

特约专栏

# Ni<sub>2</sub>In 型六角 MM'X 铁磁马氏体 相变材料及其研究进展

刘恩克, 王文洪, 张宏伟, 吴光恒

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

**摘要:** 六角结构 MM'X 材料是一类潜在的新型磁相变功能材料。基于磁性马氏体相变, 它们表现出优异的磁驱马氏体相变效应和磁热效应。介绍了 MM'X 材料的基本结构、磁性和研究历史, 综述了近年来人们对其磁场响应性能的研究进展。阐述了人们在探索和提升代表性体系 MnNiGe, MnCoGe 的物理性能过程中的思想、方法和结果, 重点探讨了人们对磁共结构耦合转变的调控和实现, 尤其是顺磁-铁磁型马氏体相变所需要的居里温度窗口的构建。展望了 MM'X 材料潜在的磁性功能应用和优势。

**关键词:** MM'X 合金; 磁性材料; 磁共结构相变; 马氏体相变; 磁熵变

**中图分类号:** TB381; TB64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)04-0013-13

## Ni<sub>2</sub>In-Type Hexagonal MM'X Ferromagnetic Martensitic-Transformation Materials

LIU Enke, WANG Wenhong, ZHANG Hongwei, WU Guangheng

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The Ni<sub>2</sub>In-type hexagonal MM'X alloys is a new kind of potential magnetic phase-transition functional materials. Based on the magnetic martensitic transformation, they exhibit excellent magnetic-field-induced martensitic transformation and magnetocaloric effects. The structure, magnetism and research history of MM'X alloys are introduced, and, the recent investigation progress of the magnetoresponse properties are summarized. The ideas, methods and results during the exploration and improvement of the representative MnNiGe and MnCoGe systems are clarified. The tailoring and realizing of the magnetostructural transitions, especially the building of Curie temperature windows for paramagnetic-ferromagnetic martensitic transformations, are intensively shown. An outlook for the potential applications and advantages of MM'X alloys are also given.

**Key words:** MM'X alloys; magnetic materials; magnetostructural transition; martensitic transformation; magnetocaloric effect

### 1 前言

1953年, L. Castelliz 报道了一类具有 Ni<sub>2</sub>In 型六角结构的三元金属间化合物<sup>[1]</sup>, 它们均含有 3d 过渡族磁性元素。此后, 这类金属间化合物作为一大类新结构体系而开始被人们关注, 体系成员逐步增加, 并被命名为 MM'X (M、M' 为过渡族元素, X 为 Si, Ge, Sn 等) 合金。同时, 人们发现一部分体系降温时会发生马氏体结

构相变, 从高温的 Ni<sub>2</sub>In 型六角结构转变为低温 TiNiSi 型正交结构<sup>[2]</sup>, 而一些低温马氏体相, 还表现出变磁转变行为<sup>[3]</sup>。多样性的晶体结构和磁结构, 驱使人们采用 X 射线衍射、磁性测量、中子散射、穆斯堡尔谱等一系列表征手段深入研究了这类材料的基本结构和磁性, 积累了丰富的数据。这形成了 20 世纪七八十年代 MM'X 合金历史上的第一个研究高潮。这期间, 此类材料一直被当作基本结构和磁性的研究对象。但直至本世纪初, 伴随着 Heusler 合金中铁磁形状记忆合金及磁热材料研究热点的出现, 这类六角磁性金属间化合物才从磁相变功能材料的角度也引起了人们极大的兴趣, 人们采取各种先进的分析检测手段对其进行了物性研究。目前, 磁场驱动马氏体相变及磁热效应方面的物性研究成为这类

收稿日期: 2012-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11174352); 科技部 973 计划项目(2012CB619405)

作者简介: 刘恩克, 男, 1980 年生, 博士

通信作者: 王文洪, 男, 1973 年生, 副研究员

材料研究的重点。该类材料在这些方面表现出了优异的性能和极大的潜力,使得这类材料成为磁性功能材料中的一个新兴体系,其深入的研究也日益增加。

本文结合作者研究组在  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角  $MM'X$  合金方面的研究工作,从基本结构与磁性、磁性马氏体相变、磁场诱发马氏体相变及一级磁熵变等方面,介绍该类材料的基本特点、物理性能和国内外研究的最新成果,并对该类材料的潜在应用做了展望。

## 2 $MM'X$ 材料的结构与磁性

### 2.1 高温母相的结构与磁性

作为一大类材料,  $MM'X$  具有  $\text{Ni}_2\text{In}$  型六角晶格(空间群  $P6_3/mmc$ ), 是一种高有序金属间化合物<sup>[4]</sup>。合金中 3 种原子遵循特定的占位规则<sup>[5]</sup>: 对于过渡族元素, 价电子数少的  $M$  倾向占据 2a 位, 价电子数多的  $M'$  倾向占据 2d 位; 主族元素  $X$  总占据 2c 位。这里, 2a 位为  $(0, 0, 0)$ 、 $(0, 0, 0.5)$ , 2d 位为  $(1/3, 2/3, 3/4)$ 、 $(2/3, 1/3, 1/4)$ , 2c 位为  $(1/3, 2/3, 1/4)$ 、 $(2/3, 1/3, 3/4)$ 。这种占位形成了一种层状蜂窝结构, 其中  $3M' + 3X$  构成的六元环同  $6M$  构成的六元环交替分布, 如图 1 所示。因此, 可以将其视作  $M$  原子对  $M'X$  环的

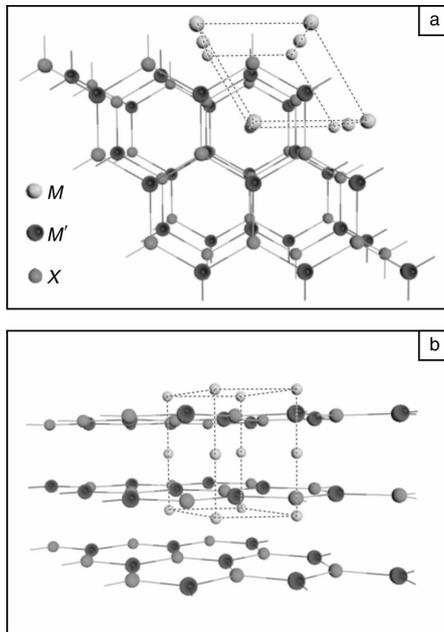


图 1  $MM'X$  合金在  $ab$  面 (a) 和  $ac$  面 (b) 内的六角晶格  
Fig. 1 Lattice of  $\text{Ni}_2\text{In}$ -type  $MM'X$  alloys shown in  $ab$  plane (a) and  $ac$  plane (b)

串联, 也可以视作  $M$  原子对  $M'X$  次晶格的填充。可以看出, 这种含  $X$  的六元环结构与  $X$  的同族元素碳所形成的石墨烯从结构上具有高度的一致性<sup>[6]</sup>。  $MM'X$  有序金

属间化合物的占位规则有其内在的物理原因。  $M'$  原子同  $X$  原子分居 2d 和 2c 位, 原子间距最小, 其间可以形成较强的共价键作用<sup>[4,7]</sup>。而  $M$  原子占据 2a 位, 同  $M'$   $X$  环之间主要以金属键的方式键合。我们通过第一性原理计算给出了  $\text{MnCoGe}$  体系清晰的成键图像, 如图 2 所示。可以看出  $\text{Co}$ ,  $\text{Ge}$  之间存在明显的电子富集, 对应着  $\text{Co-Ge}$  轨道共价杂化。由于共价键具有大的强度、刚度和方向性,  $M'X$  环对  $MM'X$  材料的基本结构起着特定的决定性的作用<sup>[8]</sup>。这也是这类结构可被视作  $M'X$  次结构被  $M$  元素串联或填充的主要根源。

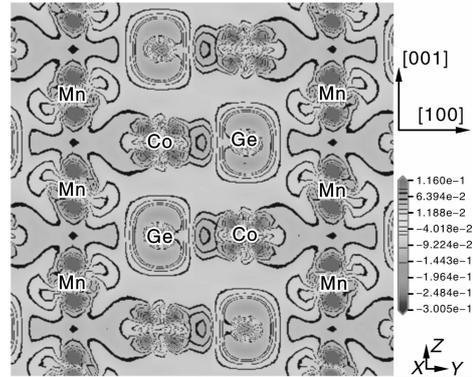


图 2  $\text{MnCoGe}$  六角母相(110)晶面差分电子密度图  
Fig. 2 Electron density difference map in (110) plane of hexagonal  $\text{MnCoGe}$

在磁性方面, 含有磁性元素的  $MM'X$  合金, 除个别(如  $\text{FeNiGe}$ )为顺磁体, 大多为简单铁磁体, 但其居里温度( $T_c$ )多低于室温, 见表 1, 表中  $T_l$  为马氏体相变温度;  $T_c^A$  为六角母相居里温度;  $M_A$  为六角母相的饱和分子磁矩;  $T_c^M/T_N^M$  为马氏体相居里或奈尔温度;  $M_M$  为马氏体相的饱和分子磁矩; \* 表示该体系具有马氏体相变。

表 1 部分  $MM'X$  合金的基本物性参数  
Table 1 Basic parameters of some  $MM'X$  alloys

Compounds	$T_l/\text{K}$	$T_c^A/\text{K}$	$M_A/\mu_B$	$T_c^M/T_N^M/\text{K}$	$M_M/\mu_B$
$\text{MnCoSi}^*$	1 165		2.6	410 (AFM)	2.6 (Mn) 0.9 (Co)
$\text{MnCoGe}^*$	420	260	2.7	355	3.86
$\text{MnCoSn}$	-	145	2.1	-	-
$\text{MnNiSi}^*$	1 210			615	2.4 (Mn)
$\text{MnNiGe}^*$	483	205		356 (AFM)	2.75 (Mn)
$\text{MnFeGe}$	-	220	2.0	-	-
$\text{FeCoGe}$	-	370	2.2	-	-
$\text{FeNiGe}$	-	PM		-	-

