

哈斯勒合金 Ni-Co-Mn-Sn 的马氏体相变 及其磁热效应研究*

张浩雷 李 哲 乔燕飞 曹世勋 张金仓 敬 超†

(上海大学物理系, 上海 200444)

(2009 年 1 月 10 日收到, 2009 年 3 月 14 日收到修改稿)

通过结构和磁性测量, 研究了四元哈斯勒合金 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$) 的晶体结构和相变特征. 结果表明, Co 原子的掺杂不但没有影响三元哈斯勒合金 Ni-Mn-Sn 的原有结构, 而且还增强了样品在奥氏体相的铁磁交换作用. 此外, 通过 Maxwell 方程计算了其中三种成分样品 ($x = 2, 4, 6$) 的磁熵变 ΔS_M , 在磁场改变 50 kOe 情况下, 获得了 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在 320 K 附近约 37.09 J/kg K 的磁熵变.

关键词: 哈斯勒合金, Ni-Co-Mn-Sn, 马氏体相变, 磁热效应

PACC: 7155D, 6470K, 7530S

1. 引 言

铁磁性形状记忆合金既有热弹性马氏体形状记忆效应, 又具有在马氏体状态下由磁场诱发应变而形成的形状记忆效应, 是一种集“传感”与“驱动”的新型功能材料. 而哈斯勒合金 Ni-Mn-Ga 是最早被发现的铁磁性形状记忆合金, 这期间对这种材料的磁性性能进行了一系列的研究^[1-4], 发现该合金具有丰富的磁性, 不仅在马氏体状态下具有磁感生应变^[5], 而且在马氏体相变点附近也将产生较大的磁热效应^[6]. 近期, 在一些铁磁形状记忆合金 Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)^[7-10], Ni-Co-Mn-In^[11], Ni-Co-Mn-Sn^[12], Ni-Co-Mn-Sb^[13], Ni-Co-Mn-Ga^[14] 当中均获得了磁场诱导的马氏体相变, 不仅在合金降温过程中观察到了马氏体相变所带来的磁感生应变, 而且该类合金还在相变过程中及低温下表现出其他的奇特物理性质, 如反磁热效应^[15-17]和交换偏置现象^[18]等. 对此, 研究者发现对于第四元素(一般为过渡族金属元素, 如 Co, Cu, Fe 等)少量掺杂到 Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)合金中, 同样可形成赝四元哈斯勒合金, 并且使得合金母相中的铁磁交换得到提高, 进一步

增加母相与马氏体相的磁性差异, 另一方面还能提高三元哈斯勒合金的机械性能. 可以预见, 在三元 Ni-Mn-X ($X = \text{Sn}, \text{In}, \text{Sb}$)哈斯勒合金中尝试少量添加第四元素, 并对其结构、相变及磁性能进行系统的研究, 对于哈斯勒合金体系的进一步发展以及将来在各种器件中的应用具有举足轻重的意义. 本文以此为目的, 通过改变 Co 元素的掺杂量, 配比了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$)四元哈斯勒合金多晶样品, 对样品进行了 X 射线结构检测以及磁性测量, 在分析马氏体相变的基础上, 通过对比五个样品的磁化曲线和低温下的相分离行为, 讨论了 Co 元素的掺杂量对合金的铁磁性能的影响, 并计算了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2, 4, 6$)三个样品在相变点附近的磁熵变.

2. 实验方法

合金原料是纯度为 99.9% 的 Ni, Co, Mn, Sn 单质金属. 采用 WK2 型非自耗高真空电弧炉, 在高纯氩气保护下制备名义组分为 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$)多晶样品. 由于在电弧熔炼的过程中样品的质量损失小于 0.5%, 所以我们认为样品的真

* 上海市科委科技基金(批准号: 07JC14021, 08DJ1400202, 07JC14022)和国家自然科学基金(批准号: 10804068, 10774097, 10674092)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: cjing@staff.shu.edu.cn

