文章编号:1000-2367(2021)03-0046-06

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2021.03.007

强磁场凝固的 MnCoSi 基磁致伸缩材料

胡秋波1,2,3,陈林峰1,程春晓1,王晓飞2,3,张永胜1

(1.洛阳理工学院数学与物理教学部,河南洛阳471023;2.河南科技大学河南省光电储能材料与应用重点实验室, 河南洛阳471000;3.南京大学固体微结构国家重点实验室,南京210093)

摘 要:MnCoSi 合金在磁场驱动的反铁磁相到铁磁相的变磁性相变过程中伴随着较大的晶格畸变,预示着 这类合金是潜在的磁致伸缩材料.通过掺杂少量 Ni 元素将 MnCoSi 基合金的三相点调节到 290 K,同时降低变磁性 相变的临界磁场.利用强磁场凝固制备出取向并且致密的 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金块材.观察到室温附近低场可逆的各 向异性大磁致伸缩效应,尤其在 300 K 时 2 T 磁场作用下的磁致伸缩达到 0.19%.该研究为拓宽磁相变合金以及强 磁场的应用领域提供了实验依据.

关键词:磁致伸缩;变磁性相变;临界磁场;三相点;强磁场

中图分类号:O469

文献标志码:A

磁致伸缩材料是一类能将能量与信息相互转换的磁性多功能材料.在减振与防振、军用声呐、线性马达、 微位移驱动、微振动器以及微传感器及等工程领域中有着巨大的应用价值^[1-2].开发室温磁致伸缩材料是当 前研究热点之一.具有 Laves 相的稀土-过渡族合金、Fe-Ga 类合金等是目前研究最多的室温磁致伸缩材料, 但这些材料存在着成本高、脆性大或者磁致伸缩较小等问题,不利于实际应用^[3-7].此外,研究者也发现一些 磁弹性相变合金,例如 La-Fe-Si^[8],Gd-Sm-Mn-Ge^[9]在磁场诱导下也会产生相当大的磁致伸缩效应.但是这 些合金存在着高临界场、较大的热/磁滞以及不可逆性等问题,极大阻碍了实际应用.所以,开发具有低临界 场、较小的热/磁滞以及室温可逆的大磁致伸缩材料仍然是一个挑战.

MnCoSi 合金是 MnCoX(X=Si,Ge)家族一员,在低于奈尔温度($T_N \sim 380$ K)时,磁场可以驱动该合金从 反铁磁相(AFM)到铁磁相(FM)的变磁性相变,表现出磁热效应^[10]、磁电阻效应^[11]等有趣的物理现象,是一 类具有广阔应用前景的磁性功能材料.BARCZA 等^[12]报道了多晶 MnCoSi 粉末在 0~6 T 磁场变化下,表现 出 a 轴收缩, b, c 轴伸长的晶格畸变.预示着这类材料是潜在的磁致伸缩材料.但是,对于无取向的 MnCoSi 多晶块材,在 300 K 的温度下,变磁性相变过程中只能产生大约 0.067%的磁致伸缩.因此,非常有必要提高 该材料的线性磁致伸缩效应.MnCoSi 体系在温度低于 T_N 时,存在一个磁场诱导的一级相变与二级相变相 互转变的临界温度,被称为三相点(T_{tri})^[13].当温度低于 T_{tri} ,体系发生 AFM-FM 一级变磁性相变,存在磁 滞.反之,如果温度高于 T_{tri} ,发生 AFM-FM 的二级变磁性相变,没有磁滞,是完全可逆的.正分的 MnCoSi 合 金的 T_{tri} 大约为 300 K^[14].

在 MnCoSi 体系中, Mn 原子是磁矩的主要承载者^[15], 决定着体系的磁性^[14]. Mn 原子存在两个最近邻 原子间距 d_1 和 d_2 ^[16]. 基于密度泛函理论(DFT)计算的结果证实该体系的磁结构强烈依赖于 d_1 的大小^[12]. 正分 MnCoSi 合金的 d_1 大约是 0.308 nm, 表现为反铁磁结构.300 K 下的驱动变磁性相变的临界磁场(H_{cr}) 高达 2.5 T^[14].这对于实际应用是非常不利的.因此,必须要降低 H_{cr} .由于 MnCoSi 合金的 AFM 有序和 FM

收稿日期:2020-09-11;修回日期:2020-11-16.

