

特约专栏

磁性形状记忆合金研究进展

蒋成保, 王敬民, 徐惠彬

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天先进材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

摘要: 磁性形状记忆合金是上世纪90年代开始出现的一类新型金属功能材料。这类合金兼具热弹性马氏体相变和磁性转变, 其形状记忆效应可以由磁场控制。此外这类合金还具有磁阻、磁热等丰富的物理效应, 因而一直是近期研究热点。首先介绍了磁性形状记忆合金的3个基本特征, 即马氏体相变与磁性转变、磁场驱动孪晶再取向和磁场诱发相变。然后分别对Ni基、Co基和Fe基磁性形状记忆合金的研究现状进行了评述。最后展望了磁性形状记忆合金的发展趋势。

关键词: 磁性形状记忆合金; 马氏体相变; 磁性转变; 磁场驱动孪晶再取向; 磁场诱发相变

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)09-0042-09

Progress of Magnetic Shape Memory Alloys

JIANG Chengbao, WANG Jingmin, XU Huibin

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Magnetic shape memory alloys are a new kind of metallic functional materials developed in 1990s. The magnetic shape memory alloys possess both thermoelastic martensitic transformation and magnetic transition. Therefore the shape memory effect can be controlled by the magnetic field. Besides, these alloys also exhibit magnetoresistance, magnetocaloric effects, etc. The magnetic shape memory alloys have been the intensively studied topic in recent years. In this paper, we firstly introduce three basic features of magnetic shape memory alloys, i. e. the martensitic transformation and magnetic transition, magnetic-field-induced twin variants reorientation, and magnetic-field-induced phase transformation. Secondly, the developments of Ni-based, Co-based and Fe-based magnetic shape memory alloys are reviewed. Finally, the future trends of magnetic shape memory alloys are prospected.

Key words: magnetic shape memory alloys; martensitic transformation; magnetic transition; magnetic-field-induced twin variants reorientation; magnetic-field-induced phase transformation

1 前言

磁性形状记忆合金是上个世纪90年代发展起来的一类新型形状记忆合金。这类合金的特征是同时具有热弹性马氏体相变和铁磁性转变, 所以其形变可以由磁场控制。与传统温控形状记忆合金(应变大、响应慢)和巨磁致伸缩、压电材料(响应快, 应变小)相比, 磁性形状记忆合金兼具应变大、响应快的综合优点。此外, 磁性形状记忆合金还具有磁热、磁阻等丰富的物理效应。因而, 磁性形状记忆合金被广泛认为是下一代智能材料的首选, 有望在航空航天、机械电子、能源环境、信息存储、生物医学等高新技术领域得到重要应用。

自1996年Ullakko等首次报导了Ni-Mn-Ga合金的

磁致应变效应以来^[1], 磁性形状记忆合金一直是世界范围内材料和物理领域的研究热点。关于磁性形状记忆合金的研究可以分为2个阶段。①1996~2006年, 研究热点是基于磁场诱发孪晶再取向的磁致应变效应。同时, 在这一阶段, 人们对磁性形状记忆合金的晶体结构、相变特性和磁性等基础问题的认识也逐步深化。②2006年至今, 研究热点是基于磁场诱发相变的多功能特性。目前已经报导的磁性形状记忆合金系, 根据主体元素的不同, 分为Ni基、Co基和Fe基合金。其中, Ni基合金主要包括Ni-Mn-Ga, Ni-Fe-Ga, Ni-Mn-Al, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb等; Co基合金主要包括Co-Ni, Co-Ni-Ga, Co-Ni-Al等; Fe基合金主要包括Fe-Pd, Fe-Pt, Fe-Mn-Ga等。

尽管磁性形状记忆合金这一“年轻”的智能材料目前仍处于基础研究阶段, 但是无论在微观机理, 还是在功能特性方面的研究, 在过去的15年均已取得了长足进步。人们对磁性形状记忆合金的认识越来越清晰。本

收稿日期: 2011-08-25

基金项目: 国家杰出青年科学基金(50925101)和国家自然科学基金委
创新研究群体项目(50921003)

通信作者: 蒋成保, 男, 1968年生, 教授

文将综述磁性形状记忆合金的研究进展。首先介绍磁性形状记忆合金的3个基本特征,即马氏体相变与磁性转变、磁场诱发孪晶再取向和磁场诱发相变。进而分别评述Ni基、Co基和Fe基磁性形状记忆合金的研究现状。最后,对磁性形状记忆合金的未来发展趋势做了展望。

2 磁性形状记忆合金的基本特征

2.1 马氏体相变与磁性转变

如前所述,磁性形状记忆合金同时具有热弹性马氏体相变和铁磁性转变。热弹性马氏体相变是一种非扩散型一级固态相变。其特征温度包括马氏体开始温度 M_s 和结束温度 M_f ,奥氏体开始温度 A_s 和结束温度 A_f 。铁磁性转变是一种二级相变,其特征温度是居里温度 T_C ,包括 T_C^A 和 T_C^M ,分别为奥氏体和马氏体相的居里温度。研究表明,所有磁性形状记忆合金的马氏体相变温度对合金成分变化都非常敏感^[2-8]。而居里温度与成分的关系比较复杂。Ni基合金的 T_C^M 受成分影响比较明显, T_C^A 对成分变化不敏感^[3-6]。但掺杂往往能显著改变 T_C^A ^[5-8]。Co基和Fe基合金的居里温度则随成分变化而变化^[9-10]。关于磁性形状记忆合金的相变温度与成分的关系,目前普遍认为有2种内在因素,即电子浓度^[2]和尺寸因素^[4]。

