

四元 Heusler 合金 NiMnFeGa 中 Fe 原子的磁性贡献*

千正男¹⁾ 隋 郁¹⁾ 刘玉强¹⁾ 柳祝红²⁾ 刘国栋²⁾ 张 铭²⁾ 崔玉亭²⁾ 陈京兰²⁾ 吴光恒^{2)†}

¹⁾ (哈尔滨工业大学凝聚态科技中心, 哈尔滨 150001)

²⁾ (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2002 年 11 月 22 日收到, 2002 年 12 月 27 日收到修改稿)

用熔炼和甩带的方法制备了组分为 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ ($x=0-25$) 的系列样品. x 射线衍射实验结果表明, 当 Fe 取代 Mn 的含量 $x < 17$ 时, 用熔炼和甩带的方法均能合成高度有序的 L_{21} 结构的 Heusler 相. 而当 $x > 17$ 时, 普通熔炼方法只能得到低有序度的 γ 相, 只有采用甩带急冷的方法才能获得高度有序的纯 L_{21} 结构的化合物. 根据交流磁化率和分子磁矩的测试结果, 初步分析了 Fe 原子对化合物磁性的贡献, 认为 Fe 原子占据了 Mn 原子的位置后, 具有高于一般含铁合金的原子磁矩, 可达 $2.55-3.55\mu_B$.

关键词: Heusler 合金, $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$

PACC: 7500

1. 引 言

5 年来, 铁磁性形状记忆合金 Ni_2MnGa 引起了材料界的广泛关注. 这是因为它是兼有铁磁性和热弹性马氏体相变的金属间化合物. 它表现出两个明显的应用功能: 磁场可控的双向形状记忆效应和磁感生应变^[1-4]. 具有潜在的应用前景. 但是, 就实际应用而言, NiMnGa 化合物的脆性和居里温度低是其两个突出的弱点. 针对这两个弱点, 在过去的工作中, 已经将 Fe 以替换 Mn 的形式掺入 NiMnGa 合金中, 形成四元的 Heusler 合金 NiMnFeGa ^[5]. 适当的掺入 Fe, 使材料的机械强度有所提高, 居里温度从 350K 提高到 420K, 并且改善了磁感生应变的温度特性, 使材料获得了更大的应用价值. 本工作制备了以不同含量的 Fe 部分取代 Mn 的一系列 NiFeMnGa 样品, 以及全部替代的 Ni_2FeGa 样品, 测量了它们的马氏体相变特性和基本磁性参量. 对 Fe 原子在这类高有序化合物中的磁性贡献予以研究.

2. 实验方法

样品的制备方法是将纯度在 99.9% 以上的 Ni, Mn, Fe, Ga 单质按所需成分配料后, 在氩气保护下电弧熔炼. 熔炼的锭子在 800℃ 退火 3 天. 对于其中的部分样品, 我们还进行了甩带快淬. 样品的成相质量和结构参数由粉末 x 射线衍射和金相法观察测定. 磁测量采用超导量子干涉磁强计 (SQUID-Quantum Design MPMS) 和交流磁化率测试系统. 交流磁化率实验所用交变磁场为 400A/m, 频率为 77Hz, 温度变化范围为 77—450K.

3. 结果和讨论

图 1 示出各种不同组分和不同方法制备的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{25}$ 样品的粉末 x 射线衍射谱. 从图中可见, 掺入的 Fe 取代 Mn 之后, 材料仍然呈现 L_{21} 结构. 对于熔炼样品, 当 Fe 含量 $x > 15$ 时, 材料的结构从 L_{21} 向 NiFe 合金的 γ 相变化, 铁原子占据镍原子位置, 高有序的 Heusler 合金变成低有序合金.

* 国家高技术研究发展计划 (863) 批准号: AA327021 资助的课题.

† 联系人.

$\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ga}_{25}$ 则完全呈现 γ 相结构. 但当 Fe 含量 $x > 15$ 的锭子经甩带急冷制备后, 样品变成 L_{21} 高有序结构.

