

Fe 和 Co 元素在铁磁性形状记忆合金 $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$ 中的作用*

刘国栋¹⁾²⁾ 王新强¹⁾ 代学芳²⁾ 柳祝红²⁾ 于淑云²⁾ 陈京兰²⁾ 吴光恒^{2)†}

1) 重庆大学数理学院, 重庆 400044)

2) 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2006 年 3 月 20 日收到, 2006 年 4 月 4 日收到修改稿)

为了进一步改善材料的性能和探索新的材料, 将 Mn_2NiGa 合金中的 Ni 元素分别用 Fe 和 Co 替代, 制备了 $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$ 系列合金. 研究了 Fe 和 Co 元素对 Mn_2NiGa 合金的结构、马氏体相变行为、磁性和机械性能等方面的影响.

关键词: 铁磁形状记忆合金, Heusler 合金, $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$

PACC: 7500, 8185

1. 引 言

铁磁性形状记忆合金(FSMA)是一类新型磁驱动记忆材料. 这类材料具有响应频率高、恢复应变大的优良特性^[1-5]. 因而, 从发现该类材料开始, 就一直备受人们关注, 成为材料科学和凝聚态物理学领域的研究热门之一. 近年, 针对不同的应用特点, 人们对这类材料进行了不断的探索和研究. Ni-Fe-Ga^[6], Ni-Mn-Al^[7], Co-Ni-Ga^[8], Co-Ni-Al^[9], Ni-Mn-In^[10]等体系都是人们在第一个铁磁性形状记忆合金—— Ni_2MnGa ^[11]发现后被陆续开发出来的. 这些材料体系的结构, 马氏体相变特性, 磁性, 磁感生应变等方面也被陆续研究和报道^[11-13]. 最近, 我们报道了一种新的铁磁性形状记忆合金—— Mn_2NiGa ^[14]. 这种合金具有高达 588K 的居里温度, 21.3%($c-a$)/ a 的巨大晶格畸变和良好的磁场可控双向形状记忆效应. 这种材料的马氏体相变发生在室温附近, 是很好的室温应用候选材料. 但是, 相对于 Ni_2MnGa 而言, 在 Mn_2NiGa 合金中, 多余的 Mn 原子和原来的 Mn 原子形成反铁磁耦合, 降低了材料的饱和磁化强度, 这不利于获得大磁感生应变. 另外, 材料还具有很大的热滞后效应和较大的脆性.

为了进一步改善材料的性能和开发新材料, 本工作对 Mn_2NiGa 合金分别进行了掺杂 Fe 和 Co 试验. 研究了掺杂 Fe 和 Co 元素对合金 Mn_2NiGa 结构、马氏体相变、磁性以及机械性能的影响.

2. 实验方法

样品的制备方法是将纯度在 99.9% 以上的 Mn, Ni, Fe(Co), Ga 单质按所需成分配料后, 在氩气保护下电弧熔炼多次, 以保证合金材料成相均匀. 熔炼的锭子在 1073K 退火 72h, 然后迅速淬火到冰水中. 样品的成相质量和结构参数由粉末 X 射线衍射方法(XRD)测定. 利用超导量子干涉磁强计(SQUID)测量材料的磁性. 马氏体相变温度、逆相变温度及居里温度采用测量交流磁化率的方法得到.

3. 结果和讨论

图 1 示出了 Mn_2NiGa 和几个 $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe_xGa_{25}$ ($x=2, 5, 25$) 样品的室温粉末 X 射线衍射谱. 为了去除研磨过程引入颗粒中的应力, 所有用来测量 XRD 的粉末样品都在 1073K 退火 72h, 然后迅速投入冰水中进行淬火. 从图中可见, 利用少量 Fe

* 国家自然科学基金(批准号 50471056)资助的课题.