磁性形状记忆合金的马氏体相变不仅具有与传统形状记忆合金相似的热、应变、电阻等效应,而且还伴随有磁性强弱变化,甚至磁性类型的演变。这使磁性形状记忆合金呈现出丰富的磁-结构相变特征。根据马氏体相变温度(以下以 M_s 为例)和居里温度(T_C^A 和 T_C^M)之间的相互关系,磁性形状记忆合金的磁-结构相变可以分为2种情况。

第一种情况如图1a所示,相变温度之间有3种关系,即 $M_s < T_C^A$, $M_s \approx T_C^A \approx T_C^M$ 和 $T_C^M < M_s$ 。相应地,磁-结构相变方式分别为:铁磁马氏体-铁磁奥氏体-顺磁奥氏体、铁磁马氏体-顺磁奥氏体、铁磁马氏体-顺磁马氏体-顺磁奥氏体。在这3种磁-结构相变方式中,第一种方式马氏体相和奥氏体相均为铁磁性相,但是马氏体相的磁性比奥氏体相强,所以马氏体相变伴随有磁性强弱变化。第三种方式的马氏体相变发生在顺磁性范围,形变过程中没有磁性变化。最吸引大家注意的是第二种情况,如图1a中阴影部分所示。马氏体相变时结构与磁性转变共同发生,即从铁磁马氏体转变为顺磁奥氏体。对于这种相变,一般称之为热磁耦合马氏体相变。蒋成保等报导了Ni-Mn-Ga合金中这种热磁耦合相变^[11]。随后,人们在Ni-Fe-Ga^[12], Fe-Mn-Ga^[7]等合金系中发现了同样的情况。基于这种热磁耦合相变,

人们已经实现了磁场诱发马氏体相变,并获得了磁热、磁应变等多种物理特性,在2.3中将详细介绍。

第二种情况,如图1b所示。相变温度之间也有3种关系,即 $M_s < T_C^A$, $T_C^M < M_s < T_C^A$ 和 $T_C^M < M_s$ 。相应地,磁-结构相变方式分别为:铁磁马氏体-铁磁奥氏体-顺磁奥氏体、铁磁马氏体-顺磁马氏体-铁磁奥氏体-顺磁奥氏体、铁磁马氏体-顺磁马氏体-顺磁奥氏体。第一种和第三种相变方式与图1a相同。而第二种方式,如图1b中阴影部分标注,是一种全新的热磁耦合相变。例如,在升温过程中,从马氏体向奥氏体转变的同时,伴随的磁相变不是居里转变,而是从顺磁相向铁磁相的转变。这种热磁耦合相变是由Kainuma等2006年在Ni-(Co)-Mn-In合金中首次发现的^[13]。随后,在Ni-(Co)-Mn-X($X = \text{Sn, Sb, Ga, Al}$)^[14-17], Ni-Cu-Mn-Ga^[18-19], Ni-Fe-Mn-Ga^[20]等合金系中均发现了这一现象。在这一热磁耦合相变的基础上,人们已经获得了磁场诱发奥氏体相变及其伴随的磁控形状记忆效应、巨磁阻、大磁热等丰富的物理效应,在2.3中将进行详细评述。

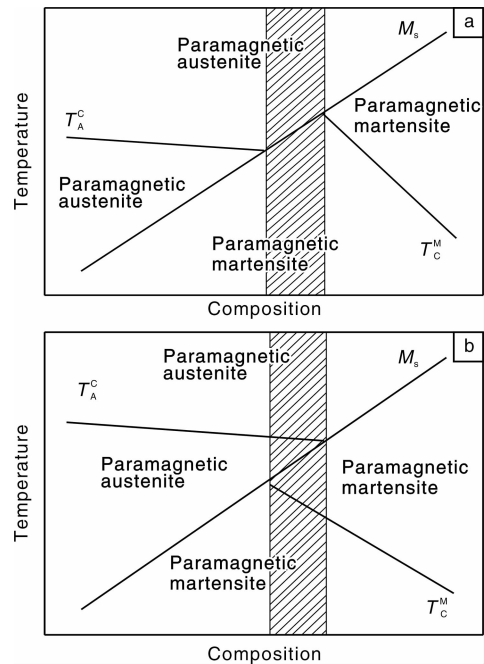


图1 磁性形状记忆合金磁-结构相变的2种情况

Fig. 1 Two types of magneto-structural transition of magnetic shape memory alloys

2.2 磁场诱发孪晶再取向

磁性形状记忆合金最重要的功能特性是其磁致应变效应,即形变可以由磁场驱动。磁性形状记忆合金的磁致应变有2种机制,磁场诱发孪晶再取向和磁场诱发相变。磁场诱发孪晶再取向是由美国MIT的O'Handley教授及其合作者Ullakko于1996年首次报导的^[1]。尽管

当时报导的磁致应变只有 0.2%，但是这已经与巨磁致伸缩材料和压电材料的最大应变值相当，因而立刻引起人们的广泛关注，并由此在世界范围内引发了“磁性形状记忆合金”这一新兴的研究热点。目前人们已经在磁性形状记忆合金中获得了 6%^[21] 和 9.5%^[22] 的超大磁致应变。

