

Heusler 合金 $Mn_{50-x}Cr_xNi_{42}Sn_8$ 的相变、 磁性与交换偏置效应*

Algethami Obaidallah A 李歌天 柳祝红[†] 马星桥

(北京科技大学物理系, 北京 100083)

(2019 年 10 月 12 日收到; 2020 年 1 月 2 日收到修改稿)

研究了 $Mn_{50-x}Cr_xNi_{42}Sn_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品的相变、磁性和交换偏置效应. 结果表明, 该系列合金在室温下都具有非调制的四方马氏体结构. 马氏体逆相变温度随 Cr 含量增加而逐渐降低. 20 kOe 磁场下的 $M-T$ 曲线表明, 该系列合金的磁性比较弱. 两相之间的磁性差最大为 $\Delta M = 7.61$ emu/g. 磁性的变化主要与 Mn-Mn 间距的变化以及 Ni(A 位)-Mn(D 位) 间杂化作用的强弱有关. 在低温下, 马氏体相的磁性随着 Cr 含量增加而增强. 在 500 Oe 的外加磁场作用下, 从室温冷却到 5 K, 在 $Mn_{50}Ni_{42}Sn_8$ 合金中观察到高达 2624 Oe 的交换偏置场. 随着 Cr 含量的增加, 交换偏置场逐渐减小. 当 Cr 含量 $x = 0.8$ 时, 随着冷却场的增加, 5 K 时的交换偏置场先迅速增加然后逐渐减小. 当冷却场为 500 Oe 时, 交换偏置场最大. 这主要归因于自旋玻璃态与反铁磁性区域的界面交换耦合作用的变化.

关键词: 马氏体相变, 交换偏置效应, Heusler 合金

PACS: 81.30.Kf, 75.50.Lk

DOI: 10.7498/aps.69.20191551

1 引言

1956 年, Meiklejohn 与 Bean^[1] 在 CoO 覆盖 Co 颗粒中发现了交换偏置 (exchange bias, 简称 EB) 效应. 他们发现在磁场环境中将材料由高温 (金属 Co 的居里温度以上) 冷却到低温 (CoO 的奈尔温度以下) 时, 磁滞回线的中心在磁场轴上会发生偏移. 通常, 交换偏置效应发生在两种磁性相互耦合的体系中. 目前认为 EB 形成的原因主要来源于以下几个方面: 体系中铁磁性相 (FM) 与反铁磁性相 (AFM) 的界面耦合作用^[1,2], 铁磁性相与自旋玻璃 (SG) 的界面耦合^[3,4] 或者是反铁磁性相与亚铁磁性相 (FIM) 的界面交换耦合作用^[5]. 从发现 EB 效应至今已有半个多世纪, 由于其在磁储存器件、自旋阀等方面有重要的应用价值^[6-10], 因而引

起了本领域学者们的广泛关注.

在众多的交换偏置体系中, 磁性形状记忆合金 Ni-Mn-Z ($Z = Sn, Sb, In, Ga$) 是近几年比较热门的研究体系. 研究表明: $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$ ($x = 13.5$) 与 $Ni_{50-x}Mn_{37+x}Sn_{13}$ ($x = 4$) 的交换偏置场 H_{EB} 分别为 248 Oe 与 377 Oe^[11,12]. 对于 Ni-Mn-Z ($Z = Sn, Sb, In$) 体系, 富 Mn 合金的交换偏置场远高于富 Ni 合金. Xuan 等^[13] 测得 $Mn_2Ni_{1.6}Sn_{0.4}$ 合金的交换偏置场为 910 Oe, 而 Ma 等^[4] 在同样化学配比的 $Mn_2Ni_{1.6}Sn_{0.4}$ 合金中发现交换偏置场增大到 1170 Oe, 这主要归因于不同的制备方法引起的原子有序度的差异. Sharma 和 Suresh^[14] 发现 $Mn_{50}Ni_{42}Sn_8$ 合金在 10 kOe 场中冷却至 2 K 时会产生 3520 Oe 的巨大交换偏置场. 在富 Mn 的 Ni-Mn-Z ($Z = Sn, Sb, In$) 合金中, 正常占位 (B 位) 的 Mn-Mn 之间存在

* 国家自然科学基金 (批准号: 51671024) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhliu@ustb.edu.cn

铁磁性 (FM) 的交换作用, 然而过量的 Mn 会占据在 Ni 或 Z 原子位置, 这些过量的 Mn 原子与正常位置的 Mn 原子之间形成反铁磁排列. 铁磁和反铁磁的共存会导致体系中不同磁性之间的相互竞争, 在合适的条件下会产生交换偏置效应.

