

掺杂对 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 相变行为和磁性的影响*

朱志永¹⁾ 王文全¹⁾ 苗元华¹⁾ 王岩松¹⁾ 陈丽婕²⁾ 代学芳²⁾ 刘国栋²⁾ 陈京兰²⁾ 吴光恒^{2)†}

¹⁾ 吉林大学物理学院, 长春 130023)

²⁾ 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

(2005 年 3 月 23 日收到, 2005 年 3 月 25 日收到修改稿)

通过往母合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 掺入 7 种 IVA, VA 和 VIA 过渡族元素得到系列掺杂合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}M_2\text{Ga}_{23.5}$. M 为掺杂元素. 实验结果表明, 掺杂效应一般引起马氏体相变温度的下降, 其中, W 的掺杂是 7 种元素中唯一使相变温度升高的特例, 且出现了中间马氏体相变. 同时, 在价电子浓度不变的情况下, 相变更敏感于原子的尺度效应. 实验发现, Ti, Zr, Hf, V 四种非磁性元素的掺杂使 Mn 原子磁矩减小, 而 Nb, Ta, W 三种非磁性元素的掺杂却可以明显地增大 Mn 原子的磁矩. 在考察掺杂效应时, 不能忽略马氏体相变引起的晶格变化对材料磁性的影响.

关键词: NiMnGa, 掺杂, 马氏体相变, 磁性

PACC: 7550C, 7520E, 6470K

1. 引 言

由于 Heusler 合金 Ni_2MnGa 磁性形状记忆合金的性质, 已经成为当前研究智能器件的热门材料^[1-5]. NiMnGa 合金的马氏体相变温度随材料的成份而变化, 因此, 为了获得相变温度适合的各种应用的材料, 人们往往采用改变合金中 Ni, Mn 的含量的方法来调节相变温度, 并摸索出相变温度和居里温度随价电子浓度变化的经验规律^[6]. 但是改变 Ni, Mn 含量往往带来其他问题, 如需要改变某成份的含量较大, 因而使得磁化强度和居里温度降低等. 本工作研究了非磁性元素的掺杂效应, 在母合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 中掺杂 IVA, VA 和 VIA 三族过渡元素共 7 种, 考察它们对相变温度、相变特征和材料磁性的影响.

2. 实验方法

选取相变温度在室温附近的 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 为母合金, 掺杂得到 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{(25-x)}M_x\text{Ga}_{23.5}$ (M 为掺杂元素). 为有利于观察, 所有掺杂以取代的 Mn 的方式含量均为 $x = 2$. 样品的制备方法是将纯度在

99.9% 以上的 Ni, Mn, Ga, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 和 W 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 1000℃ 下退火 1 天, 然后在 800℃ 下退火 3 天. 样品的成相情况由粉末 x 射线衍射确定. 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

所有样品均经 XRD 测量, 均为近 L21 结构, 没有发现杂相.

图 1 示出掺杂 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta 和 W 的交流磁化率测量结果.

由交流磁化率 ($\chi_{a.c.}$) 随温度 (T) 的变化关系的测量获得的相变温度 T_M 和居里温度 T_C 见表 1. 表中还列出了母合金和掺杂样品的电子浓度 c , 掺杂元素的原子半径 r_a . 从中可以看到这样一些规律: 1) 前 6 种掺杂都使相变温度相对于母合金降低. 比较掺杂样品, 凡相变温度降低者, 居里温度 T_C 相对较高, 但相对于母合金, 则 Hf, Ta 的掺杂提高了居里温度. 2) 相对于 Ti-Zr-Hf 组见图 1(a), V-Nb-Ta 组

* 国家自然科学基金(批准号 50471056)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ghwu@aphy.iphy.ac.cn

