

发现 $MM'X$ 合金居里温度窗口的启示吴光恒[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

人们习惯把具有马氏体相变的合金称为形状记忆合金. 20 世纪发现的所有形状记忆合金基本没有磁性.

1996 年, 美国 MIT 的 O'Handley 将兼有磁性和马氏体相变的 Heusler 合金 Ni_2MnGa 称为磁性形状记忆合金. 2006 年, 日本东北大学的 Kainuma 教授发现这类合金中的 $Ni_2(Mn, In)$ 具有磁场驱动马氏体相变的性质. 从此, 驱动马氏体相变的物理作用除了温度和应力之外, 又增添了磁场. 这类材料又被称为磁相变材料.

这一发现使得马氏体相变材料的应用范围扩展到基于磁弹效应、磁电阻、磁熵变和磁各向异性等各种物理性质的换能器、驱动器、传感器、磁制冷、磁电子学和各种智能器件等许多方面. 磁相变材料在最近十年中成为引人注目的磁性功能材料, 促使人们继续发现新的材料体系.

早在 2004 年, 日本东北大学的 Koyama 等人将 Ni_2In 型六角结构的 $MnCoGe$ 的相变温度降低到材料的磁有序温度之下, 指出这类三元金属间化合物 $MM'X$ (M 和 M' 为两种磁性过渡族金属, X 为主族元素 Si 或 Ge 等) 可成为磁性形状记忆合金, 但未能获得磁场驱动相变的结果.

实现磁场驱动相变的必要条件是两相的饱和磁化强度差(即 ΔM) 足够大. 在 Heusler 合金中, 人们是利用了高温相为铁磁性而低温相(马氏体)为反铁磁性或顺磁来获得大 ΔM 的. 但这个方案用于磁制冷时, 磁熵变和晶格熵变的符号相反, 吸放热相互抵消. 能否发现一种新的材料, 让它们既有高的 ΔM , 又能使两个熵变符号相同? 这个问题成为了我们下面工作的原始动机.

2008 年, 博士生刘恩克来组, 面临开题选择. 王文洪(副研, 2009 年中国科学院物理研究所的“百人计划”获得者)在日本物质材料研究所(NIMS)了解到日本东北大学的上述工作, 建议将 $MM'X$ 磁性形状记忆合金作为刘恩克的课题, 并在回国进所之后和刘恩克一起开展了这方面的工作.

在前期文献调研中刘恩克发现, 在日本东北大学的材料中, 相变是发生在两个铁磁相之间的, 因此无法获得大的 ΔM . 在这类材料中实现磁场驱动相变需要一个新的材料设计.

$MM'X$ 合金的结构和磁性在上世纪 80 年代已经研究得非常清楚了^[1]. 刘恩克搜集并阅读了上百篇前人的文献, 发现其中 $MnCoGe$, $MnCoSi$, $MnNiGe$ 和 $MnNiSi$ 等四种合金具有马氏体相变性质. 但由于它们的相变都发生在磁有序温度之上, 因此已知的各种磁学性质都属于低温马氏体相的, 高温相磁性如何, 前人并不知道.

通过文献调研, 刘恩克归纳出 $MM'X$ 合金的两个规律: (1) 虽然四种具有相变性质的合金的化学成分各异, 使马氏体相变温度分布在 400—1000K 的大范围中, 但它们低温相马氏体的磁有序温度却相当接近, 大致在 350—600K 的范围(如图 1 所示); (2) 那些不会相变(始终保持高温相)的 $MM'X$ 合金的高温相的居里温度也比较接近, 都在 150—300K 的范围.