在  $X = \text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$  变化序列中, 随着  $X$  原子半径的递增, 磁性原子间距增大, 六角相的  $T_c$  呈下降趋势。

这表明,在  $MM'X$  材料中,磁性原子间距对体系铁磁交换相互作用有显著的影响。对于 3d 磁性元素(Mn, Fe, Co, Ni),价电子数越大,在合金中表现出的局域磁矩越小。同时,  $M'$ ,  $X$  原子间较强的共价键作用,使得  $M'$  原子轨道中未配对净剩电子减少,其原子磁矩进一步削弱。占据 2a 位的  $M$  原子本身局域磁矩较大,且几乎不受共价作用影响,因此,成为合金磁矩的主要承载元素<sup>[5,9]</sup>。

## 2.2 低温马氏体相的结构和磁性

在  $MM'X$  材料中,有一部分体系,如 MnCoGe 和 MnNiGe,在降温时会发生马氏体型结构相变,由 Ni<sub>2</sub>In 型六角结构转变为 TiNiSi 型正交结构(空间群  $Pnma$ )<sup>[2,10]</sup>,如图 3 所示<sup>[8]</sup>。在马氏体相中,各原子占据 4c 位<sup>[3]</sup>:  $(x, 1/4, z)$ 、 $(-x, 3/4, -z)$ 、 $(1/2 - x, 3/4, 1/2 + z)$ 、 $(1/2 + x, 1/4, 1/2 - z)$ 。由于马氏体是母相晶格在原子尺度上的切变型畸变结构,马氏体会继承母相的原子占有有序性,两相中原子的相对位置保持不变,因此,  $M'X$  之间依然保持共价作用<sup>[11-12]</sup>,仅仅是强度和化学键键角发生了一定变化。 $M$  原子仍然填充在  $M'X$  次晶格中,保持金属键特征<sup>[12]</sup>。

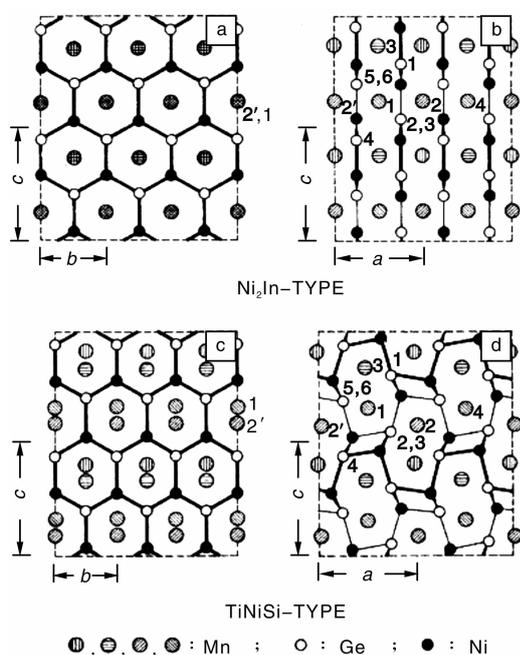


图3 MnNiGe 体系 Ni<sub>2</sub>In 型奥氏体和 TiNiSi 型马氏体相结构在  $bc$  面(a, c)和  $ac$  面(b, d)上的投影图

Fig. 3 Projections of Ni<sub>2</sub>In-type austenite and TiNiSi-type martensite structures on  $bc$  (a,c) and  $ac$  (b,d) planes

由于相变过程中成键情况仅仅发生适度的变化,在马氏体结构中,  $M$  原子仍然是体系磁矩的主要承载者。但由于  $M$  原子间距增大,导致其 3d 能带变窄,电子相

互作用增强,自旋向上和自旋向下电子的交换劈裂程度加剧,马氏体中的磁性原子的磁矩因而增大。实验结果和理论计算都证实了这一点<sup>[2,13-14]</sup>。这不仅带来了马氏体的原子磁矩比奥氏体的大,而且也使其磁矩的交换相互作用增强,马氏体的居里(奈尔)温度升高<sup>[2,15]</sup>。因此,也就出现了与常规的 Heusler 体系中铁磁形状记忆合金相反的情形,即  $MM'X$  材料中马氏体的磁有序温度比奥氏体的高。

在  $MM'X$  材料中,马氏体相具有更加丰富的磁结构。在已报道的马氏体相中, MnCoGe<sup>[5]</sup> 和 MnNiSi<sup>[16]</sup> 是典型的线性铁磁体(表 1),而 MnNiGe<sup>[3]</sup>、MnCoSi<sup>[17]</sup>、MnRhSi<sup>[16]</sup> 和 MnIrSi<sup>[12]</sup> 则为反铁磁体,且具有复杂的螺旋反铁磁结构。在这种非线性磁结构中,强的铁磁和反铁磁交换作用共存一体,相互竞争<sup>[16]</sup>。同时,两种耦合对磁性原子间距表现出极其敏感的依赖性<sup>[18-19]</sup>。因此,这些非线性反铁磁体中的磁性原子间距处于交换相互作用的临界尺寸点附近,微小的能量引入即可改变平衡点,使磁相变发生。因此,施加磁场、改变原子间距或引入新的交换作用,均可敏感地使体系的磁结构发生改变。需要特别指出的是,在磁场作用下, MnCoSi 的变磁转变具有非常低的临界场,呈现出优异的变磁转变行为<sup>[17]</sup>。而 MnNiGe 的变磁转变临界场较高,温度为 90 K 时,在 10 T 的外场下才趋于饱和,如图 4a 所示<sup>[20]</sup>。但是,改变磁性原子间距,如 Si 替代 Ge 以减小 Mn 原子间距,可使非共线反铁磁 MnNiGe 成为线性铁磁体,如图 4b 所示<sup>[18]</sup>。用 Co 替代零磁矩的 Ni,则可以引入强的铁磁耦合作用,体系很快便过渡到线性铁磁体<sup>[11]</sup>。MnCoGe 和 MnNiGe 具有接近室温的马氏体相变温度(表 1),因此,采用不同的调节手段对体系的磁结构进行调节,对于其磁性马氏体相变研究,具有重要的实际意义。

## 3 $MM'X$ 材料的马氏体相变及其磁共结构耦合

### 3.1 $MM'X$ 材料的马氏体相变特点

同传统体系中的马氏体相变相同,  $MM'X$  材料中的马氏体相变也是母相格点在原子尺度发生无扩散、位移型切变,伴随着母相对称性降低、体积变化、形状改变、热效应和热滞后,表现出一级相变特征。但同钢中的马氏体相变不同,  $MM'X$  材料中的相变在缓慢降温升温过程中均能发生,因此属于热力学平衡型马氏体相变。在六角母相中,  $M'$  原子存在较大的振动幅值<sup>[10]</sup>。相变发生时,体系的模量软化导致  $M'$  原子的增幅振动,从而导致  $M'X$  六元环沿母相  $c$  轴方向发生一定程度的扭曲翻折,形成三维层状结构<sup>[10]</sup>。同时,  $M$  原子也由母

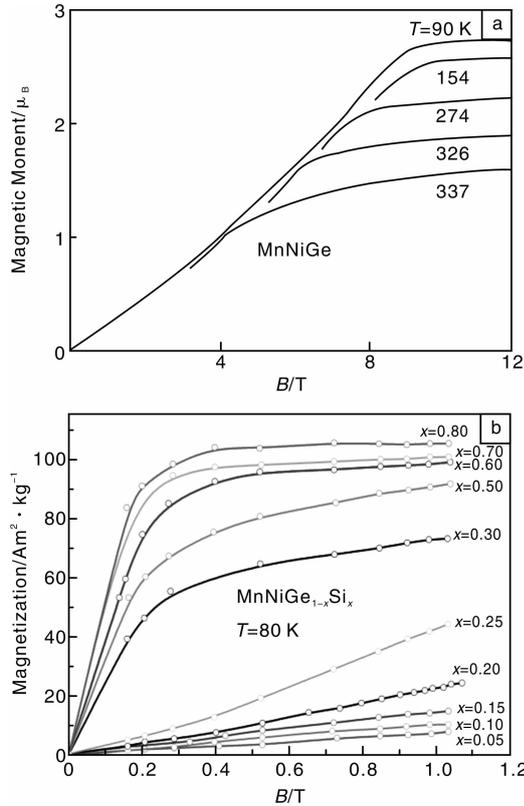


图 4 MnNiGe 体系马氏体相的磁场驱动变磁转变行为 (a) 及 MnNiGe $_{1-x}$ Si $_x$  体系马氏体相的成分依赖磁转变行为 (b)

Fig. 4 Magnetic-field-induced metamagnetic transition of MnNiGe martensite (a) and composition-dependent magnetic transition of MnNiGe $_{1-x}$ Si $_x$  martensite (b)

相中的直链状排列转为折线状 (zigzag) 排列, 且  $M$  原子轨道重叠比重减少, 原子间距增大<sup>[8]</sup>。这个转变过程导致低温马氏体结构的产生。同  $MM'X$  材料母相居里温度的变化趋势类似, 其马氏体相变温度也随  $X = \text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$  序列变化而降低, 如 MnCoSi, MnCoGe, MnCoSn 相变温度依次为 1 165 K, 420 K 和 0 K (直至 0 K 无相变)<sup>[10, 21]</sup>。