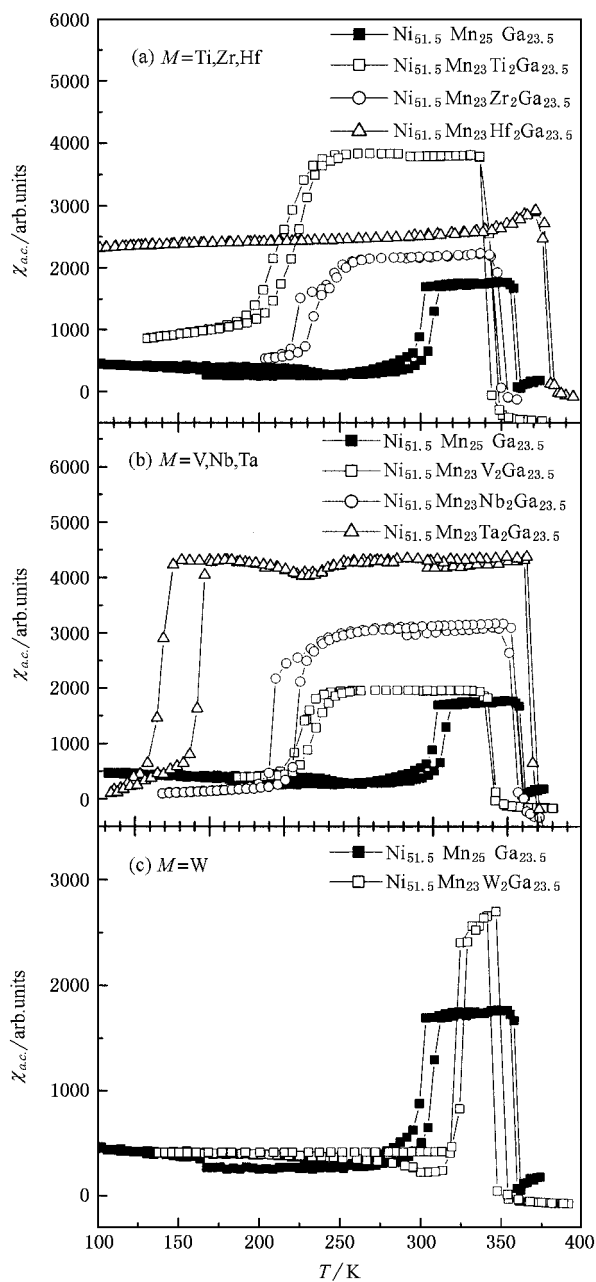


图 1 母合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 和掺杂合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}M_2\text{Ga}_{23.5}$ 的交流磁化率随温度的变化关系

(图 1(b)) 掺杂对相变温度的影响较小。3) 当相变被移至较低温度时, 相变前一般出现了预相变。4) 图 1(c) 示出 W 的掺杂, 并与母合金比较, 可以看到, W 的掺杂是 7 种元素中唯一使相变温度升高的特例, 且出现了中间马氏体相变。

掺杂使相变温度降低, 表明杂质增强了母相结构的稳定性, 因此, 要求较大的温度变化才能导致马氏体相变。在前人的研究中^[6,7], 在单纯调整 Ni, Mn, Ga 含量时, 相变温度和 T_C 的变化与电子浓度的变

化呈单调的变化关系。而在本工作中, Ti-Zr-Hf 和 V-Nb-Ta 这两组掺杂中, 每组样品的电子浓度是不变的, 但相变温度变化很大。这说明在电子浓度之外, 还有其他影响较大的因素。从图 1 和表 1 中可以看到, 在这两组掺杂中, 原子半径的变大和相变温度的降低的变化趋势是一致的, 说明了掺杂的原子尺度的影响起到了较大的作用。而电子浓度在这两组间的变化是从 $7.545(\text{V}\text{\AA})$ 变成 $7.565(\text{V}\text{\AA})$ 。在电子浓度相对低的 Ti-Zr-Hf 组掺杂中, 相变温度随原子尺度的变化的敏感性, 比电子浓度较高的 V-Nb-Ta 组大。

表 1 母合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ 和掺杂合金 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}M_2\text{Ga}_{23.5}$ 的电子浓度 c , 掺杂原子半径 r_a , 相变温度 T_M 和居里温度 T_C

序号	合金名称	$c(\text{e}^-/\text{atom}^{-1})$	$r_a/\text{\AA}$	T_M/K	T_C/K
1	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$	7.605	1.79	303.3	357.8
2	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{Ti}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.545	2.00	239.3	342.6
3	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{Zr}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.545	2.16	225.7	346.6
4	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{Hf}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.545	2.16	< 100	376.0
5	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{V}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.565	1.92	224.1	335.8
6	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{Nb}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.565	2.08	195.0	354.7
7	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{Ta}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.565	2.09	123.6	365.6
8	$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{W}_2\text{Ga}_{23.5}$	7.585	2.02	327.3	346.3

从金属物理学的角度讲, 价电子浓度和原子尺寸效应对化合物结构和结构稳定性的影响都是很重要的。因此, 将掺杂效应看作是两个方面共同作用是较为合理的。从表 1 来看, 考察掺杂以 Hf-Ta-W 的方式变化, 电子浓度和原子尺度的共同作用对相变温度的影响十分明显。蒋成保等^[8]详细研究了在 Ni, Mn, Ga 三种基本元素成分变化时的原子尺寸效应, 发现原子尺寸变小可以使马氏体相变温度增高。我们上述的实验观察与他们的结果是一致的。