实组分与名义上配比的组分基本相同. 然后, 为使成分均匀化以及原子高度有序排列, 熔炼后的多晶样品密封在真空石英管中进行 1173 K 高温退火处理 1 d, 然后在冰水中进行淬火处理. X 射线衍射分析采用日本理学公司 Dmax/RC 型 X 射线衍射仪, 进行室温下的晶体结构确定. 磁性测量利用美国 Quantum Design 公司的 PPMS (物性测量系统 Physical Properties Measurement System) 全自动集成测量系统的附件 VSM (振动样品磁强计) 分别测量样品磁化强度 (M) 与温度 (T) 之间的关系曲线, 以及降温过程中样品在零场冷 (ZFC) 状态下的一系列等温磁化曲线. 测量中所用的磁场范围为 0—5 T, 升降温速率均为 1.5 K/min.

3. 实验结果与分析

合金的晶体结构及晶格常数用 X 射线衍射来确定. 图 1 给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$) 合金样品在室温下的 X 射线衍射谱. 从 $x = 8$ 和 $x = 6$ 样品所测得的衍射谱, 可以看出两合金样品在室温下的晶体结构为 $L2_1$ 型立方结构. 我们取其(220)(400)和(422)三强峰, 对合金的晶格常数进行计算, 得出结果分别为 $a = 0.5980$ nm 及 $a = 0.5983$ nm. 对于 $x = 4$ 的样品, 其(220)峰虽已开始劈裂但并不完全, 表明样品在室温下已经开始出现马氏体相变, 但相变没有完成, 以至于母相与马氏体相在室温下出现共存. 然而, 随着 Co 掺杂的进一步降低, 从 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2$) 两个样品的衍射谱可以看出, 其三强峰已经完全劈裂, 表明样品在室温下就已经形成了马氏体相结构. 我们通过对比 Krenke 等所报到的结果^[19], 对图中的衍射峰指标化后发现, 两样品在室温下晶体结构为 $10M$ 调制的马氏体结构.

为了研究样品的相变特征, 图 2 给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在升温与降温过程中, 磁化强度 (M) 随温度 (T) 变化的关系曲线. 从图 2(a) 可以看出, $\text{Ni}_{49}\text{CoMn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 的样品在升温和降温过程中, 其磁化强度在 $T_1 = 330$ K 附近存在一个不明显的跃变, 类似于典型的反铁磁转变. 随着温度的下降, 样品显示出明显的铁磁行为. 然而, 从图 2(b), (c), (d) 可以看出, 随着 Co 原子掺杂量的增加, 在整个降温过程中 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2, 4, 6$) 三样品在高温区首先表现出顺磁行为. 随着温度的降低, 三样

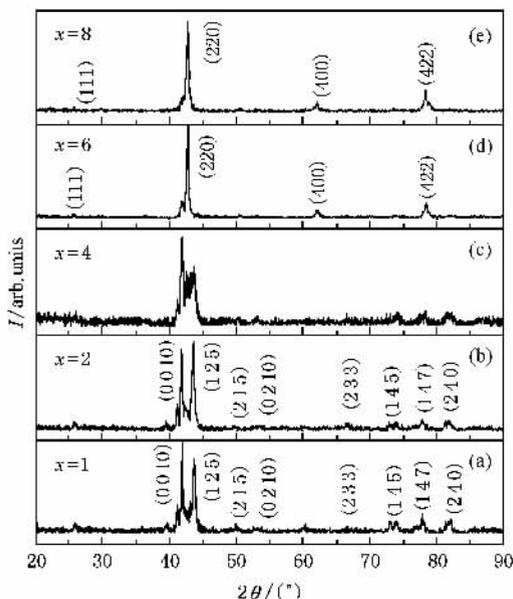


图 1 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在室温下的 X 射线衍射谱 (a) $\text{Ni}_{49}\text{CoMn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (b) $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (c) $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (d) $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (e) $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$

