

哈斯勒合金 Ni-Fe-Mn-In 的马氏体相变与磁特性研究

张元磊 李哲 徐坤 敬超

Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy

Zhang Yuan-Lei Li Zhe Xu Kun Jing Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 066402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.066402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.066402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

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>

铈低压冲击相变数值模拟研究

Numerical study of shock-induced phase transformation of cerium under low pressure

物理学报.2012, 61(20): 206401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206401>

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 Ni₅₀Mn₃₆In₁₄ 相变和磁性的影响

The influence of Cu on the magnetic and martensitic transformation properties of Ni₅₀Mn₃₆In₁₄

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

哈斯勒合金 Ni-Fe-Mn-In 的马氏体相变与磁特性研究*

张元磊¹⁾²⁾ 李哲^{1)2)†} 徐坤¹⁾²⁾ 敬超³⁾

1)(曲靖师范学院物理与电子工程学院, 曲靖 655011)

2)(云南省高校先进功能材料与低维材料重点实验室, 曲靖 655011)

3)(上海大学物理系, 上海 200444)

(2014年8月26日收到; 2014年9月25日收到修改稿)

利用电弧炉制备了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 多晶样品, 通过结构和磁性测量, 系统分析了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 样品的晶体结构和马氏体相变. 结果表明, 三样品在室温下呈现出了不同的晶体结构. 同时, 随着 Fe 含量的增加, 样品的马氏体相变温度急剧下降, 而铁磁性却逐渐增强. 研究了 Fe3 和 Fe5 样品在反马氏体相变过程中的磁电阻和磁卡效应. 在外加 3 T 的磁场下, 两样品在反马氏体相变区域所表现出的磁电阻效应分别约为 -46% 和 -15%, 而等温熵变则约为 $6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $9.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 然而, 伴随非常宽的相变温跨和较小的磁滞损失, Fe3 样品在反马氏体相变区域的净制冷量达到 $96 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

关键词: 哈斯勒合金, 马氏体相变, 磁电阻效应, 磁卡效应

PACS: 64.70.kd, 81.30.Kf, 73.43.Qt, 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.64.066402

1 引言

自从 2004 年日本学者 Sutou 等首次在富 Mn 配比的 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-y}\text{X}_y$ ($X = \text{Sn}, \text{In}, \text{Sb}$) 铁磁哈斯勒 (Heusler) 合金中发现具有变磁性行为的热弹性马氏体相变以来, 人们无论是关于它们的物性在实验上的观察, 还是对变磁性转变机理的理论解释方面, 都进行了大量的报道^[1-4]. Ni-Mn 基变磁性哈斯勒合金的典型特征主要表现在马氏体相变前后晶体和自旋结构之间的紧密关联性方面, 即“磁晶耦合”. 在高温情况下, 该合金体系的母相表现为高对称性的 $L2_1$ 立方结构, 原子间的有序排列使占据原位的 Mn-Mn 之间容易形成铁磁交换作用, 在居里温度以上呈现出典型的铁磁行为并显示出较高的饱和磁化强度. 在降温过程中, 该体系合金可转变为低对称性的 $L1_0$ 马氏体相, 或者呈现出数种马

氏体变体的调制结构, 由这种晶格畸变及其所带来的原子占位在微观尺度上的重新排列使合金的马氏体相自旋结构发生了显著变化, 并呈现出多重的磁化特性, 包括铁磁、反铁磁、顺磁及多相共存条件下的磁玻璃状态等^[5-11], 导致该类合金在马氏体相变过程中具有明显的变磁性特征.

更为有趣的是, 该类合金的变磁性转变通常将促使其母相与马氏体相之间在宏观上产生较大的磁化强度差异 (ΔM), 在等温条件下, 通过外加磁场所提供的 Zeeman 能 ($\mu_0 \Delta M \cdot H$) 也可驱动马氏体相变的发生, 即人们所熟知的“磁场驱动的变磁性转变”^[12,13]. 磁场驱动的变磁性转变是该体系合金区别于以 Ni-Mn-Ga 为代表的传统铁磁形状记忆合金的一个重要标志, 尤其是合金在此过程中所体现出的多种功能效应, 如变磁性形状记忆效应^[14,15]、磁卡效应^[16-19]、磁电阻效应^[20,21] 及低温