与传统立方体系的马氏体相变不同,  $MM'X$  材料马氏体相变具有如下特点: ①两相的单胞晶轴和晶胞体积满足如下对应关系:  $a_o = c_h$ ,  $b_o = a_h$ ,  $c_o = \sqrt{3}a_h$ ,  $V_o = 2V_h$ <sup>[2]</sup> (见表 2)。相变之后, 正交马氏体的最小单胞扩大为六角母相的两倍; ②相变中晶格发生巨大膨胀。在马氏体相变中, 相变后晶胞体积大多数缩小, 且变化量一般不超过 1%<sup>[22]</sup>。而在  $MM'X$  体系中, 马氏体相变 (降温) 伴随着巨大的体积膨胀<sup>[2]</sup> (见表 2)。在 MnCoGe 体系中, 体积增加可达 5.5%, 而单轴 (沿母相  $c$  轴方向) 线膨胀可达 11%<sup>[23]</sup>。这意味着, 在等静压或沿  $c$  轴压力作用下, 有可能会调节相变温度。而马氏体的这种体积膨胀对相变后磁矩的增大有着内在的决定作

表 2 Mn $_{0.965}$ CoGe 合金在两相室温共存时的晶格常数

Table 2 Lattice parameters of Mn $_{0.965}$ CoGe alloy for high- and low-temperature phases coexisting at room temperature

Parameters	Hexagonal	Orthorhombic	$\Delta/\%$
$a_o = c_h/\text{nm}$	0.531 45	0.593 23	+ 11.6
$b_o = a_h/\text{nm}$	0.408 50	0.382 46	- 6.4
$c_o = \sqrt{3}a_h/\text{nm}$		0.704 33	- 0.5
$V_o = 2V_h/\text{nm}^3$	0.076 80	0.159 80	+ 4.0

用<sup>[8, 23]</sup>; ③晶格呈刚性, 相变时材料会发生碎裂。由于体系中存在较强的共价键作用, 加之相变时晶格畸变严重, 材料会自发碎裂成微米级颗粒<sup>[2]</sup>, 其碎裂特征为马氏体变体解离, 如图 5 所示; ④相变温区窄、热滞小, 具有弱一级相变特征<sup>[23-24]</sup>。相变过程中材料碎裂可能会减弱相变时相界滑移所需克服的阻力, 这会使得相变进行的温区较窄, 相变热力学驱动力 (过冷度) 也小。因此,  $MM'X$  材料的马氏体相变对温度的响应极其敏感, 这有可能会带来材料力学、磁性、电性等物理性能的突变; ⑤含 Fe 体系不具有马氏体相变<sup>[5]</sup>。在已报道的  $MM'X$  体系中, 含有 Fe 组元的体系均具有稳定的高温结构, 未发现马氏体相变发生, 见表 1。马氏体相变的这些特点, 以及两相的磁性特点, 成为  $MM'X$  材料磁相变研究探索的基础。

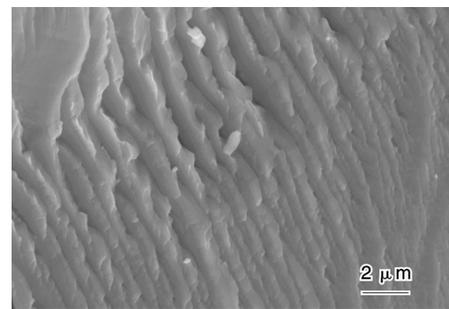


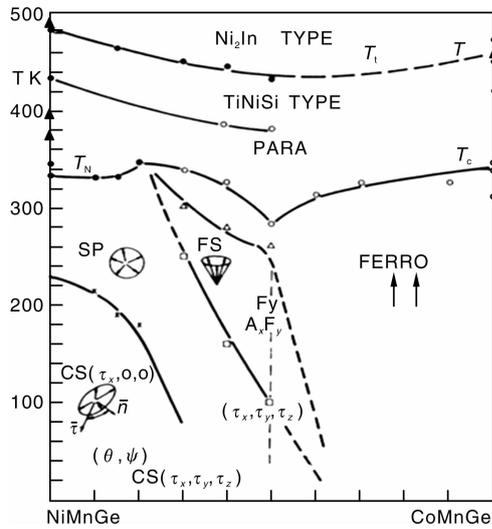
图 5 MnNi $_{0.89}$ Fe $_{0.11}$ Ge 马氏体相变体系 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of MnNi $_{0.89}$ Fe $_{0.11}$ Ge martensite phase

### 3.2 $MM'X$ 材料的磁共结构转变耦合

对于磁性相变材料而言, 一个重要的前提条件就是结构相变和磁相变要耦合, 形成磁共结构相变 (Magnetostuctural Transition)。更重要地, 对于磁场驱动的磁性相变材料而言, 还要求两相间具有尽可能大的饱和磁化强度之差 ( $\Delta M$ )<sup>[25]</sup>。这样, 外加磁场可以不同程度地给两相引入 Zeeman 能, 从而改变两相的平衡温度点 (上升或下降), 产生磁场驱动的马氏体相变。

$MM'X$  材料的马氏体相变大都发生在高温顺磁区 ( $T_i > T_c$ ) (图 6)<sup>[11]</sup>, 相变前后无磁化强度的显著差异, 故相变不能对外加磁场发生响应, 它们尚不能称之为磁

图6 MnCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge 体系的结构和磁性相图Fig. 6 Structure and magnetic phase diagram of MnCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge

相变材料。因此,降低  $MM'X$  材料的相变温度至磁有序温区,才可能获得预期的磁相变材料。基于这个思想,人们进行了大量研究,获得了如下几类方法:①过渡族金属空位。减少  $MM'X$  合金中过渡金属  $M$ 、 $M'$  的含量,会直接在体系中形成原子空位,而空位浓度的增加,会导致马氏体相变温度的显著下降<sup>[2,23]</sup>;②施加等静压。作为“干净”有效的物性调控方法,压力较早被用来改变  $MM'X$  材料的相变温度,可有效降低马氏体相变温度。1978年, S. Anzai 首次将结构相变和磁相变两个独立物理过程在 MnNiGe 体系中实现了耦合发生<sup>[8]</sup>。随后, R. Zach 等人在 MnCoGe 基系列体系中,也发现了类似的磁共结构转变行为<sup>[26]</sup>。最近, L. Caron 等人对 Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe 合金加压,降低了马氏体相变温度,实现了对基于磁共结构相变的大磁熵效应的连续调节<sup>[27]</sup>;③元素化学替代。对  $MM'X$  材料的元素替代分为过渡族元素替代和主族元素替代。已有的结果表明,在主要的马氏体相变体系 MnCoGe、MnNiGe 中,对其中的 Mn、Co(Ni) 进行 Co, Fe, Cr, V 替代<sup>[11,28-30]</sup>, 或对 Ge 进行 Si, Sn, Al 替代<sup>[18,31-32]</sup>, 大多情况下均能降低相变温度。事实上, Ge 元素四周的主族元素(Si, Al, Ga, In, Sn, Sb, As 和 P 等)都可能对 MnCoGe 和 MnNiGe 的相稳定性产生影响。从等结构合金化的角度,可以很好地理解元素替代所产生的规律。由于这类材料都具有 Ni<sub>2</sub>In 型六角母相,不具备马氏体相变的等结构体系(如 CrCoGe)与具有马氏体相变的体系(如 MnCoGe)进行合金化(即 Cr 替代 Mn),就有可能降低体系的相变温度。同样地,具有较高相变温度的等结构体系(如 MnNiSi)与相变温度较低的体系(如 MnNiGe)进行合金化(即 Si

替代 Ge),就可能提高体系的相变温度;④掺入间隙原子<sup>[33]</sup>。小尺寸原子进入晶格间隙后,也会降低体系的马氏体相变温度,这可能是晶格的局部畸变增强了母相的模量,减弱了  $M'$  原子的振动从而稳定了母相结构。这些调节相变的方法,成为  $MM'X$  磁相变材料研究的主要手段。结构和磁性转变的耦合发生,使得该类合金具备了成为新型磁相变材料的可能。

## 4 $MM'X$ 磁性马氏体相变材料及其磁响应性能

在  $MM'X$  材料中,具有马氏体相变的体系(见表1)中,最具代表性的是 MnCoGe 和 MnNiGe。它们的相变温度低于 500 K,但都高于体系的磁有序温度<sup>[2]</sup>。采用上述各种调控方法,可以有效地将磁相变和结构相变耦合到一起。20世纪90年代,铁基和 Heusler 合金的磁性马氏体相变开始被人们广泛研究<sup>[34-35]</sup>。在外磁场作用下,材料的相变受到磁能的影响发生改变,并产生场诱发的形状记忆(应变)、磁电阻、霍尔效应及磁熵变,这些物理性质在磁性作动器<sup>[36]</sup>、传感器<sup>[37]</sup>、能量捕获装置<sup>[38]</sup>及磁制冷<sup>[39]</sup>等方面有潜在的应用。2004年,日本 K. Koyama 等人首次在  $MM'X$  合金中提出了铁磁性形状记忆合金(Mn<sub>1.07</sub>Co<sub>0.92</sub>Ge)<sup>[23]</sup>。此后,大量基于磁性马氏体相变的研究结果被报道出来。本节将对 MnCoGe 和 MnNiGe 体系进行论述,分析展示近些年人们在对其进行目标导向的探索研究中所使用的思路、方法和获得的性能。