品的磁化强度在奥氏体居里温度 (T_C^A) 处出现急剧的升高, 表现出明显的铁磁行为. 进一步降低温度, 三样品的磁化强度在马氏体相变温度 (T_M) 表现出急剧下降, 表明样品开始发生马氏体相变. 然而, 随着温度下降到接近 T_C^M 时, 三样品的磁化强度均再一次升高, 表明其在马氏体相又一次出现铁磁转变. 我们也将 T_C^M 定义为马氏体相居里温度. 在随后的升温过程中, 三样品的磁化曲线在 T_M 附近存在明显的不可逆行为, 表现出大约 $\Delta T = 15$ K 热滞后, 这意味着样品在 T_M 处发生的马氏体相变具有一级结构相变特征. 此外, 当 Co 原子过量掺杂时, 如图 2(e) 所示, $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品首先在 T_C^A 处出现一个明显的二级磁相变, 当相变完成后, 随着温度的下降, 样品的磁化强度基本保持恒定, 且其升温与降温曲线在整个温区内也都具有可逆性, 说明该样品中不再存在马氏体相变.

为研究合金在低温下表现出的磁性, 我们随后测量了零场冷 (ZFC) 状态下的曲线, 并将它与场冷 (FC) 状态下的 $M-T$ 曲线进行了比较, 如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 样品在马氏体状态下, 随着温度的下降, 其 FC 和 ZFC 曲线发生明显的劈裂, 说明在场冷状态下, 受到冷却场的影响, 铁磁磁畴能克服反铁磁磁畴钉扎, 排列到与冷却场一致的方向上^[19, 20], 然而, 当样品经历零场冷过程时, 铁磁磁畴受反铁磁

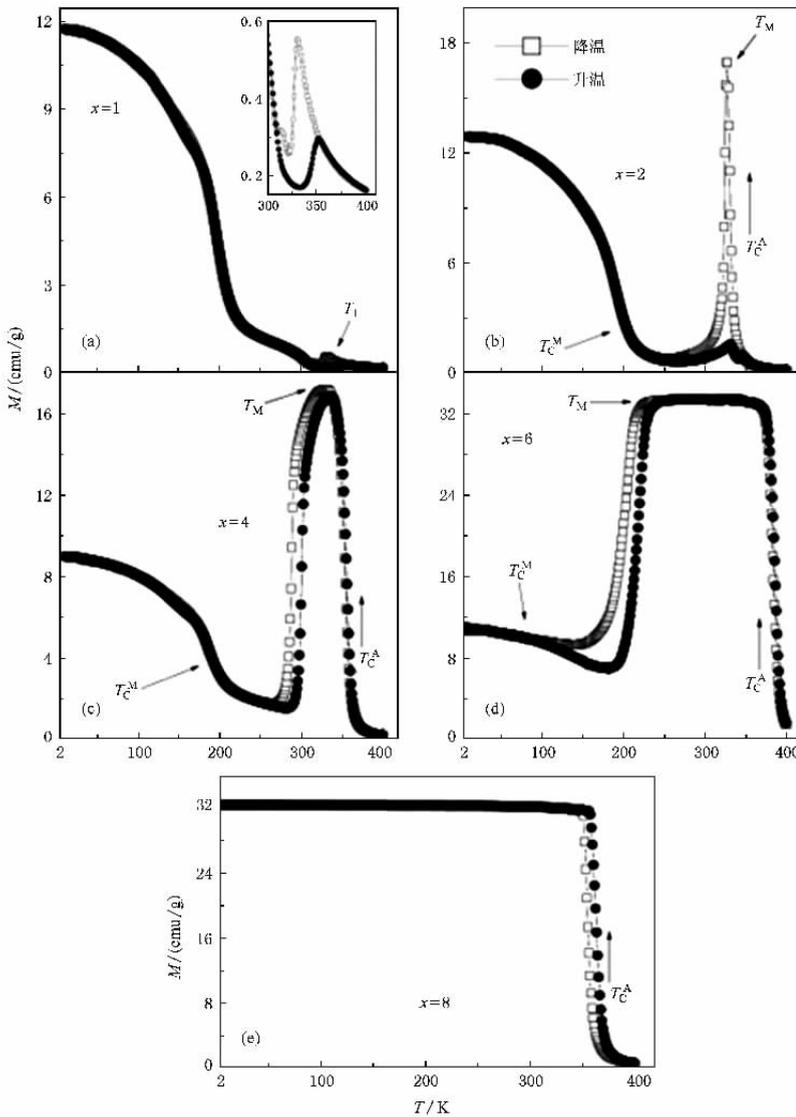


图2 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的磁化强度 (M) 随温度 (T) 变化的关系 (a) $\text{Ni}_{49}\text{CoMn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (b) $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (c) $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (d) $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (e) $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$

