

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.02.028

Sb 含量对 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 结构、相变和磁性的影响

刘红艳¹, 李 宏²

(1. 菏泽学院物理与电子工程学院, 菏泽 274015; 2. 淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000)

摘要: 系统地研究了铁磁形状记忆合金 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13$) 的结构、相变和磁性能. 研究表明: 系列合金仍然为 L2_1 立方结构, 原子排列有序度有所提高. 居里温度和马氏体逆相变温度在 $x < 6$ 时均随 x 的增大而逐渐降低; 在 $x > 6$ 时均随 x 的增大而逐渐升高. 磁化强度-温度曲线显示, Sb 对 In 的替代引起主族元素 p 轨道和过渡族金属 d 轨道之间 p-d 轨道杂化作用改变, 导致 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 奥氏体和马氏体磁化强度变化趋势随 Sb 含量的增加出现反转.

关键词: Ni-Mn-In; 结构转变; 马氏体相变; 磁性

中图分类号: TM274 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)02-0371-04

Influences of Sb content on the structure, phase transition and magnetism of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ alloys

LIU Hong-Yan¹, LI Hong²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Heze University, Heze 274015, China;

2. School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China)

Abstract: The structure, phase transition and magnetism of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13$) alloys have been systematically studied in this paper. The results demonstrate that the arc-melting samples display pure L2_1 -type and atoms are arranged more orderly. Curie temperature and martensitic inverse transformation temperature reduce at $x < 6$ and increase at $x > 6$ gradually with increasing x . The magnetization-temperature curves indicate that substitution of In by Sb has a significant influence on the p-d hybridization interaction between p orbitals of main group element and d orbitals of transition metals, leading to a reverse trend of the magnetization of austenite and martensite with the increasing Sb content.

Keywords: Ni-Mn-In; Structural transition; Martensitic transformation; Magnetism

1 引言

Ni_2MnIn 合金首次被发现是在几十年前, 但并未引起人们太多注意. 直到 2004 年, Oikawa 课题组^[1]首次合成了 NiMnX ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 这三种新型的铁磁形状记忆合金, 研究者们才开始重新认识该类合金. 紧接着, Kainuma 等^[2]在 NiMnIn -

Co 中发现磁场诱发的马氏体逆相变, 而且磁场诱发的相变应变存在 100 MPa 的输出应力. 人们又陆续发现, 这类材料在发生磁场诱发马氏体相变时存在较大的磁电阻和磁熵变^[3, 4]. 由于磁场控制相变响应快, 实验上也更方便实施, 因此关于磁驱动 Ni-Mn-In 相变和磁性的研究成为热点^[5-8]. Oikawa 等^[9]对 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ 中磁场对马氏体相变

收稿日期: 2017-10-19

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017MEM012); 菏泽学院博士研究基金(XY16BS32)

作者简介: 刘红艳(1980-), 女, 陕西华县人, 讲师, 博士, 主要从事铁磁形状记忆合金物性研究. E-mail: liuhongyan507@163.com

和磁熵变的影响做了研究,发现在 9 T 磁场下可获得的磁熵变为 $13 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 其它课题组也陆续报道了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ 的结构和各类磁性能^[10, 11]. Ni-Mn-In 的良好性能源于它的特殊组分,为了更好的将这类材料应用于实际,非常有必要做改变元素成分配比方面的研究.

在 Ni_2MnZ 系列 Heusler 合金中,磁矩主要由 Mn 原子提供,而且合金中的磁耦合主要是由传导电子之间的相互作用引起的. 第一性原理计算和相应实验结果都表明,Z 原子的 p 轨道和最近邻的 Mn 原子提供的 d 轨道之间存在轨道杂化作用,磁的本质秩序和 Z 原子的改变对 Heusler 合金中的 p-d 轨道杂化非常敏感^[12-14]. 本文将在对 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$ 研究的基础上^[15, 16],继续制备 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13$) 系列合金,研究 Sb 含量对其结构、马氏体相变温度和磁性能的影响.