- 基金项目:国家自然科学基金(51801092);河南省科技攻关项目(212102210449);河南省高等学校重点科研项目 (19A140005);河南省光电储能材料与应用重点实验室开放基金(PEMSA01);南京大学固体微结构国家重点 实验室开放课题(M31035;M32058).
- 作者简介(通信作者):胡秋波(1979-),女,河南信阳人,洛阳理工学院讲师,博士,主要从事磁性功能材料、多铁材料研究,E-mail:hqb1979@126.com.

有序存在着相互依存、相互竞争的关系,并且 d1 非常靠近铁磁区,所以任何的外界能量都有可能打破这种 AFM-FM 竞争关系,从而导致 AFM-FM 相变,降低临界场.因此,通过调节 d1 可以有效降低 H_{cr}.

对于正分 MnCoSi 合金来说,其在电弧熔炼后随炉冷却过程中,在1 190 K 发生一个从六角 Ni₂In 型奥 氏体到正交 TiNiSi 型马氏体的结构相变,由于马氏体的体积大于奥氏体,因此马氏体相变产生的巨大的应 力会导致样品出现碎裂^[16-17].针对这一问题,引入强磁场凝固的方法去解决.强磁场作为一种极端场,对于材 料制备而言,它是通过控制晶体生长、取向等方式实现对材料组织的控制以得到兼具物理性能和机械性能的 新型功能材料的制备方法.目前,对 MnCoSi 这个体系,利用强磁场凝固并且缓慢冷却可以获得取向而且致 密的样品.这是因为,首先,合金处在半熔融状态,这有助于晶粒取向.所以,必须要求非常高的热处理温 度^[18-19].其次,如果顺磁各向异性能大于热运动能,高磁场可以诱导颗粒的排列^[19-20],达到取向的目的,而 取向又有助于提升磁致伸缩效应^[21].最后,通过足够慢的降温速率可以缓慢释放来自于结构相变的应力,而 不会引起样品碎裂.此前,文献[14]已经报道了通过强磁场凝固缓慢冷却的方法获得了有取向并且致密的 MnCoSi_{1-x}(x=0,0.01,0.02)合金,在室温下获得了大的可逆的磁致伸缩效应.而 BARCZA 等^[12]通过引入 Fe 或 Ni 元素替代 Mn,张成亮^[22-23]引入 Ni 替代 Co 以及 Ge 替代 Si,显著增加铁磁性耦合,从而达到降低 H_{cr}的目的.

基于以上分析,本文主要通过强磁场凝固并缓慢冷却的方法制备了取向而又致密的 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金样品.相比于正分的 MnCoSi,该样品的 T_{tri}调节到了 290 K 左右,在不同温度下的 H_{er}也有不同程度的降低,尤其是 300 K 的 H_{er}更是从 2.5 T 降到了 1.8 T 左右.该合金样品在室温附近表现出低场可逆的大磁致伸缩效应.

1 实验材料及方法

通过电弧熔炼制备出 Mn0.98Ni0.02CoSi 多晶合金样品.以高纯氩气充当保护气体.所用原料均是高纯 单质.为保证合金均匀化,样品均反复熔炼 3~4次.随后,将熔炼后的铸锭敲碎放入石英玻璃管中,抽真空封 存.因为该类合金的马氏体相变发生在 1 190 K^[17],在熔炼结束随炉冷却过程中,会发生剧烈的结构相变,带 来巨大的负膨胀效应,引起石英管碎裂.所以,需要将这个封好的石英管放入更大一点的石英管中,再次抽真 空封存.封好的双层管放入强磁场高温退火炉(美国 Futek)中加热到 1 500 K(合金熔点在 1 473 K 左右),保 温 30 min.然后施加 6 T 的强磁场(超导磁体,美国 Cryomagnetics),以 1.5 K/min 缓慢降温到 1 123 K,撤去 磁场,自然冷却到室温.为了消除残余应力,强磁场凝固后的样品还需要在 1 123 K 退火 60 h,然后经过 72 h 缓慢冷却到室温.

利用 X 射线衍射仪(XRD,D8A,德国 Bruker)测量样品的相结构,并根据粉末 XRD 进行卢瑟福结构精修来确认样品的晶体结构和晶格常数.通过超导量子干涉仪(SQUID,XL5,美国 Quantum Design)测量样品的磁性.利用应变片方法在综合物性测量系统(PPMS,PPMS-DynaCool,美国 Quantum Design)上测量磁致伸缩效应.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结构分析

图 1 为 Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi 合金粉末样品在室温下的 XRD 图谱.该样品的 XRD 图谱与正分的 MnCoSi 合金粉末相同,说明在室温下该样品处于单纯的正交 TiNiSi 相,没有其他相存在.