磁场诱发孪晶再取向与传统形状记忆合金的应力诱发孪晶再取向相似，均为在外驱动力作用下通过孪晶界移动实现位向择优变体的长大，进而实现孪晶再取向。1998 年 O'Handley 提出了磁场诱发孪晶再取向的唯象理论^[23]。指出磁场诱发孪晶再取向的根源在于铁磁马氏体相的强磁晶各向异性，如图 2a 所示^[23]。磁性形状记忆合金的马氏体相具有强磁晶各向异性，易磁化方向严格平行于马氏体晶格的某一个晶向轴(或晶面)。施加外磁场时，易磁化方向偏离磁场方向的孪晶变体，其磁晶各向异性能升高。为降低磁晶各向异性能，孪晶界将以切变方式向取向偏离磁场的孪晶变体推进，使择优变体的体积分数不断增加，从而实现孪晶再取向。此外，还有其他 2 种描述磁场与应变之间函数关系的数学模型。James 的偏磁数学模型是从 Terfenol-D 的磁致伸缩理论演化而来的^[24]。Likhachev 等的热力学模型则是从 Maxwell 方程解析而来的^[25]。

与磁致应变值大小密切相关的是马氏体相的晶体结构类型。磁性形状记忆合金的马氏体相有体心四方、体心正方、体心单斜等多种晶体结构。以体心四方结构为例，其晶格常数符合关系 $a = b > c$ ，其中长轴 a 是难磁化方向，短轴 c 是易磁化方向，所以理论最大磁致应变值为 $1 - c/a$ 。目前人们已经获得了 5 M 体心四方马氏体 6%^[21] 和 7 M 体心正交马氏体 9.5%^[22] 的超大磁致应变，并已趋近其理论最大值。蒋成保等报道了体心四方无调制马氏体单变体 15% 的超大应力诱发孪晶再取向应变^[26]。

人们还研究了磁致应变与温度的相关性。发现随温度升高，磁致应变逐渐降低，而磁致应变临界驱动磁场逐渐升高。磁致应变的温度上限为铁磁性马氏体向奥氏体转变的温度 A_s 。而在降温过程中，人们发现，磁致应变并不是一直存在，而是有一个临界温度，低于此温度不能得到磁致应变。蒋成保等发现 5 M 体心四方马氏体的磁致应变低温临界温度在 165 K 左右，如图 2b 所示^[21]。通过对单变体样品进行低温金相观察发现在低温范围发生了孪晶变体的变化，认为该临界温度与孪晶类型的突变有关。

众所周知，磁性形状记忆合金从奥氏体相转变为马氏体相，形成的是自协作的多变体组态。根据 O'Handley 模型，这种多变体组态往往给磁场驱动孪晶再取向

带来很大阻力。1996 年 O'Handley 等报道的磁致应变值很小就与此有关。因此，只有在特定取向的单变体中才能得到最大的磁致应变。目前人们已经知道，通过对多变体样品进行压缩处理能有效获得单变体组态，目前人们已经知道，通过对多变体样品进行压缩处理能有效获得单变体组态。由于磁性形状记忆合金多晶的显著脆性，目前报道的超大磁致应变都是在单晶单变体中实现的。但是，有文献表明磁性形状记忆合金单晶制备非常困难，尤其是成分偏析严重，大大降低单晶质量^[27]。蒋成保等采用区熔晶体生长技术，通过控制工艺参数和固液界面形态，成功制备了轴向成分分布均匀、高度 $< 001 >$ 取向的 Ni-Mn-Ga 晶体，并建立了与工艺参数和材料物性相关的固液界面形态控制方程^[28]。在制备的 Ni-Mn-Ga 单晶中获得了 6.2% 大磁致应变，并发现了其温度阈值^[21]。

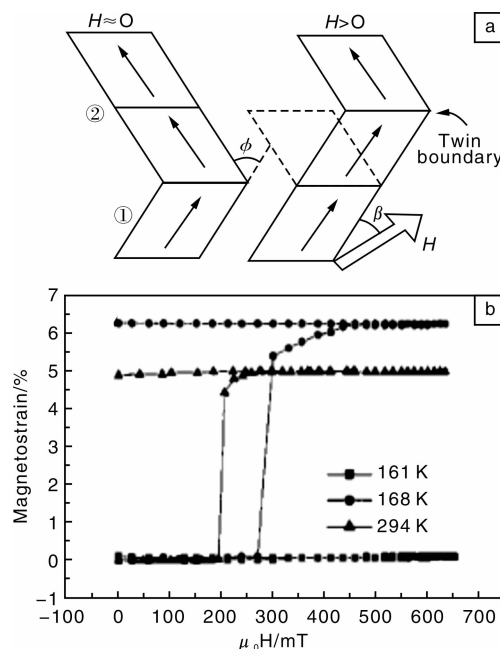


图 2 (a) O'Handley 提出的磁场诱发孪晶再取向理论模型，(b) Ni_2MnGa 合金的大磁致应变

Fig. 2 (a) the theoretical model for the magnetic-field-induced twin variants reorientation proposed by O'Handley and (b) Magnetic-field-induced strain in Ni_2MnGa

对多晶体而言，大量晶界的存在严重抑制孪晶界移动，导致磁致应变几乎完全消失。因此，如何在多晶体中获得大磁致应变一直是热门关注的问题。最近，Chmielus 等制备了多孔 Ni-Mn-Ga 泡沫材料，有效消除了晶界，如图 3 所示^[29]。在这种多孔多晶材料中，因为没有晶界的约束，孪晶界能够很容易地自由移动，因而获得了高达 10% 的超大磁致应变。这种方法简便高效，进一步推动了磁性形状记忆合金向实用化方向