2 实验部分

以纯度为 99.99% 的单质金属 Ni、Mn、In 和 Sb 为原料,通过电弧炉熔炼制得 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13$) 多晶系列样品. 熔炼过程需在氩气保护下完成,熔炼结束后,样品冷却至室温时方可取出. 为确保样品铸锭成分均匀,熔炼中需翻转样品两次,即熔炼 3 次. 为使熔炼所得合金锭子成分更加均匀,样品需密封在高真空石英管中,放入温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉内,恒温 24 h,然后在冷水中淬火. 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测量样品结构,采用振动样品磁强计 (VSM) 测量样品磁性. 磁场最大限度 30 kOe ($1 \text{ Oe}=79.5778 \text{ A/m}$),温度变化范围 $50\sim 400 \text{ K}$,测量过程中的温度变化速率为 2 K/min .

3 实验结果与分析

图 1 给出了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$) 系列样品在室温下的 XRD 图谱. 衍射谱中出现了较明显的主峰 (220)、(400)、(422),这证明样品结构为 L_2 的立方结构. 随着 Sb 含量的增加,样品一直保持立方结构未变. 同时,衍射谱中逐渐出现了超晶格衍射峰 (111)、(200)、(311),这些超晶格衍射峰的出现表明样品原子排列的有序度提高了.

Heusler 合金是原子排列高度有序的金属间化合物,研究较多的主要是 Hg_2CuTi 结构和 Cu_2MnAl 结构,它们的代表化合物分别是 Mn_2NiX 和 Ni_2MnX ,X 一般是主族元素 Ga, In, Sn 和 Sb. 原子

排列高度有序,即原子在晶格内部的排列规律性较强. 沿立方晶格的体对角线可看作四个面心立方单元互相套构. 为了描述方便,沿晶格体对角线方向依次标定为 A, B, C, D 四个晶位,如图 2 所示. 正分的 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{25}\text{In}_{25}$ 是典型的 Hg_2CuTi 型结构,原子占位标记为 $\text{Mn}(\text{A})_{25}\text{Mn}(\text{B})_{25}\text{Ni}(\text{C})_{25}\text{In}(\text{D})_{25}$. 对于 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$,由于 Ni 原子大于 25,根据原子优先占位原则, Ni 原子优先占据 A、C 位^[17]. 这样,多余的 Ni 将占 A 位,原来 A 位上的 Mn 会占据 D 位,原子占位可标记为 $\text{Ni}(\text{A})_{21}\text{Mn}(\text{A})_4\text{Mn}(\text{B})_{25}\text{Ni}(\text{C})_{25}\text{Mn}(\text{D})_{12}\text{In}(\text{D})_{13}$. D 位上的 In 部分被 Sb 替代后,占据 A、B、C 位的原子没有变化, D 位由 In、Sb、Mn 三种原子共同占据.

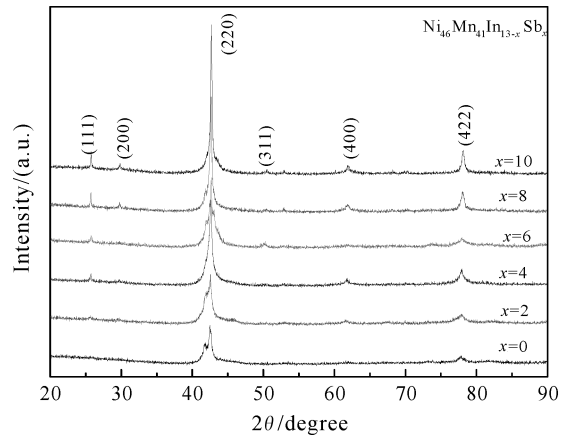


图 1 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$) 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 (color online) XRD spectra of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$) alloys