图 2 示出 7 种掺杂和母合金样品在 5K 温度下测量的磁化曲线。所有的曲线表现出马氏体相典型的三段磁化过程, 其中低场畴壁快速移动和高场磁矩转动之间的弯曲部分是马氏体变体对磁畴的约束造成的。可以看到, 掺杂后均引起饱和磁化强度的降低。这是由于掺杂使非磁性物质在分子中含量的提高引起的稀释效应。但是考虑不同样品中 Mn 原子的磁矩, 结果却很有意思。表 2 列出了 8 个样品分子磁矩 (μ_m) 和 Mn 原子磁矩 (μ_{Mn})。根据前人工作^[1], 忽略了 Ni 原子的磁性贡献。以往研究指出, 正分化学配比的 Ni_2MnGa 分子磁矩最大, 接近玻尔兹曼兹

矩 $4.0\mu_B$ ，讨论时一般都处理为源于 Mn 原子^[1]。而偏离正分化学配比时，Mn 原子磁矩有所下降，如本工作的母合金中为 $3.86\mu_B$ 。一般认为是其他原子占据 Mn 原子位之后引起的 Mn-Mn 交换作用减弱而引起的。但是，我们发现，当掺杂为 Nb、Ta 和 W 时，Mn 原子磁矩没有变小，反而变大了，超过了母合金中的 Mn 原子磁矩的数值。这个结果是以往 NiMnGa 合金掺杂研究所未见到的。

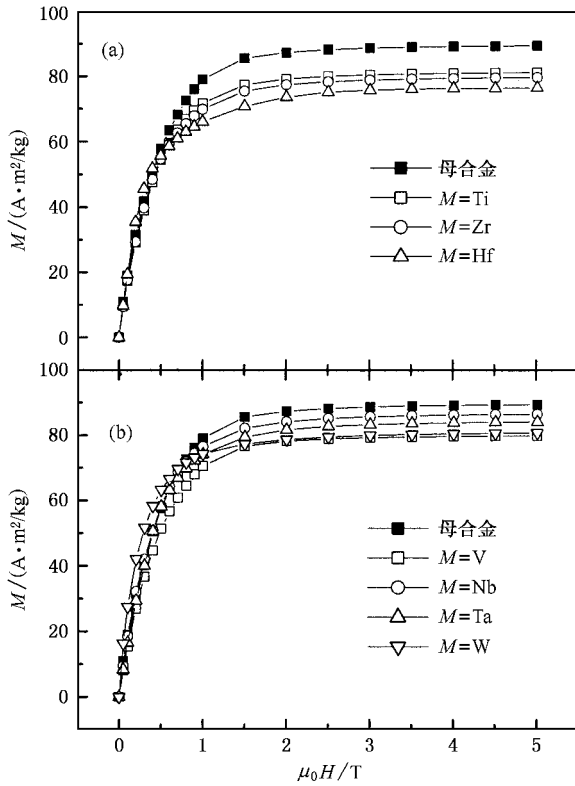


图 2 母合金 $Ni_{51.5}Mn_{25}Ga_{23.5}$ 和掺杂合金 $Ni_{51.5}Mn_{23}M_2Ga_{23.5}$ 的磁化曲线 ($T = 5K$)

表 2 母合金 $Ni_{51.5}Mn_{25}Ga_{23.5}$ 和掺杂合金 $Ni_{51.5}Mn_{23}M_2Ga_{23.5}$ 的分子磁矩 (μ_m) 和 Mn 原子磁矩 (μ_{Mn})

序号	合金名称	μ_m ($\mu_B/f.m.$)	μ_{Mn} ($\mu_B/atom$)
1	$Ni_{51.5}Mn_{25}Ga_{23.5}$	3.86	3.86
2	$Ni_{51.5}Mn_{23}Ti_2Ga_{23.5}$	3.50	3.80
3	$Ni_{51.5}Mn_{23}Zr_2Ga_{23.5}$	3.48	3.79
4	$Ni_{51.5}Mn_{23}Hf_2Ga_{23.5}$	3.44	3.74
5	$Ni_{51.5}Mn_{23}V_2Ga_{23.5}$	3.44	3.74
6	$Ni_{51.5}Mn_{23}Nb_2Ga_{23.5}$	3.78	4.11
7	$Ni_{51.5}Mn_{23}Ta_2Ga_{23.5}$	3.79	4.12
8	$Ni_{51.5}Mn_{23}W_2Ga_{23.5}$	3.64	3.95

Heusler 合金 Ni_2MnGa 的磁性起源，是相对局域化的 Mn 磁矩被自旋极化后的传导电子耦合起来，呈平行铁磁性排列^[1]。但从表 2 看，掺杂引起的 Mn 磁矩变化规律尚难以单纯从价电子浓度（即传导电子浓度）或者原子尺寸的变化中简单地归纳出来。这可能涉及到更深层次的能带结构问题。但有一点可知，某些掺杂可以破坏 Mn-Mn 的交换相互作用，而另一些则使之增强。