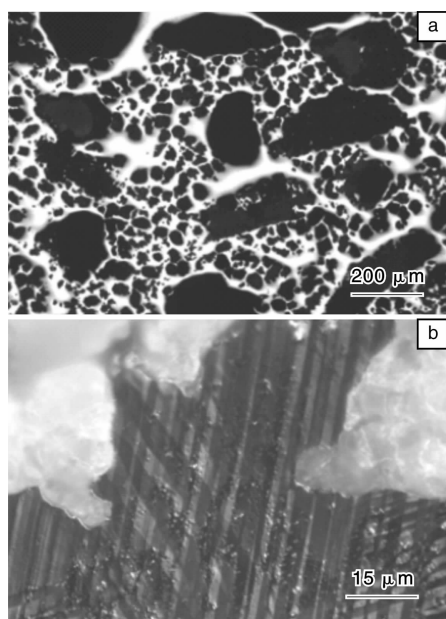


图3 Ni-Mn-Ga 泡沫多晶的微观形貌

Fig. 3 Micromorphologies of polycrystalline Ni-Mn-Ga foams

发展。

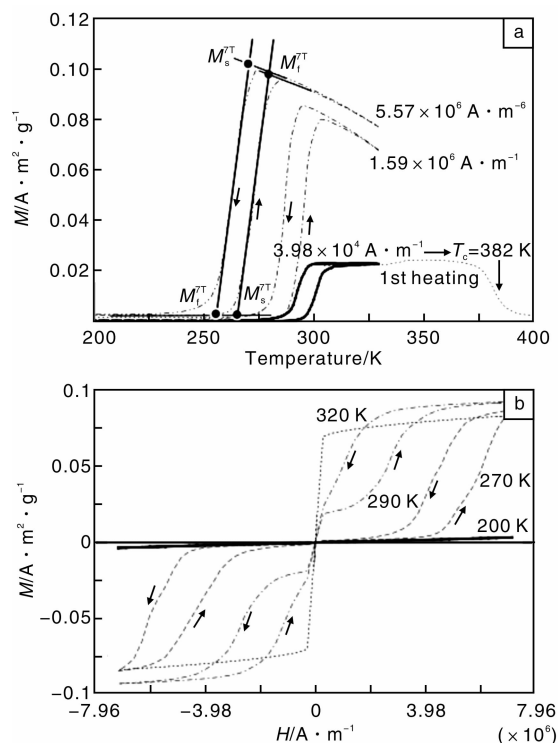
2.3 磁场诱发相变

在磁性形状记忆合金出现之前,人们已经注意到磁场诱发相变这一物理现象,例如 Fe-Ni, Fe-Mn-C 等合金,以及 Gd-Si-Ge 等磁热材料。在磁性形状记忆合金的代表性合金 Ni-Mn-Ga 合金的早期研究阶段,也有学者研究过该合金的磁场诱发相变。但是,真正使这一现象成为磁性形状记忆合金领域研究热点的则是 2006 年 Kainuma 等在 Nature 上首次报导的 Ni-Co-Mn-In 合金中磁场诱发奥氏体相变及其单程形状记忆效应^[13]。

与磁场诱发孪晶再取向受磁晶各向异性和孪晶变体取向的限制不同,磁场诱发相变的驱动力是奥氏体相和马氏体相的 Zeeman 能,与晶体学取向无关。这使得可以在多晶体中通过磁场诱发相变的机制产生应变效应。此外,磁场诱发相变的输出力高达几十甚至超过一百 MPa,远远高于磁场驱动孪晶再取向的输出力(1~2 MPa)。这一优势使磁性形状记忆合金作为驱动元件而工作的希望大大提高。此外,人们通过磁场诱发相变还观察到了大磁热效应和巨磁阻效应,因而,磁性形状记忆合金有望作为一种多功能材料在磁制冷、信息存储等领域得到拓展应用。

与温度驱动马氏体相变有正、逆相变一样,磁场诱发相变也有正、逆相变,本文分别称之为磁场诱发马氏体相变和磁场诱发奥氏体相变。二者的物理基础分别是图 1a 和 b 中阴影部分所描述的热磁耦合相变。本节将针对 2 种磁场诱发相变分别进行评述。

磁场诱发奥氏体相变是自 2006 年以来磁性形状记忆合金领域的新兴热点。目前已经报道的具有磁场诱发奥氏体相变的合金系有 Ni-(Co)-Mn-X ($X = \text{In, Sn, Sb, Ga, Al}$)^[13-17], Ni-Cu-Mn-Ga^[18-19], Ni-Fe-Mn-Ga^[20], Mn-(Co)-Ni-X ($X = \text{Sb, Ga}$)^[30-31]。磁场诱发奥氏体相变的物理基础是从顺磁马氏体到铁磁奥氏体的热磁耦合相变。在这种相变情况下,施加外磁场,磁有序的铁磁奥氏体相更稳定,相变温度降低,如图 4a 所示 Ni-Co-Mn-In 合金的情况^[13]。相变温度的变化值可以由 Clausius-Clapeyron 方程 $\Delta T/\Delta H = \Delta M/\Delta S$ 计算,其中 ΔT 是在外磁场 ΔH 作用下的变化值, ΔM 是奥氏体和马氏体相得饱和磁化强度之差,对于热磁耦合相变而言,等于奥氏体相得饱和磁化强度; ΔS 是相变的熵变。因此,提高铁磁性奥氏体相的饱和磁化强度和降低相变的熵变是提高相变温度对磁场敏感度的关键。图 4b 为 Ni-Co-Mn-In 合金在不同温度的磁化曲线^[13]。在一定温度范围内,在马氏体相状态施加磁场,磁化强度有一明显跳跃,一般称之为变磁行为。这表明发生了磁场诱发奥氏体相变。