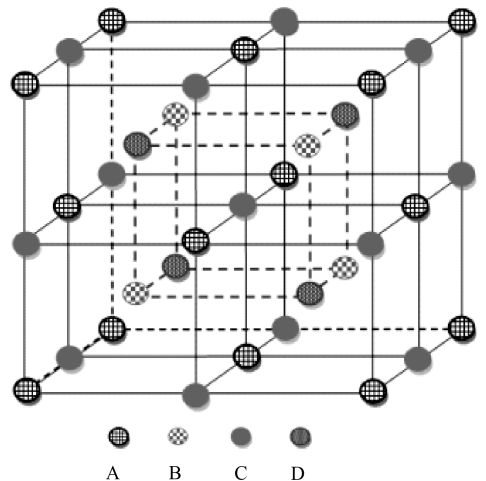


图 2 Heusler 合金结构示意图

Fig. 2 Schematic representation of the structure of Heusler alloy

图 3(a) 给出了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 在 100 Oe

磁场下测量的升温 $M-T$ 曲线. 曲线显示, 除 $x=0$ 以外, 其余合金均存在马氏体逆相变, 且马氏体逆相变温度 A_f 和居里温度 T_C 随 Sb 含量 x 呈规律性变化. 当 $x < 6$ 时, A_f 和 T_C 均随 x 的增加而逐渐降低, A_f 从约 160 K 开始逐渐降低, 当 $x=6$ 时, A_f 降为最低值 70 K; T_C 从约 325 K 开始降低, 当 $x=6$ 时, T_C 降到最低值 288 K. 当 $x > 6$ 时, A_f 和 T_C 均随 x 的增大而增大. 当 $x=13$ 时, A_f 和 T_C 分别升高到 135 和 350 K. 这一规律清楚的呈现在图 3(b) 的 A_f 和 T_C 随 x 变化曲线中. 曲线中间出现一个低谷, 而低谷处合金成分约在 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ 和 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{Sb}_{13}$ 中间. 由此可见, 在 $x < 6$ 和 $x > 6$ 这两个范围内, 主族元素 Sb 的变换对 A_f 的影响并不完全一致, 对 T_C 的影响也出现了相反的变化趋势.

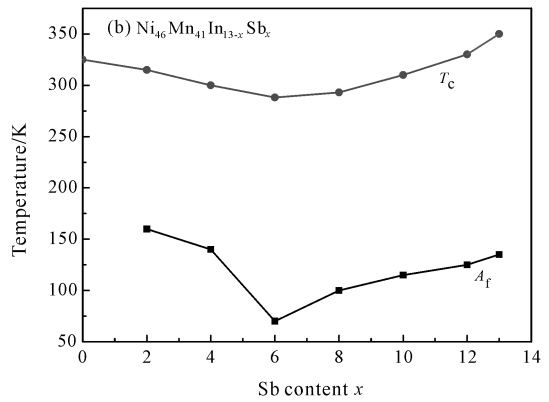
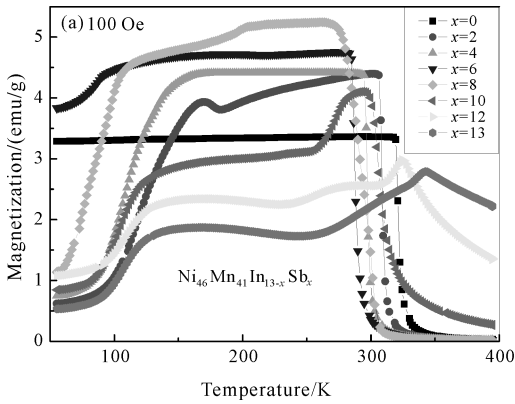


图 3 (a) $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 合金在 100 Oe 磁场下的升温 $M-T$ 曲线 ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$); (b) 马氏体逆相变温度 A_f 和居里温度 T_C 随 Sb 含量 x 的变化曲线

