

铁磁形状记忆合金 $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ 的室温组织结构特征

马晓东¹, 杜志伟¹, 刘恩克², 吴光恒², 韩小磊¹, 付新¹, 熊竟成¹

(1. 北京有色金属研究总院 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088;

2. 中国科学院 物理研究所 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

摘要: 采用 X 射线衍射分析与透射电子显微分析相结合的方法, 对铁磁形状记忆合金 $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ ($x=0, 0.02, 0.06$) 室温下微观组织结构进行研究。XRD 结果表明: 3 种合金在室温下主要为奥氏体相。TEM 以及 HREM 观察发现 Mn 含量对合金母相的微观组织形态有很大影响, 在 Mn_2NiGa 合金基体中存在 Ni_2In 型六角结构的 MnNiGa 相; 除存在 MnNiGa 相外, $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 合金基体中还出现了少量层状无调制结构马氏体相; $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 合金中不存在 MnNiGa 相, 基体中有大量的无调制马氏体。HREM 观察发现, 3 种合金在室温下都存在局域的晶格畸变, 这种晶格畸变形成纳米尺度微畴, 具有应变玻璃相的特征。

关键词: 铁磁形状记忆合金; Mn_2NiGa ; 马氏体相变; 显微组织

中图分类号: TB34; TB381

文献标志码: A

Microstructural characterization of ferromagnetic shape memory alloys $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ at room temperature

MA Xiao-dong¹, DU Zhi-wei¹, LIU En-ke², WU Guang-heng², HAN Xiao-lei¹, FU Xin¹, XIONG Jing-cheng¹

(1. National Center of Analysis and Testing for Nonferrous Metals and Electronic Materials,

General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The microstructures of the ferromagnetic shape memory alloys $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ ($x=0, 0.02, 0.06$) at room temperature were investigated by X-ray diffractometry and TEM. XRD results show that the main phases of all the three alloys are austenites. By TEM and HREM, remarkably various microstructures can be found in $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ alloys with different contents of Mn element. Ni_2In -type hexagonal MnNiGa phase is found in the Mn_2NiGa alloy. Beside MnNiGa phase, a few of layered non-modulated martensites appear in matrix of $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ alloy. Non-modulated martensites appear conspicuously in $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ alloy, meanwhile, MnNiGa phase disappears in this alloy. By HREM observation, the local lattice distortions which form nano-scaled domains with a characteristic of strain glass are found in the austenites of these three alloys at room temperature.

Key words: ferromagnetic shape memory alloy; Mn_2NiGa ; martensitic transformation; microstructures

铁磁形状记忆合金是最近十几年发展起来的一种新型磁性功能材料, 具有磁性形状记忆效应、可恢复大应变^[1]、大磁电阻^[2]、霍尔效应^[3]、巨磁热效应^[4]等丰富的物理行为, 引起了人们的广泛关注。目前已开

发了多种磁性形状记忆合金, 如 Ni-Mn-Ga ^[5]、 Ni-Fe-Ga ^[6]、 Co-Ni-Ga(Al) ^[7]、 Ni-Mn-In(Sn, Sb) ^[8]和 Fe-Mn-Ga ^[9]等系列具有 L_{21} 结构的 Heusler 合金, 其中以 Ni_2MnGa 合金的研究最为广泛。以往的研究工

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271038, 51171206)

收稿日期: 2013-07-16; 修订日期: 2013-11-27

通信作者: 杜志伟, 教授, 博士; 电话: 010-82241375-206; E-mail: zhiweidu@126.com

作^[10-12]主要集中在正分和稍微偏离正分 Ni_2MnGa 的相结构、磁性能、马氏体转变、磁场控制形状记忆效应以及磁场诱导应变等方面。当采用 Mn 原子替换 Ni 原子时,LIU 等^[13]发现了一种新的 Heusler 型铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 。该合金具有接近室温的马氏体相变温度,具有较大的磁场诱发应变以及更宽的相变热滞后,而且在 Heusler 合金中具有高达 588 K 的居里温度,因而具有更广阔的应用前景。

在传统 Ni_2MnGa 合金中, Ni 占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 位置, Mn 占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置, Ga 占据 $(0, 0, 0)$ 位置, 具有高度有序性的 $L2_1$ 结构(即 Cu_2MnAl 型), 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 其原子结构模型如图 1(a)所示。在 Mn_2NiGa 合金中, 根据 X 射线衍射分析及第一性原理计算结果^[13-14], 奥氏体相结构为 Hg_2CuTi 型, 空间群为 $F\bar{4}3m$, 其中, Mn 原子占据 $(0, 0, 0)$ 和 $(3/4, 3/4, 3/4)$ 位置; Ni 和 Ga 原子分别占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置, 如图 1(b)所示, 晶格参数 $a=b=c=5.9072 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

