可控的居里温度使得该类合金具有较大的应用潜能. 当 $x < 0.4$ 时, 合金的磁化强度随 x 的增大而增加, 这是因为 Mn(B) 原子的减少导致 Mn(A)-Mn(B) 之间反铁磁性耦合减少; $x > 0.4$ 时, 磁化强度随 x 增大而降低, 这一点可能与多种因素有关.

参考文献

- [1] Ullakko K, Huang J, Kantner C, O'handley R, Kokorin V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Vasil'ev A, Bozhko A, Khovailo V, Dikshstein I, Shavrov V, Buchelnikov V, Matsumoto M, Suzuki S, Takagi T, Tani J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1113
- [3] Wu G, Yu C, Meng L, Chen J, Yang F, Qi S, Zhan W, Wang Z, Zheng Y, Zhao L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [4] Murray S J, Marioni M, Allen S, O'handley R, Lograsso T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [5] Liu Z, Zhang M, Wang W, Wang W, Chen J, Wu G, Meng F, Liu H, Liu B, Qu J, Li Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5006
- [6] Enkovaara J, Heczko O, Ayuela A, Nieminen R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 212405
- [7] Khovailo V V, Oikawa K, Abe T, Takagi T 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 8483
- [8] Jin X, Marioni M, Bono D, Allen S, O'Handley R, Hsu T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8222
- [9] Liu G, Chen J, Liu Z, Dai X, Wu G, Zhang B, Zhang X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504
- [10] Barman S, Chakrabarti A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 176401
- [11] Liu G, Dai X, Yu S, Zhu Z, Chen J, Wu G, Zhu H, Xiao J Q 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054435
- [12] Barman S, Banik S, Shukla A, Kamal C, Chakrabarti A 2007 *Europhys. Lett.* **80** 57002
- [13] Singh S, Maniraj M, D'Souza S, Ranjan R, Barman S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 081904
- [14] Ma L, Zhang H, Yu S, Zhu Z, Chen J, Wu G, Liu H, Qu J, Li Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 032509
- [15] Liu G D, Wang X Q, Dai X F, Liu Z H, Yu S Y, Chen J L, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4883 (in Chinese) [刘国栋, 王新强, 代学芳, 柳祝红, 于淑云, 陈京兰, 吴光恒 2006 物理学报 **55** 4883]
- [16] Cai W, Zhang J, Gao Z Y, Sui J H, Dong G F 2011 *Acta Mater.* **59** 2358
- [17] Wang D H, Han Z D, Xuan H C, Ma S C, Chen S Y, Zhang C L, Du Y W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077506
- [18] Tan C L, Zhang K, Tian X H, Cai W 2015 *Chin. Phys. B* **24** 057502
- [19] Dong G F, Gao Z Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **399** 185
- [20] Barman S, Chakrabarti A, Singh S, Banik S, Bhardwaj S, Paulose P, Chalke B, Panda A, Mitra A, Awasthi A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134406
- [21] Singh S, Bhardwaj S, Panda A, Ahire V, Mitra A, Awasthi A, Barman S 2010 *Mater. Sci. Forum* **635** 43
- [22] Singh S, Rawat R, Barman S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 021902
- [23] Liu J, Scheerbaum N, Hinz D, Gutfleisch O 2008 *Acta Mater.* **56** 3177
- [24] Song R N, Zhu W, Liu N K, Li G J, Chen J L, Wang W H, Li X, Wu G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 027501 (in Chinese) [宋瑞宁, 朱伟, 刘恩克, 李贵江, 陈京兰, 王文洪, 李祥, 吴光恒 2012 物理学报 **61** 027501]
- [25] Li G T, Liu Z H, Ma X Q, Yu S Y, Liu Y 2013 *Mater. Lett.* **107** 239
- [26] 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 *Nat. Commun.* **3** 873
- [27] Wei Z Y, Liu E K, Li Y, Xu G Z, Zhang X M, Liu G D, Xi X K, Zhang H W, Wang W H, Wu G H, Zhang X X 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1500076
- [28] Li G, Liu E, Zhang H, Qian J, Zhang H, Chen J, Wang W, Wu G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 102402
- [29] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [30] Feng Y, Rhee J Y, Wiener T A, Lynch D W, Hubbard B E, Sievers A J, Schlagel D L, Lograsso T A, Miller L L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165109
- [31] Zhang Y, Li G, Liu E, Chen J, Wang W, Wu G 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 123901
- [32] Jaggi N K, Rao K R P M, Grover A K, Gupta L C, Vijayaraghavan R, Le Dang K 1978 *Hyperfine Interact.* **4** 402
- [33] Barth J, Balke B, Fecher G H, Stryhanyuk H, Gloskovskii A, Naghavi S, Felser C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 185401
- [34] Ma L, Wang W, Zhen C, Hou D, Tang X, Liu E, Wu G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224404
- [35] Stearns M B 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 2060
- [36] Liu Z H, Yi B, Li G T, Ma X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 108104 (in Chinese) [柳祝红, 伊比, 李歌天, 马星桥 2012 物理学报 **61** 108104]
- [37] Varaprasad B S D C S, Rajanikanth A, Takahashi Y K, Hono K 2009 *Acta Mater.* **57** 2702

Influences of Ga content on the structure and magnetic properties of $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ alloys*

Liu Hong-Yan Liu Zhu-Hong[†] Li Ge-Tian Ma Xing-Qiao

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

(Received 15 September 2015; revised manuscript received 28 November 2015)

Abstract

The structure magnetism and ordering transition of the ferromagnetic shape memory alloy $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ have been systematically studied in this paper. With increasing Ga content, the structure of the parent phase $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ is transformed from Hg_2CuTi -type to Cu_2MnAl -type Heusler alloy gradually. Its lattice constant increases first and then decreases, reaching its maximum at $x = 0.3$. The sample displays both the primary phase of Heusler and the Ni_2In -type hexagonal phase in precipitate form when x lies in the range of 0.3–0.8. The Curie temperature of the primary phase of Heusler alloy $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ reduces gradually from 590 K for Mn_2NiGa to about 220 K for Ga_2MnNi with the decrease of the exchange interaction between 3d electrons in the transition metals. However, the variation of Curie temperature of Ni_2In -type hexagonal phase is gentle. The separation of Curie temperatures between the Ni_2In -type hexagonal phase and the primary phase of Heusler occurs when x lies in the range from 0.6 to 0.8. Substitution of Mn by Ga has a significant influence on the coupling interaction among various atoms, leading to first increasing and then decreasing of the saturated magnetization of $\text{Mn}_{2-x}\text{NiGa}_{1+x}$ at low temperatures. That is, the saturated magnetization will rise for $x \leq 0.4$ and drops sharply for $x > 0.4$. Results of differential scanning calorimeter show that the melting temperature decreases gradually as x increases. Meanwhile, the transition temperature from parent phase (B2) to Heusler phase decreases first and increases later.

Keywords: ferromagnetic shape memory alloys, structural transition, magnetism, MnNiGa

PACS: 81.30.Kf, 75.50.Cc

DOI: [10.7498/aps.65.048102](https://doi.org/10.7498/aps.65.048102)

* Projected supported by the 44th Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars of State Education Ministry and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-BR-14-025A).

[†] Corresponding author. E-mail: zhliu@ustb.edu.cn