磁畴的影响,被钉扎在不同的方向上,但这种钉扎效应随着温度的升高被逐渐削弱,以至于样品只有在低温下其 FC 和 ZFC 曲线才出现明显的分离.另外,从此图还可以看出,随着 Co 原子掺杂的增加,样品的 FC 和 ZFC 曲线在低温下的劈裂程度变得越来越小.特别是在 Co 原子掺杂到一定程度后,发现 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的 FC 和 ZFC 曲线在低温下已经几乎重合,这种行为表明了 Co 原子重新激发了 Mn-Mn 之间的铁磁交换作用^[21],且随着 Co 原子的增加,样品中的铁磁成分明显增多,最终导致在 $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品中,其铁磁成分占据主导地位.

为研究样品在不同状态下的磁化行为,我们测量了具有明显马氏体相变特征的样品 ($x = 2, 4, 6$)

在不同温度下的磁化曲线,如图 4 所示.图 4(a), (b) 分别给出了 $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 和 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在马氏体相变温度附近的磁化曲线,从图 4 中的曲线分别可以看出,当温度略高于两样品的马氏体相变温度 T_M 时,由于受到铁磁成分的影响,其磁化强度在低场下表现出急剧增大,但随着磁场的不断增大,两样品的磁化强度却难以达到饱和,可将这种行为归结为两个方面的原因:首先, Mn 原子在样品中的含量要远远高于正分配比中 Mn 原子的含量,过剩的 Mn 原子要占据 Sn 原子的在晶格中的位置,而根据中子衍射的结果,表明与两个占据原位的 Mn 原子发生铁磁交换不同,占据 Sn 位的 Mn 原子与原位的 Mn 原子之间将发生反铁磁作用^[22].其次,从两