近年来的研究发现, 部分 Heusler 合金在零磁场下冷却时也可以产生交换偏置 (zero-field cooling exchange bias, 简称 ZEB). Wang 等^[15]首次在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ 合金中发现了 ZEB 现象. 后来, 在 NiMnSn ^[16], Mn_2PtGa ^[17], Mn-Ni-Al ^[18] 等 Heusler 合金中相继观察到了 ZEB. Heusler 合金中产生 ZEB 的原因主要有两种: 其一为由超铁磁 (SFM) 所引起, 其中大部分是 NiMn 基 Heusler 合金, 如 $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{43}\text{In}_{11}$ ^[19], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ ^[15], NiMnSn ^[16] 和 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Fe}_3$ ^[20] 等; 另一原因则为反占位引起的无序, 比如 Mn_2PtGa 合金^[17] 和 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Al}_x$ ^[18] 等. 由于 ZEB 无需外加磁场, 所以可通过电场来控制 EB, 从而具有更广泛的应用前景.

在富 Mn 的 Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sb}, \text{In}, \text{Sn}$) 合金中, Mn_2NiSn 合金由于具有较高的居里温度 ($T_C = 565 \text{ K}$)、较大的磁矩 ($2.95 \mu_B/\text{f.u.}$) 以及自旋玻璃转变等物理现象^[21], 引起了广泛研究. 一般来说, 元素掺杂和成分调控是提升 Heusler 合金性能的主要途径之一. 在 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{13}$ 中用 Cr 部分取代部分 Mn, 发现增加 Cr 含量会增强马氏体的铁磁相互作用^[22], Sharma 等^[23] 通过用 Cr 取代 $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_{34}\text{In}_{16}$ 合金中的部分 Mn 来提高材料的相变温度. 本文也希望通过掺杂 Cr 来调节 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 合金的磁性和相变. 考虑到掺杂 Cr 含量的增加会导致 Ni_2MnIn 合金中第二相的出现^[24], 本文通过仅掺杂少量 Cr ($< 1\%$) 来研究 Cr 取代部分 Mn 对磁性交换作用以及交换偏置效应的影响规律.

2 实验

使用纯度为 99.99% 以上的单质金属 Ni, Mn, Sn 以及纯度为 99.9% 的 Cr 作为原料, 采用电弧炉熔炼方法来制备 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品. 为了保证样品的均匀性, 各成分均需在氩气氛围下经历 4 次反复翻转熔炼, 然后将其密封在高真空度的石英管内, 在 1073 K 的温度下退火 3 d, 最后在冰水混合物中进行淬火处理.

通过 X 射线粉末衍射实验来确定样品的晶体结构. 采用振动样品磁强计 VSM (Quantum Design-VersaLab) 测量样品的磁性. 该设备施加磁场的最大限为 30 kOe, 测量温度变化范围为 50—400 K.

3 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在室温下的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 可以看出, 所有样品在室温下均为四方结构. 根据特征峰计算出来的晶格常数、晶轴比和晶胞体积均列于表 1 中. 当 $x = 0$ 时, $a = b = 5.4881 \text{ \AA}$, $c = 6.9681 \text{ \AA}$, 晶轴比 $c/a = 1.269$. 随着 Cr 含量的增加, a 和 b 均增大, 而 c 缩小, 导致 c/a 逐渐降低, 相应的晶胞体积随着 Cr 含量的增加而逐渐变大. 这与 $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{0.95}\text{In}_{0.05}$ ^[25] 及 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37-x}\text{Cr}_x\text{Sb}_{13}$ ^[22] 中的研究结果一致. 这主要归因于 Cr 的原子半径 (1.85 \AA) 比 Mn 的原子半径 (1.79 \AA) 大.

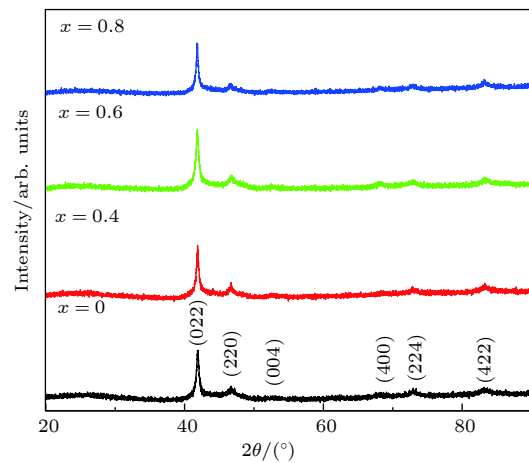


图 1 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在室温下的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns for $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples measured at room temperature.