表 1 是根据室温粉末 XRD 的数据,通过卢瑟福结构精修得到的正分 MnCoSi 和 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 样品的晶格常数 a,b 和c,以及晶胞体积 V,Mn-Mn 原子间最近邻间距 d_1 和 d_2 .从表中可以看出,相比于正分 MnCoSi 合金,Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 样品的晶格常数 a 减小,b 和c 增大.晶胞体积 V 减小. d_1 增大, d_2 减小.如前 所述, d_1 大小决定了体系的磁性变化,其增大会导致临界驱动磁场的降低^[24].所以,表明样品的临界场会有 所降低^[25].为了说明数据可信,可以通过结构精修参数 R_{wp} 作为判据,一般认为, $R_{wp} < 10\%$,精修结果是可信 的.样品的 R_{wp} 为 2.66%,这说明数据非常接近实验值,相当可靠.

2021 年

表 1 通过室温 XRD 精修得到的 MnCoSi 基合金的晶格常数 a, b 和 c, 晶胞体积 V 以及 Mn-Mn 原子间最近邻距离 d_1 和 d_2

Tab. 1 Crystal lattice constants a, b and c, cell volume V and nearest neighbor distances d_1 and d_2 of

MnCoSi alloy refined by XRD at room temperature

样品	a/nm	b/nm	<i>c</i> / nm	V/nm^3	d_1/nm	d_2/nm	$R_{ m wp}/\%$
MnCoSi[9]	0.586 5	0.368 7	0.685 3	0.148 2	0.308 9	0.308 7	3.33
$Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi$	0.586 2	0.368 8	0.685 5	0.148 2	0.309 8	0.308 0	2.66

选取强磁场凝固后的 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金样品的横截面,进行 XRD 结构分析,如图 2 所示.相比于粉 末状的正分 MnCoSi 样品,强磁场凝固后的样品的 TiNiSi 相衍射峰明显减少,只存在(013)和(020)两个衍 射峰,说明平行于强磁场方向缓慢凝固的样品存在着一定的取向.



图1 Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi合金粉末样品的室温XRD图谱 Fig.1 XRD pattern of Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi alloy powder sample at room temperature



图2 强磁场凝固后的Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi合金样品的室温XRD图谱 Fig.2 XRD patterns of Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi alloy sample solidified by high magnetic field at room temperature

2.2 等温磁化曲线

图 3 给出了强磁场缓慢凝固后的 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金在相变温度附近升/降磁场过程中的等温磁化曲线,磁场变化为 0~5 T,温度变化范围为 150 K~300 K.



图3 强磁场凝固后的Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi合金样品的等温磁化曲线 Fig.3 Isothermal magnetization curves of Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi alloy sample solidified by high magnetic field

从图 3 可以看到,对于 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金样品来说,当温度低于 200 K,磁化强度随磁场增加呈线性

变化,表现出典型的 AFM 行为.当温度高于 200 K 时,磁化强度在某一临界值突然发生剧烈变化,表现出明显的变磁性行为,随着温度升高,可以观察到变磁性相变的临界场逐渐降低,随后磁化强度逐渐趋于饱和,样品表现出 FM 特征.样品在升磁场以及降磁场过程中,当低于某一温度时,均存在一定的磁滞,说明磁场驱动的 AFM-FM 相变是一级相变;当达到某一温度时,磁滞消失,表现出二级相变的特征.

图 4 为强磁场凝固后的 MnCoSi 基合金的变磁性临界场随温度变化的关系.这里定义变磁性相变的临界场为其饱和磁化强度 50%所对应的外磁场, H_{er} 和 H_{er} 分别表示升磁场过程和降磁场过程中的临界场. 随着温度的升高,与正分的 MnCoSi 合金相比^[14], Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 的 H_{er} 在 300 K 降到了 1.8 T 左右.这个样品存在 T_{tri} ,大约是 290 K 左右.当温度低于 T_{tri} 时, H_{er} 和 H_{er} 不重合,存在磁滞,是一级相变;在三相点温度以上, H_{er} 和 H_{er} 重合,磁滞消失,是二级相变.结合前面提到的 d_1 的增大,这说明 Ni 元素的掺杂会导致 H_{er} 的降低.



图4 强磁场凝固后的Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi基合金样品的变磁性临界场随温度变化的关系 Fig.4 Relationship between the critical field of Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi alloy sample with the change of temperature after high magnetic field solidification

2.3 磁致伸缩曲线

图 5 为强磁场缓慢凝固后的 $Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi$ 合金的磁致伸缩曲线.磁场变化为 0~5 T,温度测量范围 为 260~300 K.测量时磁场方向平行于织构方向. $\lambda_{//}$ 和 λ_{\perp} 分别表示测量方向平行于织构和垂直于织构的磁 致伸缩.