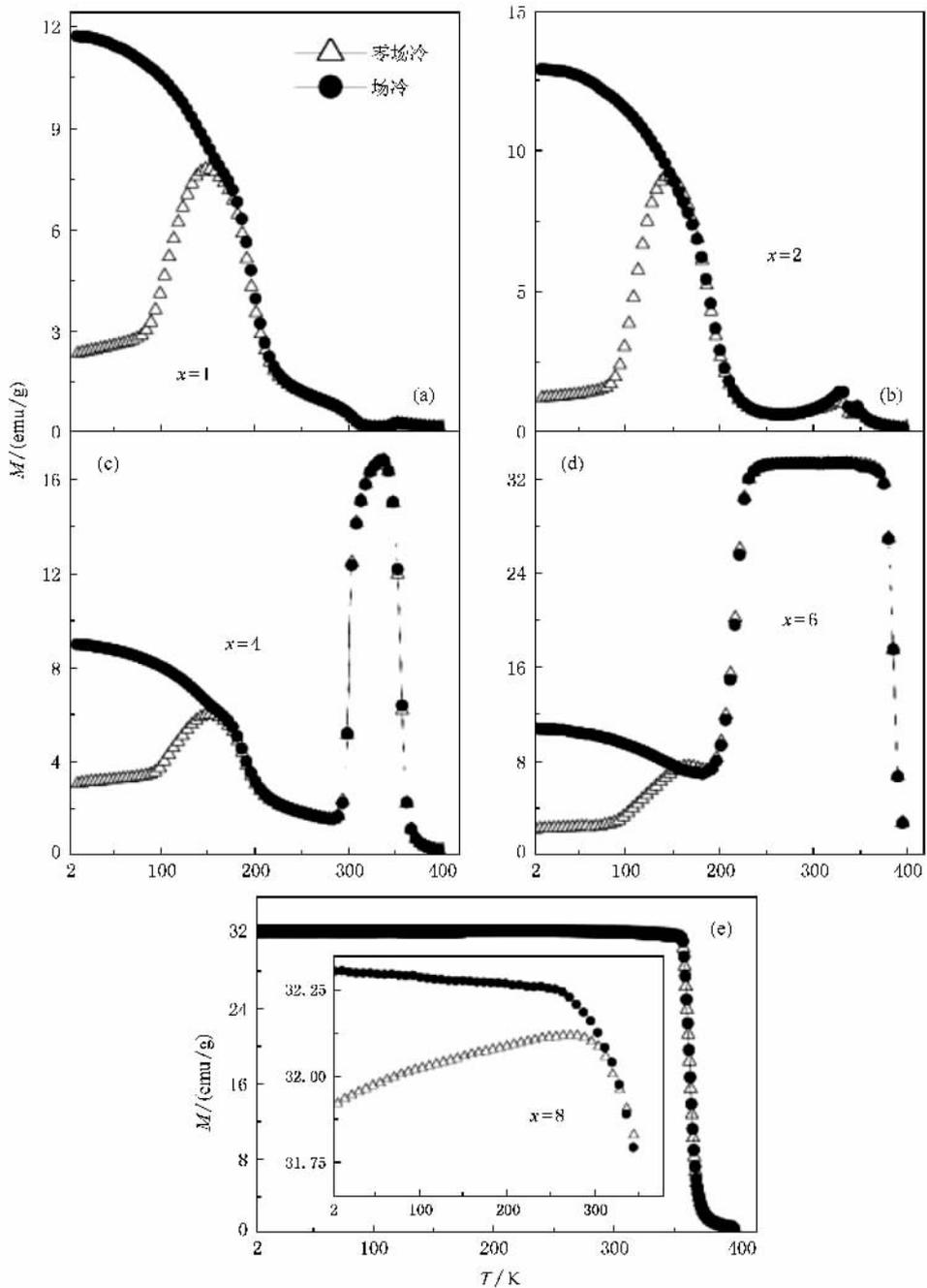


图3 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品的场冷(FC)与零场冷(ZFC)曲线 (a) $\text{Ni}_{49}\text{CoMn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (b) $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (c) $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (d) $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (e) $\text{Ni}_{42}\text{Co}_8\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$

样品的 $M-T$ 曲线可以看出(图 2(b),(c)),在发生马氏体相变前,都只经历了短程的铁磁有序,表明在其母相已经出现了部分反铁磁成分.那么,正是由于两样品中的反铁磁成分的存在才导致其磁化强度在高场下都不能达到饱和.当温度低于两样品的马氏体相变温度 T_M 时,随着温度的降低,马氏体相变的发生将进一步拉近 Mn-Mn 之间的距离,促使样品中

的反铁磁成分越来越多,因此,图 4(a),(b)中两样品的磁化曲线表现出饱和和磁场逐渐增大而磁化强度却急剧降低,直到完全转变到马氏体相时(此时温度远远低于 T_M)其磁化曲线显示出类似于反铁磁磁化曲线的行为.进一步对图 4 进行分析,可以看出在 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品中,随着 Co 原子掺杂的增加,样品在母相的磁化强度明显提高,这充分表明了 Co