### 4.1 MnCoGe 基

MnCoGe 的奥氏体和马氏体相均为线性铁磁体,居里温度分别为 260 K 和 355 K(见表1)。早在 1975 年, V. Johnson 就发现了 MnCoGe 的室温磁共结构相变行为<sup>[2]</sup>。直至铁磁马氏体相变成为人们广泛关注的一个物理现象, K. Koyama 等人才首次将 Mn<sub>1.07</sub>Co<sub>0.92</sub>Ge 合金命名为铁磁性形状记忆合金<sup>[23]</sup>。在该研究中,研究者采用 Co 原子空位将正分 MnCoGe 的相变温度调节至母相的居里温度( $T_c = 275$  K)以下,使其在 200 K 附近发生磁共结构相变,如图7所示。相变在高温六角 Ni<sub>2</sub>In 结构和低温 TiNiSi 正交结构之间可逆发生,具有一级相变特征。同时,降温时观察到了 5.3% 的体积膨胀和 24% 的磁性增强。在外磁场作用下,体系表现出磁场诱发马氏体相变行为。借助于第一性原理计算,王建涛等人进一步研究了 Co 空位对 MnCoGe 体系磁结构相变的影响,从理论上揭示了相变温度同空位浓度的关系<sup>[14]</sup>。通过对 Co 空位浓度的调控,人们进而研究了 MnCoGe 体系中基于磁性马氏体相变的磁熵变效应<sup>[40-42]</sup>。

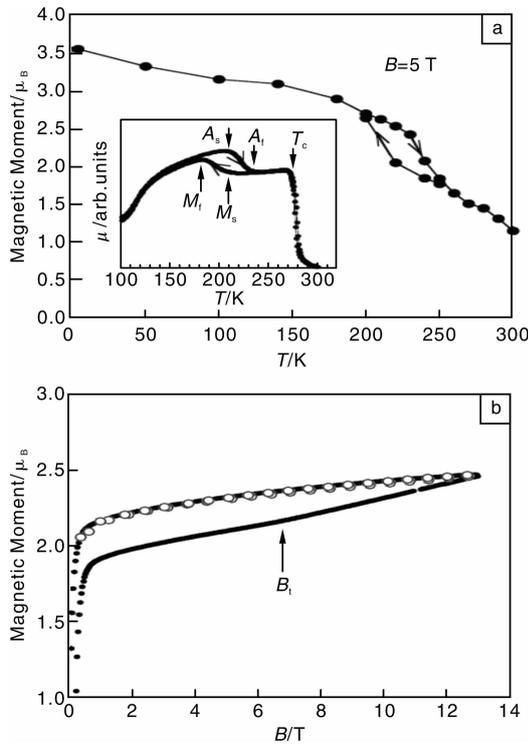


图 7  $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$  合金中的磁性马氏体相变(a)和磁场诱发马氏体相变(b)

Fig. 7 Magnetic martensitic transformation (a) and magnetic-field-induced martensitic transformation (b) of  $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$  alloy

在  $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$  合金中, 由于相变发生在铁磁奥氏体和铁磁马氏体之间(铁磁-铁磁型相变), 两相间饱和磁化强度之差较小( $\Delta M = 32 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), 磁场驱动相变效应并不显著。由于  $MnCoGe$  马氏体相的居里温度和分子磁矩均高于母相, 如果将马氏体相变温度适当地降到两相居里温度之间, 则体系从顺磁奥氏体直接转向铁磁马氏体(顺磁-铁磁型相变), 相变有望会产生大的  $\Delta M$ 。借助该  $\Delta M$ , 就有可能获得外场驱动的磁响应性能, 如磁驱动形状记忆、磁电阻、磁熵变等, 从而获得优异的磁相变材料。基于这一思想, 本研究组尝试采用微量减少 Mn 含量的方法来调节相变温度, 如图 8 所示<sup>[43]</sup>。XRD 和磁测量表明, 相变温度随缺 Mn 含量的增加而递减, 并均匀地通过一个跨越室温的温度窗口。这一窗口恰由两相的居里温度(分别为 352 K 和 261 K)构成。在该窗口内, 体系发生了预期的顺磁-铁磁型马氏体相变, 伴随着  $\Delta M = 60 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , 比  $Mn_{1.07}Co_{0.92}Ge$  合金提高了一倍。基于两相间的大  $\Delta M$ , 外磁场不同程度地给两相引入了 Zeeman 能, 体系发生了显著的磁场驱动马氏体相变, 相变温度在外磁场作用下向高温移动, 并测量到了室温大磁熵变效应。可以看出, 采用缺 Mn 的方法, 可以有效地调节相变温度, 而保持两相的

居里温度稳定, 获得理想的一级磁共结构相变。第一性原理计算发现, 减少 Mn 含量后, 2d 位的 Co 原子会占据 2a 位填补 Mn 原子的缺失, 从而也在 2d 位形成 Co 空位。这进一步揭示了相稳定性的影响因素跟位于 2d 位的金属空位有密切关联。

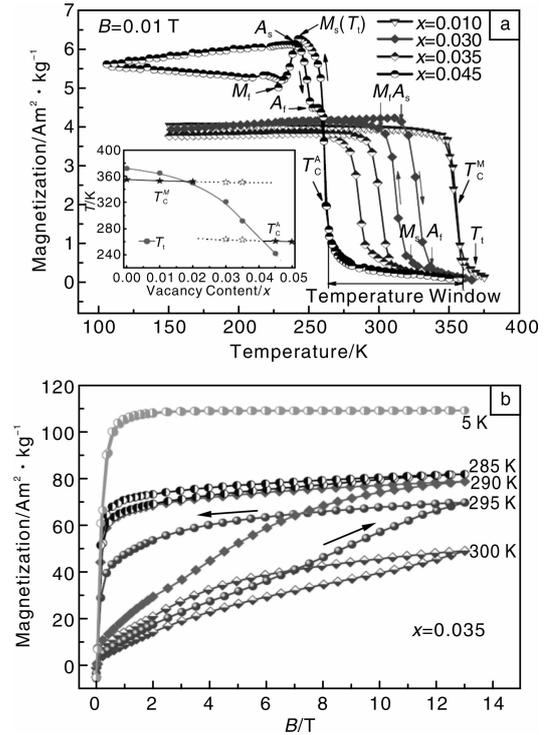


图 8  $Mn_{1-x}CoGe$  体系的低场热磁曲线(a)和等温变磁转变(b)

Fig. 8 Low-field M-T curves (a) and isothermal metamagnetization (b) of  $Mn_{1-x}CoGe$

元素化学替代对于  $MnCoGe$  的相变调节也是有效的。J. B. A. Hamer 等人采用 Sn 替代 Ge 的方法, 在降低马氏体相变到磁性温区的同时, 也发现了  $MnCoGe_{1-x}Sn_x$  中类似的两相居里温度窗口(见图 9)<sup>[44]</sup>, 并且也在窗

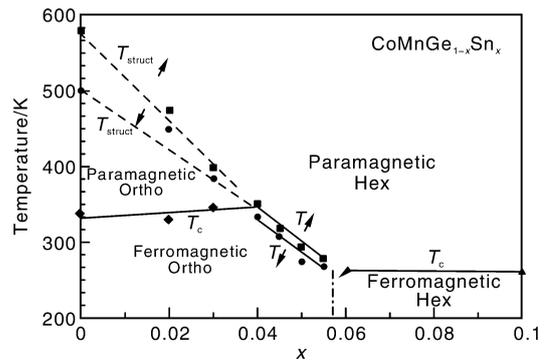


图 9  $MnCoGe_{1-x}Sn_x$  体系的结构和磁性相图

Fig. 9 Structure and magnetic phase diagram of  $MnCoGe_{1-x}Sn_x$

口中观察到了磁共结构相变和大磁熵变。E. Brück 研究组分别采用 Cr 替代 Mn<sup>[29]</sup> 和引入间隙原子 B<sup>[33]</sup> 的方法, 也有效降低了 MnCoGe 的马氏体相变温度, 分别在 210 ~ 330 K 和 260 ~ 300 K 温度窗口内将结构相变和磁相变调控到一起, 形成了一级顺磁 - 铁磁型马氏体相变, 如图 10 所示<sup>[29]</sup>。在掺 Cr 样品 (Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>CoGe) 中, 获得

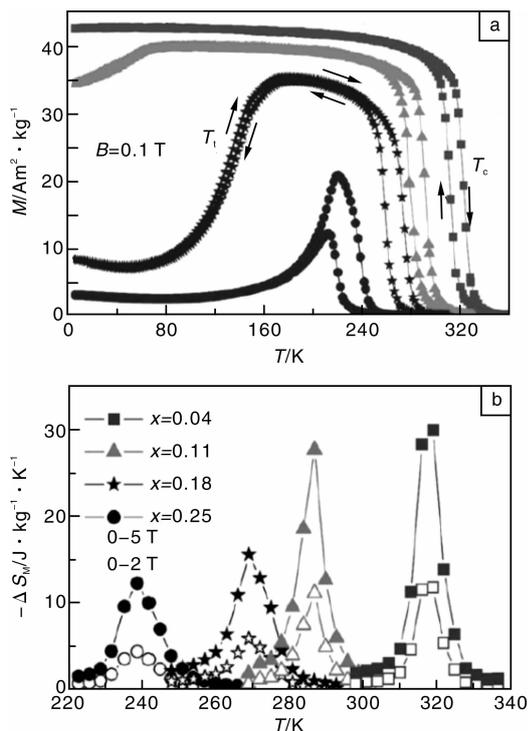


图 10 Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>CoGe 体系的低场热磁曲线 (a) 和磁熵变 (b)  
Fig. 10 Low-field M-T curves (a) and magnetic-entropy change (b) of Mn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>CoGe