† E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn

($x < 5$) 取代 Ni 之后, 材料高温相仍然呈现纯的立方 $B2$ 结构. 通过 XRD 图谱, 可以计算出 Mn_2NiGa 的晶格参数为 $a = 5.9072\text{\AA}$. 进一步观察发现, 随着 Fe 含量的增加, 材料的晶格参数线性缩小. Fe 含量为 $x = 2$ 和 $x = 5$ 时, 材料的晶格参数分别是 5.8916\AA 和 5.8684\AA . 平均每个 Fe 原子引起的晶格缩小为 0.13% . 当 Fe 含量达到 $x = 5$ 以上时, 材料中开始出现第二相, 如图 1(c) 所示, 可以看到, XRD 图谱中出现了一组明显的杂峰 (黑色箭头标出). 为了进一

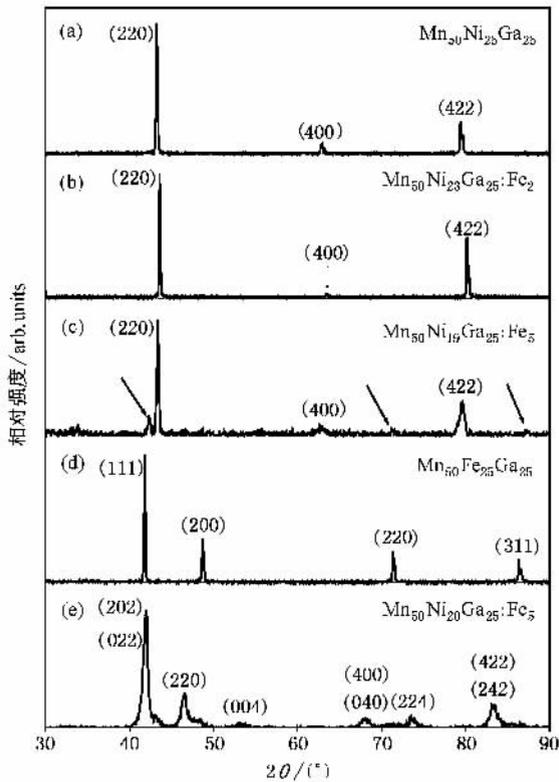


图 1 $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe_xGa_{25}$ 合金的粉末 X 射线衍射谱

步弄清杂峰的组成和所体现的结构, 我们利用 Fe 完全替代 Ni 元素, 合成了 $Mn_{50}Fe_{25}Ga_{25}$ 合金. 其 XRD 图谱如图 2(d) 所示, 图谱与 $x = 5$ 样品中出现的杂峰完全对应. 对其 XRD 结果的进一步分析表明, 材料形成了完全的面心立方结构 (γ 相), 其晶格参数为 $a = 3.7464\text{\AA}$. 同时发现这种合金具有极其优秀的延展性能.

图 2 分别给出了几个典型掺 Co 样品的 XRD 图谱. 在掺 Co 的试验中我们发现从 Mn_2NiGa 到 Ni 完全被 Co 替代的 Mn_2CoGa , 所有成分样品的高温相都具有纯立方 $B2$ 结构, 这一点与掺 Fe 样品有所不同. 通过 XRD 结果计算掺 Co 样品的晶格参数, 我

们发现, 材料随着 Co 含量的增加晶格参数呈现出与掺 Fe 元素同样的变化趋势, 即随着 Co 含量的增加, 材料晶格参数线性缩小. 其极端情况, Mn_2CoGa 的 XRD 图谱如图 2(c) 所示, 其晶格参数是 5.8648\AA . 平均每个 Co 原子引起的晶格缩小为 0.03% . 我们知道, Fe, Co 和 Ni 原子的半径非常相近, 甚至 Co 原子半径比 Ni 原子更大. 那么掺杂 Fe 和 Co 后, 晶格参数的缩小就不能简单归结为原子半径的变化. 这一问题在下面内容中我们将有所讨论.