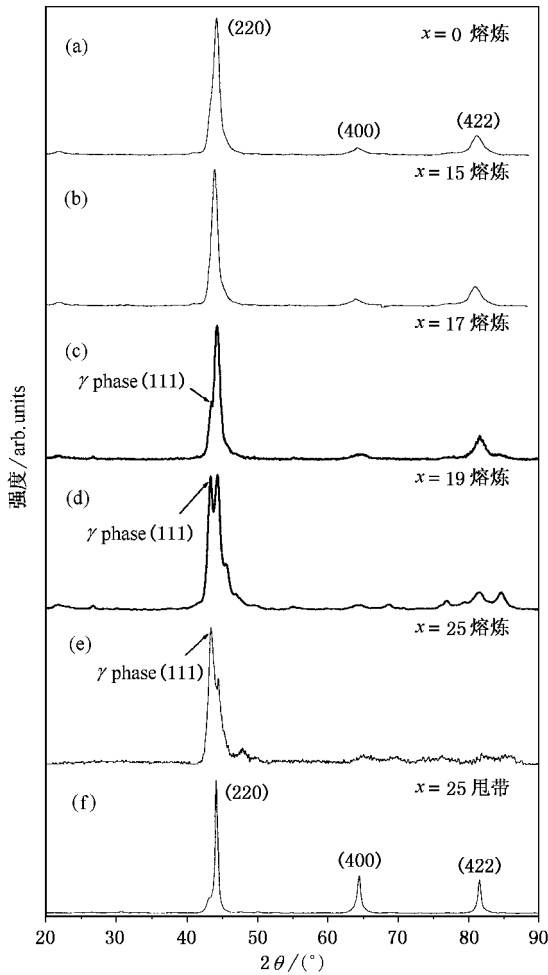


图 1 不同组分和不同方法制备的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{25}$ 样品的粉末 X 射线衍射谱

在制备 Ni_2MnGa 时, 电弧炉熔炼后样品是 L_{21} 和 $B2$ 两种有序度的混合. 将熔炼的固相样品在低于熔点的 800°C 长时间退火, 即可为 L_{21} 结构的纯相. 从图 1(c) 知, 这样的熔炼退火方法不能获得 Ni_2FeGa 的 L_{21} 结构, 所获得的是 γ 相结构. 可以认为, 在 Ni_2FeGa 成分中, γ 相的自由能要比 L_{21} 相低得更多. 因此, 在 Fe 含量较低时 (本工作 $x < 15$), 四元组分的 L_{21} 结构还可以用一般熔炼方法获得. 当 Fe 含量变高时 ($x > 15$) 则 Ni_2FeGa 的成相特性起主要作用, L_{21} 结构呈现被 γ 相取代的趋势.

本工作发现, $x > 15$ 直到 $x = 25$ (Ni_2FeGa 成分) 的组分可以通过快速冷却固化, 如甩带的方法, 获得

L_{21} 结构. 图 1(f) 所示的 X 射线谱是典型的 L_{21} 结构, 由此可以确定, 常规方法无法得到 Ni_2FeGa 的 L_{21} 结构, 可以用远离平衡态凝固 (急冷) 的方法得到. 这种可以利用急冷的办法获得高有序的 L_{21} 相 (一般凝固相为低有序 $B2$ 相^[6] 或 γ 相) 的原因目前还不很清楚, 但这一发现对发现和制备更多未知的新 Heusler 合金材料是有意义的.

图 2 示出不同 Fe 含量的 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ 熔炼样品的交流磁化率随温度的变化关系. 从图 2 可以看出, 相变发生在相当窄的温度范围内, 掺入 Fe 后, 样品的马氏体相变仍然保持了热弹性的特征. 这意味着, Fe 的掺入并没有影响材料的 L_{21} 高有序结构. 随着 Fe 含量的增加, 马氏体相变温度向低温方向移动. 而居里温度是随铁含量的增加而升高. 这个变化规律一直保持到铁含量为 $x = 15$. 进一步增加铁含量, 样品中出现杂相, 纯 L_{21} 相无法保证.