表 1 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在室温下的晶格参数、晶轴比 c/a 与晶胞体积

Table 1. Lattice parameters, c/a , and cell volume of $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples at room temperature.

x	$a = b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	晶胞体积/ \AA^3
0	5.4881	6.9681	1.269	209.87
0.4	5.4966	6.9601	1.266	210.30
0.6	5.5136	6.9463	1.259	210.70
0.8	5.5221	6.9342	1.255	211.50

图 2 给出了 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 多晶样品在 100 Oe 外加磁场作用下的升温 $M-T$ 曲线. 为了更加清晰地显示出高温区 $M-T$ 曲线的变化情况, 将 355—400 K 温度范围内的曲线进行放大, 如图 2 插图所示. 可以看出, 当 $x = 0$ 时, 在测试的温度范围内没有发生马氏体相变. 由于室温的 XRD 结果表明它为四方结构, 这说明该材料的相变温度超过 400 K. 降低温度时, 磁化强度突然增加, 说明马氏体的磁性由顺磁性转变为铁磁性, 对应的转变温度为马氏体相的居里温度, 测得其居里温度为 $T_C^M \approx 210$ K. 母体 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 合金在低于马氏体相的居里温度区域中, 其磁化强度随着温度的降低而逐渐升高并且达到峰值, 然后再急剧降低, 这表明它进入了自旋玻璃状态, 峰值所对应的温度 $T_g = 90$ K, 即为自旋玻璃态的转变温度. 可以看出, 随着 Cr 含量增加, 相变温度逐渐降低, T_C^M 和 T_g 逐渐升高. 当 x 从 0 增加到 0.8 时, T_C^M 从 210 K 提高到 272 K, T_g 从 90 K 增加到了 115 K.

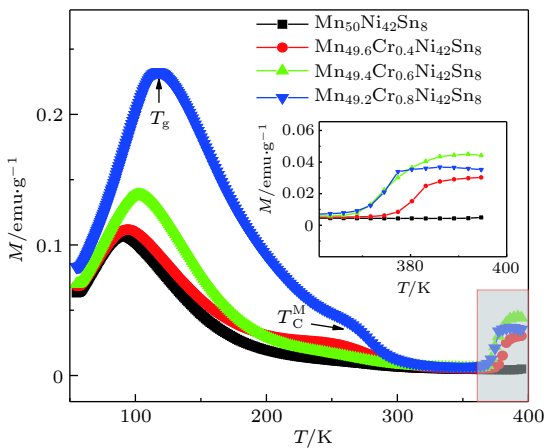


图 2 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在 100 Oe 下的升温热磁曲线, 插图为阴影部分的局部放大图
Fig. 2. Temperature dependence of magnetization upon field heating procedures in the field of 100 Oe for $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples, and inset shows magnification of the shadow part.

图 3(a) 给出了 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品的相变温度 T_M 和马氏体居里温度 T_C^M 随着 Cr 含量的变化关系. 可以看出, 随着 Cr 含量的增加, 马氏体相的居里温度逐渐升高, 这说明 Cr 掺杂提高了马氏体的铁磁交换作用, 这与 Kahn 等^[22] 的研究结果是一致的. 从图 3(a) 也可看出, 相变温度随着 Cr 含量的增加而降低. 影响马氏体相变温度的因素主要有电子浓度 (e/a) 和

晶胞体积. 一般来说, 马氏体相变温度通常会随着电子浓度增加而升高; 随着晶胞体积变大, 马氏体相变温度也相应地降低. 由于 Cr 的价电子数比 Mn 少, 所以 Cr 替代部分 Mn 将导致价电子浓度的降低. 因此样品的 e/a 值随着 Cr 含量的增加而减少. 图 3(b) 给出了电子浓度和相变温度的关系. 当 Cr 含量从 0 增加到 0.8 时, 电子浓度从 8.02 降低到 8.012, 相变温度从 406 K 降到 374 K. 图 3(c) 是样品的相变温度和晶胞体积的变化关系, 可以清楚地看出 T_M 值随着晶胞体积的增大而降低. 同时, 随着 Cr 含量的增加, NiMn 基 Heusler 合金中占据 A 位的 Ni 原子与占据 D 位的 Mn 原子的间距 ($d_{\text{Ni-Mn}}$) 对马氏体逆相变温度有显著的影响. 图 3(d) 给出了相变温度随 $d_{\text{Ni-Mn}}$ 的变化关系. $d_{\text{Ni-Mn}}$ 减小时, Ni-Mn 之间 d 电子的轨道杂化越强, 导致马氏体相变温度升高 T_M 升高^[26,27]. 上述讨论说明, 在 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 合金中, 材料的相变温度遵循传统的物理机制.