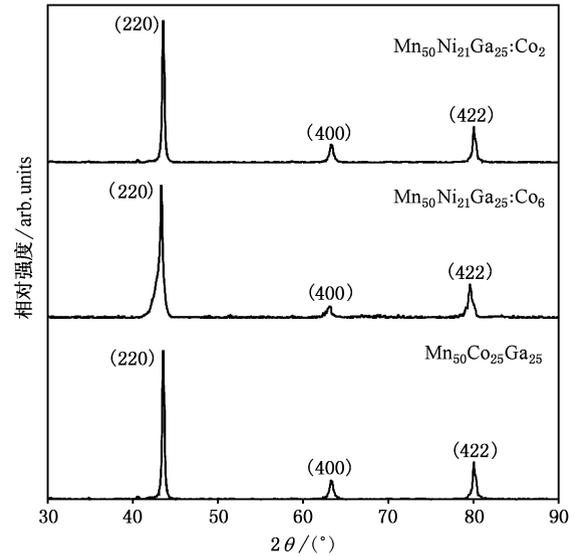


图 2 $Mn_{50}Ni_{25-x}Co_xGa_{25}$ 合金粉末样品 X 射线衍射图谱

图 3 给出了 Mn_2NiGa 以及不同 Fe 和 Co 含量合金样品的交流磁化率与温度的关系曲线. 从图中可以看到, 掺入少量 Fe 或者 Co 后, 样品仍然具有马氏体相变特征. 掺 Fe 后样品的相变温度和居里温度都向低温移动, 并随着 Fe 含量的增加其相变滞后越来越大. 而掺 Co 元素后, 材料的相变温度虽然迅速向低温移动, 然而其居里温度则向高温移动, 相变滞后越来越小. Fe 和 Co 元素的价电子数比 Ni 元素的价电子数少 (Ni 元素的价电子数是 10, Fe 和 Co 元素的价电子数分别是 8 和 9). 随着 Fe 或 Co 含量的增加, 材料的电子浓度越来越低, 马氏体相变温度也越来越低, 这是与传统电子浓度观点相一致的^[15]. 掺 Fe 或 Co 后相变温度向低温移动, 也表明随着 Fe 或 Co 含量的增加材料母相结构趋向于稳定. 材料相变滞后的增加和减少是与相变过程中摩擦损耗的增加和减少相对应的^[16].

进一步, 仔细对比 Fe 和 Co 替代 Ni 元素的结果, 可以发现, 虽然 Fe 和 Co 替代 Ni 元素对相变温

度的影响趋势是相似的,然而其影响强度很不相同,即平均每个 Fe 原子替换 Ni 原子相变温度下降 30K,而每个 Co 原子替代 Ni 原子后则下降约 100K. 这说明,Fe 和 Co 对化合物立方相的稳定性贡献不同. 少量 Fe 元素的添加支持 $B2$ 立方相的稳定,而大量的 Fe 元素则表现出使材料生成面心立方相的趋势. 而 Co 元素则在整个成分范围内都表现出强烈支持 $B2$ 立方相稳定性的特点. 对于居里温度,Fe 和 Co 元素则表现出完全相反的影响趋势,表明在交换作用方面,Fe 与 Co 元素的作用是相反的,Fe 的含量在一个范围内 ($0 < x < 5$) 降低化合物的磁有序温度,而 Co 则在整个成分范围内都使材料的磁有序温度上升.