图4 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 合金的 $M-T$ (a) 和 $M-H$ 曲线(b)Fig. 4 Thermomagnetization (a) and isothermal magnetization (b) curves of $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ alloy

王沿东等通过在外力和磁场下的原位高能 X 射线观察,首次给出了磁场诱发奥氏体相变的直接实验证据,

并揭示了多晶 Ni-Co-Mn-In 合金中不均匀微观结构对磁场诱发奥氏体相变的影响机制^[32]。Liu 等研究了磁场诱发奥氏体相变的可逆性,指出相变滞后的重要作用,并提出了磁场诱发奥氏体相变可逆性的判据^[33]。Ito 等发现了磁场诱发奥氏体相的动力学捕获(Kinetic Arrest)现象,即低于某一温度,磁场不能驱动奥氏体相变^[34]。有趣的是,在高温奥氏体相施加 8 T 强磁场,奥氏体相一致保持到接近绝对零度,然后撤去磁场,在升温过程中观察到了从奥氏体到马氏体的正马氏体相变。Ito 认为这与在低温范围相变熵的变化和相界面可动性降低有关。

基于另一种热磁耦合相变,即从铁磁马氏体到顺磁奥氏体的相变,外磁场稳定铁磁马氏体相,相变温度升高,进而磁场诱发马氏体相变。Cherechukin 等在 Ni-Mn-Ga 合金中观察到了磁场诱发马氏体相变,并通过这一机理获得了磁控形状记忆效应^[35]。Inoue 等通过原位变温中子衍射直接证明了磁场诱发马氏体相变的存在^[36]。在 Ni-Fe-Ga-Co^[12]和 Fe-Mn-Ga^[7]合金中也发现了类似的现象。吴光恒等还报导了 Fe-Mn-Ga 合金中磁场诱发马氏体相变 3.6% 的形状记忆效应^[7]。目前关于磁场诱发马氏体相变,研究较多的是其磁热效应,并获得了与 Gd-Si-Ge 和 La-Fe-Si 相当的磁熵变,在磁制冷方面具有一定应用前景^[37]。

3 磁性形状记忆合金的分类

3.1 Ni 基磁性形状记忆合金

Ni 基磁性形状记忆合金主要包括 Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Al, Ni-Fe-Ga, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-Sb 等,均属于 L2₁ 型 Heusler 合金族。其高温奥氏体相为体心立方结构,由 4 个 fcc 亚结构组成,属于 Fm $\bar{3}$ m 空间群。低温马氏体相,根据合金成分不同,有体心四方、体心正交等多种晶体结构。

Ni-Mn-Ga 合金是最早出现的磁性形状记忆合金,也是人们研究最广泛、最深入的合金系。迄今为止,人们已经系统研究了 Ni-Mn-Ga 合金的晶体结构、马氏体相变、磁性能、磁致应变性能等。近期已经有数篇关于 Ni-Mn-Ga 三元合金系的综述性论文^[38-41]。因此,本文主要评述 Ni-Mn-Ga 合金化的相关研究进展。Co, Fe, Cu 添加均有效改善了 Ni-Mn-Ga 合金的力学性能^[42-44]。Co 和 Fe 取代 Ni 还能明显提高居里温度和饱和磁化强度^[20,45],取代 Mn 则形成了一系列具有大磁热效应的合金成分^[46]。蒋成保等近期通过 Cu 添加显著改善了 Ni-Mn-Ga 合金力学性能,多晶样品已经能够进行拉伸^[44]。在高 Mn 的 Ni-Mn-Ga 合金中,Co, Fe, Cu 取代 Ni 都使

三元合金从铁磁马氏体到铁磁/顺磁奥氏体的磁-结构相变方式变成从顺磁/反铁磁-铁磁奥氏体的热磁耦合相变,并实现了磁场诱发奥氏体相变^[16,18-20]。此外,添加稀土元素和间隙原子能明显改善 Ni-Mn-Ga 的相变温度,同时对力学性能也有一定程度的改善^[46-48]。

针对 Ni-Mn-Ga 合金的显著脆性,吴光恒等开发了高韧性的新合金系 Ni-Fe-Ga^[49]。研究表明,由于凝固过程中无序面心立方相与有序体心立方相之间的竞争,通过常规的熔炼方法很难得到体心立方的 L2₁ 相。只有通过快速凝固,抑制上述竞争过程,才能获得完全有序的 L2₁ 相。在有序 Ni-Fe-Ga 合金中观察到了与 Ni-Mn-Ga 相似的 5 M, 7 M 马氏体调制结构,以及显著的磁致应变效应和双程形状记忆效应。此外, Ni-Fe-Ga 合金具有高居里温度(430 K)、高饱和磁化强度(73 A·m²/kg)和低的饱和场(0.6 T)。Morito 等在 Ni-Fe-Ga 单晶中获得了外力协助下 8.5% 的超大磁致应变^[50]。