目前, 关于该合金的研究工作^[13-20]主要集中在元素替代、外应力、残余应力和时效工艺等对材料的磁性能、晶体结构以及马氏体相变行为的影响, 而对于相变前后两相晶体结构的深入研究较少, 更多的是采用 X 射线衍射分析方法确定了合金的晶体结构类型和晶格参数。X 射线衍射的手段只能获得相对宏观的平均统计信息, 难以精确给出局部、具体的结构变化和特征, 在一定程度上制约了该材料的发展。因此, 深入了解该合金的微观组织结构特征, 将有利于加深

对该新型铁磁形状记忆合金的相变行为特征的认识, 促进对磁场诱发大应变及磁场驱动马氏体相变的有效调控, 使其成为具有应用潜力的新型功能材料。

为此, 本文作者采用透射电子显微分析与 X 射线衍射分析相结合的方法, 并采用微调合金成分的方式, 研究正分配比及偏离正分 $Mn_{2+x}NiGa$ 合金($x=0, 0.02, 0.06$)母相的组织结构。研究发现, 该 Mn_2NiGa 合金系列具有丰富的微观组织结构特征, 为新材料的开发提供了重要的借鉴依据。

1 实验

将纯度为 99.95% 以上的 Ni、Mn 和 Ga 单质按所需成分配料后, 在高纯氩气保护下的电弧炉熔炼得到样品, 每个样品翻转 3 次, 共熔炼 4 次, 多次熔炼以确保得到的合金锭子成分均匀。将熔炼好的合金锭密封到真空石英管内, 在高纯氩气保护下持续退火 72 h, 退火温度为 1073 K, 然后在冰水混合物中进行快淬冷却。将合金锭子切片, 用 SiC 砂纸将样品打磨到粒径小于 $50 \mu m$ 后再用胶水固定到钼环上, 最后采用 Gatan691 型离子减薄仪对固定好的薄片样品进行减薄。采用 X' Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, X 射线波长为 $1.54 \text{ \AA}$)对样品室温晶体结构进行分析, 采用 JEM-2000FX 分析型透射电子显微镜以及 JEM-2010 高分辨型透射电子显微镜对不同成分合金进行微观组织形貌观察、微区成分分析、选区电子衍射分析以及精细结构的高分辨电子显微分析。

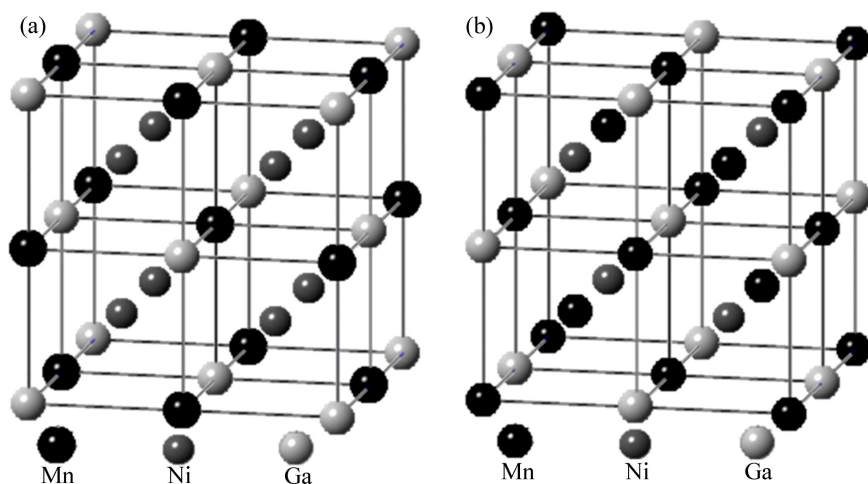


图1 Cu_2MnAl 型 Ni_2MnGa 奥氏体相和 Hg_2CuTi 型 Mn_2NiGa 奥氏体相晶体结构示意图

Fig. 1 Structure schematic diagrams of Cu_2MnAl -type Ni_2MnGa austenitic phase (a) and Hg_2CuTi -type Mn_2NiGa austenitic phase (b)

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱分析

图2所示为 $\text{Mn}_{2+x}\text{NiGa}$ 铁磁形状记忆合金在室温下的XRD谱。通过XRD衍射峰的标定,这3种合金在室温下主要为奥氏体相(标识为 α),奥氏体相晶格参数为 $a=b=c=5.8986\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,标定结果如图2所示。晶格常数与文献[10]中报道的结果一致。XRD谱中主衍射峰附近存在一些不属于奥氏体相的弱衍射峰,说明合金的室温组织中存在其他相(H 表示六角结构相, M 表示马氏体相)。为了进一步确定合金室温组织随Mn元素含量的变化情况并探明基体中其他相的具体结构信息,本文作者对样品进行了透射电子显微分析(TEM)和高分辨透射电子显微分析(HREM)。