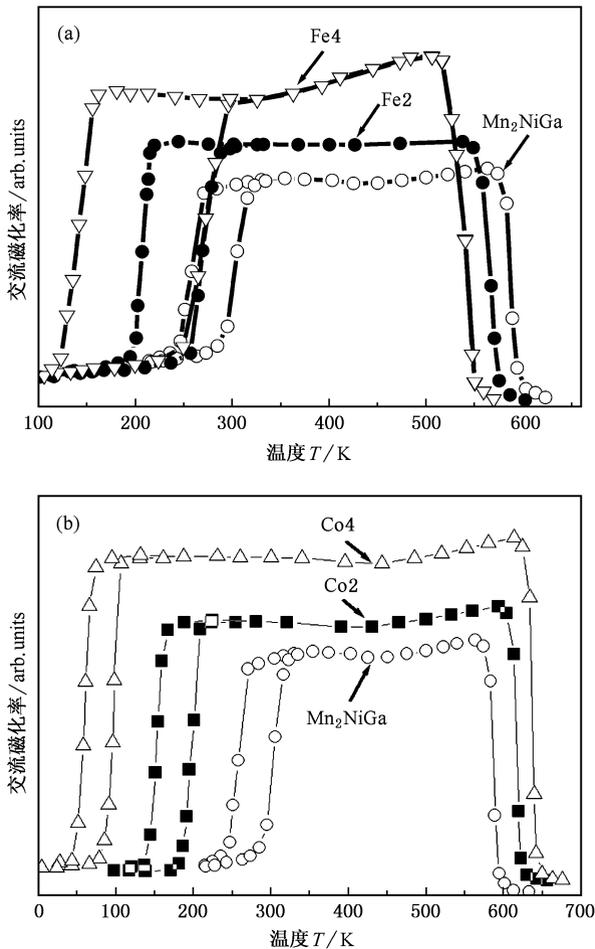


图 3 (a) $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe_xGa_{25}$ 合金样品和 (b) $Mn_{50}Ni_{25-x}Co_xGa_{25}$ 样品的交流磁化率与温度的关系曲线

在上面的讨论中,可以看到,较低电子浓度有利于母相(立方 $B2$ 结构)的稳定. 但是带有相同 Fe 或 Co 掺杂量的合金(例如 Fe 和 Co 的含量都是

$x = 2$) 却表现出不同的特点. 掺 Fe 量 $x = 2$ 的样品电子浓度是 6.71,其相变温度是 240K,而 Co 的含量 $x = 2$ 的样品的电子浓度是 6.73,比相同 Fe 百分含量的样品的电子浓度要高,而其相变温度降低到 77K 以下,远远低于前者,这似乎和电子浓度的观点矛盾. 在上面的讨论中也提到,掺杂 Fe 或 Co 后,材料的晶格参数缩小,我们认为这种晶格的反常变化与材料结构的稳定性密切相关. 也就是说,对于某一种结构,缩小的晶格更有利于该相的稳定存在. 如此可以相信电子浓度和晶格变化的竞争,调制着材料马氏体相变的发生温度. 当然 Fe 和 Co 元素在合金中不同的磁性行为所造成的影响也是一个不可回避的因素,进一步的研究正在进行之中.

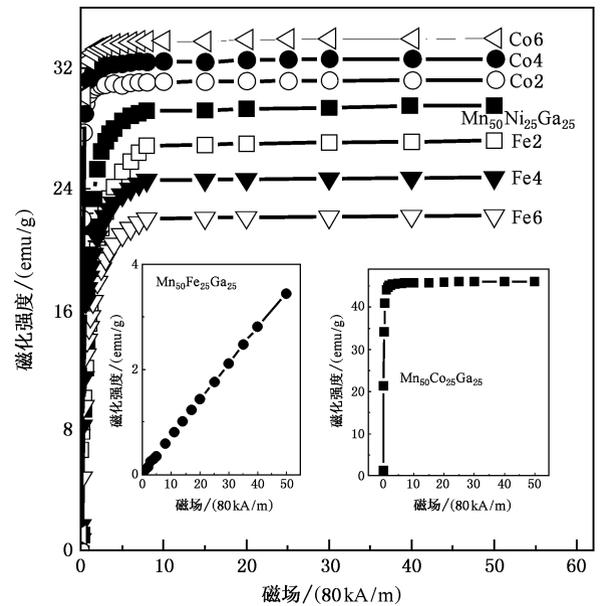


图 4 $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe_xGa_{25}$ 合金样品的室温磁化曲线(插图分别是 $Mn_{50}Fe_{25}Ga_{25}$ 和 $Mn_{50}Co_{25}Ga_{25}$ 合金样品在 5K 下的磁化曲线)

在 Ni_2MnGa 材料中, Mn 原子是合金磁性的主要贡献者. 在合金中,利用 Mn 替代 Ni 后,添加的 Mn 原子和原来的 Mn 原子形成反铁磁排列,从而使材料的磁性大大降低^[17,18]. 然而,当添加的 Mn 上升到和原有的 Mn 同样数量时,也就是 Mn_2NiGa 时,我们发现材料仍旧体现了宏观的铁磁特性,这表明添加的 Mn 原子和原来的 Mn 原子的磁矩大小并不相同. 材料实际上形成了亚铁磁性. 我们还知道在 Heusler 合金中 Ni 原子的磁矩很小(小于 $0.3\mu_B$),而 Co 和 Fe 原子的磁矩要比 Ni 原子大得多^[6,19]. 图 4 示出了材料随 Fe 和 Co 含量增加,母相饱和磁化强度的变化趋势. 从图中可以看到, Mn_2NiGa 的饱和磁化强