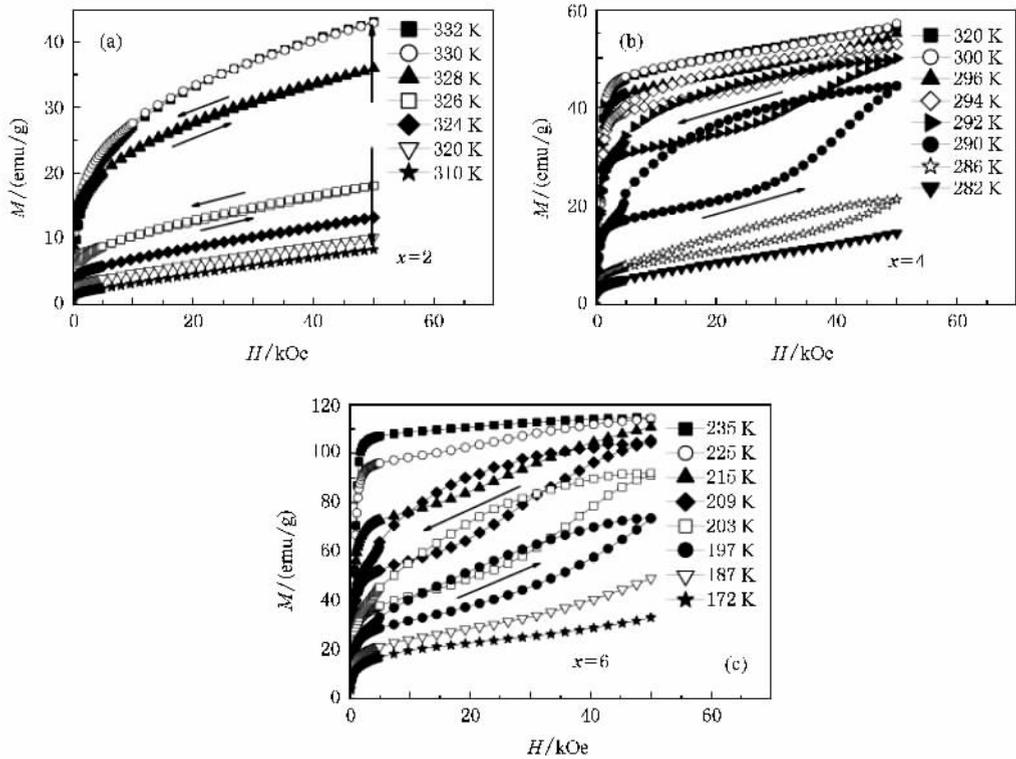


图4 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在不同温度下磁化强度 (M) 随磁场 (H) 变化的关系曲线 (a) $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (b) $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$; (c) $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ (1 Oe = 79.5775 A/m)

原子在样品中充当着“铁磁激发者”的角色,特别当 Co 原子在 Ni-Mn-Sn 样品中的掺杂达到一定程度后,从 $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在 235 K 所测得的 $M-H$ 曲线(图 4(c))可以看出,样品在其母相表现出明显的铁磁行为,而该样品的 $M-T$ 曲线(如图 2(d))同时也证明了其在发生马氏体相变前经历了一段长程的铁磁有序行为.然而,随着温度的降低,马氏体相变所导致的晶格畸变势必将导致 Mn-Mn 之间反铁磁交换得到增强,虽然样品的磁化强度仍然表现出明显下降,但是从磁化强度的数值和马氏体相变前后磁化曲线表现出的行为来看,样品中 Mn-Mn 之间的铁磁交换作用还是占据明显的主导地位.此外,从图 4(b),(c)还可以看出, $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 和 $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在相变附近的温度范围内,经过升场与降场的状态后(如图中箭头所示)出现了明显的变磁性转变,这种行为可归结为磁场诱导的反马氏体相变.然而,这种变磁性行为在 $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品中却不存在,这是由于该样品的反马氏体相变本身就不明显,同时其奥氏体相又具有短程的铁磁有序性.

从以上的分析可以看出,由于 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x=2,4,6$) 样品在马氏体相变过程中的磁性交换

产生突变, $\partial M/\partial T$ 较大且恒为正值,因此我们认为其在相变点附近应具有较大的正磁熵变,而磁熵变可由 Maxwell 方程表达为

$$\Delta S_M = \int_0^H (\partial M/\partial T) dH. \quad (1)$$

根据 Pecharsky 等^[23]的报道,方程(1)中的数值积分可利用梯形法则写成下式:

$$\Delta S_M(T_{av})_{\Delta H} \approx \frac{\Delta H}{2\Delta T} (\Delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \Delta M_k + \Delta M_n), \quad (2)$$

式中的 T_{av} 和 ΔT 分别代表最近邻不同温度下磁化曲线之间的平均温度和两温度之间的差值, ΔH 为升场步长, ΔM_k 表示在 $H = k \times \Delta H$ 的磁场下两条等温磁化曲线之间磁化强度的差值,而 $k=1$ 和 $k=n$ 则为 $H=0$ 以及 $H=H_{max}$ 下两曲线磁化强度之间的差值.于是,我们通过测量马氏体相变点附近温度的磁化曲线(近邻曲线间温度间隔为 1 至 2 K),如图 4 所示,并利用方程(2)计算了不同磁场变化下样品的磁熵变.