Fig. 3 (a) Heating $M-T$ curves of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ under magnetic field 100 Oe ($1 \text{ emu/g} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$); (b) martensitic reverse transformation temperature A_f and Curie temperature T_C versus Sb content x

图 4 给出了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 在 2 T 磁场下测量的升温 $M-T$ 曲线. 由图 4 可知, A_f 和 T_C 随 x 的变化规律与低场下的测量结果一致. 当 $x < 6$ 时, 马氏体磁化强度逐渐升高, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_7\text{Sb}_6$ 在马氏体状态时不再是低磁状态, 而是具有较高的磁化强度. 原因如下: 随着 Sb 部分替代 In, 主族中的价电子数增加引起主族元素 p 轨道和过渡族金属 d 轨道之间的 p-d 轨道杂化作用改变, 导致马氏体相中的 Mn-Mn 间的反铁磁耦合受到抑制, 因此马氏体磁化强度逐渐升高. 奥氏体磁化强度是逐渐降低的, 这说明合金内部磁相互作用是减弱的. 当 $6 < x < 13$ 时, 马氏体相磁化强度又降为低磁状态, 相反, 奥氏体磁化强度随 x 的增加而升高. 两相的磁化强度之差 ΔM 整体趋于减小. 当 $x=2$ 时, ΔM

A_f 的变化可以用电子浓度结合晶格体积变化进行解释. Sb ($5s^25p^3$) 的价电子数是 5, In ($5s^25p^1$) 的价电子数是 3, 因此 Sb 对 In 的替代将会导致合金电子浓度增加. 而且, 由于 Sb 原子半径小于 In 原子半径, 因此 Sb 替代 In 将导致合金晶格体积减小. 电子浓度增加和晶格体积减小都会导致 A_f 增加, 这和 $x > 6$ 的测试结果吻合较好. 但 $x < 6$ 的测试结果 (A_f 随 x 增大出现降低趋势) 却与传统的电子浓度和晶格体积变化规律不符. 其原因在于, 对于富 Mn 的 Heusler 合金, 轨道杂化作用也是影响 A_f 的一个重要因素^[18]. 马氏体相变驱动力主要源于 Ni 元素的 d 轨道电子和 D 位上的 Mn 元素的 d 轨道电子之间的 d-d 轨道杂化作用. 因此, 对于 $x < 6$ 的合金, A_f 的降低应该是多个因素共同作用的结果.

$= 60 \text{ emu/g}$; 当 $x=4$ 时, $\Delta M = 62 \text{ emu/g}$; 当 $x=8$ 时, $\Delta M = 37 \text{ emu/g}$; 当 $x=10$ 时, $\Delta M = 12 \text{ emu/g}$. 当 $x > 10$ 时, 奥氏体和马氏体均为低磁状态, 因此 ΔM 很微小.

Heusler 合金 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 中, 占据 D 位的 sp 元素的改变导致 p 轨道和最近邻的 A 位与 C 位的 d 轨道之间的相互杂化作用改变, 从而引起合金磁性的改变. 由于 Sb 原子半径小于 In 原子半径, 因此 Sb 替代 In 导致合金的晶格常数减小. 主族元素的替代不仅使占在 D 位的 sp 元素发生改变, 而且 D 位和最近邻之间的距离也随之发生改变, 所以影响磁性大小的 p-d 轨道杂化作用也随之发生改变.