Ni-Mn-Al 是另外一个发展较早的磁性形状记忆合金系。该合金的力学性能略优于 Ni-Mn-Ga。Ni-Mn-Al 合金除热弹性马氏体相变外,还存在 B2-L2₁ 转变。具有 L2₁ 结构的 Ni-Mn-Al 合金其马氏体相变发生在铁磁性范围,而具有 B2 结构的 Ni-Mn-Al 合金其马氏体相变发生在反铁磁范围内^[51]。但是要得到 L2₁ 单相,需要在 650 K 进行超长时间的退火,这是因为受其扩散动力学限制^[52]。Kainuma 等最近利用 B2 结构的反铁磁特征,采用 Co 部分取代 Ni,得到了反铁磁马氏体和强磁性铁磁奥氏体,并实现了磁场诱发奥氏体相变^[17]。

Ni-(Co)-Mn-X(X = In, Sn, Sb) 属于一类合金。这类合金的相图与图 1b 相似,都具有从顺磁马氏体到铁磁奥氏体的热磁耦合相变。Sutou 于 2004 年首次报导了 Ni-Mn-X(X = In, Sn, Sb) 合金的马氏体相变与磁性,及其相图^[5]。直到 2006 年 Kainuma 等首次报导了 Ni-Co-Mn-In 合金的磁场诱发奥氏体相变,这 3 种合金才逐渐被人们关注^[13]。由于 Ni-Mn-X(X = In, Sn, Sb) 三元合金的磁性较低,且具有热磁耦合相变的成分范围极窄,近几年人们主要研究的是 Ni-Co-Mn-X(X = In, Sn, Sb) 四元合金^[15,53-54]。Co 添加一方面提高奥氏体居里温度和饱和磁化强度,另一方面能明显降低马氏体相变的熵变,根据 Clausius-Clapeyron 方程,更有利于磁场诱发奥氏体相变。目前人们已经开发了一系列具有磁场诱发奥氏体相变的 Ni-Co-Mn-X(X = In, Sn, Sb) 合金成分,并获得了磁控形状记忆效应^[13]、巨磁阻^[15]、磁热^[16]等丰富的物理效应,如图 5 所示。

3.2 Co 基磁性形状记忆合金

Co 基磁性形状记忆合金主要包括 Co-Ni-Ga, Co-Ni-

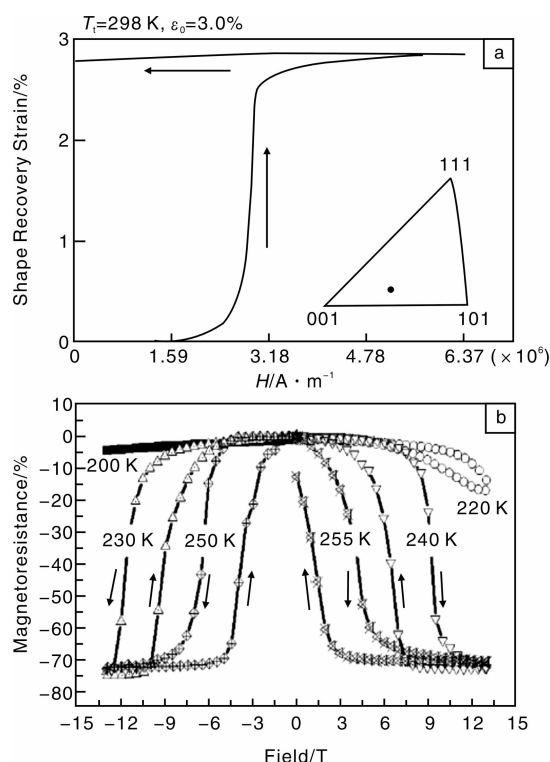


图5 (a) Ni-Co-Mn-In 合金的磁控形状记忆效应, (b) Ni-Co-Mn-Sb 合金的巨磁阻效应

Fig. 5 (a) The magnetic-field-induced shape memory effect of Ni-Co-Mn-In, (b) the giant magnetoresistance caused by the magnetic-field-induced austenitic phase of Ni-Co-Mn-Sb

Al, Co-Ni。其中, Co-Ni-Ga 和 Co-Ni-Al 属于 $I2_1$ 型 Heusler 合金族。Co 基磁性形状记忆合金的特点是具有高韧性, 宽的马氏体相变和磁性转变温度范围和宽的超弹性温区^[55-57]。一般来说, Co 基合金都具有双相组织, 其中有序的基体相是一种硬而脆的相, 而无序的面心立方相是一种软而韧的相, 因而面心立方相的存在提高了基体相的韧性。随 Ga 和 Al 含量升高, 面心立方相体积分数逐渐减小, 合金的脆性增加。Co 基合金的马氏体相变温度对成分非常敏感, 随 Co 和 Ga, Al 含量增加, 马氏体相变温度升高, 所以通过调整成分可以在宽温度范围内获得马氏体相变^[55]。另外, 热处理也能有效调节马氏体相变温度, 这与不同热处理工艺得到的相组织不同有关。与 Ni-Mn-Ga 相比, Co 基合金具有较高的居里温度和饱和磁化强度。Co 基合金的居里温度对合金成分也非常敏感, 这与 Ni-Mn-Ga 合金不同。随 Co 含量增加, 居里温度升高, 随 Ga 和 Al 含量增加, 居里温度降低。Co 基合金的磁性主要来源于 Co 元素。在 Co-Ni-Ga 单晶中获得了 2.5% 双向形状记忆效应。但是 Co 基合金的马氏体均为无调制结构, 因而其孪晶界移