图 5 给出了不同磁场 (ΔH) 变化下 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x=2,4,6$) 样品的磁熵变 (ΔS_M) 随温

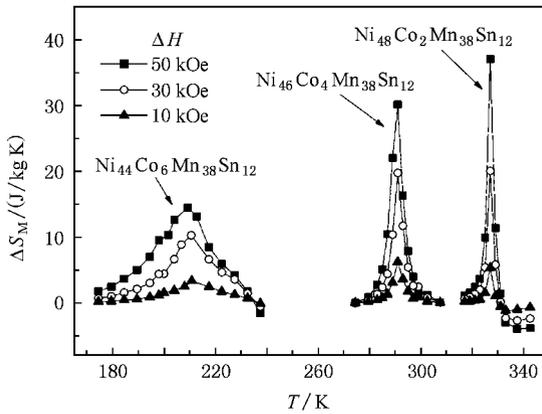


图5 不同磁场下 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2, 4, 6$) 样品磁熵变 (ΔS_M) 随温度 (T) 变化的关系曲线

度变化的关系曲线.从图中可以看出,在不同的 ΔH 下,所有样品的最大磁熵变均在马氏体相变温度附近出现,对于同一个样品,磁熵变 ΔS_M 随着 ΔH 的增大而明显增大,并且在 $\Delta H = 50$ kOe 的外加磁场变化下都没有达到饱和.进一步比较三个样品的磁熵变发现,在相同的 ΔH 下,样品的磁熵变随着 Co 原子的增加而逐渐减小.事实上,获得大的磁熵变与马氏体相变所引起的奥氏体相与马氏体相之间的磁跃变 ($\Delta M_{A \rightarrow M}$) 成正比关系^[17],若从这一点出发进行分析的话,我们从三样品的等温磁化曲线(如图4)可得知,相变所引起的 $\Delta M_{A \rightarrow M}$ 在数值上随着 Co 原子的增加而逐渐增大.按照这个观点,获得最大磁熵变的应该是 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品.然而从三样品发生马氏体相变的过程进行分析,却发现 $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品从奥氏体相转变为马氏体相所经历的温

度 ($\Delta T_{A \rightarrow M} = 10$ K) 远远要低于 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_4\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($\Delta T_{A \rightarrow M} = 25$ K) 以及 $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($\Delta T_{A \rightarrow M} = 50$ K) 样品,促使其 $\partial M / \partial T$ 的值较大.因此,我们在 $\Delta H = 50$ kOe 时,获得了 $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品 37.09 J/kg K 的磁熵变.在提高相变温度的情况下,其数量级已经超过了其他的三元铁磁形状记忆合金 Ni-Mn-Sn 和 Ni-Mn-In 等^[6, 9, 15-17],并远远高于磁制冷材料 $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)^{24}$ 的磁熵变.然而,对于 $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 和 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_6\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品,在相同磁场改变下, ΔS_M 要明显低于 $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品,当磁场改变为 50 kOe 时,两样品的最大 ΔS_M 分别为 30.15 J/kg K 和 14.5 J/kg K.