* 国家自然科学基金 (批准号: 11364035, 11404186, 51371111)、上海市科委基础研究重点计划 (批准号: 13JC1402400)、云南省科技厅应用基础研究面上项目 (批准号: 2013FZ110) 和曲靖师范学院创新团队研究计划 (批准号: TD201301) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zheli@shu.edu.cn

马氏体态的交换偏置行为等^[4-8], 在多个领域具有潜在的应用前景. 同时, 近年来的大量研究也表明, 为获得两相之间更高的 $\mu_0\Delta M \cdot H$, 可通过适量的第四元素(一般为过渡族金属元素, 如: Co, Cu, Fe等)替代Ni-Mn-X ($X = \text{In, Sn, Sb}$)合金中Ni原子或Mn原子, 这样不仅可以更容易地实现合金中的磁场诱导马氏体相变, 而且相比于三元合金, 这些四元合金在磁场诱导马氏体相变过程中所表现出的多功能特性将得到显著的改善^[3,4,22-25]. 本文以Fe替代Ni, 并通过改变Fe原子的含量, 制备了四元哈斯勒合金 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$)多晶样品, 系统探讨了Fe的替代量对样品结构、马氏体相变和磁性的影响. 以此为基础, 进一步研究Fe3和Fe5样品在马氏体相变区域的磁电阻和磁卡效应.

2 实验方法

名义配比为 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$)的系列样品, 其制备过程中所使用的原料为纯度99.9%的Ni, Fe, Mn和99.999%的In四种单质金属. 采用WK2型非自耗高真空电弧炉, 在高纯氩气的保护下对所配制的试样进行熔炼, 所得到的铸态合金熔损率小于1%. 为了使熔炼后的多晶样品成分均匀化以及原子高度有序排列, 将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. 样品在室温下的结构表征采用日本理学公司的Rigaku D/max-Ultima IV多功能X射线衍射仪. 磁性和输运性质的测量利用美国量子设计公司(QD, Inc.)的Versalab物性测量系统.

3 实验结果与分析

图1给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$)样品在室温下的X射线衍射谱. 可以看出, 随着Fe含量的增加, 样品在室温下的晶体结构发生了明显的变化, 从低对称性的马氏体结构逐渐向高对称性的奥氏体结构转变. 根据图中所对应的衍射角(2θ), 计算出面间距, 并根据衍射强度比 I/I_0 , 同时对比标准衍射谱, 分别对Fe1和Fe5样品的晶面指数进行了标定, 结果如图1(a)和(c)所示. 分析得出, Fe1样品在室温下呈现14M调制的正交马氏体结构, 其晶格参数分别为 $a = 0.4292 \text{ nm}$, $b = 0.5846 \text{ nm}$ 及 $c = 3.0115 \text{ nm}$. 与之不同, Fe5样

品在室温下为标准的 $L2_1$ 型立方奥氏体结构, 其晶格参数为 $a = 0.5996 \text{ nm}$. 此外, 从图1(b)可以明显发现Fe3的样品(220)峰虽已劈裂但不完全, 从其他角度的衍射峰分析可知, 该样品在室温下主要为奥氏体态, 并伴随少量的马氏体态共存.