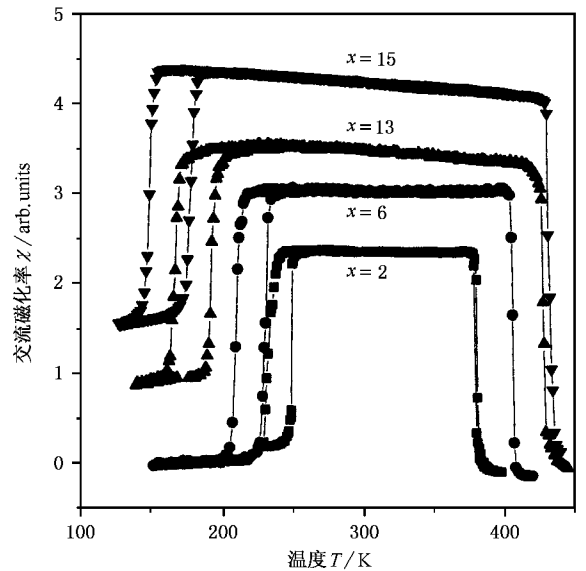


图 2 不同 Fe 含量的 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ 熔炼样品的交流磁化率 χ 随温度的变化关系

正如前面提到的, 对铁含量更高 ($x > 15$) 的成分, 采用急冷甩带的制备工艺可以获得纯 L_{21} 结构相. 图 3 的交流磁化率测量结果示出含铁量更高 ($x > 15$) 的 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ 四元成分和铁完全取代锰后甩带样品的磁性和马氏体相变特性. 为了对比, 图中还列出了成分为 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ga}_{25}$ 的熔炼样品的测试结果.

从图 3 可以看出, NiMnFeGa 甩带样品全部表现出热弹性马氏体相变特征, 相变发生在相当窄的温

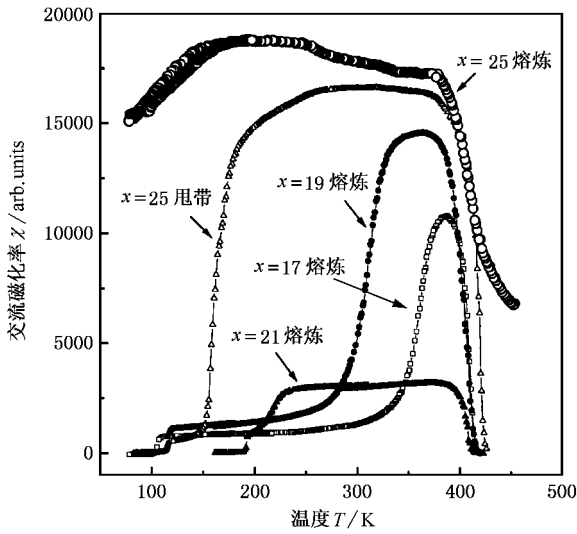


图3 不同成分 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_x\text{Mn}_{25-x}\text{Ga}_{25}$ 样品交流磁化率 χ 与温度 T 的关系曲线

度范围内,相变和逆相变的温度滞后大约为 10K.居里温度一侧的曲线表明样品中没有铁磁性的其他杂相存在.

图3还显示出,完全没有锰的 Ni_2FeGa 样品经甩带后也显示出完美的热弹性马氏体相变特性.而采用一般熔炼方法的同样成分的样品,相变的温度范围很大,居里温度曲线不陡峭,表现出非高有序金属间化合物的特征.这再一次证明,急冷凝固的方法可以获得熔炼方法无法获得的高有序 L_{21} 结构.采用这个方法,我们首次获得了除 Ni_2MnGa 之外的另一个兼有热弹性马氏体相变和铁磁性的 Heusler 合金.

对比过去用 Ni 替代 Mn 的结果^[7,8],可以看出,当 Fe 取代 Mn 的含量低于 60% 时,即 $0 < x < 17$ 时, Ni 和 Fe 对 Mn 的替代的效果是相反的.随替代 Mn 的 Ni 含量的增加,马氏体相变温度升高,而居里温度降低.这表明, Ni 和 Fe 对化合物立方相的稳定性的贡献相反.后者表现出支持立方相的稳定性.在交换作用方面, Fe 与 Ni 也是相反的, Fe 的含量在相当的一个范围内 ($0 < x < 17$) 提高了化合物的磁有序温度.因此,从铁成分变化对相变温度和居里温度的变化规律,和前面显示的马氏体相变的热弹性特征,以及 x 射线衍射的结果,都说明,在本工作的全部铁替代锰的成分范围内,熔炼或甩带制备出的 L_{21} 结构样品,铁不仅在化学上取代了锰,而且占据了锰所在的位置.换言之,铁的部分和全部替代成分,全都显示了 Heusler 合金式的高有序度.这样,铁原子就处在

无法形成直接相互交换作用的晶位.类比以往对锰原子磁性的分析,这些铁原子的磁矩有可能是局域态的,因而表现出不同于一般铁合金中的磁性特点.