度是 29.5emu/g . 随着 Fe 含量的增加(当 $x < 5$ 时), 材料的饱和磁化强度线性减小. 简单的计算可知每个 Fe 原子的加入使材料的饱和磁化强度约减小 1.25emu/g , 相当于 Fe 原子贡献约 $1.25\mu_B$ 的磁矩. 由此可以相信由于带有更大磁矩的 Fe 参与了与原来 Mn 原子的反铁磁排列从而降低了材料的总的磁性. 当 Fe 含量为 $x > 5$ 时, 材料中生成反铁磁性的 γ 相, 同样起到了降低饱和磁化强度的作用. 对于掺 Co 的样品而言, 与掺 Fe 元素的样品相反, 随着 Co 含量的增加, 材料的饱和磁化强度线性增加, 这表明带有更大磁矩的 Co 参与了与原来 Mn 原子的铁磁排列. 平均每个 Co 原子的加入使材料的饱和磁化强度增加 0.75emu/g , 相当于 Co 原子贡献约 $0.82\mu_B$ 的磁矩. 同时, 像上面已经提到的那样, 由于 Fe 和 Co 元素在交换作用方式及其强度方面的不同, 导致了 Fe 与 Co 对居里温度完全相反的影响. 插图中分别出示了两种极端替代情况: Mn_2FeGa 和 Mn_2CoGa 合金在 5K 下的磁化曲线. 其中前者为纯 γ 相结构, 后者为纯 B2 结构, 从图中可以看到, Mn_2FeGa 呈现反铁磁的特性, 而 Mn_2CoGa 呈现出典型的铁磁特性, 这进一步支持了我们上述论证.

另外, 非常值得注意的是, 在实验中我们发现极少量 Fe 的掺入使材料的马氏体相变对应力更加敏感, 并且大大降低了材料的脆性. 这使得材料的超弹性有了极大的改善. 图 1(e) 示出了经过研磨引入少量应力后的粉末样品的 XRD 结果. 从图中可以看到, 少量的应力就可以使材料由立方母相相变到四角马氏体相, 而这样的现象在相变温度更高的 Mn_2NiGa 中并未观察到. 这可以定性说明掺杂后材料的马氏体相变对应力更加敏感. 从图 3 可以看到, 当 Fe 含量为 $x = 4$ 时, 材料的相变和逆相变温度

分别在 150K 和 250K, 这样的温度接近而又略低于室温, 从而可能具有良好的室温超弹性. 在前人的工作中, 人们经常利用 Fe 元素来改善材料的机械性能. 但是在这种情况下无一例外的是 Fe 元素的掺入都使材料中产生了第二相——面心立方的 γ 相, 或者说 Fe 的掺入有使材料形成 γ 相的趋势. 通常 γ 相具有良好的延展性, 材料机械性能的改善是与 Fe 掺入产生 γ 相密切相关的^[13, 20, 21]. 在我们掺 Fe 元素的 Mn_2NiGa 样品中, 对于延展性的提高同样的解释应该是合适的. 有关材料的超弹性能方面的研究正在进行之中.