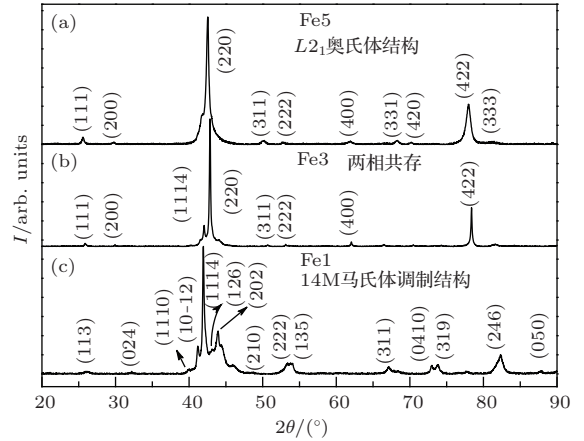


图1 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$)样品在室温下的X射线衍射图谱

为了研究样品的相变特征, 我们测量了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ 样品在场冷(FC)和场热(FW)过程中磁化强度(M)随温度(T)变化的关系曲线, 如图2所示. 从图2(a)可以看出, Fe1样品在370—400 K的温区内存在不明显的正反马氏体相变, 并在整个温区内都表现出较弱的磁化强度, 在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Fe}_2\text{In}_{13}$ 合金中也观察到了类似的行为^[25]. 这种现象表明Fe的少量替代很难激发Mn-Mn之间的铁磁耦合. 然而, 随着Fe含量的增加, 降温过程中Fe3和Fe5样品的磁化强度在奥氏体居里温度(T_C^A)处出现急剧升高, 表现出明显的铁磁行为. 随着温度进一步下降, 在 M_s 处出现磁化强度的急剧降低, 表明样品开始发生正马氏体相变, 当温度达到 M_f 时, 磁化强度基本趋于稳定, 此时相变完成, M_s 和 M_f 分别代表正马氏体相变的起始和完成温度. 在随后的升温过程中, 两样品在 A_s 处开始发生反马氏体相变直到 A_f 处相变完成, 同时伴随较大的热滞后 ΔT , 表明马氏体相变具有一级结构相变特征. 此外, 从图2(a), (b)和(c)中的FC曲线可以看出, 三样品在 T_C^M 处随温度降低表现出磁化强度的增加, 表明它们在马氏体相变又一次发生二级磁相变, 所对应温度为马氏体相居里温度. 表1给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ 样品价电子浓度、马氏体相变过程中的特征温度及其热滞后. 可以看出, 随着Fe含量的增加, 正马氏体相变特征温度迅速地

表1 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 样品的价电子浓度, 正反马氏体相变过程中的特征温度及正反马氏体相变过程中的热滞后 ΔT , 其中 $\Delta T = [(A_f + A_s) - (M_f + M_s)]/2$

x	e/a	M_s/K	M_f/K	A_s/K	A_f/K	$\Delta T/\text{K}$
1	7.96	373	350	385	398	30
3	7.92	287	210	221	290	7
5	7.88	231	174	256	280	65.5

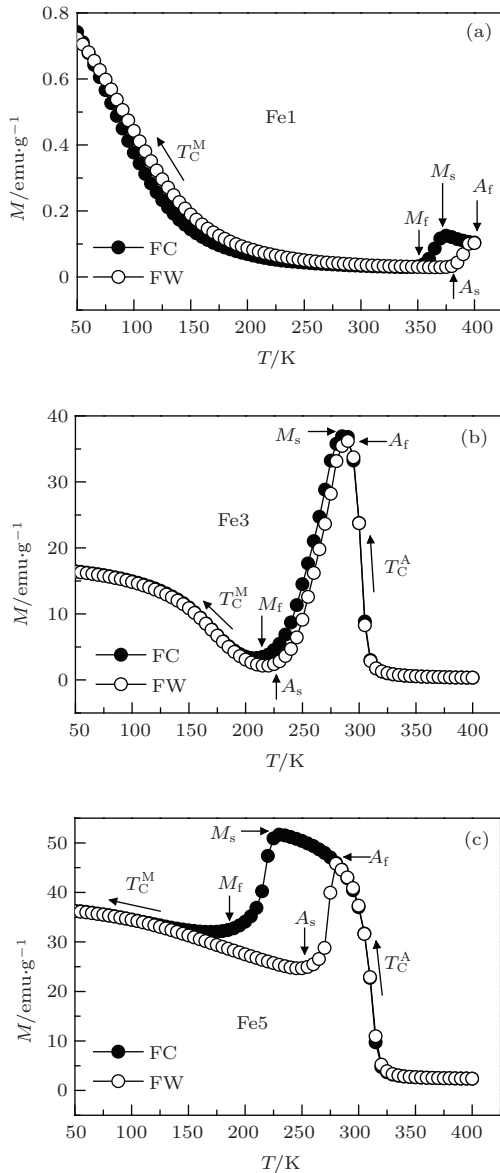


图2 在外加 0.05 T 磁场条件下, $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 样品磁化强度 (M) 随温度 (T) 的变化关系曲线, 其中 FC 表示场冷, 而 FW 则表示场热

向低温方向移动. 然而, 受到三样品的热滞后变化不规律的影响, 它们的 A_s 随 Fe 含量的增加则呈现出先减小后增大的趋势. 从价电子浓度 (合金中每个原子所包含价电子数的加权平均 [26]) 的角度来