动力很差, 所以这类合金的磁应变性能较低。

二元 Co-Ni 合金是一种特殊的磁性形状记忆合金^[58]。这类合金的马氏体相变是从面心立方结构转变成为密排六方结构。其马氏体相变的热弹性来源于 Shockley 半位错的可逆运动。这类合金具有高的居里温度和高的饱和磁化强度。Co₆₇Ni₃₃ 合金的饱和磁化强度为 124 A · m²/kg, 是 Ni-Mn-Ga 合金的 2 倍。在脉冲磁场下获得了 3% 的可逆磁应变。

3.3 Fe 基磁性形状记忆合金

Fe 基磁性形状记忆合金主要包括 Fe-Pd, Fe-Pt, Fe-Mn-Ga。其中, Fe-Pd 和 Fe-Pt 是非 Heusler 型磁性形状记忆合金。Fe-Mn-Ga 合金的体心立方相属于 Heusler 合金。

Fe-Pd 和 Fe-Pt 合金除具有热弹性马氏体相变外, 还具有高居里温度、高韧性^[8,59-61]。此外, 在这类合金中也获得了由磁场诱发孪晶再取向产生的 4% 大磁致应变, 因此从 20 世纪 90 年代末, 这 2 种合金开始作为磁性形状记忆合金被广泛研究。其实, 早在 1980 年人们就首次在 Fe₇₀Pd₃₀ 合金中观察到了热弹性马氏体相变。其马氏体相变是从面心立方相转变为面心四方相。继续冷却, 面心四方相转变为体心四方相, 但这是一个非热弹性、不可逆马氏体相变。所以, 一旦形成体心四方相, 即使重新升至室温, 该相仍然存在, 并且对热弹性马氏体相变和形状记忆效应以及磁致应变均不利^[59]。在这种情况下, 要消除体心四方相, 需要将合金升温至 1 173 K 退火, 然后进行淬火。Fe-Pd 和 Fe-Pt 合金的热弹性马氏体相变只存在于很窄的成分范围(例如 29% ~ 32% Pd(原子分数)), 并且相变温度远低于室温, 这限制了这类合金的实际应用^[61]。

Fe-Mn-Ga 是近期才开发出来的磁性形状记忆合金^[7,59]。吴光恒等系统研究了 Fe-Mn-Ga 合金的晶体结构, 发现在比较小的成分范围内该合金具有体心立方结构, 而在较大的成分范围内为体心立方和面心立方的双相结构^[7]。Fe-Mn-Ga 合金的体心立方相具有热弹性马氏体相变特征, 相变产物为体心四方相。值得注意的是, 目前已经报导的 Fe-Mn-Ga 合金热弹性马氏体相变均是从铁磁马氏体到顺磁奥氏体的热磁耦合相变。Wu 等和 Omori 等分别在 Fe₅₀Mn_{22.5}Ga_{27.5}^[7] 和 Fe₄₃Mn₂₈-Ga₂₉^[62] 合金中实现了磁场诱发马氏体相变。因此, 有望在这类合金中获得重要的物理效应。

4 结 语

自 1996 年至今的 15 年间, 人们已经对磁性形状记忆合金进行了较为广泛而深入的研究, 对这类新型智

能材料的微观结构、相变特征、物理效应等方面的认识已经逐步深化和清晰。但是,与已经广泛应用的传统形状记忆合金、磁致伸缩材料、压电材料相比,磁性形状记忆合金仍然处于基础研究阶段,距实际应用还有较大距离。有诸多关键问题尚未解决,例如,虽然基于磁场诱发孪晶再取向的大磁致应变效应是目前最有希望得到实际应用的性能,但磁致应变的不稳定性是必须首先要解决的关键问题。再如,磁场诱发相变的驱动磁场高达几个特斯拉,远高于普通电磁铁所能提供的磁场。所以如何降低诱发相变的临界磁场也是未来应关注的问题。此外,性能较优的 Ni-Mn-X ($X = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) 合金的脆性显著,如何在不降低功能特性的前提下提高合金的韧性仍然是磁性形状记忆合金领域继续努力的方向。