了 28.5 J/kg/K (5 T 变磁场) 的大磁熵变, 同作者研究的 Mn<sub>1-x</sub>CoGe 体系的磁熵变大小相当。而在掺 B 样品的温度窗口中, 更是观察到了高达 47.3 J/kg/K (5 T 变磁场) 的巨磁熵变, 显示了该材料巨大的磁制冷潜力。最近, 基于上述相变温度窗口的思想, 王敦辉研究组采用 V 替代 Mn<sup>[30]</sup> 和调节 Mn/Co 比率<sup>[45]</sup> 的方法, 进一步研究了 MnCoGe 体系的磁性马氏体相变行为, 及其与化学压力和电子浓度的关系。可以看到, 同上述调控手段一致, 二者也可有效地降低体系马氏体相变温度, 产生磁共结构相变, 并在母相居里温度之上的温度窗口内测量到了显著的磁熵变。近年, 特古斯研究组采用 Fe, Al 和 V 替代 Co 的方法, 也研究了 MnCoGe 体系相应的一级磁共结构耦合转变行为和磁热效应<sup>[46-48]</sup>。本研究组对 MnCoGe 进行了 Fe 元素不同晶位的替代<sup>[28]</sup>。可以看到, 对 Mn 和 Co 的替代均能有效降低马氏体相变温度, 在 276 K 和 355 K 之间展开了一个宽约 100 K 的温度窗

口, 使磁性和结构相变在其中耦合发生, 图 11 所示。窗口内的成分合金, 表现出了显著的磁场驱动马氏体相变和磁熵变。

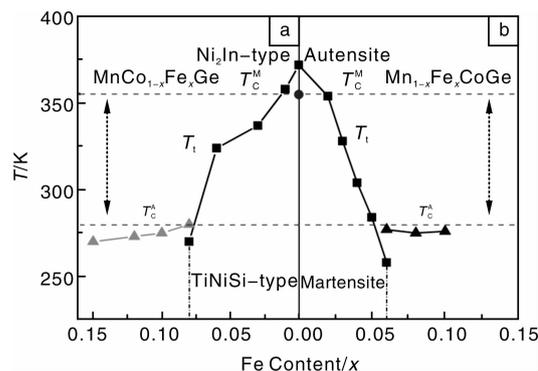


图 11 MnCoGe: Fe 体系的结构和磁性相图  
Fig. 11 Structure and magnetic phase diagrams of MnCoGe:Fe

E. Brück 研究组进一步对磁共结构耦合已经建立的 Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe 样品施加等静压力<sup>[27]</sup>, 发现马氏体相变受到压力的抑制作用而向低温移动, 在母相居里温度 (T<sub>c</sub> = 255 K) 和 300 K 之间形成了一个温度窗口, 在其中产生顺磁 - 铁磁型马氏体相变, 实现了稳定大磁熵变的宽温域连续调节, 如图 12 所示。该结果进一步说明, 化学压力和物理压力可以等效地调控 MnCoGe 体系的相稳定性, 实现结构相变和磁相变的耦合和退耦合。而在不改变体系成分的情况下, 物理压力相对于磁场则表现出更加优异的相变驱动效率。从本质上讲, 化学替代所产生的化学压来源于引入原子对体系中化学键的局部调节, 从而影响了相稳定性; 而物理压力恰好利用了 MnCoGe 体系的膨胀型马氏体相变, 不同程度地改变了两相总自由能 (引入压力能), 使相变平衡温度点下移, 从而将膨胀型相变抑制到更低温度。

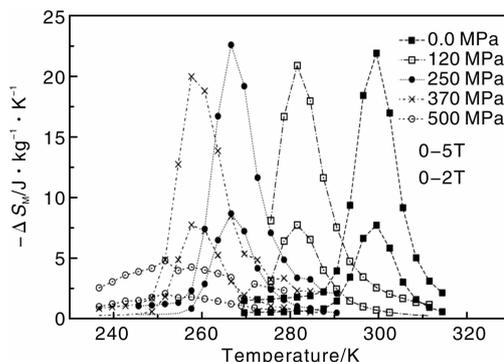


图 12 Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe 体系的压力依赖磁熵变  
Fig. 12 Pressure-dependent magnetic-entropy change of Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe

#### 4.2 MnNiGe 基

MnNiGe 是另一个被重点研究的磁性马氏体相变体

系。同 MnCoGe 所不同的是, MnNiGe 母相为线性铁磁体 ( $T_C = 205$  K), 但其马氏体为螺旋反铁磁体 ( $T_N = 356$  K), 在较低温度还会由简单螺旋重取向为摆线螺旋结构<sup>[3, 20]</sup>。马氏体相变发生在 483 K, 远高于其磁有序温度, 磁和结构相变不能耦合发生。

1997 年, H. Shiraishi 等人报道了  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1.9}\text{Ge}$  体系, 发现在  $x = 0.5$  附近, 体系可在母相居里温度以下发生  $\text{Ni}_2\text{In-TiNiSi}$  型磁性马氏体相变<sup>[49]</sup>。近年, 王敦辉研究组深入研究了 MnNiGe 的磁共结构相变和大磁熵变行为<sup>[24]</sup>。利用 MnNiGe 体系两相的磁性特点, 采用过渡金属空位, 将马氏体相变降低至母相的磁性温区, 使得体系由铁磁奥氏体态转变为反铁磁马氏体态, 从而巧妙地获得了显著的相变磁性差异, 并伴随有大  $\Delta M$  和小的相变热滞 (6 K), 如图 13 所示。在磁共结构相变附近, 首次报道到了 MnNiGe 材料显著的磁场驱动变磁转变行为和大磁热效应。他们进一步在  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$ ,  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  体系中研究了 Co, Fe 元素替代对 MnNiGe 基体系磁共结构相变的影响, 如图 14 所示<sup>[50-51]</sup>。结果表明, 相变温度均能有效被降低至母相居里温度以下, 在铁磁母相向反铁磁马氏体相转变过程中获得大的  $\Delta M$  及大的磁熵变。最近, T. Samanta 等人研究了主族元素 Al 替代 Ge 对体系磁共结构相变的影响<sup>[32]</sup>。同前面的结

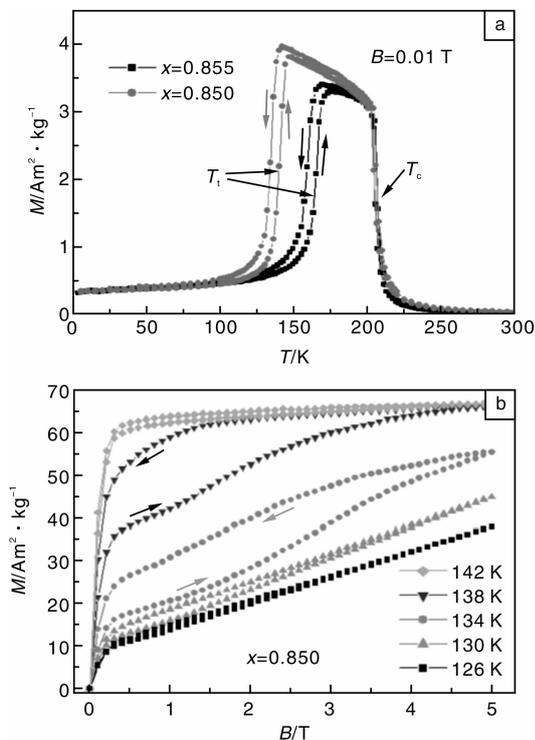


图 13  $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$  体系低场热磁曲线 (a) 和马氏体相变过程中的等温变磁转变 (b)

Fig. 13 Low-field M-T curves (a) and isothermal metamagnetization across the martensitic transformation (b) of  $\text{Mn}_{1.9-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$

果类似, Al 的掺入产生了铁磁 - 反铁磁马氏体相变, 并由此产生了大磁熵变。从这些研究中可以看出, MnNiGe 相稳定性对过渡族元素空位和替代元素足够敏感, 它们均能使得 MnNiGe 体系相变下降, 并在 120 ~ 210 K (母相居里温度) 之间构建出顺磁 - 反铁磁马氏体相变, 并获得较大的磁场驱动马氏体相变效应和磁热效应。

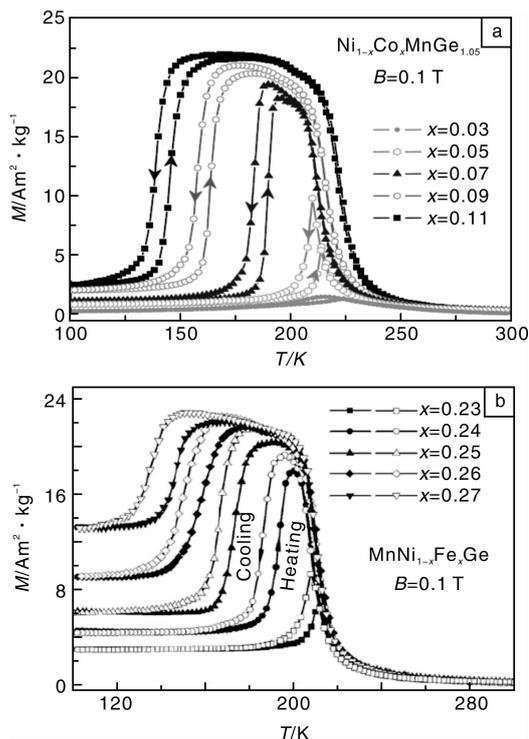


图 14  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$  (a) 和  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  (b) 的低场热磁曲线