考虑, 三种样品的 e/a 随着 Fe 掺杂的增加从 7.96 降低到 7.88, 符合传统的价电子浓度理论对马氏体相变的影响观点, 即马氏体相变温度应该随着价电子浓度的减小而降低 [1]. 同时从电子杂化轨道的观点来看, Ye 等 [27] 利用硬 X 射线光电子能谱和第一性原理对块材 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ 的马氏体相变进行了研究, 发现 Ni 的 3d 轨道和占据 Sn 位的 Mn 原子的 3d 轨道之间的杂化对 Ni-Mn 基哈斯勒合金中的马氏体相变起了至关重要的作用. Khan 等 [28] 也通过一系列不同配比样品的对比, 发现 Ni-Mn 基哈斯勒合金中任何针对 Ni, Mn 的替代都会抑制这种杂化作用, 驱使马氏体相变向低温方向移动. 综合上述观点, 对于 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ 样品, 当 x 含量从 1 到 5 进行替代时, 贡献于杂化作用的 Ni 相对含量会降低, 从而弱化这种 3d-3d 轨道杂化, 使得相变向低温方向移动.

为进一步研究样品在不同温度下的磁化行为, 我们测量了 $\text{Ni}_{40-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 样品的等温磁化曲线, 如图 3 所示. 对于 Fe1 的样品, 图 3(a) 给出了其在马氏体态不同温度下的磁化曲线. 可以看出, 该样品在马氏体态高温区域表现出顺磁或反铁磁行为. 当温度降低时, 在 T_c^M 以下的磁化曲线才逐渐显示出类铁磁性特征, 该现象与样品在马氏体态的二级磁相变有关. 随着 Fe 含量的增加, 由图 3(b) 中在 290 K 所测得的磁化曲线可以看出, Fe3 样品在奥氏体态的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, 其磁化强度却难以达到饱和. 这是因为样品中 Mn 原子的含量要远远高于正分配比中 Mn 的含量, 过剩的 Mn 原子要占据 In 原子在晶格中的位置, 这些 Mn 原子与原位的 Mn 原子之间将更倾向于反铁磁耦合 [29]. 显然, 此时样品中的 Fe 含量还不能完全抑制 Mn-Mn 原子之间的反铁磁作用, 但已经起到削弱 Ni 原子的 3d 轨道和占据 In 位的 Mn 原子的 3d 轨道之间杂化的作用, 导致该样品在奥氏体态出现短程的铁磁有序 (见图 2(b)). 随着 Fe 含量的进一步增加, 由图 3(c) 在 285 K 所测得的磁化曲线可以观察到, Fe5 样品在奥氏体态的磁化强度已经基本达到饱和. 同时, 根据图 3(b) 和 (c) 分别在 200 K 和 240 K 所测得的磁化曲线, 可以看到 Fe3 和 Fe5 样品的磁化强度显著降低, 这是由于马氏体相变所引起的晶格畸变将进一步拉近 Mn-Mn 之间的距离, 致使两样品中的反铁磁成分逐渐增多. 然而, 当两样品的温度降到 50 K 时, 它们的磁化行为又重新回到典型