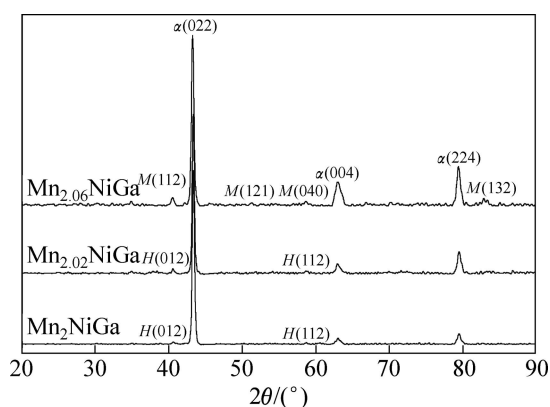


图2 3种合金在室温下的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of three alloys at room temperature

2.2 TEM 分析

2.2.1 Mn_2NiGa 合金的组织结构

1) 基体相晶体结构的确定

图3(a)所示为 Mn_2NiGa 合金室温组织的明场像。通过多个样品的观察,发现合金以基体相(文中统一用 α 标识)为主(见图3(a)中区域A),其中存在大量数百纳米尺度的块状相(见图3(a)中区域B)。根据前面XRD谱分析基体相为奥氏体,通过基体相3个低指数晶带轴的选区电子衍射谱(SAED)分析(见图3(b)~(d)),该基体相的晶体结构符合XRD测定结果。此外,从基体 $[1\bar{1}0]_\alpha$ 晶带轴的SAED谱可以看到典型的 $\{111\}$ 晶面反射(见图3(b)中箭头所指),进一步确定该母相为具有高度有序性的 Hg_2CuTi 型结构。

2) 块状相晶体结构的确定

为了确定基体中分布的大块相的晶体结构,首先采用X射线能量色散谱(EDS)进行成分分析,经分析合金基体中各元素的摩尔分数为Mn 49.3%、Ni 26.4%和Ga 24.3%,而块状相各元素的摩尔分数为Mn 32.1%、Ni 32.3%和Ga 35.6%,各元素摩尔比接近1:1:1,这种块状相是一种贫Mn相(文中统一用 H 标识)。图3(e)~(g)所示为对沿块状相3个不同晶带轴进行观察得到的SAED谱,当电子束分别沿上述3个方向入射时,与块状相相邻的奥氏体基体相分别满足沿 $[1\bar{1}0]_\alpha$ 、 $[111]_\alpha$ 和 $[001]_\alpha$ 晶带轴的对称入射条件,如图3(b)~(d)所示。可见,基体与块状相具有特定的取向关系,将其与基体对应的SAED谱进行比较,发现两者的主斑点位置相同,另外,这种贫Mn相的SAED

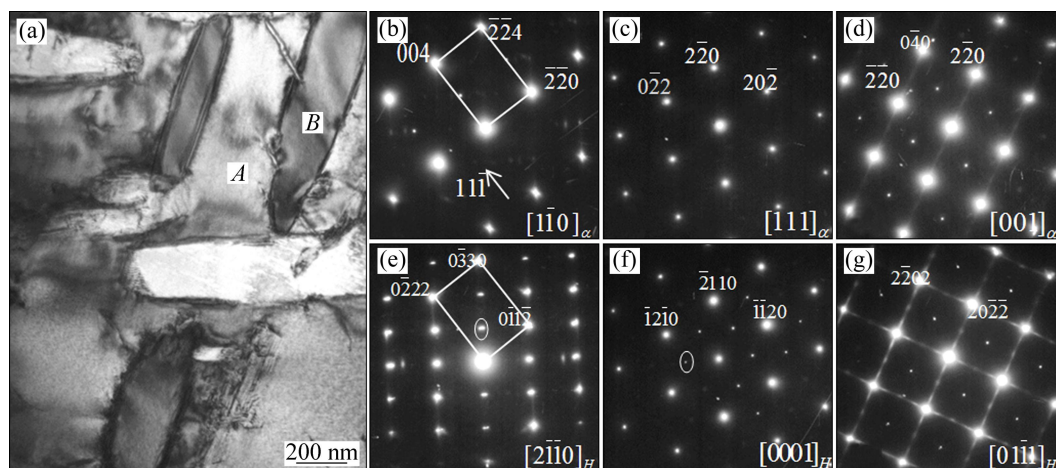


图3 Mn_2NiGa 室温组织的明场像、基体区域和贫Mn相的SAED谱

Fig. 3 Bright-field image of Mn_2NiGa alloy at room temperature (a) and SAED patterns for austenitic phase ((b)–(d)) and Mn-poor phase ((e)–(g))