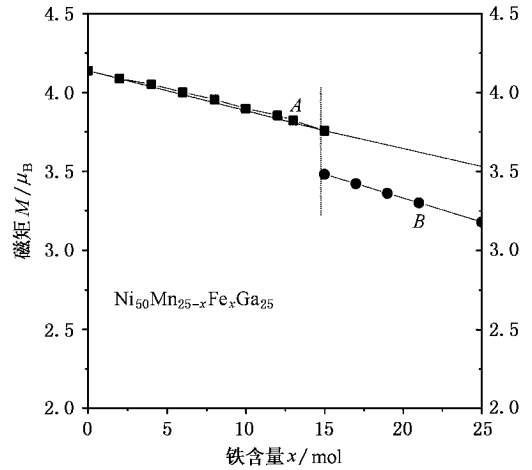


图4 不同 Fe 含量的 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{25}$ 样品的分子磁矩随铁含量的变化关系. 曲线 A 为熔炼样品 ($0 \leq x \leq 15$) 的分子磁矩, 曲线 B 为甩带样品 ($15 \leq x \leq 25$) 的分子磁矩

图4示出 NiMnFeGa 化合物中的单位分子磁矩与铁成分的关系.其中 $0 \leq x \leq 15$ 成分范围的样品是熔炼退火后的样品, $15 \leq x \leq 25$ 的样品是甩带样品,这里样品均为 L_{21} 纯相.从图中可以看到,曲线 A 所示的成分范围在 $0 \leq x \leq 15$ 的熔炼样品,单位分子的磁矩是随 Fe 含量增加而线性单调下降的,这说明 Fe 的原子磁矩小于 Mn 原子.将这一结果外推到 $x = 25$,也就是化合物为 Ni_2FeGa , Fe 完全取代 Mn 时,分子磁矩为 $3.55\mu_B/\text{F.U.}$.这个磁矩数值只包含了铁和镍两种原子对磁性的贡献,因此,只要从中扣除镍的磁矩,就可以获得铁的原子磁矩.根据以往对类似的 Ni_2MZ (M 为过渡金属, Z 为 sp 元素) Heusler 合金的磁性起源的研究结果, Ni 的原子磁矩一般很小,或者为零(像在 Ni_2VAl 里面那样^[9]),或者有铁磁性贡献也不会大于 $0.3\mu_B/\text{原子}$ (如 Ni_2MnGa , 这是当时中子衍射测量的灵敏度下限^[10]).这样可知,在成分为 $0 \leq x \leq 15$ 的熔炼样品中,铁原子的磁矩在 $2.95\text{—}3.55\mu_B$ 这样一个范围.比铁单质和许多铁合金状态中的磁矩 ($2.217\mu_B$) 要大得多. Campbell 曾经在掺 Fe 的 Ni_2MnSn 中观察到掺铁含量为 2.5at. % 时高达 $5\mu_B$ 的 Fe 原子磁矩,但其掺铁含量很低 ($x = 1.5$),难以获得精确的实验值,并且没有扣除 Ni 磁矩的贡献^[11].我们的工作在一系列从低到高的掺铁含量的实验数据中外推,获得了较高的精确度并

排除了 Ni 的磁性贡献. 实验结果说明了铁原子的巨磁矩现象.

在 Fe 含量较高时 ($17 \leq x \leq 25$), 我们用快淬甩带的方法获得了用一般熔炼方法无法获得的 $L2_1$ 结构纯相. 其单位分子磁矩也示于图 4. 其中 $x = 15$ 的成分, 也做了甩带样品, 以对比熔炼样品. 从图 4 中的曲线 B 可见, 这些甩带样品的单位分子磁矩也是随 Fe 含量增加线性下降的, 但 $x = 25$ 时的单位分子磁矩仅为 $3.15\mu_B$, 低于从熔炼样品外推到 $x = 25$ 时的值 $3.55\mu_B$. 同时, 同是纯 $L2_1$ 结构, $x = 15$ 成分, 熔炼样品单位分子磁矩为 $3.76\mu_B$, 而甩带样品仅为 $3.49\mu_B$. 这种磁性的减弱可以解释为急冷凝固过程中大量的缺陷对磁有序的影响, 这一现象曾经在 NiMnGa 甩带样品中观察到^[12].