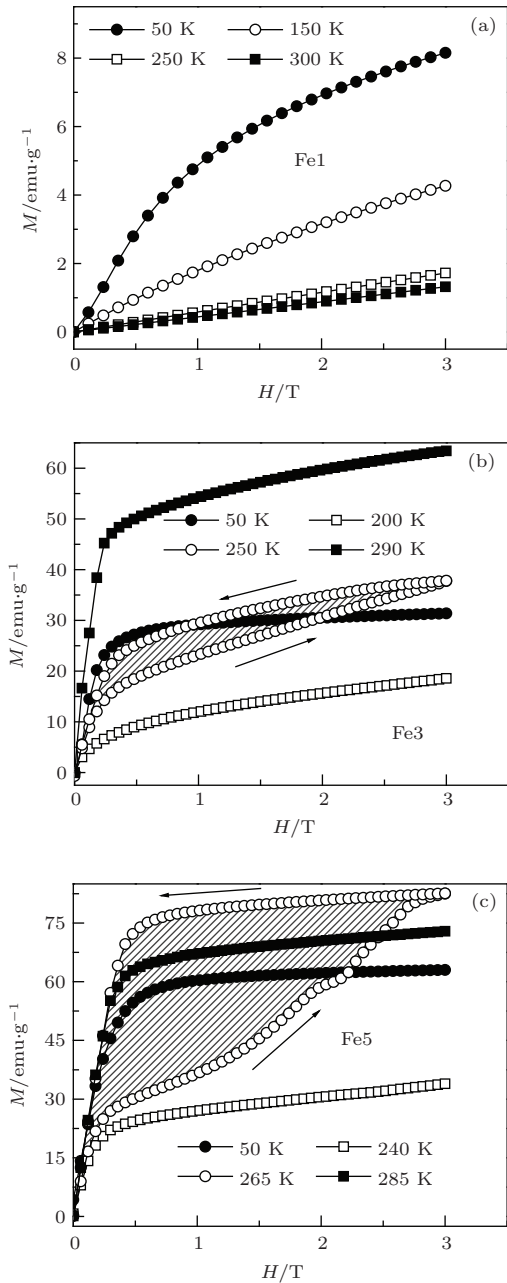


图3 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) 样品在不同温度下的磁化曲线. 测量前先将样品的温度降到低温马氏体态, 然后再升到目标温度进行磁化曲线的测量; 其中, 图(b)和(c)中的阴影部分表示同一温度下加磁场和退磁场过程中的磁滞损耗.

的铁磁特征. 显而易见, Fe5在整个测量温区的磁化强度都要明显大于Fe3, 充分表明Fe原子的适量替代确实能够增强样品在奥氏体态和马氏体态的铁磁性. 此外, 从图3(b)和(c)还可以看出, Fe3和Fe5样品分别在250 K和265 K温度下的磁化曲线在升磁场和降磁场的过程中具有磁滞现象, 尤其是Fe5样品在磁化过程中更是展现出明显的变磁性转变, 说明该样品在此温度下具有由磁场诱导的完全反马氏体相变, 即样品从100%的马氏体态转变为

100%的奥氏体态. 然而, 这种变磁性行为在退磁过程中却突然消失, 而是保持明显的铁磁行为. 这是因为磁场所提供的Zeeman能还不足以克服该样品在相变过程中较大的热滞后, 并引起较大的磁滞损耗, 如图3(c)中阴影部分所示. 另外, 由于Fe3的样品存在非常宽的转变温度, 以至于在3 T的磁场变化范围下, 该样品只有少量的马氏体态被转化为奥氏体态, 其磁化曲线则表现出不明显的变磁性行, 所伴随的磁滞损耗也显著降低, 如图3(b)中阴影部分所示.

从上文的实验结果以及分析可以看出, Fe的替代能够对 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ 合金的相变温度及其磁性起到调制的作用, 特别是Fe3和Fe5的样品都具有磁场诱导反马氏体相变行为. 因此, 有望在 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 3, 5$) 合金的反马氏体相变区域获得较大的磁电阻和磁卡效应.

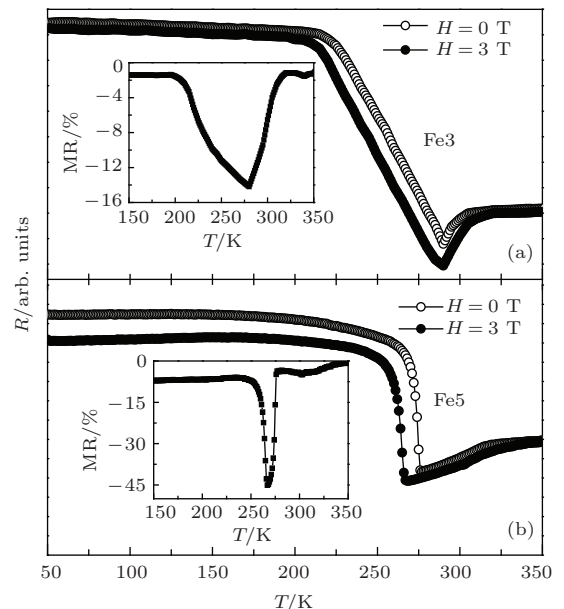


图4 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 3, 5$) 样品在不同磁场下电阻 (R) 随温度 (T) 之间变化的升温曲线. 插图分别为两样品在外加3 T磁场下反马氏体相变区域的磁电阻 (MR) 效应.