谱在主衍射斑的基础上有额外超结构衍射斑出现(见图 3(e)和(f)中椭圆圈处)。根据文献[21–23]报道,在 Ni_2In 型六角结构的三元合金中也发现了磁场诱导形状记忆效应,在富 Mn 的 Ni-Mn-Ga 体系,存在一种 Ni_2In 型六角结构的 $(\text{Mn}, \text{Ni})_2\text{Ga}$ 相,晶格参数为 $a=4.1629 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2983 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$ [24],空间群为 $P6_3/mmc$,而且作者曾冶炼过元素摩尔比为 1:1:1 的 MnNiGa 合金,并且通过 X 射线衍射确定了该合金具有 Ni_2In 型六角结构,结构模型如图 4(a)所示。采用晶体学软件模拟其低指数晶带轴的 SAED 谱,如图 4(b)~(d)所示,经对比发现模拟 MnNiGa 的 $[2\bar{1}\bar{1}0]_H$ 、 $[0001]_H$ 和 $[01\bar{1}1]_H$ 带轴的电子衍射谱与实验获得的贫 Mn 相的电子衍射谱吻合。因此可以确定这种贫 Mn 相是具有 Ni_2In 型六角结构的 MnNiGa ,晶格参数为 $a=4.1926 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2935 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$ 。由此可以对正分 Mn_2NiGa 的 XRD 谱出现的弱衍射峰进行标定,结果如图 2 所示。通过贫 Mn 相与基体 SAED 谱的关系,可进一步确定其与基体存在特定取向关系: $[1\bar{1}0]_\alpha // [2\bar{1}\bar{1}0]_H$, $(224)_\alpha // (0330)_H$;

$[111]_\alpha // [0001]_H$, $(2\bar{2}0)_\alpha // (\bar{2}110)_H$; $[001]_\alpha // [01\bar{1}1]_H$, $(040)_\alpha // (2\bar{2}02)_H$, 其中前两者是等效的,因此,从目前实验结果可以确定贫 Mn 相与基体存在两种特定的取向关系。

2.2.2 $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 合金组织结构分析

图 5(a)所示为 $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 合金的 TEM 明场像。从图 5(a)中可以看出,在合金的基体中存在许多块状组织,与正分 Mn_2NiGa 基体中出现的贫 Mn 相很相似,通过基体与块状相 SAED 谱分析(见图 5(b)和(c)),发现块状相的衍射谱与上述 Mn_2NiGa 中块状相的衍射谱一致,能谱结果也表明此块状相中各元素的摩尔比接近 1:1:1,说明在 $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 合金中也存在 Ni_2In 型六角结构的 MnNiGa 相。因此, $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 的 XRD 谱中弱衍射峰标定结果与正分样品一致,如图 2 所示。为了研究贫 Mn 相与基体之间界面微结构以及共格关系,对样品进行高分辨电子显微分析。图 5(d)所示为基体与贫 Mn 相界面处沿 $[1\bar{1}0]_\alpha$ 晶带轴的高分辨电子显微像。从图 5(d)中可以看出, $[1\bar{1}0]_\alpha // [2\bar{1}\bar{1}0]_H$ 和 $(220)_\alpha // (0\bar{1}12)_H$, 相应的面间距 $d(220)_\alpha = 2.0453 \text{ \AA}$,

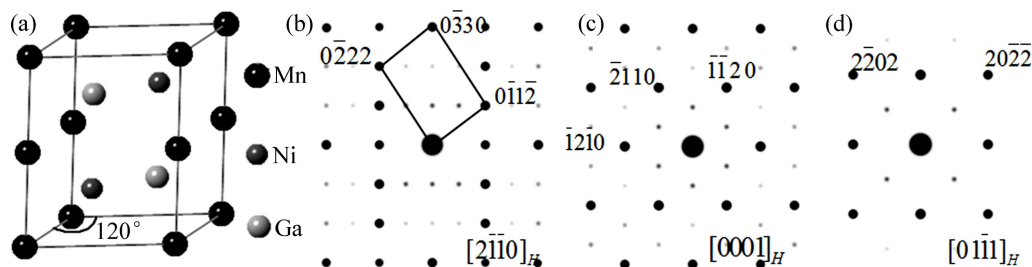


图 4 Ni_2In 型六角结构的 MnNiGa 晶体结构和 MnNiGa 模拟衍射谱

Fig. 4 Ni_2In -type hexagonal structure (a) and simulated SAED patterns (b)–(d) of MnNiGa