从图 5 可以看到,在升磁场过程中,当驱动磁场小于 1 T 时, $Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi$ 合金几乎没有磁致伸缩效应,随着磁场增加到一定临界值时,其磁致伸缩值突然增大,然后趋于饱和,类似于该材料的等温磁化曲线,说明了该磁致伸缩效应来自于磁场诱导的变磁性相变.由于存在取向,所以 $\lambda_{//}$ 和 λ_{\perp} 表现出各向异性的特征. 260 K 时, $\lambda_{//}$ 在 3.3 T 磁场下达到饱和,最大值为 0.315%,同时, λ_{\perp} 也表现出类似的行为,但是绝对值比 $\lambda_{//}$ 小,达到-0.1%左右.但是,很明显可以观察到,升磁场和降磁场过程中存在着一定的磁滞,是一级相变.随着温度升高, $\lambda_{//}$ 逐渐减小,但是临界场也逐渐降低,磁滞逐渐减小.在 290 K 时, $\lambda_{//}$ 在 2.3 T 磁场下饱和,达到 0.21%,此时磁滞完全消失,变磁性相变已经由一级相变转变为二级相变. λ_{\perp} 也表现出类似的行为,饱和磁致伸缩在 -0.06%左右.当温度升到 300 K 时,在 2 T 磁场作用下, $\lambda_{//}$ 已趋于饱和,约为 0.19%,是完全可逆的. λ_{\perp} 饱和时也有 -0.05%左右.

对于 Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi 合金样品,不论是一级相变还是二级相变,均伴随着磁致伸缩效应.尤其是二级变 磁性相变引起的磁致伸缩效应,因其完全可逆,这更有利于实际应用.



图5 强磁场凝固后的Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi合金样品在室温附近的各向异性磁致伸缩曲线 Fig.5 Anisotropic magnetostriction curves of Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi alloy sample at different temperatures after high magnetic field solidification

3 总结与展望

本文利用强磁场凝固法制备了取向并且致密的 Mn_{0.98} Ni_{0.02} CoSi 合金块材样品.在室温下,通过掺杂少量的 Ni 元素成功将 MnCoSi 合金的临界磁场从 2.5 T 降低到 1.8 T,三相点也被调节到 290 K 左右.在此温度下,变磁性相变由一级相变转变为二级相变.在样品中获得了室温附近低场各向异性的可逆的大磁致伸缩效应,尤其在 300 K 时,2 T 磁场作用下的饱和磁致伸缩达到 0.19%,一般水冷电磁铁即可驱动磁致伸缩效应.此外,所选用的原材料是由成本低的过渡族元素和主族元素构成,有望取代稀土一过渡族合金成为新型巨磁致伸缩材料.

参考文献

- [1] OLABI A G, GRUNWALD A.Design and application of magnetostrictive materials[J]. Materials and Design, 2008, 29(2):469-483.
- [2] CLAEYSSEN F,LHERMET N,Le LETTY R, et al. Actuators, transducers and motors based on giant magnetostrictive Materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 258(1/2):61-73.
- [3] CLARK A E.Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare Earth-Iron Laves Phase Compounds[J]. AIP Conference Proceedings, 1974, 18: 1015-1029.
- [4] CLARK A E, HATHAWAY K B, WUN-FOGLE M, et al. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(10):8621-8623.
- [5] Dong M,LIU T,GUO X Y, et al.Magnetostriction induced by crystallographic orientation and morphological alignment in a TbFe₂-based alloy[J].Journal of Applied Physics, 2019, 125:033901.
- [6] ZHAO X, TIAN X, YAO Z Q, et al. Flexible Pr-Doped Fe-Ga Composite Materials: Preparation, Microstructure, and Magnetostrictive Properties[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 2000080.
- [7] KE Y B, WU H H, LAN S, et al. Tuning magnetostriction of Fe-Ga alloys via stress engineering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822:153687.
- [8] FUJIEDA S, FUJITA A, FUKAMICHI K, et al. Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃Hy compounds[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(5):653-655.
- [9] GONG Y Y,LIU J,XU G Z, et al. Large reversible magnetostriction in B-substituted MnCoSi alloy at room temperature[J]. Scripta Materialia, 2017, 127, 165-168.
- [10] ZHAO J Q, ZHU H X, ZHANG C L. Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in a MnCoSi-based material system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 959-963.
- [11] ZHANG Q, Li W F, SUN N K, et al. Large magnetoresistance over an entire region from 5 to 380 K in double helical CoMnSi compound

[J].Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(12):125001.