图 4 给出了 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在 20 kOe 外加磁场作用下的 $M-T$ 升温曲线. 由于低磁场条件下无法观察到母体 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 多晶样品的马氏体逆相变, 因此并未在高磁场下进行测量, 由图 4 可知, 当 $x = 0.4$ 时, 奥氏体的磁化强度为 6.3 emu/g, 而马氏体其在相变温度附近的磁化强度则为 1 emu/g, 两相之差为 $\Delta M = 5.3$ emu/g. 进一步增加 Cr 含量至 $x = 0.6$, 发现奥氏体的磁化强度最大值为 8.7 emu/g, 而马氏体的磁化强度仅有 1.09 emu/g. 因此两相的磁性差为 $\Delta M = 7.61$ emu/g. 当 Cr 含量为 $x = 0.8$ 时, 奥氏体的磁化强度开始降低, 而马氏体的磁化强度基本上保持不变, 所以两相之间的磁性差 ΔM 降至 7.4 emu/g.

根据上述结果, 不难看出 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 掺杂 Cr 系列合金的磁性均比较弱, Cr 元素的掺杂对其磁性有着一定的影响, 在掺杂微量 Cr 的情况下, Cr 含量的增加会导致两相之间的磁性差 ΔM 少量增大. 对于 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 合金, 由于 Ni 原子数多于 25, 且 Ni 原子倾向于占据 A 位和 C 位, 因此 A 位为 Mn 原子与 Ni 原子, B 位为 Mn 原子, C 位为 Ni 原子, 而 D 位则为 Sn 原子与剩下的 Mn 原子, 示意图如图 5 所示. 研究表明, 在 NiMn 基 Heusler 合金中, 其磁性主要来源于 Mn 原子, 每个 Mn 原子的磁矩大约为 $4\mu_B$. 但是, Mn-Mn 之间

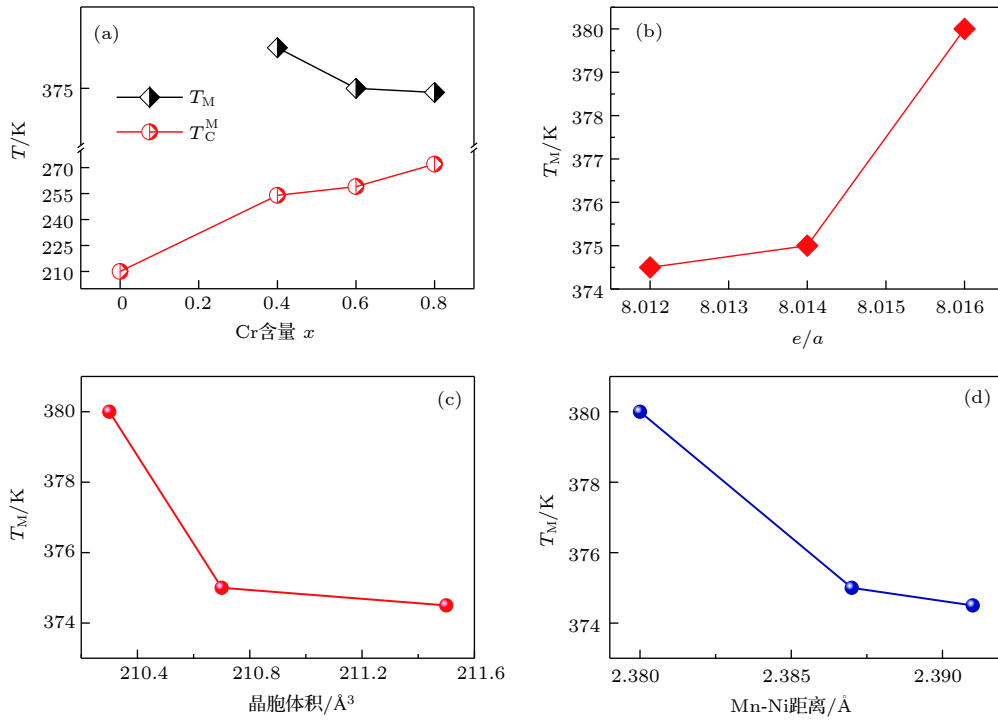


图 3 (a) $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品的马氏体逆相变温度 T_M 及马氏体相的居里温度 T_C^M 与 Cr 含量的关系, 以及 (b) T_M 与价电子浓度、(c) 晶胞体积 和 (d) Ni-Mn 原子间距的关系

Fig. 3. (a) Cr content dependence of Curie temperature of martensite phase T_C^M and martensitic transformation temperature T_M , (b) T_M as a function of valence electron concentration, (c) cell volume, and (d) the distance between Ni and Mn at D site for $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$).

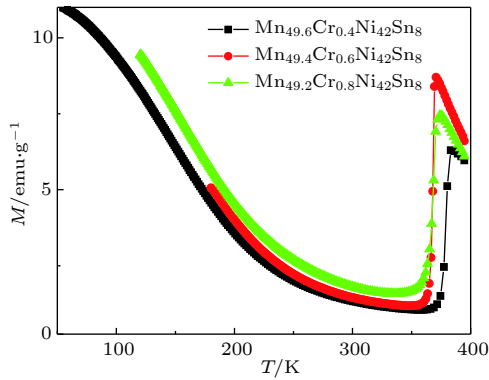


图 4 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品在 20 kOe 下的升温热磁曲线

Fig. 4. Temperature dependence of magnetization upon heating procedures in field of 20 kOe for $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$).