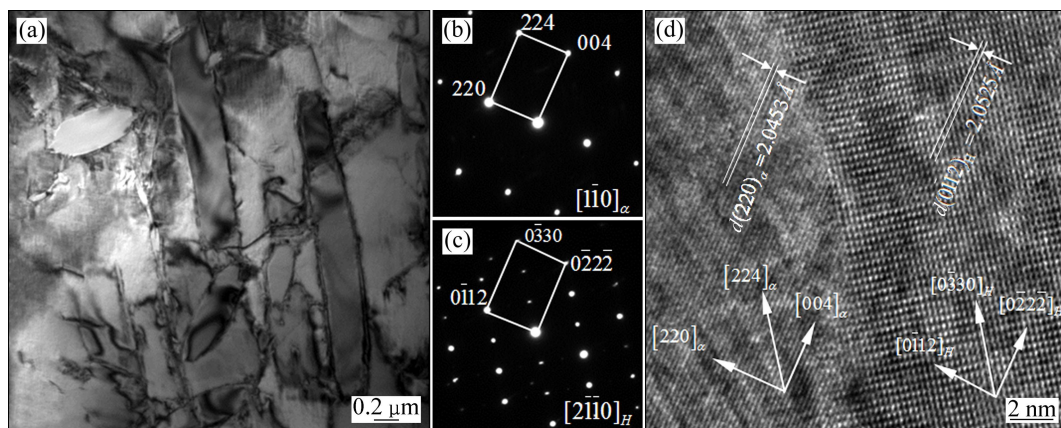


图 5 $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 室温组织的明场像、基体相和贫 Mn 块状相的 SAED 谱以及基体与贫 Mn 相界面处高分辨电子显微像

Fig. 5 Bright-field image of $\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ (a), SAED patterns for matrix phase (b) and Mn-poor phase (c) and HREM image of grain boundary between matrix and Mn-poor phase (d)

$d(0\bar{1}\bar{1}2)_H = 2.0525 \text{ \AA}$ 。另外,在这个合金的局部区域存在一些层状组织,如图6所示,通过软件构建其晶体结构模型,并模拟相应的电子衍射谱,最后根据模拟的衍射谱来标定实验中得到的衍射斑点,SAED谱的标定结果(如图6插图所示),表明这种具有孪晶取向关系的组织是无调制体心四方结构的马氏体,空间群为 $I4/mmm$,晶格参数为 $a=3.9192 \text{ \AA}$, $c=6.7842 \text{ \AA}$,文献[17]也证实了在室温下非化学计量的富 Mn 的 Mn_2NiGa 合金中都具有明显的层状马氏体组织,由于这些孪晶马氏体组织在基体中所占的体积分数较小,因此在 XRD 谱中不能明显看出。

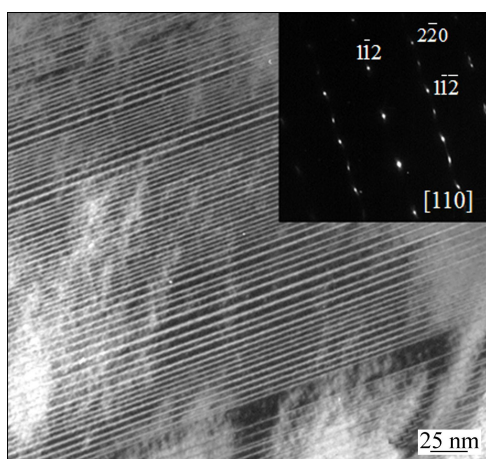


图6 无调制马氏体相明场像及相应 $[110]$ 晶带轴的 SAED 谱

Fig. 6 Bright-field image of no-modulated martensite and corresponding SAED pattern insert

2.2.3 $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 合金的组织结构

在 $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 合金中,不存在正分配比以及

$\text{Mn}_{2.02}\text{NiGa}$ 合金中的六角结构贫 Mn 相,在基体许多区域存在纳米尺度间距的层状组织,如图7(a)和(b)所示,通过高分辨电子显微像的观察(见图7(c))及其 SAED 谱标定结果(见图7(a)中插图)分析,发现这种层状组织具有孪晶取向关系。根据前面的分析,这种层状孪晶组织是无调制马氏体相,因此可以对 $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 中 XRD 谱的弱衍射峰进行标定,标定结果如图2所示。