- [12] BARCZA A, GERCSIC Z, MICHOR H, et al. Magnetoelastic coupling and competing entropy changes in substituted CoMnSi metamagnets[J]. Physics Review B, 2013, 87(6):064410.
- [13] SANDEMAN K G, DAOU R, ÖZCAN S, et al. Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in CoMnSi_{1-x} Ge_x [J]. Physics Review B, 2006, 74(22): 224436.
- [14] GONG Y Y, WANG D H, CAO Q Q, et al. Textured, dense and giant magnetostrictive alloy from fissile polycrystal[J]. Acta Materialia, 2015, 98:113-118.
- [15] NIZIO S,BINCZYCKA H,SZYTU A A, et al. Structure magnitique des MnCoSi[J]. Physica Status Solidi A, 1978, 45:591-597.
- [16] BARCZA A, GERCSI Z, Knight K S et al. Giant Magnetoelastic Coupling in a Metallic Helical Metamagnet[J]. Physical Review Letters, 2010,104:247202.
- [17] JOHNSON V.Diffusionless Orthorhombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and Germanides[J].Inorganic Chemistry, 1975, 14(5):1117-1120.
- [18] DE RANGO P, LEES M, LEJAY P, et al. Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field[J].Nature, 1991, 349:770-772.
- [19] WANG Q,LIU Y,LIU T, et al. Magnetostriction of TbFe₂-based alloy treated in a semi-solid state with a high magnetic field[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(13): 132406.
- [20] WANG Q, LOU C S, LIU T, et al. Fabrication of MnBi/Bi composite using dilute master alloy solidification under high magnetic field gradients[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(2):025001.
- [21] 董旭峰,关新春,欧进萍.Terfenol-D 颗粒取向对树脂基磁致伸缩复合材料性能的影响[J].材料科学与工程学报,2008,26(5):665-668. DONG X F,GUAN X C,OU J P.Effects of Particulates Alignment on Properties of Epoxy-bonded Terfenol-D Composites[J].Journal of Materials Science and Engineering,2008,26(5):665-668.
- [22] ZHANG C L, ZHANG Y X, XUAN H C, et al. Large and highly reversible magnetic field-induced strains in textured Co_{1-x} Ni_x MnSi alloys at room temperature[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, 44(13):135003.
- [23] ZHANG C L, WANG D H, CAO Q Q, et al. Large reversible magnetostriction and improved mechanical properties in epoxy-reinforced MnCoSi_{1-x}Ge_x cast ingots[J].Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784:16-21.
- [24] STAUNTON J B, DOS SANTOS DIAS M, PEACE J, et al. Tuning the metamagnetism of an antiferromagnetic metal[J]. Physics Review B, 2013, 87(6):060404.
- [25] MORELLON L, ALGARABEL P A, IBARRA M R, et al. Magnetic-field-induced structural phase transition in Gd₅Si_{1.8}Ge_{2.2}[J]. Physics Review B, 1998, 58(22): R14721-R14724.

MnCoSi-based magnetostrictive materials solidified by high magnetic field

Hu Qiubo^{1,2,3}, Chen Linfeng¹, Cheng Chunxiao¹, Wang Xiaofei^{2,3}, Zhang Yongsheng¹

(1. Department of Mathematics and Physics, Luoyang Institute of Science and Teleology, Luoyang 471023, China;

2. Henan Key Laboratory of Photoelectric Energy Storage Materials and Applications, Henan University of Science

and Technology, Luoyang 471000, China; 3. National Laboratory of Solid State

Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In MnCoSi alloy, a metamagnetic transition from an antiferromagnetic phase to a ferromagnetic phase is triggered by magnetic field, accompanied by larger lattice distortion, indicating that this alloy is a potential magnetostrictive material. In this paper, tricritical point of MnCoSi was adjusted to 290 K and critical magnetic field of the metamagnetic transition was obviously reduced by doping a small amount of Ni. Then, the oriented and dense $Mn_{0.98}Ni_{0.02}CoSi$ alloy which was prepared by high magnetic field solidification was obtained. The reversible large magnetostrictive effects with anisotropy under low field near room temperature were observed. In particular, the magnetostriction reached 0.19% under the magnetic field of 2 T at 300 K. These research results provide an experimental basis for broadening the application fields of magnetic transition alloy and high magnetic field.

Keywords: magnetostiction; metamagnetic transition; critical magnetic field; tricritical point; high magnetic field

[责任编校 杨浦 刘洋]