图4(a)给出了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 3, 5$) 样品电阻随温度的变化曲线, 其中包括零场和外加3 T磁场条件下的升温曲线. 由图可见, 两样品在200—300 K温度范围内的电阻都出现了明显的跃变, 这是由于马氏体相变会改变样品的电输运性质, 与图2中的磁化测量基本一致. 同时, 两样品在高温区域母相的电阻随着温度呈现类似线性上升趋势, 表明它们在奥氏体态具有类金属的性质. 然而, 两样品在低温马氏体态的电阻与温度却呈负斜率的线性关系, 表明它们在马氏体态具有类

半导体性质. 两样品在马氏体相变过程中的电阻剧烈变化可归结于两方面原因. 首先是“电声子散射”^[3,21], 一级结构的马氏体相变使晶体结构从高对称性的奥氏体相转化为低对称性的马氏体相, 并伴随马氏体孪晶界面的明显增加, 使得电子与晶体内部声子之间的散射作用明显增强, 导致马氏体相处于高电阻态. 其次为“态密度变化”^[30], 马氏体相变将改变样品的晶体结构及其原子轨道间的杂化作用, 并促使费米面上的态密度发生变化, 从而导致样品的电阻在相变过程中产生大的跳变. 此外, 从图 4(a) 和 (b) 还可以看出, 在外加磁场条件下, Fe3 和 Fe5 样品的马氏体相变特征温度都向低温区域偏移, 这是因为高温母相的铁磁稳定性会随磁场的引入而提升, 促使样品的相变特征温度降低. 基于磁场对样品相变温度的影响, 可以预计在外加磁场条件下两样品将出现较大的电阻改变, 即“磁电阻 (MR) 效应”, 其具体数值可由公式 $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$ 来计算. 依据该式, 我们计算了 Fe3 和 Fe5 样品在 3 T 磁场条件下反马氏体相变过程中的磁电阻效应, 结果如图 4 中的插图所示. 从图可以看到, 两样品在 200—300 K 的温度范围内都表现出负 MR 效应, 且这种效应在反马氏体相变区域变得越来越显著. 产生负 MR 效应的原因主要是由于外加磁场能够降低样品的相变温度, 同时又保持了马氏体的高电阻态和奥氏体的低电阻态. 其中, Fe5 样品的最大 MR 在 250 K 达到了约 -46%, 其绝对值要大于 Ni-Cu-Mn-Sn 系列合金^[18]. 然而, Fe3 样品的最大 MR 效应却只有约 -15%, 要远远小于 Fe5 样品. 这样的现象可以解释为在相同磁场条件下 Fe5 样品中所有的马氏体态都被转变成奥氏体态, 而 Fe3 样品只有部分马氏体态被转变成奥氏体态, 这样的结果也与上文的等温磁化测量保持一致.

众所周知, 具有一级结构相变材料的磁卡效应可由等温熵变 (ΔS_T) 来描述, 而 ΔS_T 可用 Maxwell 方程计算得出:

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

图 5 给出了不同磁场下 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{37}In_{13}$ ($x = 3, 5$) 样品 ΔS_T 随温度的变化关系. 可以看出, 不同磁场下两样品在马氏体相变过程中的 ΔS_T 都为正值, 与传统磁卡材料在磁相变过程中的 ΔS_T 刚好相反. 传统的磁卡效应主要取决于材料在等温磁化过程中电子自旋排列有序度的升高,

并伴随熵的降低, 向外放出热量. 然而, 根据 Liu 等^[17]的报道, 富 Mn 配比的 Ni-Mn 基哈斯勒合金在等温磁化过程中, 其晶格畸变所产生的潜热对熵变的贡献为正, 而电子自旋对熵变的贡献为负, 两者相互竞争后的净熵变仍为正值. 同时, 从图 5 还可以看出, 两样品的 ΔS_T 随磁场的增加而迅速增大, 且它们的峰值都向低温方向移动, 表现出一级磁相变材料磁卡效应的典型特征. 其中, Fe3 样品在 3 T 的磁场变化下的最大 ΔS_T 接近 $6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而在相同磁场改变下 $x = 5$ 的样品则达到了 $9.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其大小可与该系列的其他合金媲美^[2,3,16,17]. 此外, 评价材料磁热效应的另一个重要参数为制冷量 (RC), 可由下式表达:

$$RC = \int_{T_i}^{T_f} \Delta S_T dT, \quad (2)$$

上式积分中的上限与下限代表磁制冷循环过程中的磁热材料的温度变化区域. 根据 (2) 式, 我们计算了 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{37}In_{13}$ ($x = 3, 5$) 样品在马氏体相变过程中的制冷量, 如图 5 阴影部分所示. 结果表明, 两样品的制冷量分别达到了 $104 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $94 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 此外, 图 5 中的插图则分别给出了 Fe3 和 Fe5 样品在反马氏体相变过程中的磁滞损耗 (HL).