Fig. 14 Low-field M-T curves of (a)  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_{1.05}$  and (b)  $\text{MnNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$

上述的铁磁 - 反铁磁马氏体相变基于一个特点, 即马氏体为螺旋反铁磁结构。如前所述, 该相磁结构具有不稳定性, 在外场作用下会发生变磁转变, 形成一定的磁化强度, 且这一结果随外磁场的增加而加剧。引入磁性元素 Co, Fe, 可有效地降低相变温度, 但也会不可避免地给马氏体相引入额外的 Mn-Co, Mn-Fe 铁磁耦合, 在螺旋反铁磁基体中形成越来越多的铁磁相, 基态 (无外场作用) 下即可使反铁磁马氏体向铁磁转变。从图 14b 可以清晰看出, 马氏体的磁性随掺 Fe 量而逐渐增加。因此, 在这种铁磁 - 反铁磁型马氏体相变中, 磁性元素和外磁场的共同作用将导致 MnNiGe 马氏体同其铁磁母相间的  $\Delta M$  减小。这使得在 MnNiGe 体系中寻找理想的磁场驱动效应遇到了问题。早期的研究表明<sup>[18]</sup>, MnNiGe 掺 Si ( $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Si}_x$ ) 可以显著地改变马氏体相的螺旋反铁磁为铁磁相 ( $\text{MnNiSi}$  为典型铁磁体, 见图

4b)。该反铁磁-铁磁转变的主要物理根源是 Si 的引入使得 Mn 原子间距减小(Si 原子半径比 Ge 原子半径小), 增强了 Mn-Mn 交换相互作用, 使其倾向于铁磁耦合<sup>[52]</sup>。这意味着 MnNiGe 马氏体之所以形成螺旋反铁磁态, 其中的交换耦合恰好处于作用距离的临界尺度上, 而减小 Mn 间距有利于铁磁相互作用发展。那么, 如果引入同族的大原子 Sn 元素, 增大 Mn-Mn 耦合距离, 是否可能使体系向完全反平行的典型反铁磁结构发展? 基于此想法, 本课题组研究了 MnNiGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 体系<sup>[31]</sup>。如图 15 所示, 与 MnCoGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 中情况类似<sup>[44]</sup>, Sn 替代可降低相变温度。与此同时, 马氏体所对应的磁化强度也迅速降低, 对应着螺旋反铁磁结构向完全线性反铁磁结构转变。当铁磁-反铁磁型马氏体相变发生时( $x > 0.075$ ), 马氏体磁化强度最终降为 19 Am<sup>2</sup>/kg。图 15b 显示, 在 5 T 场下, 正分 MnNiGe 马氏体磁化强度同 MnNiGe<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub> 奥氏体的磁化强度几乎相等, 二者间  $\Delta M$  几近为零。而相邻成分点 MnNiGe<sub>0.905</sub>Sn<sub>0.095</sub> 的马氏体同其母相在相变前后的  $\Delta M$  达到最大值 37 Am<sup>2</sup>/kg。基于此, 在 MnNiGe 体系中获得了铁磁-(线性)反铁磁型马氏体相变, 并观察到了磁场驱动马氏体相变效应和大磁熵变。

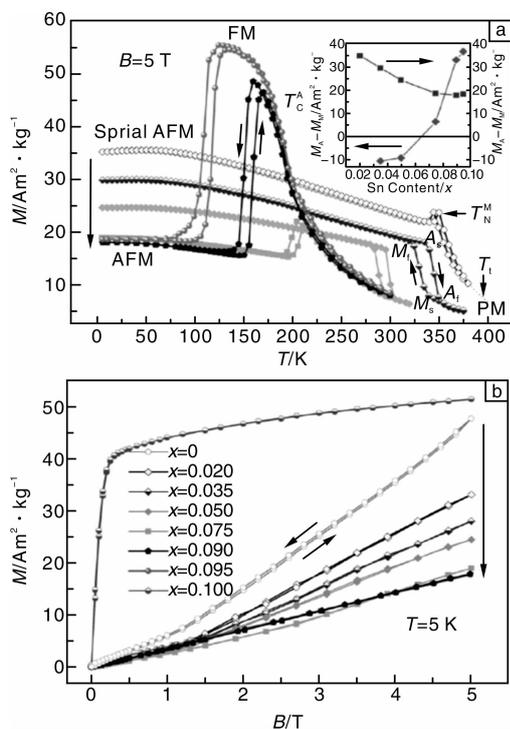


图 15 MnNiGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> 高场热磁曲线(a)和 5 K 时的磁化曲线(b)

Fig. 15 High-field M-T curves (a) and magnetization at 5 K (b) of MnNiGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>

对于 MnNiGe 体系, 是否只有这种铁磁-反铁磁型马氏体相变呢? 在 MnCoGe 体系中, 人们利用上述各种

调控手段降低马氏体相变温度, 获得了居里温度窗口, 并实现了顺磁-铁磁型马氏体相变。那么, 在 MnNiGe 体系中, 通过调节体系相稳定性, 也有可能马氏体和奥氏体的两个磁有序温度( $T_c^A = 205$  K,  $T_N^M = 356$  K)之间构建类似的温度窗口, 实现类似的顺磁-铁磁型马氏体相变。但是, 由于 MnNiGe 的马氏体为反铁磁体, 在磁有序温度( $T_N^M = 356$  K)以下体系所显示的较弱磁性不足以产生大的  $\Delta M$ 。因此, 构建此温度窗口必须在降低马氏体相变温度的同时, 将马氏体中的反铁磁耦合转变为铁磁耦合, 即  $T_N^M$  转变为  $T_c^M$ 。经过选择, 本课题组采用 Fe 作为调控元素, 分别对 MnNiGe 体系中的 Mn 和 Ni 元素进行替代(MnNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ge 和 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>NiGe)<sup>[53]</sup>。在这个研究中, 采用了等结构合金化的思想。作为 Ni<sub>2</sub>In 型六角结构, MnFeGe 和 FeNiGe 均为 MnNiGe 的有序等结构体, 且二者不具有马氏体相变(见表 1)。将 MnFeGe 或 FeNiGe 同 MnNiGe 适量合金化, 则有望降低体系的相变温度。同时, Fe 元素的引入也有望增强螺旋反铁磁马氏体中的铁磁耦合, 从而获得铁磁马氏体。研究表明, Fe 的掺入确实导致了马氏体相变的下降, 而马氏体也逐渐转变为铁磁相, 如图 16a 和 b 所示。在第一种替代中, 获得了宽约 80 K 的顺磁-铁磁马氏体相变温度窗口, 且跨越室温。在第二种替代中, 马氏体相变一直持续到 70 K 以下, 而母相的居里温度也发生了同步的下移, 且母相最终成为了类自旋玻璃弱磁态。这使得我们意外地获得了宽约 280 K 的顺磁-铁磁相变温度窗口。在两个温度窗口中, 观察到了显著的磁场驱动马氏体相变(驱动效率  $\sim 2$  K/T)(图 16c)。采用“绝热测量+升降温+绝热测量”的循环测量方法<sup>[54]</sup>, 测量到了体系的巨磁熵变效应( $\sim 30$  J/kg/K, 5 T)(见图 16d)。结果说明, MnNiGe 体系还可获得另外一种磁共结构相变形式, 在更宽的温域内实现更加优异的磁相变性能。

## 5 MM'X 材料的潜在应用

同 Heusler 相变合金一样, MM'X 材料的磁性马氏体相变使其有可能被开发为新一类铁磁形状记忆合金。磁场诱发马氏体相变行为还有望使其具备磁场可控形状记忆效应。然而, 这类材料的相变会导致其基体碎裂, 给它们作为块体形状记忆合金带来了困难。但是, 这并不影响其在磁性马氏体相变应用方面的潜力。如果将材料制备成微米级颗粒, 可能制备出功能性复合材料, 如马氏体颗粒/高分子聚合物、马氏体颗粒/氧化物、马氏体颗粒/金属等。这有可能实现温度或外磁场诱发的微颗粒相变, 获得应变、压力、磁性、电阻等响应作动或

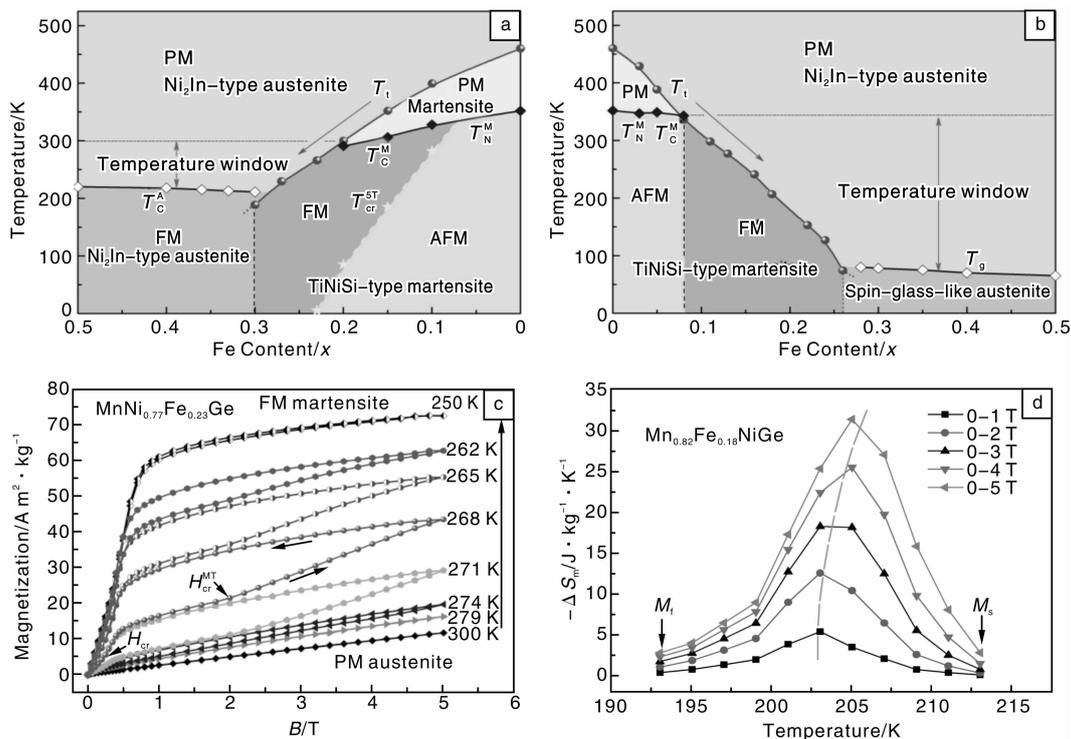


图 16 MnNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ge (a) 和 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>NiGe (b) 体系的结构和磁性相图, 以及等温变磁转变 (c) 和磁熵变 (d)