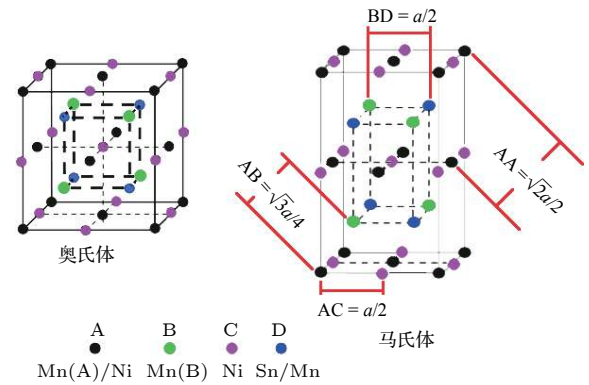


图 5 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 奥氏体与马氏体原子的占位示意图

Fig. 5. The sketched unit cells of the austenite and martensite structures.

的磁性耦合对它们之间的距离非常敏感. 当它们之间的距离小于 2.8 \AA 时, Mn-Mn 之间形成反铁磁耦合, 当它们的距离大于 2.8 \AA 时, 形成铁磁耦合 [28]. 表 2 列出了 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品处于四方马氏体相时 $\text{Ni}_{(A)}\text{-Mn}_{(D)}$, $\text{Mn}_{(A)}\text{-Mn}_{(B)}$ 与 $\text{Mn}_{(B)}\text{-Mn}_{(D)}$ 的原子间距. 可以看到, 虽然掺杂 Cr 增加了 Mn-Mn 的原子间距, 但所

有样品的最近邻 $\text{Mn}_{(A)}\text{-Mn}_{(B)}$ 和次近邻 $\text{Mn}_{(B)}\text{-Mn}_{(D)}$ 之间的原子间距均小于临界距离 2.8 \AA , 因此它们之间形成反平行排列, 导致整个体系的磁性非常弱. 样品的自发磁化强度可以通过将高场 $M\text{-}T$ 曲线外推至低温 5 K 得到. 随着 Cr 含量的增加, 自发磁化强度稍有增大. 有研究人员运用第一性原理计算和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 方法对 Ni-Mn-In Heusler 合金进行了系

统的研究, 结果表明了 $\text{Ni}_{(\text{A})}\text{-Mn}_{(\text{D})}$ 杂化可能会影响合金的磁性, 强烈的杂化会导反铁磁交换作用增强, 合金的磁性削弱 [27,29]. 随着 Cr 含量的增加, $\text{Mn}_{\text{D}}\text{-Ni}_{\text{A}}$ 间距增大, 说明它们之间的杂化削弱, 亚铁磁性交换作用增强. 这与 NiMnSb 合金中掺杂 Cr 得到的实验结果相吻合 [22].

表 2 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品中 $\text{Mn}_{(\text{D})}\text{-Ni}_{(\text{A})}$, $\text{Mn}_{(\text{B})}\text{-Mn}_{(\text{A})}$ 和 $\text{Mn}_{(\text{B})}\text{-Mn}_{(\text{D})}$ 的原子间距

Table 2. The atomic distance of $\text{Mn}_{(\text{D})}\text{-Ni}_{(\text{A})}$, $\text{Mn}_{(\text{B})}\text{-Mn}_{(\text{A})}$, and $\text{Mn}_{(\text{B})}\text{-Mn}_{(\text{D})}$ in $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples.

Cr 含量 x	$\text{Mn}_{\text{D}}\text{-Ni}_{\text{A}}/\text{\AA}$ ($\sqrt{3} a/4$)	$\text{Mn}_{\text{B}}\text{-Mn}_{\text{A}}/\text{\AA}$ ($\sqrt{3} a/4$)	$\text{Mn}_{\text{B}}\text{-Mn}_{\text{D}}/\text{\AA}$ ($a/2$)
0	2.376	2.376	2.744
0.4	2.38	2.38	2.748
0.6	2.387	2.387	2.757
0.8	2.391	2.391	2.761

图 6(a) 给出了 $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.6, 0.8$) 多晶样品在 500 Oe 的外加磁场中从室温冷却至 5 K, 然后在测得的磁滞回线与局部放大图. 由图 6(a) 可以看出, 所有样品的磁滞回线均沿着负磁场方向发生了偏移, 表明该系列样品在 5 K 下均具有明显的交换偏置效应. 根据定义, 交换偏置场 $H_{\text{EB}} = |H_{\text{L}} + H_{\text{R}}|/2$, 矫顽力 $H_{\text{C}} = |H_{\text{L}} - H_{\text{R}}|/2$, 其中 H_{L} 及 H_{R} 分别为 $M = 0$ 时磁滞回线与磁场轴左右两边交点的矫顽力. 根据实验得出的 H_{L} 及 H_{R} , 计算得出了不同 Cr 含量样品的 H_{EB} 及 H_{C} ,

如图 6(b) 所示. 由图 6(b) 可以看出, 随着 Cr 含量从 0 增加到 0.8, 交换偏置场从 2624 Oe 减小到 2332 Oe, 矫顽力从 645 Oe 增大到 712 Oe.