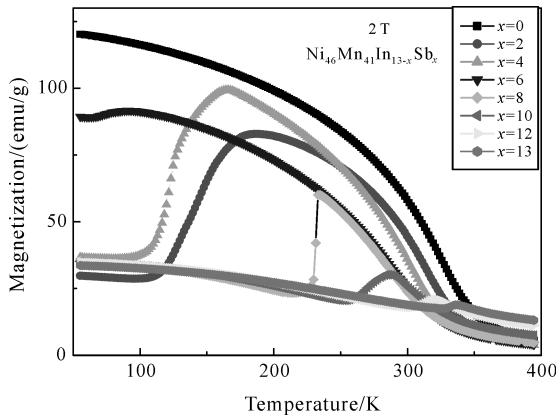


图 4 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ 合金在 2 T 磁场下测量的升温 $M-T$ 曲线

Fig. 4 Heating $M-T$ curves of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ with magnetic field 2 T

4 结 论

本文系统地研究了 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13-x}\text{Sb}_x$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13$) 系列合金的结构、相变和磁性能的变化规律,得到了如下结论。

1) 虽然 Sb 含量的增加并不改变系列合金的 $L2_1$ 立方结构,但超晶格衍射峰的出现证明原子排列的有序度得以提高。

2) 居里温度和马氏体逆相变温度在 $x=6$ 附近呈现截然相反的变化规律。 $x < 6$ 时均随 x 的增加逐渐降低; $x > 6$ 时均随 x 的增加逐渐升高。

3) Sb 替代 In 引起原子间 p-d 轨道杂化作用的改变,导致奥氏体和马氏体磁化强度变化趋势随 Sb 含量的增加出现反转。

参考文献:

[1] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, *et al.* Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X=\text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4358.

[2] Kainuma R, Imano Y, Ito W, *et al.* Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation [J]. *Nature*, 2006, 439: 957.

[3] Yu S Y, Liu Z H, Liu G D, *et al.* Large magnetoresistance in single-crystalline $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ alloys ($x=14-16$) upon martensitic transformation [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 162503.

[4] Han Z D, Wang D H, Zhang C L. Large magnetic entropy changes in the $\text{Ni}_{45.4}\text{Mn}_{41.5}\text{In}_{13.1}$ ferromagnetic shape memory alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 182507.

[5] Krenke T, Acet M, Wasseman E F, *et al.* Ferromag-

netism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73: 174413.

[6] Krenke T, Duman E, Acet M, *et al.* Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 104414.

[7] Moya X, Manosa L, Planes A, *et al.* Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ magnetic shape memory alloy [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 184412.

[8] Barandiaran J M, Chernenko V A, Cesari E, *et al.* Magnetic influence on the martensitic transformation entropy in Ni-Mn-In metamagnetic alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 071904.

[9] Oikawa K, Ito W, Imano Y, *et al.* Effect of magnetic field on martensitic transition of NiMnIn Heusler alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 122507.

[10] Pramanick S, Chatterjee S, Giri S, *et al.* Multiple magneto-functional properties of $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ shape memory alloy [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 578: 157.

[11] Abematsu K, Umatsu R Y, Kainuma R. Structural and magnetic properties of magnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ under magnetic fields [J]. *Mater Trans*, 2014, 55: 477.

[12] Kübler J, Williams A R, Sommers C B. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys [J]. *Phys Rev B*, 1983, 28: 1745.

[13] Webster P J, Ramadan M R I. Magnetic order in palladium-based heusler alloys; part 2: $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-y}\text{Sb}_y$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 1979, 13: 301.

[14] Aksoy S, Krenke T, Acet M, *et al.* Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 241916.

[15] 李歌天, 柳祝红, 马星桥. Sb 对 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10}$ 合金相变及磁性的影响 [J]. *材料导报*, 2013, 27: 10.

[16] Liu H Y, Liu Z H, Li G T, *et al.* Magnetic and magnetocaloric properties of ferromagnetic shape memory alloy $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{In}_{10-x}\text{Sb}_x$ [J]. *Solid State Commun*, 2016, 243: 23.

[17] Liu G D, Dai X F, Liu Z H, *et al.* Mn_2CoZ ($Z=\text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb}$) compounds: structural, electronic, and magnetic properties [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77: 014424.

[18] Mahmud K, Jung J, Stoyko S S, *et al.* The role of Ni-Mn hybridization on the martensitic phase transitions in Mn-rich Heusler alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 172403.