2.2.4 室温奥氏体相中的短程有序结构

通过对3种成分合金奥氏体基体相的 $\langle 111 \rangle$ 及 $\langle 100 \rangle$ 晶带轴的高分辨电子显微分析,发现在部分区域特定方向上均存在晶格畸变,这种畸变与奥氏体的晶体学方向有关。图8所示为以 $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 合金为例反映在这3种合金中存在的普遍现象,图8(a)中沿 (220) 晶面部分区域原子的不规则排列引起晶面的弯曲,从而造成局部区域原子面间距不一致,从 $[001]$ 晶带轴的高分辨像也能看出在 (220) 晶面上部分区域原子不规则排列形成的纳米团簇,如图8(b)所示,这种畸变也造成了选区电子衍射谱主衍射斑点之间由于漫散射而产生的衍射条纹,如图8(b)插图所示。这些纳米尺度的团簇很可能是马氏体相以纳米尺度团簇的形态分布在奥氏体基体中,这与在 Ti-Ni 合金系中发现的应变玻璃相^[25-26]很相似。这说明在 Mn_2NiGa 合金中也可能存在应变玻璃相。通过对高分辨电子显微像的不同区域进行傅立叶(FFT)变换后,发现局部区域(见图8(c)方框所指)对应的电子衍射无微弱的超斑点存在,说明该区域不具有 Hg_2CuTi 高度有序结构(见图8(c)椭圆所指),很可能是 B2 结构,这些需要进行进一步研究。

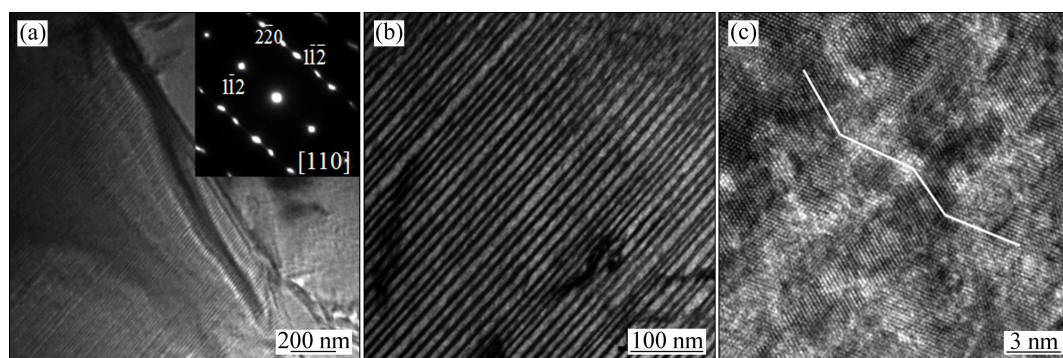


图7 $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ 合金不同放大倍数下具有孪晶取向关系层状组织的明场像、相应 $[110]$ 带轴的 SAED 谱(插图)和高分辨电子显微像

Fig. 7 Bright-field image showing layered microstructure with twinning orientation relationship for $\text{Mn}_{2.06}\text{NiGa}$ in different magnifications ((a), (b)) and corresponding SAED pattern in inset and HREM image for twinning microstructure (c)

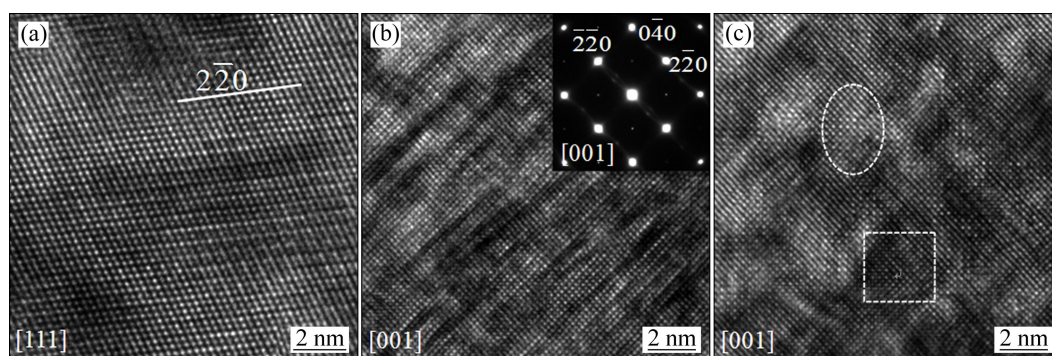


图8 $Mn_{2.06}NiGa$ 高分辨像和相应的[001]带轴 SAED 谱(插图)及基体中具有不同有序度的纳米尺寸微畴

Fig. 8 HREM images of $Mn_{2.06}NiGa$ (a)–(c) and corresponding SAED pattern in inset (b) nano-scaled domains with different crystal structures in matrix (c)