4. 结 论

本工作研究了 Fe 和 Co 元素对铁磁性形状记忆合金 Mn_2NiGa 的结构、马氏体相变、磁性及机械性能的影响. 发现用少量的 Fe 替代 Mn_2NiGa 中的 Ni, 能够使材料的马氏体相变温度向低温推移, 降低材料的居里温度和饱和磁化强度, 并且能够极大改善材料的机械性能. 但是过多 Fe 元素的掺入将在材料中形成第二相(面心立方的 γ 相). 材料机械性能的提高与 γ 相的形成密切相关. 用 Co 元素替代 Ni 掺入 Mn_2NiGa 样品中, 材料的相变温度有很大程度的降低, 饱和磁化强度和居里温度都有较大的提高. 在从 Mn_2NiGa 到 Mn_2CoGa 的整个替代过程中, Co 元素始终起到了稳定母相立方结构的作用. 研究还进一步指出, 材料母相 B2 结构的稳定性是与晶格参数和电子浓度两方面相关的. 另外, 还发现 Fe 和 Co 元素在合金中呈现出相反的交流作用, 导致了 Fe 和 Co 对材料居里温度和饱和磁化强度完全相反的影响.

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [2] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
- [3] O'Handley R C, Murray S J, Marioni M, Nembach H, Allen S M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4712
- [4] Liu Z H, Hu F X, Wang W H, Chen J L, Wu G H, Gao S X, Ao L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 234 (in Chinese) [柳祝红、胡凤霞、王文洪、陈京兰、吴光恒、高书侠、敖玲 2001 物理学报 **50** 234]
- [5] Likhachev A A, Ullakko K 2000 *Euro. Phys. J. B* **14** 263

- [6] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424
- [7] Fujita A, Fukamichi K, Gejima F, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054
- [8] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Ser. Mater.* **44** 2393
- [9] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290
- [10] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishid K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [11] Zheng H X, Liu J, Xia M X, Li J G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54**

- 1719 (in Chinese) [郑红星、刘 剑、夏明许、李建国 2005 物理学报 **54** 1719]
- [12] Liang T, Jiang C B, Xu H B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1719 (in Chinese) [梁 婷、蒋成保、徐惠彬 2005 物理学报 **54** 1719]
- [13] Li Y X, Liu H Y, Meng F B, Yan L Q, Liu G D, Dai X F, Zhang M, Liu Z H, Chen J L, Wu G H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3594
- [14] 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
- [15] Chemenko V A 1999 *Scr. Mater.* **40** 523
- [16] Cui Y T, Zhu Y B, Liao K J, Wang W L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2001 (in Chinese) [崔玉亭、朱亚波、廖克俊、王万录 2004 物理学报 **53** 2001]
- [17] Enkovaara J, Heczko O, Ayuela A, Nieminen R M 2003 *Phys. Rev. B* **67** 212405
- [18] Jiang C B, Muhammad Yousaf, Deng L F, Wu W, Xu H B 2004 *Acta Mater.* **52** 2779
- [19] Webster P J 1969 *Contemp. Phys.* **10** 559
- [20] Dai X F, Liu H Y, Yan L Q, Qu J P, Li Y X, Chen J L, Wu G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2534 (in Chinese) to be published [代学芳、刘何燕、阎丽琴、曲静萍、李养贤、陈京兰、吴光恒 2006 物理学报 **55** 2534]
- [21] Liu Z H, Zhang M, Wang W Q, Wang W H, Chen J L, Wu G H, Meng F B, Liu H Y, Liu B D, Qu J P, Li Y X 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 098221

Effect of Fe and Co in ferromagnetic shape memory alloy $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$ *

Liu Guo-Dong^{1,2)} Wang Xin-Qiang¹⁾ Dai Xue-Fang²⁾ Liu Zhu-Hong²⁾
Yu Shu-Yun²⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Wu Guang-Heng^{2)†}

¹ *Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

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

(Received 20 March 2006; revised manuscript received 4 April 2006)

Abstract

The ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa was developed recently. In order to improve the properties of this material and develop new ferromagnetic shape memory alloys, in this work an experiment of partially substituting Fe or Co for Ni in Mn_2NiGa alloys was carried out to examine the effect of Fe or Co in quaternary $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$ alloys on their structure, magnetic properties, martensitic transformation, and mechanical properties. Some interesting results were presented in this paper.

Keywords: ferromagnetic shape memory alloys, Heusler alloys, $Mn_{50}Ni_{25-x}Fe(Co)_xGa_{25}$

PACC: 7500, 8185

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

† E-mail: userm201@aphy.iphy.ac.cn