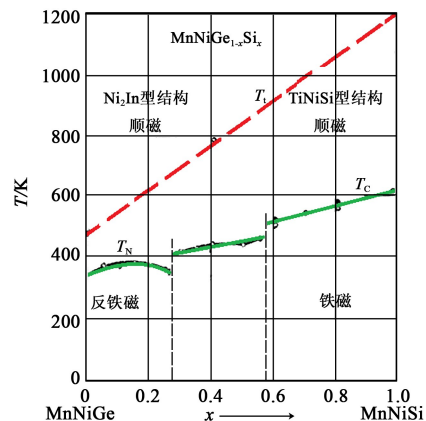


图1 $MnNiGe-MnNiSi$ 系列金属间化合物的相图^[2]. 马氏体相变温度(红色虚线)变化很大, 磁有序温度(绿色实线)相对稳定(见《物理》网刊彩图, 下同)

据此, 刘恩克和王文洪认为那些会相变的 $MM'X$ 合金的高温相的居里温度也应该处在这个温

2012-6-25 收到

[†] Email: ghwu@iphy.ac.cn

度范围. 只不过那些材料的相变温度远高于高温相的磁有序温度, 过去无法测量到高温相的磁性罢了. 如果这个猜想是正确的, 那么 $MM'X$ 磁性相变材料就应该具有这样一种性质: 高温相居里温度 (T_C) 相对低, 低温相 T_C 相对高. 两个 T_C 之间存在着一个居里温度窗口. 在这个温度窗口中, 材料的马氏体相变将伴随一个从顺磁到铁磁的磁相变, 形成一个大 ΔM , 如图 2 所示. 这个大 ΔM 将使这种材料的磁场驱动相变成为可能. 相比 Heusler 合金中利用从铁磁向反铁磁(顺磁)转变获得大 ΔM , 这是一种新的思路, 使得 $MM'X$ 合金磁场驱动相变时的磁熵变和晶格熵变符号相同.

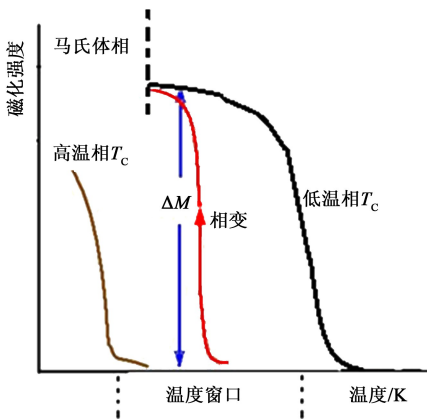


图 2 高温相和低温相的 T_C 形成温度窗口, 材料在温度窗口中发生相变, 从顺磁高温相变成铁磁低温相, 获得大 ΔM

但要实现这一点还必须做两件事: (1) 变化成分, 使相变温度降低, 落入到温度窗口里面来; (2) 选择变化成分的方式, 使温度窗口不会在成分变化的过程中关闭.

实验从 $MnCoGe$ 合金开始做起. 这个材料就是 2004 年日本人做过的, 前人的材料设计都是采用降低 Co 含量, 引入 Co 缺位的方法来实现相变温度的降低. 这样虽然降低了相变温度, 但却导致了相变温度尚未进入窗口时, 窗口就已经关闭的结果. 因此, 前人错过了温度窗口的发现. 刘恩克进行了第一性原理计算, 发现在 $MnCoGe$ 中减少 Mn 含量, 部分 Co 会占位到 Mn 缺位上, 同样也可以导致 Co 缺位, 有望将相变温度降低到窗口中. 但这是否也会关闭温度窗口呢? 这时就需要用“炒菜”的方法来试一试了. 经过细致的材料合成和测量, 结果发现窗口并不关闭. 于是, 这种新的材料设计在 $Mn_{1-x}CoGe$ 合金中获得了开放的居里温度窗口(见图 3(a))、大的 ΔM 和磁场驱动马氏体相变这三个预期的结果(见图 3(b)), 并且温度窗口的宽度达到 $90K$ ^[3].