但是，当把这些得到增强的现象对比相应掺杂样品的居里温度时，我们发现，掺杂是否使 Mn 原子的磁矩增强与图 1 测量到的 T_C 是否升高之间，也是难以找到简单的对应关系的。对此，合理的解释是在 5K 测量到的 Mn 磁矩特性，是在四方结构的马氏体相中测量到的，而高温下测量到的 T_C 是立方结构的母相的磁性特性。因此，我们看到掺杂对 Mn 磁矩的影响，还包含了马氏体相变的晶格变化，尽管其变化量只有 $(c - a)/a = 6\%$ 。因此，在使用掺杂效应调节马氏体相变温度的实际应用中，应该综合考虑使用那些既可以使 Mn 原子磁矩增强，又不至于使高温居里温度降低太多的元素。

4. 结 论

通过在母合金 $Ni_{51.5}Mn_{25}Ga_{23.5}$ 中掺杂 7 种 IV A、V A 和 IV A 过渡族元素后，研究了掺杂对 NiMnGa 的相变温度和相变特征。研究表明，大多数掺杂都降低母合金的相变温度，只有 W 掺杂是个例外。用电子浓度不变的同族元素掺杂，相变温度随掺杂原子半径的变大而降低。比较 IV A 和 V A 族两组掺杂效应发现，由于 IV A 掺杂引起了更高的电子浓度降低，其原子半径对相变的变化程度相对更大。这就说明掺杂效应除了包含价电子浓度的影响外，掺杂原子尺寸也起着更重要的作用。在进一步的磁性的测量中，我们发现，由于掺杂非磁性元素的稀释效应，掺杂材料的饱和磁化强度和分子磁矩都有相应的减小。但是在考察 Mn 原子磁矩时，我们发现，并非所有的非磁性掺杂都使 Mn 原子的磁矩降低。按照我们忽略 Ni 原子磁矩的估算方法，其中 Nb、Ta、W 的掺杂明显地使 Mn 原子磁矩变大。这说明，非磁性的掺杂，并不是必然降低 Mn 原子间的磁矩耦合，在某些情况下是可以加强的。这个发现可以用来改善材料的磁性能。但是，这些 Mn 原子磁矩变化的规律并不简单地遵从合金电子浓度变化和掺杂元素原子半径

变化规律. 这说明掺杂对 Mn 原子磁矩的影响应更深入地从能带结构的更深层次予以考虑. 在考察材料的居里温度和掺杂效应的关系时, 我们也发现了

类似的不对应现象. 我们认为, 这是立方母相和四方马氏体相之间的结构差异所引起的.

- [1] Webster P J , Ziebeck K R A , Town S L *et al* 1984 *Philos. Mag.* B **49** 295 (in Chinese) [柳祝红、吴光恒、王文洪等 2002 物理学报 **51** 640]
- [2] Ullakko K , Huang J K , Kantner C *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [3] Ao L , Wang W H , Chen J L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 793 (in Chinese) [敖玲、王文洪、陈京兰等 2001 物理学报 **50** 793]
- [4] Liu Z H , Wu G H , Wang W H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 640
- [5] Cui Y T , Liu Z H , Wang W H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1726 (in Chinese) [崔玉亭、柳祝红、王文洪等 2003 物理学报 **52** 1726]
- [6] Jin X , Marioni M , Bono D *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 8222
- [7] Chernenko V A 1999 *Scr. Mater.* **40** 523
- [8] Jiang C B , Feng G , Gong S K *et al* 2003 *Mater. Sci. Eng. A* **342** 231

Dopant effects on martensitic transition and magnetic properties of $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23.5}$ materials^{*}

Zhu Zhi-Yong¹⁾ Wang Wen-Quan¹⁾ Miao Yuan-Hua¹⁾ Wang Yan-Song¹⁾
Chen Li-Jie²⁾ Dai Xue-Fang²⁾ Liu Guo-Dong²⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Wu Guang-Heng^{2)†}

¹⁾*Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*

²⁾*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 23 March 2005 ; revised manuscript received 25 March 2005)

Abstract

$\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{23}\text{M}_2\text{Ga}_{23.5}$ materials are to reveal the dopant effect on the martensitic transition and the magnetic properties. We found that the dopants Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Ta lower the martensitic transition temperature of the sample, but W increases it. The martensitic transition temperature is very sensitive to the atomic size when the valence electronic concentration keeps constant for the doping elements. The dopants Ti, Zr, Hf or V decrease the magnetic moment of Mn atom in the martensite at low temperature, while Nb, Ta or W enhance it. A corresponding variation of T_C of the materials is not observed, which indicates that the influence of the lattice change of martensitic transition on the magnetic properties should also be taken into account.

Keywords: NiMnGa, dopant, martensitic transformation, magnetism

PACC: 7550C, 7520E, 6470K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471056).

[†] Corresponding author. E-mail: ghwu@aphy.iphy.ac.cn