3 结论

1) 成分为 Mn_2NiGa 、 $Mn_{2.02}NiGa$ 和 $Mn_{2.06}NiGa$ 的3种合金在室温下母相均以 Hg_2CuTi 型结构的奥氏体相为主。

2) 正分 Mn_2NiGa 合金基体中存在大量数百纳米块状的贫 Mn 相, 经分析该相为 Ni_2In 型六角结构的 $MnNiGa$ 相。在 $Mn_{2.02}NiGa$ 合金中也发现了六角 $MnNiGa$ 相的存在, 而且在样品的局部区域存在具有孪晶取向关系的无调制结构马氏体相。在 $Mn_{2.06}NiGa$ 合金中不存在贫 Mn 相, 基体中大部分区域呈现出非调制马氏体相。Mn 含量对室温下合金基体中微观组织形态具有显著影响。

3) 通过3种合金的高分辨像观察, 发现基体局部区域存在晶格畸变, 从而引起[001]带轴 SAED 谱中的漫散射衍射条纹, 基体部分区域存在不同有序度的纳米尺度微畴。

REFERENCES

- [1] KAINUMA, R, IMANO Y, ITO W, SUTOU Y, MORITO H, OKAMOTO S, KITAKAMI O, OIKAWA K, FUJITA A, KANOMATA T, ISHIDA K. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation[J]. *Nature*, 2006, 439: 957–960.
- [2] BARANDIARAN J M, CHERNENKO V A, LAZPITA P, GUTIERREZ J, FEUCHTWANGER J. Effect of martensitic transformation and magnetic field on transport properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Fe-Ga Heusler alloys[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80: 104404–104410.
- [3] DUBENKO I, PATHAK A K, STADLER S, ALI N, KOVARSKII YA, PRUDNIKOV V N, PEROV N S, GRANOVSKY A B. Giant hall effect in Ni-Mn-In Heusler alloys[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80: 092408–092411.
- [4] GUTFLEISCH O, WILLARD M A, BRÜCK E, CHEN CHRISTINA H, SANKAR S G, LIU J P. Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient[J]. *Adv Mater*, 2011, 23: 821–842.
- [5] PONS J, CHERNENKO V A, SANTAMARTA R, CESARI E. Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 3027–3038.
- [6] DU Z W, SHAO B L, LIU A S, WU G H, QIAN J F, ZHANG Z Y, GAO Z. Martensitic transition and structural modulations in $Ni_{51}Fe_{24}Ga_{25}$ ferromagnetic shape-memory alloy[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46: 2733–2740.
- [7] MORITO H, FUJITA A, FUKAMICHI K, KAINUMA R, ISHIDA K, OIKAWA K. Magneto crystalline anisotropy in single-crystal Co-Ni-Al ferromagnetic shape-memory alloy[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 1657–1659.
- [8] SUTOU Y, IMANO Y, KOEDA N, OMORI T, KAINUMA R, ISHIDA K, OIKAWA K. Magnetic and martensitic transformations of $NiMnX$ ($X=In, Sn, Sb$) ferromagnetic shape memory alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4358–4360.
- [9] OMORIA T, WATANABEA K, XUA X, UMETSUB R Y, KAINUMAA R, ISHIDA K. Magnetocrystalline anisotropy in Fe-Mn-Ga magnetic shape memory alloy[J]. *Scripta Mater*, 2011, 64: 669–672.
- [10] 郭世海, 张羊换, 王国清, 祁 焱, 全白云, 王新林. 淬速对 Ni-Mi-Ga 快淬合金相变的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(11): 1755–1760.

GUO Shi-hai, ZHANG Yang-huan, WANG Guo-qing, QI Yan, QUAN Bai-yun, WANG Xin-lin. Effect of quenching rate on phase transformation of Ni-Mr-Ga melt-spinning alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(11): 1755–1760.