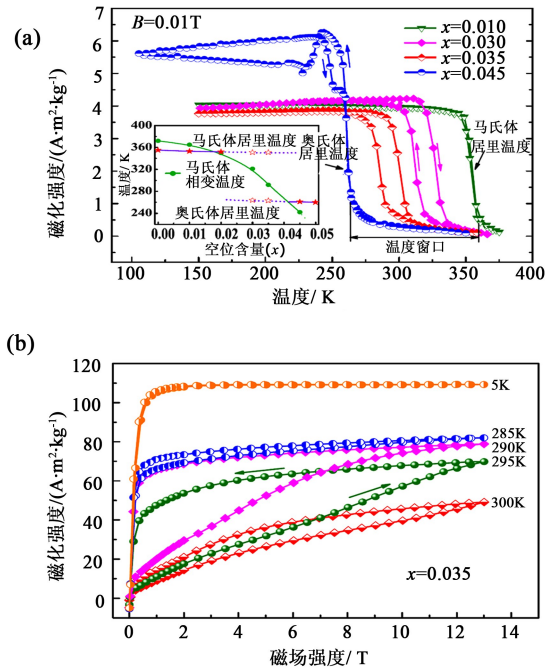


图 3 $Mn_{1-x}CoGe$ 合金的居里温度窗口 (a) 和磁场驱动马氏体相变 (b)

这是在 $MM'X$ 体系中首次采用居里温度窗口的思想来获得大 ΔM , 以此实现磁驱动相变的一个研究结果, 是在 Heusler 合金研究长期积累的基础上, 对磁场驱动相变的物理机制有了清晰的理解, 加上对 $MM'X$ 材料体系的深入分析后得到的.

那么, 能否把温度窗口再扩大? 能否找到新的材料体系? 带着这两个问题, 刘恩克和王文洪瞄上了 $MnNiGe$ 合金.

与前面 $MnCoGe$ 合金情况不同, $MnNiGe$ 的高温相居里温度和马氏体相奈尔温度相隔 $140K$, 的确是个“大窗口”的候选材料, 但马氏体不是铁磁性的. 也就是说, 窗口高温侧的“窗框”是缺失的. 因此, 在 $MnNiGe$ 中建立更宽的居里温度窗口, 必须在材料设计中同时解决三个难题: (1) 采用新的成分变化方法把相变温度降到磁有序温度以下; (2) 把马氏体的反铁磁结构转变成铁磁结构(确保窗口的高温窗框是铁磁的); (3) 保证温度窗口不仅不关闭, 而且还要进一步扩大.

刘恩克和王文洪进一步拓展了思路, 采用了等结构合金化的方法, 将 $MnFeGe$ 合金“嫁接”到 $MnNiGe$ 母合金中. 利用 $MnFeGe$ 不相变的特性, 来降低相变温度; 利用 Fe 比 Ni(零磁矩) 交换作用强的特性, 将马氏体从反铁磁改变成铁磁. 经过大量的样品制备和测量, 终于获得了预期的结果. 在大约 20% 的 $MnFeGe$ 被等结构合金化到 $MnNiGe$ 中后,

获得了两个铁磁的“窗框”，在其中实现了从顺磁到铁磁的转变，窗口宽度约为 90K(见图 4(a)). 考虑到这个结果中包含了一种全新的磁相变材料、实现大 ΔM 的思路比较巧妙, 以及等结构合金化创建了铁磁“窗框”这三个创新点, 他们把文章投稿到 *Nature Communications* 杂志.

文章投出后, 两个年轻人并没有干等审稿结果, 而是考虑把温度窗口进一步拓宽. 根据 $MM'X$ 合金马氏体相的交换作用比高温相更强的现象, 他们产生了一个物理感觉(这种“感觉”在探索新材料中有时比可以用数学表达的准确理论管用): 如果把另一种本来是顺磁的 FeNiGe 合金(无相变)“嫁接”到 MnNiGe 合金上, 发生相变后, 前者可能就会变成铁磁性的了. 这也可以同样达到降低相变温度和打造缺失的高温窗框的目的, 而 FeNiGe 在高温相的顺磁特性却可以造成低温窗框的下移, 使温度窗口开得更大. 这样一试, 温度窗口竟达到 300K, 是 MnCoGe 的 3 倍, 而且材料的基态铁磁性更强了. 获得的相图成了图 4 所示完整的左右两块(第一次投稿只有左边那块). 正好这时文章返回修改, 我们就把右边更好的一块给加上了.