Fig. 16 Structure and magnetic phase diagrams of MnNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ge (a) and Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>NiGe (b), isothermal metamagnetization across the martensitic transformation of MnNi<sub>0.77</sub>Fe<sub>0.23</sub>Ge (c), magnetic-entropy change of Mn<sub>0.82</sub>Fe<sub>0.18</sub>NiGe (d)

传感信号, 使得材料具备多功能性。G. Oliver 研究组成功制备了聚合物基 Ni<sub>2</sub>MnGa 马氏体颗粒复合材料, 并获得了高达 6% 的磁场诱发大应变<sup>[55]</sup>。这为 MM'X 材料磁共结构相变的复合功能化提供了重要启示。从 E. Brück 研究组对 Mn<sub>0.93</sub>Cr<sub>0.07</sub>CoGe 样品进行的等静压研究<sup>[27]</sup>中, 我们可以看到, 在外加应力作用下, 体系在一定的温区内仍能发生磁性马氏体相变。这意味着体系在环境预应力作用下, 可以给出温度或磁场诱发的物性突变, 这可能会有益于一些器件的制作。在 MnCoGe 和 MnNiGe 的相变窗口内发生的顺磁-铁磁相变也会在顺磁基体中给出敏感的磁性改变信号。而在马氏体颗粒粘接样品中, 利用相变产生的刚性大膨胀, 有望实现高密度应变输出, 获得大磁致伸缩性能。特古斯研究组利用一级相变 (Mn, Fe)<sub>2</sub>(P, Si) 材料研究了热能转换成电能的热磁发电技术<sup>[56]</sup>。他们采用的这种材料, 具有和 MM'X 材料相变温度窗口内类似的一级结构相变行为。由结构转变所强制伴随的磁态转变, 具有对温度敏感、磁性变化剧烈、磁性差异大等特点, 能产生急剧的磁通量变化, 从而产生感生电动势。MM'X 马氏体相变材料的相变特点, 使得这类材料在这个方面成为潜在的工程应用材料。

对于 MM'X 材料, 一个更直接的特点就是磁性马氏体相变伴随有巨大的磁熵变, 而且样品的相变碎裂 (小

尺度颗粒) 对其磁熵变的性能可能更加有利<sup>[57]</sup>, 这也使得其成为磁制冷应用的期待材料。可以看出, 在上述研究中, 人们更多地集中在对该性能的探索和提升。根据 MnCoGe 和 MnNiGe 相变窗口内的磁熵变测量可知, MM'X 材料的巨磁熵变值可达 20 ~ 50 J/kg/K (5 T 变磁场)。这些值与 Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub><sup>[58]</sup>、MnFeP<sub>0.45</sub>As<sub>0.55</sub><sup>[59]</sup> 和 Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub><sup>[60]</sup> 等材料的磁熵变值相当。值得注意的是, MnCoGe 和 MnNiGe 的磁共结构相变温度窗口, 均跨越室温区域, 这保证了这类材料在室温磁制冷方面的潜在应用。而 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>NiGe 体系在 280 K 宽的温度范围内发生的磁共结构相变, 更是使得其磁制冷应用可在室温以下至液氮温区内连续可调<sup>[53]</sup>。更重要的是, 在磁熵变测量计算中, 麦克斯韦关系式是目前常用的方法之一, 但该关系式对非理想的一级相变并不适用<sup>[61]</sup>。在这样的相变中, 会出现两磁性相的共存, 采用该方法会带来非物理的假象。对于 MM'X 相变体系, 其相变特点之一即为相变对温度敏感、转变温区窄, 采用麦氏关系式并结合科学的循环测量方法<sup>[54]</sup>, 可以方便有效地研究此类材料的磁熵变。此外, 在 MM'X 相变体系中, 马氏体相变的晶格熵变热效应和顺磁-铁磁型磁熵变热效应, 在方向上是一致的。这有别于多数铁磁-顺磁 (反铁磁) 型马氏体相变材料, 它们的磁转变和结构转变表现

出相反的热效应,会导致总热效应的抵消<sup>[62]</sup>。对于磁制冷应用而言,顺磁-铁磁型磁共结构相变则可以增强制冷循环过程中的工作效率。

## 6 结 语

伴随着磁性功能材料探索的热潮,人们开始集中关注 MM'X 材料,直接将这一古老的材料体系,带入了磁性相变功能材料的新兴领域,开启了 MM'X 材料新的研究热潮。作为一类重要的磁性马氏体相变材料,MM'X 材料在诸多方面都表现出潜在的应用功能。采用过渡族金属空位、元素化学替代、等静压等不同的调节方法,能有效地调控 MM'X 体系中的 MnCoGe, MnNiGe 合金的相稳定性和磁结构,实现磁相变和结构相变的耦合发生。利用 MM'X 两相的磁有序温度特点,还可以进一步揭示出该类材料内在的居里温度窗口,从而获得优异的磁性马氏体相变,使得该体系成为潜在的磁相变材料。目前,MM'X 材料中磁共结构相变及其性能,已经引起研究者越来越多的关注。未来相关研究将会进一步深入和拓展,开发出更多的相变体系和更加优异的磁响应性能。同时,这类材料的马氏体相变行为,包括组织形态、晶体学、热力学等方面也将获得深入研究。此外,在这类材料中,基于纳米尺度马氏体相变的磁性应变玻璃行为(类比为 Ni-Ti 马氏体相变材料中的应变玻璃<sup>[63]</sup>)也已开始研究<sup>[64]</sup>,更多的磁相关物理性能有望被发现,并在高科技智能领域中获得应用。

## 参考文献 References

- [1] Castelliz L. Kristallstruktur von Mn<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> und Einiger Ternärer Phasen Mit Zwei Übergangselementen[J]. *Monatsh Chem*, 1953, 84 (4): 765 - 776.
- [2] Johnson V. Diffusionless Orthorhombic to Hexagonal Transitions in Ternary Silicides and Germanides[J]. *Inorg Chem*, 1975, 14 (5): 1 117 - 1 120.
- [3] Bażeta W, Szytuła A, Todorović J, et al. Crystal and Magnetic Structure of NiMnGe[J]. *Phys Status Solidi A*, 1976, 38 (2): 721 - 729.
- [4] Kanematsu K. Covalent Bond and Spin Scheme in the Intermetallic Compound with B8<sub>2</sub> Type[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1962, 17 (1): 85 - 93.
- [5] Szytuła A, Pedziwiatr A T, Tomkowicz Z, et al. Crystal and Magnetic Structure of CoMnGe, CoFeGe, FeMnGe and NiFeGe[J]. *J Magn Magn Mater*, 1981, 25 (2): 176 - 186.
- [6] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[J]. *Nat Mater* 2007, 6 (3): 183 - 191.
- [7] Austin A E, Adelson E. X-Ray Spectroscopic Studies of Bonding in Transition Metal Germanides[J]. *J Solid State Chem*, 1970, 1 (2): 229 - 236.
- [8] Anzai S. Coupled Nature of Magnetic and Structural Transition in MnNiGe under Pressure[J]. *Phys Rev B*, 1978, 18 (5): 2 173 - 2 178.
- [9] Kaprzyk S, Nizioł S. The Electronic Structure of CoMnGe with the Hexagonal and Orthorhombic Crystal Structure[J]. *J Magn Magn Mater*, 1990, 87 (3): 267 - 275.
- [10] Jeitschko W. A High-Temperature X-Ray Study of the Displacive Phase Transition in MnCoGe[J]. *Acta Crystallogr B*, 1975, 31: 1 187 - 1 190.
- [11] Nizioł S, Bombik A, Bazeta W, et al. Crystal and Magnetic Structure of Co<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>MnGe System[J]. *J Magn Magn Mater*, 1982, 27 (3): 281 - 292.
- [12] Eriksson T, Bergqvist L, Burkert T, et al. Cycloidal Magnetic Order in the Compound IrMnSi[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71 (17): 174 420 - 174 430.
- [13] Kanomata T, Ishigaki H, Sato K, et al. NMR Study of <sup>55</sup>Mn and <sup>59</sup>Co in MnCoGe[J]. *J Phys Soc Jpn*, 1999, 23 (1-2): 418 - 420.
- [14] Wang J T, Wang D S, Chen C F, et al. Vacancy Induced Structural and Magnetic Transition in MnCo<sub>1-x</sub>Ge[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89 (26): 262 504 - 262 506.
- [15] Fjellvåg H, Andresen A F. On the Crystal Structure and Magnetic Properties of MnNiGe[J]. *J Magn Magn Mater*, 1985, 50 (3): 291 - 297.
- [16] Johnson V, Frederick C G. Magnetic and Crystallographic Properties of Ternary Manganese Silicides with Ordered Co<sub>2</sub>P Structure[J]. *Phys Status Solidi A*, 1973, 20 (1): 331 - 335.
- [17] Nizioł S, Binczycka H, Szytuła A, et al. Magnetic Structure of MnCoSi[J]. *Phys Status Solidi A*, 1978, 45 (2): 591 - 597.
- [18] Bażeta W, Szytuła A, Todorović J, et al. Crystal and Magnetic Structure of the NiMnGe<sub>1-n</sub>Si<sub>n</sub> System[J]. *Phys Status Solidi A*, 1981, 64 (1): 367 - 378.
- [19] Barcza A, Gercsi Z, Knight K S, et al. Giant Magnetoelastic Coupling in a Metallic Helical Metamagnet[J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 104 (24): 247 202 - 247 205.
- [20] Szytuła A, Tomkowicz Z, Bażeta W, et al. Magnetic Structure of NiMnGe[J]. *Physica B & C*, 1977, 86/88: 393 - 394.
- [21] Bażeta W, Szytuła A, Zajac W. Magnetic Ordering in CoMnSn Studied by Neutron Diffraction and <sup>119</sup>Sn Mossbauer Spectroscopy[J]. *Solid State Commun*, 1981, 38 (9): 875 - 877.
- [22] Yang Jie (杨杰), Wu Yuehua (吴月华). *Shape Memory Alloys and Its Applications* (形状记忆合金及其应用)[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1993: 4 - 5.
- [23] Koyama K, Sakai M, Kanomata T, et al. Field-Induced Martensitic Transformation in New Ferromagnetic Shape Memory Compound Mn<sub>1.07</sub>Co<sub>0.92</sub>Ge[J]. *Jpn J Appl Phys Part 1*, 2004, 43(12): 8 036 - 8 039.
- [24] Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, et al. Magnetostructural Phase Transition and Magnetocaloric Effect in Off-Stoichiometric Mn<sub>1.9-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ge alloys[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93 (12): 122 505 - 122 507.