4. 结 论

本文研究了 Co 掺杂对三元哈斯勒合金 Ni-Mn-Sn 相变及磁性的影响.结果表明,随着 Co 原子的增加,样品中的马氏体相变越来越显著,其奥氏体相的铁磁交换作用也明显增强,从而导致样品的马氏体相变温度明显降低.当 Co 原子过量掺杂时,样品中不再存在马氏体相变行为.此外,对 $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 2, 4, 6$) 样品磁熵变的计算结果表明,在 $T = 320$ K 附近 $\text{Ni}_{46}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ 样品在 50 kOe 的磁场变化下的磁熵变 (ΔS_M) 达到了 37.09 J/kg K,且样品中的磁熵变行为随着 Co 原子的增加而急剧降低,表明只有当 Co 原子的适量掺杂才能够获得巨大的磁熵变.这些实验结果对于开发 Ni-Co-Mn-Sn 合金作为新型的磁制冷材料及其他功能上的应用具有一定的意义.

[1] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag.* B **49** 295
 [2] Planes A, Obrado E, Alfons G C, Manosa L 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3926
 [3] Zheludev A, Shapiro M S, Wochner P, Schwartz A, Wall M, Tanner E L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11310
 [4] O'Handley R C 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 3263
 [5] 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** 233 (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** 233]
 [6] Jing C, Chen J P, Li Z, Cao S X, Zhang J C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4450 (in Chinese) [敬超、陈继萍、李哲、曹世勋、张金仓 2008 物理学报 **57** 4450]

[7] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
 [8] Oikawa K, Ito W, Imano Y, Sutou Y, Kainuma R, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122507
 [9] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 450
 [10] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132505
 [11] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature (London)* **439** 957
 [12] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Sutou Y, Oikawa K,

- Fujita A, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192513
- [13] Yu S Y, Ma L, Liu G D, Liu Z H, Chen J L, Cao Z X, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242501
- [14] Yu S Y, Cao Z X, Ma L, Liu G D, Chen J L, Wu G H, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 102507
- [15] Pasquale M, Sasso C P, Giudici L, Lograsso T, Schlögl D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 131904
- [16] Khan M, Ali N, Stadler S 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 053919
- [17] Jing C, Li Z, Chen J P, Lu Y M, Cao S X, Zhang J C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3780 (in Chinese) [敬 超、李 哲、陈继萍、鲁玉明、曹世勋、张金仓 2008 物理学报 **57** 3780]
- [18] Li Z, Jing C, Chen J P, Yuan S J, Cao S X, Zhang J C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112505
- [19] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014412
- [20] Wachtel E, Henninger F, Predel B 1983 *J. Magn. Magn. Mater.* **38** 305
- [21] Ma L, Zhang H W, Yu S Y, Zhu Z Y, Chen J L, Wu G H, Liu H Y, Qu J P, Li Y X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 032509
- [22] Stager C V, Campbell C C M 1978 *Can. J. Phys.* **56** 674
- [23] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 565
- [24] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494

Martensitic transformation and magnetocaloric effect in Ni-Co-Mn-Sn Heusler alloy^{*}

Zhang Hao-Lei Li Zhe Qiao Yan-Fei Cao Shi-Xun Zhang Jin-Cang Jing Chao[†]

(Department of physics , Shanghai University , Shanghai 200444 China)

(Received 10 January 2009 ; revised manuscript received 14 March 2009)

Abstract

The crystal structure and phase transition in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ ($x = 1, 2, 4, 6, 8$) Heusler alloys were investigated by means of structure analysis and magnetism measurements. The results show that the doping of the Co atom affects neither the original structure of Ni-Mn-Sn Heusler alloys, nor the ferromagnetic interaction strengthens in the austenitic state. Furthermore, based on Maxwell equation, the magnetic entropy change (ΔS_M) of three samples ($x = 2, 4, 6$) has been calculated. A large magnetic entropy change of 37.09 J/kg K at about 320 K for a magnetic field change of 50 kOe is obtained in $\text{Ni}_{48}\text{Co}_2\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$ alloy.

Keywords : Heusler alloys, Ni-Co-Mn-Sn, martensitic transformation, magnetocaloric effect

PACC : 7155D, 6470K, 7530S

* Project supported by the Science & Technology Committee of Shanghai Municipality (Grant Nos. 07JC14021, 08DJ1400202, 07JC14022) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804068, 10774097, 10674092).

† Corresponding author. E-mail : cjing@staff.shu.edu.cn