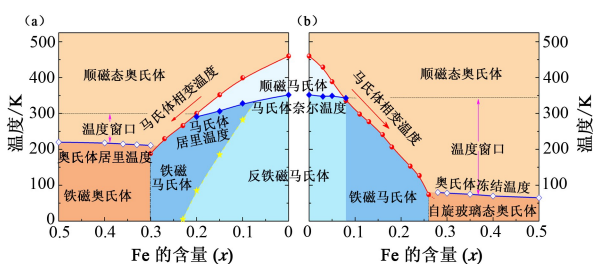


图 4 MnNiGe 与 MnFeGe 等结构合金化(a)和与 FeNiGe 等结构合金化(b)的相图

这篇文章的内容还包括采用变温 X 射线衍射(XRD)的方法对两个相变过程进行细致的结构分析, 如图 5 所示.

我们还采用第一性原理计算了等结构合金化后的电子定域函数, 指出 Fe-Ge 和 Mn-Mn 之间更强的 p-d 杂化共价作用和过渡金属间 d-d 杂化作用提高了结构的稳定性, 解释了等结构合金化使相变温度下降到磁有序温度之下的物理机制(见图 6).

我们结合晶体结构和磁结构的分析, 讨论了为什么不同的合金“嫁接”到 MnNiGe 上可以实现反铁磁-铁磁转变, 以及高温的铁磁“窗框”是如何打造出来的这两个问题, 并用低温磁测量的结果给予了证明, 如图 7 所示.