- [11] 蔡培阳, 冯尚申, 薛双喜, 陈卫平, 周英, 吴建波, 王古平. 定向凝固 $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{21}$ 多晶合金的结构、相变及磁特性[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2869–2874.
- CAI Pei-yang, FENG Shang-shen, XU Shuang-xi, CHEN Wei-ping, ZHOU Ying, WU Jian-bo, WANG Gu-ping. Structure, phase transformation and magnetic properties in polycrystalline $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{21}$ directionally solidified alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2869–2874.
- [12] MA Yun-qing, LAI San-li, YANG Shui-yuan, LUO Yu, WANG Cui-ping, LIU Xing-jun. $\text{Ni}_{56}\text{Mn}_{25-x}\text{Cr}_x\text{Ga}_{19}$ ($x=0, 2, 4, 6$) high temperature shape memory alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(1): 96–101.
- [13] LIU G D, CHEN J L, LIU Z H, DAI X F, WU G H. Martensitic transformation and shape memory effect in a ferromagnetic shape memory alloy: Mn_2NiGa [J]. Appl Phys Lett, 2005, 87: 262504–262507.
- [14] LIU G D, DAI X F, YU S Y, ZHU Z Y, CHEN J L, WU G H. Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and density-functional theory calculations[J]. Phys Rev B, 2006, 74: 054435–054442.
- [15] LUO H Z, MENG F B, FENG Z Q, LI Y X, ZHU W, WU G H, ZHU X X, JIANG C B, XU H B. The structural and magnetic properties of $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{NiGa}$ Heusler alloys[J]. J Appl Phys, 2010, 107: 013905–013909.
- [16] SINGH S, MANIRAJ M, D'SOUZA S W, RANJAN R, BARMAN S R. Structural transformations in Mn_2NiGa due to residual stress[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96: 081904–081906.
- [17] ZHANG J, CAI W, GAO Z Y, SUI J H. Microstructures and magnetic property in Mn-rich off-stoichiometric Mn_2NiGa Heusler alloys[J]. Scripta Mater, 2008, 58: 798–801.
- [18] 马丽, 朱志永, 李敏, 于世丹, 崔启良, 周强, 陈京兰, 吴光恒. 铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 中应力诱发马氏体相的结构和磁性[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3479–3484.
- MA Li, ZHU Zhi-yong, LI Min, YU Shi-dan, CUI Qi-liang, ZHOU Qiang, CHEN Jing-lan, WU Guang-heng. Structure and magnetic properties of stress-induced martensites in ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa [J]. Acta Phys Sin, 2009, 58(5): 3479–3484.
- [19] 宋瑞宁, 李祥, 朱伟, 刘恩克, 李贵江, 王文洪, 吴光恒. 低温时效处理对铁磁形状记忆合金 Mn_2NiGa 的结构、相变和磁性能的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(7): 077501–077506.
- SONG Rui-ning, LI Xiang, ZHU Wei, LIU En-ke, LI Gui-jiang, WANG Wen-hong, WU Guang-heng. Low temperature aging effect on structure, martensitic transformation and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa [J]. Acta Phys Sin, 2011, 60: 077501–077506.
- [20] 宋瑞宁, 李祥, 朱伟, 刘恩克, 李贵江, 王文洪, 吴光恒. 内应力对 Mn_2NiGa 铁磁形状记忆合金的结构、相变和磁性能的影响[J]. 物理学报, 2012, 61(2): 027501–027506.
- SONG Rui-ning, LI Xiang, ZHU Wei, LIU En-ke, LI Gui-jiang, WANG Wen-hong, WU Guang-heng. Effect of internal stress on structure, martensitic transformation and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloy Mn_2NiGa [J]. Acta Phys Sin, 2011, 60(2): 027501–027506.
- [21] ZHANG C L, WANG D H, CAO Q Q, HAN Z D, XUAN H C, DU Y W. Magnetostructural phase transition and magnetocaloric effect in off-stoichiometric $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ alloys[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 122505–122507.
- [22] LIU E K, ZHU W, FENG L, CHEN J L, WANG W H, WU G H, LIU H Y, MENG F B, LUO H Z, AND LI Y X. Vacancy-tuned paramagnetic/ferromagnetic martensitic transformation in Mn-poor $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGe}$ alloys[J]. Europhysics Letters, 2010, 91: 17003–17007.
- [23] LIU E K, WANG W H, FENG L, ZHU W, LI G J, CHEN J L, ZHANG H W, WU G H, JIANG C B, XU H B, BOER F. Stable magnetostructural coupling with tunable magnetoresponsive effects in hexagonal ferromagnets[J]. Nature Communications, 2012, 3: 873–882.
- [24] MA Y Q, YANG S Y, ZHOU Y, WANG C P, LIU X J. A new ternary compound $(\text{Ni}, \text{Mn})_2\text{Ga}$ in Ni-Mn-Ga system[J]. Intermetallics, 2010, 18: 2105–2108.
- [25] SARKAR S, REN X B, OTSUKA K. Evidence for Strain Glass in the ferroelastic-martensitic system $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$ [J]. Phys Rev Lett, 2005, 95: 205702–205706.
- [26] WANG Y, HUANG C H, GAO J H, YANG S, DING X D. Evidence for ferromagnetic strain glass in Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloy system[J]. Appl Phys Lett, 2012, 101: 101913–101916.

(编辑 陈卫萍)