交换偏置效应通常源自体系中共存的铁磁与反铁磁的相互作用. 铁磁和反铁磁的竞争导致了自旋玻璃转变的存在, 如上所述. 实际上, 在同类材料 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}$, $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$, $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Ga}_{10}$ 和 $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{41-x}\text{Cu}_x\text{Sn}_9$ 合金中均显出自旋玻璃 [30,14,31,27] 行为. 对比上述合金, 我们的样品在低温下冻结为超自旋玻璃态 (super-spin glass, 简称 SSG), 如图 2 所示. 超自旋玻璃态在磁场诱导下可向着磁畴长大并形成超铁磁态, 从而使铁磁和反铁磁主体的界面上形成比较大的单轴各向异性, 因此产生大的交换偏置效应. 上面分析得出, 随着 Cr 含量的增加, 马氏体的铁磁交换作用增强, 导致反铁磁主体的钉扎能力削弱, 交换偏置场降低. 这与 NiMnSb 合金中掺杂 Cr 元素时交换偏置场的变化相同 [22].

图 7(a) 给出了 $\text{Mn}_{49.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ 多晶样品在不同的外加磁场下冷却至 5 K 时测得的磁滞回线与局部放大图, 图 7(b) 则给出了该样品的 H_{C} 和 H_{EB} 与冷却场的关系. 由图 7(b) 可以看出, 在零场冷却时, $H_{\text{EB}} = 79$ Oe, 在 500 Oe 的磁场冷却时, 交换偏置场增至最大值 2340 Oe, 随着冷却场的进一步增加, 交换偏置场反而减小. 随着冷却场的增加, 自旋玻璃态中的磁矩越来越多地朝着冷却场的方向排列形成铁磁相, 当冷却场增加到一定程度时, 铁磁相之间的 Zeeman 能会破坏自旋玻璃和反铁磁主体之间的界面交换耦合, 从而导致交换偏置

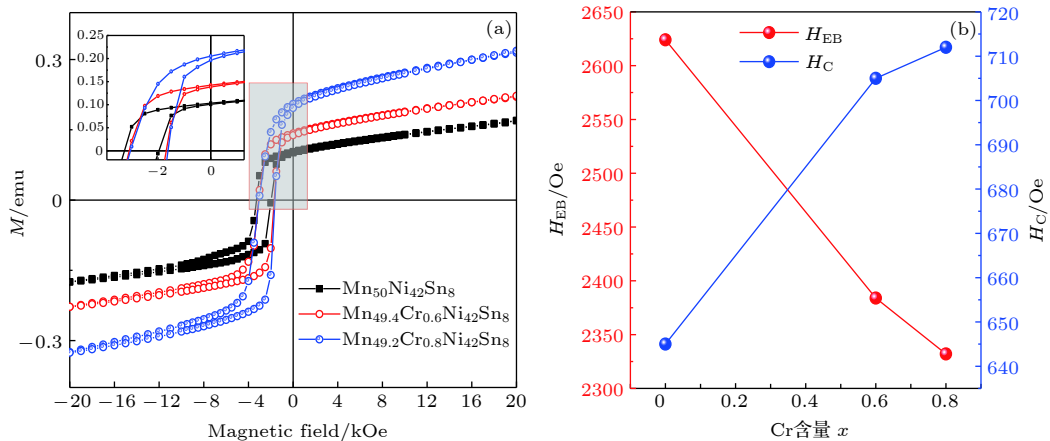


图 6 (a) $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.6, 0.8$) 多晶样品在 500 Oe 磁场中冷却至 5 K 下的磁滞回线及局部放大图; (b) H_{C} 和 H_{EB} 与 Cr 含量的关系

Fig. 6. (a) Magnetization hysteresis loops for $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples measured at 5 K after 500 Oe field cooling, inset shows the magnification of the shadow part; (b) the values of H_{C} and H_{EB} as a function of Cr content.