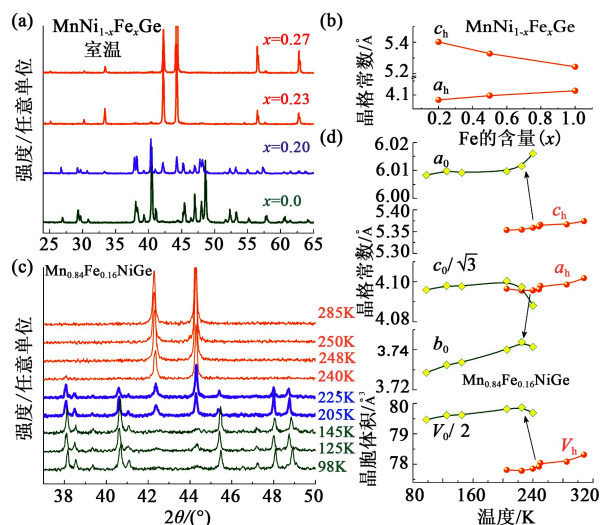


图 5 两种等结构合金化材料结构相变的 XRD 测量((a),(c)). 右边(b)图和(d)图为晶格参数随成分和温度的变化

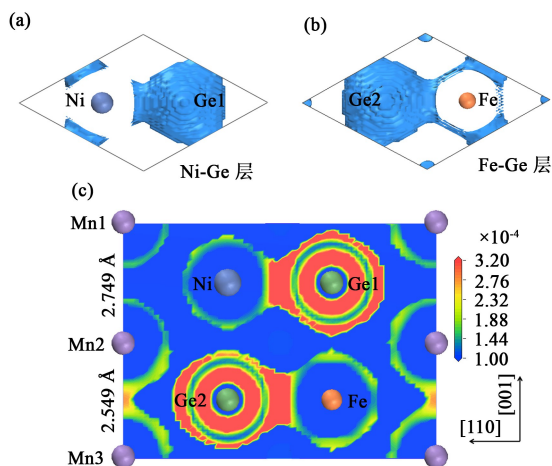


图 6 第一性原理计算的 MnNi_{1-x}Fe_xGe 的电子定域函数

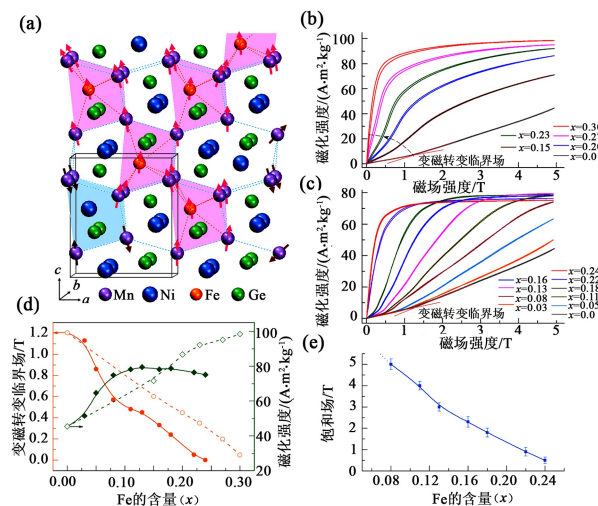


图 7 Fe 引入 Ni 位之后, 增强了马氏体磁交换作用, 使反铁磁转变成铁磁(a). 5K 下磁测量实验结果确认了等结构合金化过程中材料的磁性随 Fe 含量增加逐渐从反铁磁向铁磁转变的过程((b),(c),(d)和(e))

作为对这种新型磁驱相变材料应用性能的举例,我们测量了温度窗口中的磁场驱动马氏体相变和磁熵变行为(如图8所示),观察到了显著的变磁转变行为,这对应着磁场诱发的顺磁高温相向铁磁马氏体相转变的发生.测量采用了公认的温度循环(temperature loop process method)MH曲线测量方法和Maxwell关系计算,在两种材料中获得了0—5T变磁场下磁场诱发总熵变最高可达大约 $-20\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $-30\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的结果.这种非稀土的新型磁熵变材料表现出了很好的磁热效应,显示出潜在的磁制冷应用价值.

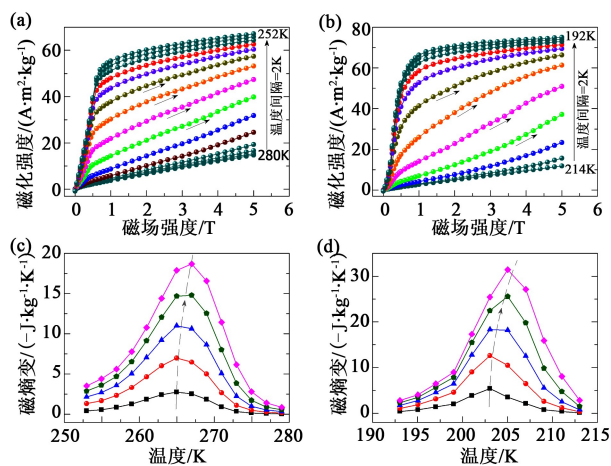


图8 $\text{MnNi}_{0.77}\text{Fe}_{0.23}\text{Ge}$ ((a),(c))和 $\text{Mn}_{0.82}\text{Fe}_{0.18}\text{NiGe}$ ((b),(d))两种材料在温度窗口中的磁驱动马氏体相变((a),(b))和大磁熵变((c),(d))

以上研究结果终于在 *Nature Communications* 上发表了^[4].

总结了一下整个工作过程,我们有了以下几点感想:

(1)“小米加步枪”也可以与“洋枪洋炮”论短长

两种等结构合金化 $\text{MM}'\text{X}$ 合金材料就是用如图9所示的这种国产“土家伙”设备烧出来的.结构测量用的是一般的X射线衍射仪(XRD),磁测量用的是我们磁学研究室公用的超导量子干涉器件磁强计(SQUID),这些都属于是“常规武器”.那么“先进武器”是不是一定就能发现新材料呢?2003年,美国马里兰大学 Wuttig 教授等在 *Nature Materials* 上发表了一篇很精彩的文章^[5].他们利用溅射技术在硅片上一次合成了上百个不同成分的 NiMnGa 合金样品,然后利用微区 XRD 技术和微区 SQUID 测量了所有样品的结构和磁性.这后两种设备,不要说国内,就是许多美国的实验室也未必具备.他们想要用这种方法来高效率地发现新的 Heusler 合金型磁性形状记忆合金材料.在我们组,这些工作量加上