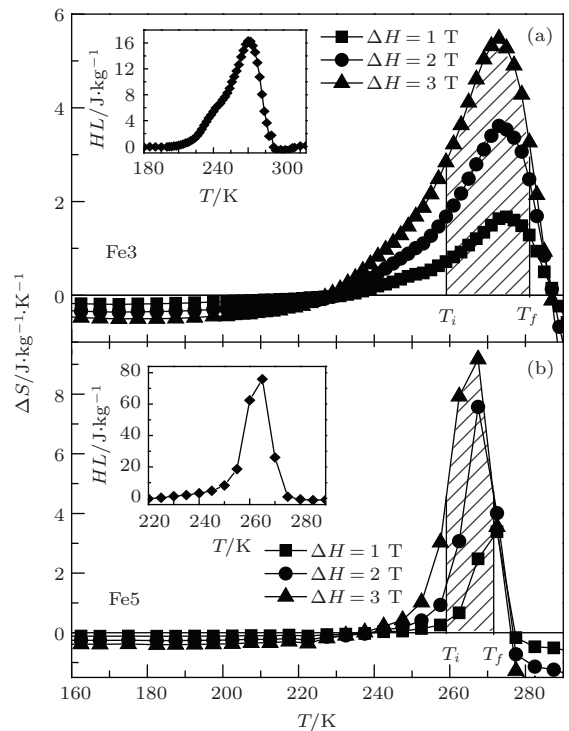


图 5 $Ni_{50-x}Fe_xMn_{37}In_{13}$ ($x = 3, 5$) 样品在不同磁场下等温熵变随温度的变化. 阴影区域所示分别为两样品的在反马氏体相变过程中的制冷量 (RC), 插图则分别代表两样品在等温磁化和退磁过程中的磁滞损耗

其中, Fe3样品的平均磁滞损耗(半高宽所对应的值)为 $8 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而Fe5样品却高达 $38 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 将磁滞损失扣除后, 两样品的净制冷量分别降低到 $96 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $56 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. 需要指出的是, Fe3样品的净制冷量要大于相同条件部分同系列合金的制冷量^[2,18,31], 这样的结果可归结于该样品具有非常宽的马氏体相变转变温度.

4 结 论

本文研究了 $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$)合金的马氏相变和磁化特征. 随着Fe替代量的增加, 奥氏体的铁磁交换作用明显增强, 而样品的马氏体相变温度则迅速向低温方向移动. 同时, 在外加磁场3 T的情况下, 观察到Fe5样品由磁场诱导的完全反马氏体相变, 以此为基础, 研究了Fe3和Fe5样品的磁卡及磁电阻效应. 其中, 在外加3 T的磁场改变下, Fe5样品在反马氏体相变区域所表现出的负MR效应已经达到了 -46% , 并获得Fe3样品在反马氏体相变区域 $96 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的净制冷量. 这些结果表明, 用适量的Fe来替代Ni有利于调控该类合金的相变和磁性能, 对于开发Ni-Fe-Mn-In合金作为新型的磁功能材料具有一定的参考价值.