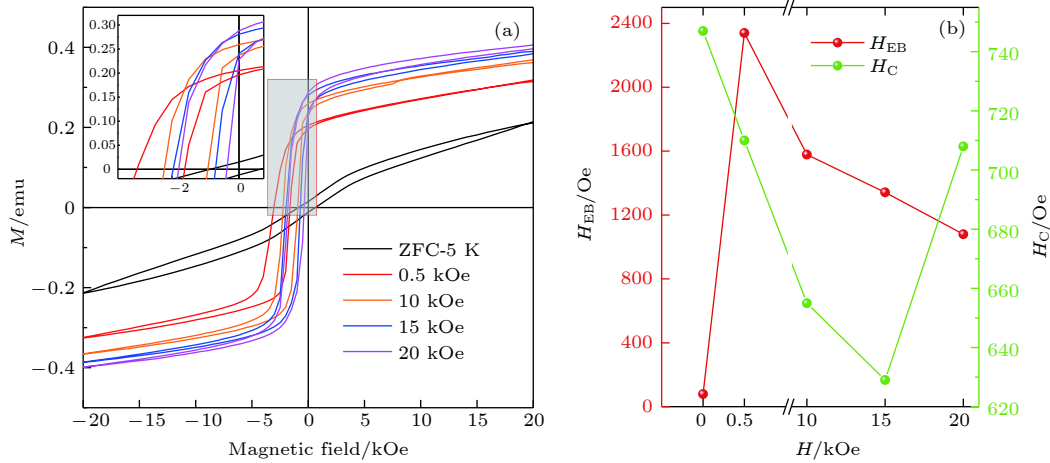


图 7 (a) $Mn_{49.2}Cr_{0.8}Ni_{42}Sn_8$ 多晶样品在不同场冷至 5 K 下的磁滞回线及局部放大图; (b) H_C 和 H_{EB} 与不同场冷之间的关系
 Fig. 7. (a) Magnetization hysteresis loops for $Mn_{49.2}Cr_{0.8}Ni_{42}Sn_8$ polycrystalline sample measured at 5 K after different field cooling, inset shows the magnification of the shadow part; (b) the values of H_C and H_{EB} under different cooling field.

场降低. 在 $Mn_{50}Ni_{25+x}In_{25-x}$, $Mn_{50}Ni_{41}Sn_9$ 以及 $Mn_{50}Ni_{42}Sn_8$ 合金中均观察到类似现象^[32,33,14]. 由图 7(b) 还可以发现, H_C 先随着磁场冷却增加而减小然后增加.

4 结 论

研究了 $Mn_{50-x}Cr_xNi_{42}Sn_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 多晶样品的晶体结构、磁性与交换偏置效应, 得到如下结论.

1) $Mn_{50-x}Cr_xNi_{42}Sn_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 系列合金的结构均为非调制的四方结构马氏体相. 随着 Cr 含量增加, 晶格常数 a 和 b 均增大, c 减小, 所以 c/a 值逐渐降低.

2) 由于 Cr 含量增加, 合金中的价电子浓度降低, 晶胞体积发生膨胀, 导致马氏体相变温度逐渐降低.

3) $Mn_{50-x}Cr_xNi_{42}Sn_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) 系列合金的磁性比较弱, 当 Cr 含量为 $x = 0.6$ 时, 两相之间磁性差 ΔM 达到最高值 ($\Delta M = 7.61$ emu/g). 磁性的变化主要受到 Mn-Mn 间距变化引起的交换作用变化以及 Ni (A 位)-Mn (D 位) 间的杂化强度变化的影响.

4) 在母体 $Mn_{50}Ni_{42}Sn_8$ 合金中观察到高达 2624 Oe 的巨大交换偏置场. 随着 Cr 含量的增加到 0.8 时, H_{EB} 值逐渐降低到 2332 Oe. 此时, 随着冷却场的增加, 交换偏置先增加后减小, 当冷却场为 500 Oe 时, 交换偏置场最大, 这主要是由于自

旋玻璃态与反铁磁性之间的界面交换耦合作用的变化引起的.

参 考 文 献

- [1] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413
- [2] Sharma J, Suresh K G 2014 *IEEE Trans. Magn.* **50** 4800404
- [3] Ali M, Adie P, Marrows C H, Greig D, Hickey B J, Stamps R L 2007 *Nat. Mater.* **6** 70
- [4] 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
- [5] Vasilakaki M, Trohidou K N, Nogués J 2015 *Sci. Rep.* **5** 9609
- [6] Parkin S, Xin J, Kaiser C, Panchula A, Roche K, Samant M 2003 *Proc. IEEE* **91** 661
- [7] Park B G, Wunderlich J, Martí X, Holý V, Kurosaki Y, Yamada M, Yamamoto H, Nishide A, Hayakawa J, Takahashi H, Shick A B, Jungwirth T 2011 *Nat. Mater.* **10** 347
- [8] Gasi T, Nayak A K, Winterlik J, Ksenofontov V, Adler P, Nicklas M, Felser C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 202402
- [9] Nogués J, Schuller I K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [10] Parkin S S 2004 *IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest* San Francisco, CA, December 13–15, 2004 pp903–906
- [11] Khan M, Dubenko I, Stadler S, Ali N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072510
- [12] Esakki Muthu S, Rama Rao N, Sridhara Rao D, Manivel Raja M, Devarajan U, Arumugam S 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 023904
- [13] Xuan H, Cao Q, Zhang C, Ma S, Chen S, Wang D, Du Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 202502
- [14] Sharma J, Suresh K G 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 072405
- [15] 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
- [16] Wang B M, Liu Y, Xia B, Ren P, Wang L 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 043912
- [17] Nayak AK, Nicklas M, Chadov S, Shekhar C, Skourski Y, Winterlik J, Felser C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 127204
- [18] Wang X, Li M M, Li J, Yang J Y, Ma L, Zhen C M, Hou D L, Liu E K, Wang W H, Wu G H 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113**