排队等候公用仪器机时估计要半年以上.按说他们应该很快就能把含 Ni, Mn, Ga 三种成分的新材料都找到了.可是,一个具有最高居里温度,具有最大晶格畸变和许多其他新特性的 Hg_2CuTi 结构 Heusler 型磁性形状记忆合金 Mn_2NiGa ,就隐藏在 Wuttig 教授这个实验已经覆盖了的成分区域内(图10(b)三角相图的红圈处),并没有被他们发现和报道.这个新材料的发现,是在 Wuttig 工作发表之后的2005年,由我们组里的博士生刘国栋用“土里土气”的电弧炉熔炼纽扣锭子发现的^[6].当前已知磁性形状记忆合金五大系列中的3个, Ni_2FeGa (2004年柳祝红发现), Mn_2NiGa (2005年刘国栋发现)和 Fe_2MnGa (2009年朱伟发现)都是出自我们这台电弧熔炼炉.



图9 电弧熔炼炉(左)和热处理炉(右)

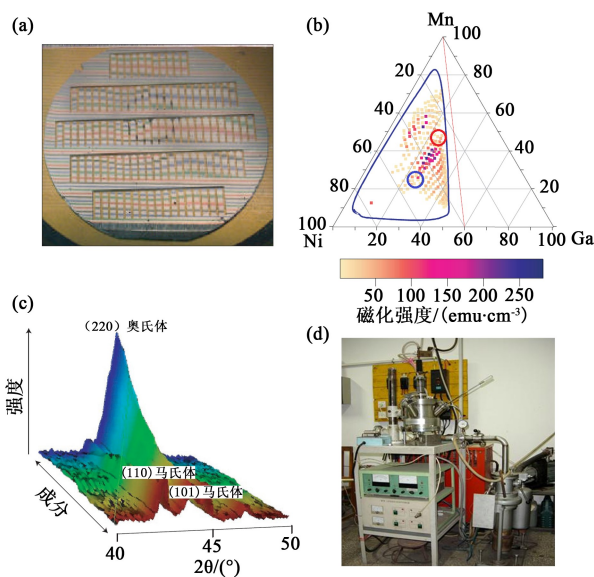


图10 Wuttig 教授采用薄膜溅射技术在硅片上可以一次合成上百个集群样品(a),采用微区X射线衍射技术测量的所有样品的结构(b),采用微区超导量子干涉器件磁强计技术测量的这些样品的磁性(c)^[5].我们的电弧炉(d)一个循环下来(约3小时)只能合成4个成分样品,结构和磁性要另行测量

选择不那么热门的传统材料和传统应用作为主战场,手段简单,研究成本低.这样的研究领域特别适宜那些科研资源占有量相对较少的研究组.在这样的领域,发达国家同行所拥有的雄厚财力和高精

尖设备并不等于占有了绝对的竞争优势;相反,人的努力和心理素质则变成了主导因素.在这些领域里,我国那些装备相对落后的研究组完全可以和发达国家的同行较量一下,竞一日之短长,从而在国际上相应的领域里占有一席之地.