参考文献

- [1] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [2] Planes A, Mañosa L, Acet M 2009 *J. Phys. : Condens. Matter* **21** 233201
- [3] 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
- [4] Hu F X, Shen B G, Sun J R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037505
- [5] Khan M, Dubenko I, Stadler S, Ali N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072510
- [6] Li Z, Jing C, Chen J P, Yuan S J, Cao S X, Zhang J C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112505
- [7] Wang B M, Liu Y, Ren P, Xia B, Ruan K B, Yi J B, Ding J, Li X G, Wang L 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 077203
- [8] Liao P, Jing C, Wang X L, Yang Y J, Zheng D, Li Z, Kang B J, Deng D M, Cao S X, Zhang J C, Lu B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 092410
- [9] Chatterjee S, Giri S, De S K, Majumdar S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092401
- [10] Ma L, Wang W H, Lu J B, Li J Q, Zhen C M, Hou D L, Wu G H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 182507
- [11] Lakhani A, Banerjee A, Chaddah P, Chen X, Ramanujan R V 2012 *J. Phys. : Condens. Matter* **24** 386004
- [12] Oikawa K, Ito W, Imano Y, Sutou Y, Kainuma R, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O, Kanomata T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 122507
- [13] Koyama K, Watanabe K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 132505
- [14] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Sutou Y, Morito H, Okamoto S, Kitakami O, Oikawa K, Fujita A, Kanomata T, Ishida K 2006 *Nature* **439** 957
- [15] Li Z, Jing C, Zhang H L, Yu D H, Chen L, Kang B J, Cao S X, Zhang J C 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113908
- [16] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 450
- [17] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nat. Mater.* **11** 620
- [18] 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]
- [19] Li Z, Jing C, Zhang H L, Cao S X, Zhang J C 2011 *Chin. Phys. B* **20** 047502
- [20] 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
- [21] Jing C, Yang Y J, Li Z, Yu D H, Wang X L, Kang B J, Cao S X, Zhang J C, Zhu J, Lu B 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 173902
- [22] Ito W, Xu X, Umetsu R, Kanomata T, Ishida K, Kainuma R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 242512
- [23] Wu Z, Liu Z, Yang H, Liu Y, Wu G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 061904
- [24] Cong D Y, Roth S, Schultz L 2012 *Acta Mater.* **60** 5335
- [25] Jing C, Wang X L, Liao P, Li Z, Yang Y J, Kang B J, Deng D M, Cao S X, Zhang J C, Zhu J 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 063907
- [26] Chernenko V A 1999 *Scripta Mater.* **40** 523
- [27] Ye M, Kimura A, Miura Y, Shirai M, Cui Y T, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Ueda S, Kobayashi K, Kainuma R, Shishido T, Fukushima K, Kanomata T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176401
- [28] Khan M, Jung J, Stoyko S S, Mar A, Quetz A, Samanta T, Dubenko I, Ali N, Stadler S, Chow K H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 172403
- [29] Stager C V, Campbell C C M 1978 *Can. J. Phys.* **56** 674
- [30] Liu Z H, Wu Z G, Ma X Q, Wang W H, Liu Y, Wu G H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 013916
- [31] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L, Planes A, Suard E, Ouladdiaf B 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104414

Martensitic transformation and magnetic features in Ni-Fe-Mn-In Heusler alloy*

Zhang Yuan-Lei¹⁾²⁾ Li Zhe^{1)2)†} Xu Kun¹⁾²⁾ Jing Chao³⁾

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011, China)

2) (Key Laboratory for Advanced Functional and Low Dimensional Materials of Yunnan Higher Education Institute, Qujing Normal University, Qujing 655011, China)

3) (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 26 August 2014; revised manuscript received 25 September 2014)

Abstract

The $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) polycrystalline samples are prepared by arc melting method. The martensitic transformations and crystal structures for $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ($x = 1, 3, 5$) samples are systematically analyzed by measuring the structure and magnetism. The results show that the three samples present different structures at room temperature. In the mean time, with the increase of the content of Fe, the martensitic transformation temperature rapidly decreases, while the ferromagnetism is gradually enhanced for these alloys. Furthermore, both the magnetoresistance and the magnetocaloric effect are also investigated in Fe3 and Fe5 alloys. For an applied magnetic field of 3 T, it is found that the magnetoresistance effects of two samples are about -46% and -15% , while their isothermal entropy changes are about $6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $9.5 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ during reverse martensitic transformation, respectively. Accompanied with the disappearing of a very wide transforming range and a slight magnetic hysteresis loss, the net refrigerating capacity of Fe3 sample reaches $96 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the process of reverse martensitic transformation.

Keywords: Heusler alloy, martensitic transformation, magnetoresistance effect, magnetocaloric effect

PACS: 64.70.kd, 81.30.Kf, 73.43.Qt, 75.30.Sg

DOI: 10.7498/aps.64.066402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11364035, 11404186, 51371111), the Key Basic Research Program of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 13JC1402400), Applied Basic Research Programs of Yunnan Province, China (Grant No. 2013FZ110), and Innovative Research Team of Qujing Normal University, China (Grant No. TD201301).

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