- 212402
- [19] Ray M K, Maji B, Modak M, Banerjee S 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **429** 110
- [20] Liao X, Wang Y, Wetterskog E, Cheng F, Hao C, Khan M T, Zheng Y Z, Yang S 2019 *J. Alloys Compd.* **772** 988
- [21] Luo H, Liu G, Feng Z, Li Y, Ma L, Wu G, Zhu X, Jiang C, Xu H 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 4063
- [22] Khan M, Dubenko I, Stadler S, Jung J, Stoyko S S, Mar A, Quetz A, Samanta T, Ali N, Chow K H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 112402
- [23] Sharma V K, Chattopadhyay M K, Sharath Chandra LS, Roy S B 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 45002
- [24] Sánchez-Alarcos V, Recarte V, Pérez-Landazábal J I, Chapelon J R, Rodríguez-Velamazán J A 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 395001
- [25] Ge Q, Feng G F, Ma S C 2017 *Mater. China* **36** 640 (in Chinese) [葛青, 冯国芳, 马胜灿 2017 中国材料进展 **36** 640]
- [26] Priolkar K R, Lobo D N, Bhoje P A, Emura S, Nigam A K 2011 *Europhys. Lett.* **94** 38006
- [27] Shen J L, Li M M, Zhao R B, Li G Ke, Ma L, Zhen C M, Hou D L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 247501 (in Chinese) [申建雷, 李萌萌, 赵瑞斌, 李国科, 马丽, 甄聪棉, 侯登录 2016 物理学报 **65** 247501]
- [28] Kasper J S, Roberts B W 1956 *Phys. Rev.* **101** 537
- [29] Tan C L, Huang Y W, Tian X H, Jiang J X, Cai W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 132402
- [30] Singh N, Borgohain B, Srivastava A K, Dhar A, Singh H K 2016 *Appl. Phys. A* **122** 237
- [31] Zhang Y, Li J, Tian F, Cao K, Wang D, Ren S, Zhou C, Yang S, Song X 2019 *Intermetallics* **107** 10
- [32] Sun J K, Jing C, Liu C Q, Huang Y S, Sun X D, Zhang Y L, Ye M F, Deng D M 2019 *J. Supercond. Novel Magn.* **32** 1973
- [33] Chen J, Tu R, Fang X, Gu Q, Zhou Y, Cui R, Han Z, Zhang L, Fang Y, Qian B, Zhang C 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **426** 708

Phase transformation, magnetic properties, and exchange bias of Heusler alloy $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ *

Algethami Obaidallah A Li Ge-Tian Liu Zhu-Hong[†] Ma Xing-Qiao

(Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 12 October 2019; revised manuscript received 2 January 2020)

Abstract

In this paper, phase transformations, magnetic properties and exchange bias of $\text{Mn}_{50-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ ($x = 0, 0.4, 0.6, 0.8$) polycrystalline samples are investigated. It is found that each of all the alloys has a tetragonal martensite structure at room temperature. The transformation temperature decreases with the increase of Cr content. The maximum magnetization difference between martensite and austenite phase is $\Delta M = 7.61$ emu/g. The change of magnetic properties is mainly related to the change of Mn-Mn distance and the hybridization strength between Ni(A)-Mn(D). The ferromagnetism of martensite can be enhanced by Cr doping. The exchange bias field is observed to reach up to as high as 2624 Oe in $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$ alloy after cooling from room temperature to 5 K in 500 Oe magnetic field, which decreases gradually with the increase of Cr content. Furthermore, the exchange bias field increases first and then followed by a decrease with the increase of the cooling field in $\text{Mn}_{49.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Ni}_{42}\text{Sn}_8$. This is mainly attributed to the change of the interface exchange coupling between the spin glass state and antiferromagnetic region.

Keywords: martensitic transformation, exchange bias effect, Heusler alloys

PACS: 81.30.Kf, 75.50.Lk

DOI: 10.7498/aps.69.20191551

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671024).

[†] Corresponding author. E-mail: zhliu@ustb.edu.cn