本工作报道了当前实验的结果和铁原子磁性贡

献的分析. 详细的工作, 正在利用更直接的测量方法, 如穆斯堡尔谱测量法和中子衍射等进行.

4. 结 论

本工作用熔炼和甩带方法制备了 $Ni_{50}Mn_{25-x}Fe_xGa_{25}$ Heusler 合金的全部 Fe 成分样品, 细致测量了材料结构, 马氏体相变和磁性等物性. 从热弹性马氏体相变的特性, X 射线结果证实了掺入铁的四元合金仍为高有序的 $L2_1$ 结构金属间化合物. 铁的引入, 使材料仍然保持了热弹性马氏体相变的特性, 但改变了相变温度和提高了居里温度. 本工作证明了, Fe 不仅从化学上取代了 Mn, 而且确实占据了 Mn 原子的位置. 具有高于一般含铁合金和铁单质的原子磁矩, 可达 $2.55-3.55\mu_B$.

-
- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C and Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Wu G H, Yu C H, Meng L Q, Chen J L, Yang F M, Qi S R, Zhan W S, Wang Z, Zhang Y F and Zhao L C 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2990
- [3] Liu Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 233 [in Chinese] 柳祝红等 2001 *物理学报* **50** 233]
- [4] Wang W H, Wu G H, Chen J L, Yu C H, Gao S X, Zhan W S, Wang Z, Zhang Y F and Zhao L C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3245
- [5] Wu G H, Wang W H, Chen J L, Ao L, Liu Z H, Zhan W S, Liang T and Xu H B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 634
- [6] Khovailo V V, Takagi T, Vasilev A N, Miki H, Matsumoto M and Kainuma R 2001 *Phys. Stat. Sol. (a)* **R1** 183
- [7] Vasil'ev A, Bozhko A, Khovalo V, Ikshtein I D, Shavrov V, Seletskii S and Buchelnikov V 1999 *J. Magn. and Magn. Mat.* **196-197** 837
- [8] Wang W H, Hu F X, Chen J L, Gao S X, Li Y X, Wu G H and Zhan W S 2001 *IEEE Trans. Magn.* **37** 2715
- [9] Buschow K H J and van Engen P G 1981 *J. Magn. and Magn. Mat.* **25** 90
- [10] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L and Peak M S 1984 *Philos. Mag. B* **49** 295
- [11] Campbell C C M and Cameron J A 1978 *J. Phys. F: Metal Phys.* **8** 1591
- [12] Chernenko V A, Cesari E, Pons J and Segui C 2000 *J. Mater. Res.* **15** 1496

The contribution of Fe atom to the magnetic moment of quaternary Heusler alloy NiMnFeGa^{*}

Qian Zheng-Nan¹⁾ Sui Yu¹⁾ Liu Yu-Qiang¹⁾ Liu Zhu-Hong²⁾ Liu Guo-Dong²⁾
Zhang Ming²⁾ Cui Yu-Ting²⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Wu Guang-Heng²⁾

¹⁾Center of Condensed Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

²⁾State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 22 November 2002 ; revised manuscript received 27 December 2002)

Abstract

We have synthesized the pseudo-quaternary Heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{25}$ ($x = 0-25$) by arc-melting and melt-spinning techniques. The structure, magnetic properties, and martensitic phase transformation were investigated. The thermoelastic martensitic transformation characteristics and x-ray diffraction confirmed the high chemical ordering $L2_1$ structure of our samples in the whole doping range. The dopant of iron decreases the martensitic transformation temperature and increases the Curie temperature for the doping level of $x < 17$. The ferromagnetic contribution of Fe atoms in $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{24.5}$ has been investigated in detail by precisely measuring the magnetization at 4K. It has been found that Fe atoms were indeed in Mn positions and contributed a localized moment up to $2.55-3.55\mu_B$.

Keywords : Heusler alloy, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x\text{Ga}_{25}$

PACC : 7500