(2) 传统材料不“传统”

前面提到的两大新型磁相变材料体系, Heusler 合金和 $MM'X$ 合金, 至少在上世纪 80 年代就出现了原型的物性研究. 磁学领域的一些重要功能材料, 几乎无一例外地具有“传统”的出身. 比如, 钕铁硼在上世纪 70 年代就被俄国人确定了结构和相图, 但直到 1983 年才被日本人再用“炒菜”的方法“炒”出了优异的永磁性能. 磁致伸缩材料 $TbDyFe$ 和 $FeGa$ 的结构和特性至少在上世纪 50 年代之前就已经知道, 但分别在上世纪 90 年代和 2005 年才变成“新型”功能材料. 当前十分火热的磁熵变材料 $LaFe_{12}Si$, 其磁弹效应的发现距离后来优异磁卡效应的发现中间相隔接近 30 年. 此外如氧化物高温超导材料、铁基超导材料、 MgB_2 超导材料, 蓝色发光 GaN , 石墨烯, 多铁材料等等, 如果仔细考察, 它们都有过一段并不引人注目的前期研究. 我曾经问过荷兰著名磁学家 Ekkes Brück (曾在 *Nature* 上报道 $Mn-FePAs$ 的大磁熵变效应), 如何找到这种新材料的? 他的回答是: “人们早就把原型物质的结构和磁性报道出来了. 我是在手册里找到的.” 因此, 传统材料并不传统. 如果能在默默无闻的物质里找到新的物理感觉, 就有可能抓住获得原创结果的先机.

(3) 耐心和细致

我也问过日本东北大学 Kainuma 教授 (他曾分别在 *Nature* 和 *Science* 上发表过 Ni_2MnIn 磁驱相变和 $FeCoNiTi$ 宽温域大超弹性等 4 篇文章): 为什么他能找到磁场驱动相变的 Ni_2MnIn 合金? 他的回答是: “我是做相图的, 把这些合金一个系列一个系列地耐心做. 最后遇到了好结果.” 我们前面的工作也是个例子: 如果日本 Koyama 教授以及后来的研究者从上世纪 80 年代的文献中揣摩到了居里温

度窗口的存在, 那么温度窗口的发现就轮不到刘恩克和王文洪了. 刘恩克确定课题后, 并没有浮躁地急忙进入“炒菜—测量—发文章”的攻读博士学位程序, 而是耐心调研了所有能找到的文献. 在看到前人报道的 $MnCoGe$ 并未取得大 ΔM 之后, 并未轻信和盲从, 而是客观地分析判断, 并认真做了第一性原理计算, 在前人忽略的地方, 找到了解决问题的关键.

(4) 淡定

刘恩克和王文洪把文章投出后, 并未沾沾自喜; 也没有因为反复修改而心情焦虑. 他们继续反复筛选和分析已获得的实验数据. 随后又在这类材料中找到了“居里温度终止相变”、“应变玻璃和自旋玻璃的多玻璃耦合行为”和“新型半金属”等重要结果的苗头. 这些都是过去没有被报道的新现象. 按照他们的想法, 还有可能再发表一些比较重要的研究成果. 由此看来, 在研究工作中保持平常心, 克服功利心理和浮躁作风是很重要的.

发表一篇好文章是偶然的, 但不弃冷门, 长期积累, 耐心细致和平常心是必须的. 可以一时短缺科研经费, 但不能没有 idea. 一个好的结果, 不一定需要花很多钱, 也不一定在什么时候和什么地方就会冒出来.

参考文献

- [1] Szytuta A, Pedziwiatr A T, Tomkowicz Z *et al.* *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 1981, 25(2): 176; 刘恩克, 王文洪, 张宏伟等. *中国材料进展*, 2012, 31(4): 13 [Liu E K, Wang W H, Zhang H W *et al.* *Materials China*, 2012, 31(4): 13 (in Chinese)]
- [2] Bażęła W, Szytuta A, Todorović J *et al.* *Physica Status Solidi A*, 1981, 64(1): 367
- [3] Liu E K, Zhu W, Feng L *et al.* *Europhysics Letters*, 2010, 91(1): 17003
- [4] Liu E K, Wang W H, Feng L *et al.* *Nature Communications*, 2012, 3: 873
- [5] Takeuchi I, Famodu O O, Read J C *et al.* *Nature Materials*, 2003, 2(3): 180
- [6] Liu G D, Chen J L, Liu Z H *et al.* *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 262504