- [25] Kainuma R, Imano Y, Ito W, *et al.* Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation [J]. *Nature*, 2006, 439 (7079): 957–960.
- [26] Nizioł S, Zięba A, Zach R, *et al.* Structural and Magnetic Phase Transitions in  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$  System under Pressure [J]. *J Magn Magn Mater*, 1983, 38 (2): 205–213.
- [27] Caron L, Trung N T, Brück E. Pressure-Tuned Magnetocaloric Effect in  $\text{Mn}_{0.93}\text{Cr}_{0.07}\text{CoGe}$  [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84 (2): 020 414–020 417.
- [28] Li G J, Liu E K, Zhang H G, *et al.* Phase Diagram, Ferromagnetic Martensitic Transformation and Magnetocaloric Effect of  $\text{MnCoGe}$ : Fe Alloys [J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, Received.
- [29] Trung N T, Biharie V, Zhang L, *et al.* From Single- to Double-First-Order Magnetic Phase Transition in Magnetocaloric  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$  Compounds [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96 (16): 162 507–162 503.
- [30] Ma S C, Zheng Y X, Xuan H C, *et al.* Large Roomtemperature Magnetocaloric Effect with Negligible Magnetic Hysteresis Losses in  $\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{CoGe}$  Alloys [J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324 (2): 135–139.
- [31] Liu E K, Du Y, Chen J L, *et al.* Magnetostructural Transformation and Magnetoresponse Properties of  $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Alloys [J]. *IEEE Trans Magn*, 2011, 47 (10): 4 041–4 043.
- [32] Samanta T, Dubenko I, Quetz A, *et al.* Magnetostructural Phase Transitions and Magnetocaloric Effects in  $\text{MnNiGe}_{1-x}\text{Al}_x$  [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 100 (5): 052 404–052 406.
- [33] Trung N T, Zhang L, Caron L, *et al.* Giant Magnetocaloric Effects by Tailoring the Phase Transitions [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96 (17): 172 504–172 507.
- [34] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, *et al.* Large Magnetic-Field-Induced Strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Single Crystals [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69 (13): 1 966–1 968.
- [35] Kakeshita T, Takeuchi T, Fukuda T, *et al.* Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation and Giant Magnetostriction in Fe-Ni-Co-Ti and Ordered  $\text{Fe}_3\text{Pt}$  Shape Memory Alloys [J]. *Mater T Jim*, 2000, 41 (8): 882–887.
- [36] Suorsa I, Tellinen J, Ullakko K, *et al.* Voltage Generation Induced by Mechanical Straining in Magnetic Shape Memory Materials [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95 (12): 8 054–8 058.
- [37] Sarawate N, Dapino M. Experimental Characterization of the Sensor Effect in Ferromagnetic Shape Memory Ni-Mn-Ga [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88 (12): 121 923–121 925.
- [38] Karaman I, Basaran B, Karaca H E, *et al.* Energy Harvesting Using Martensite Variant Reorientation Mechanism in a NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloy [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90 (17): 172 505–172 507.
- [39] Krenke T, Duman E, Acet M, *et al.* Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys [J]. *Nat Mater*, 2005, 4 (6): 450–454.
- [40] Fang Y K, Yeh J C, Chang C W, *et al.* Large Low-Field Magnetocaloric Effect in  $\text{MnCo}_{0.95}\text{Ge}_{1.14}$  Alloy [J]. *Scripta Mater*, 2007, 57 (6): 453–456.
- [41] Fang Y K, Yeh J C, Chang W C, *et al.* Structures, Magnetic Properties, and Magnetocaloric Effect in  $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.2$ ) Compounds [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321 (19): 3 053–3 056.
- [42] Liu J, Skokov K, Gutfleisch O. Magnetostructural Transition and Adiabatic Temperature Change in Mn-Co-Ge Magnetic Refrigerants [J]. *Scripta Mater*, 2012, 66 (9): 642–645.
- [43] Liu E K, Zhu W, Feng L, *et al.* Vacancy-Tuned Paramagnetic/Ferromagnetic Martensitic Transformation in Mn-poor  $\text{Mn}_{1-x}\text{CoGe}$  Alloys [J]. *EPL*, 2010, 91 (1): 17 003–17 007.
- [44] Hamer J B A, Daou R, Özcan S, *et al.* Phase Diagram and Magnetocaloric Effect of  $\text{CoMnGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Alloys [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321 (21): 3 535–3 540.
- [45] Ma S C, Wang D H, Xuan H C, *et al.* Effects of the Mn/Co Ratio on the Magnetic Transition and Magnetocaloric Properties of  $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{Ge}$  Alloys [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20 (8): 087 502–087 505.
- [46] Lin S, Tegus O, Brück E, *et al.* Structural and Magnetic Properties of  $\text{MnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$  Compounds [J]. *IEEE Trans Magn*, 2006, 42 (11): 3 776–3 778.
- [47] Zhang W G, Tegus O, Wu Y L, *et al.* Magnetocaloric Effect in  $\text{MnCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}$  Compounds [J]. *J Mater Sci Technol*, 2009, 25 (6): 781–784.
- [48] Meng G H, Tegus O, Zhang W G, *et al.* Structural and Magnetic Properties of  $\text{MnCo}_{1-x}\text{V}_x\text{Ge}$  Compounds [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 497 (1/2): 14–16.
- [49] Shiraishi H, Hori T, Kato H, *et al.* Magnetic Properties of  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_{1.9}\text{Ge}$  Alloys [J]. *J Magn Magn Mater*, 1998, 177: 1 417–1 418.
- [50] Zhang C L, Wang D H, Cao Q Q, *et al.* The Magnetostructural Transformation and Magnetocaloric Effect in Co-Doped  $\text{MnNiGe}_{1.05}$  Alloys [J]. *J Phys Di App Phys*, 2010, 43 (20): 205 003–205 007.
- [51] Zhang C L, Wang D H, Chen J, *et al.* Magnetic Phase Transitions and Magnetocaloric Effect in the Fe-Doped  $\text{MnNiGe}$  Alloys [J]. *Chin Phys B*, 2011, 20(9): 097 501–097 504.
- [52] Geresi Z, Sandeman K G. Structurally Driven Metamagnetism in MnP and Related  $Pnma$  Compounds [J]. *Phys Rev B*, 2010, 81 (22): 224 426–224 432.
- [53] Liu E K, Wang W H, Feng L, *et al.* Stable Magnetostructural Coupling with Tunable Magnetoresponse Effects in Hexagonal Ferromagnets [J]. *Nat Commun*, 2012, DOI: 10.1038/ncomms1868, arXiv: 1103.1313v2
- [54] Caron L, Ou Z Q, Nguyen T T, *et al.* On the Determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transitions [J]. *J Magn Magn Mater*, 2009, 321 (21): 3 559–3 566.
- [55] Kauffmann-Weiss S, Scheerbaum N, Liu J, *et al.* Reversible Magnetic Field Induced Strain in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ -Polymer-Composites [J]. *Adv Eng Mater*, 2012, 14 (1–2): 20–27.
- [56] Bi Lige (毕力格). *First-Order Phase Transition Magnetocaloric Effect Materials and Thermomagnetic Power Generation*. (一级相变磁热效应材料与热磁发电研究) [D]. Hohhot: Inner Mongol