参考文献 References

- [1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, *et al.* Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni_2MnGa Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 1996(69): 1 966 – 1 968.
- [2] Chernenko V A. Compositional Instability of β -Phase in Ni-Mn-Ga Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 1998(40): 523 – 527.
- [3] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F, *et al.* Composition Dependence on the Martensitic Structures of Mn-Rich NiMnGa Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2004(52): 2 779 – 2 785.
- [4] Jiang C B, Feng G, Gong S K, *et al.* Effect of Ni Excess on Phase Transformation Temperatures of NiMnGa Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003(342): 231 – 235.
- [5] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, *et al.* Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2004(85): 4 358 – 4 360.
- [6] Liu J, Zheng H X, Xia M X, *et al.* Martensitic Transformation and Magnetic Properties in Heusler CoNiGa Magnetic Shape Memory Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2005(52): 935 – 938.
- [7] Zhu W, Liu E K, Feng L, *et al.* Magnetic-Field-Induced Transformation in FeMnGa alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(95): 222 512 – 1 – 3.
- [8] Sanchez-Alarcos V, Recarte V, Perez-Landazabal J I, *et al.* Effect of Mn Addition on the Structural and Magnetic Properties of Fe-Pd Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2009(57): 4 224 – 4 232.
- [9] Chatterjee S, Thakur M, Giri S, *et al.* Transport, Magnetic and Structural Investigations of Co-Ni-Al Shape Memory Alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008(456): 96 – 100.
- [10] Buschbeck J, Opahle I, Fähler S, *et al.* Magnetic Properties of Fe-Pd Magnetic Shape Memory Alloys: Density Functional Calculations and Epitaxial Films [J]. *Physical Review B*, 2008(77): 174 421 – 1 – 3.
- [11] Jiang C B, Feng G, Xu H B. L Co-Occurrence of the Structural and Magnetic Transitions in the Heusler Alloy $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2002(80): 1 619 – 1 621.
- [12] Liu J, Scheerbaum N, Hinz D, *et al.* A High-Temperature Coupling of Martensitic and Magnetic Transformations and Magnetic Entropy Change in Ni-Fe-Ga-Co Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2008(59): 1 063 – 1 066.
- [13] Kainuma R, Imano Y, Ito W, *et al.* Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation [J]. *Nature*, 2006(439): 957 – 961.
- [14] Han Z D, Wang D H, Zhang C L, *et al.* Low-Field Inverse Magnetocaloric Effect in $\text{Ni}_{50-x}\text{Mn}_{39+x}\text{Sn}_{11}$ Heusler Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 042507 – 1 – 3.
- [15] Yu S Y, Ma L, Liu G D, *et al.* Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation and Large Magnetoresistance in NiCoMnSb Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 242 501 – 1 – 3.
- [16] Yu S Y, Gao Z X, Ma L, *et al.* Realization of Magnetic Field-Induced Reversible Martensitic Transformation in NiCoMnGa Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(91): 102 507 – 1 – 3.
- [17] Kainuma R, Ito W, Umetsu R Y, *et al.* Magnetic Field-Induced Reverse Transformation in B2-Type NiCoMnAl Shape Memory Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2008(93): 091 906 – 1 – 3.
- [18] Jiang C B, Wang J M, Li P P, *et al.* Search for Transformation from Paramagnetic Martensite to Ferromagnetic Austenite: NiMn-GaCu Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(95): 012 501 – 1 – 3.
- [19] Li P P, Wang J M, Jiang C B, *et al.* Magnetic Field-Induced Reverse Martensitic Transformation in NiMnGaCu Alloy [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011(44): 285 002 – 1 – 5.
- [20] Yu S Y, Yan S S, Kang S S, *et al.* Magnetic Field-Induced Martensite-Austenite Transformation in Fe-Substituted NiMnGa Ribbons [J]. *Scripta Materialia*, 2011(65): 9 – 12.
- [21] Jiang C B, Wang J M, Xu H B. Temperature Dependence of the Giant Magnetostrain in a NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2005(86): 252 508 – 1 – 3.
- [22] Sozinov A, Likhachev A A, Lanska N, *et al.* Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase [J]. *Applied Physics Letters*, 2002(80): 1 746 – 1 748.
- [23] O'Handley R C. Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape-Memory Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998(83): 3 263 – 3 270.
- [24] James R D, Hane K F. Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2000(48): 197 – 222.
- [25] Likhachev A A, Ullakko K. Quantitative Model of Large Magnetostrain Effect in Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *European Physics Journal B*, 2000(14): 263 – 267.
- [26] Jiang C B, Liang T, Xu H B. Superhigh Strains by Variant Reorientation in the Nonmodulated Ferromagnetic NiMnGa Alloys

- [J]. *Applied Physics Letters*, 2002(81): 2 818 – 2 820.
- [27] Schlager D L, Wu Y L, Zhang W, *et al.* Chemical Segregation during Bulk Single Crystal Preparation of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000(312): 77 – 85.
- [28] Jiang C B, Muhammad Y, Deng L F, *et al.* Solid-Liquid Interface Morphology and Crystal Growth of NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2005(53): 1 111 – 1 120.
- [29] Chmielus M, Zhang X X, Witherspoon C, *et al.* Giant Magnetic-Field-Induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga Foams [J]. *Nature Materials*, 2009(8): 863 – 866.
- [30] Ma L, Zhang H W, Yu S Y, *et al.* Magnetic-Field-Induced Martensitic Transformation in MnNiGa: Co Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2008(92): 032 509 – 1 – 3.
- [31] Luo H Z, Meng F B, Feng Z Q, *et al.* Ferromagnetism in the Mn-Based Heusler Alloy Mn₂NiSb [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009(105): 103 903 – 1 – 3.
- [32] Wang Y D, Huang E W, Ren Y, *et al.* In situ High-Energy X-Ray Studies of Magnetic-Field-Induced Phase Transition in a Ferromagnetic Shape Memory Ni-Co-Mn-In Alloy [J]. *Acta Materialia*, 2008(56): 913 – 923.
- [33] Liu J, Scheerbaum N, Lyubina J, *et al.* In Situ High-Energy X-Ray Studies of Magnetic-Field-Induced Phase Transition in a Ferromagnetic Shape Memory Ni-Co-Mn-In Alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2008(93): 102 512 – 1 – 3.
- [34] Ito W, Ito K, Umetsu R Y, *et al.* Kinetic Arrest of Martensitic Transformation in the NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2008(92): 021 908 – 1 – 3.
- [35] Cherechukin A A, Dikshtein I E, Ermakov D I, *et al.* Shape Memory Effect Due to Magnetic Field-Induced Thermoelastic Martensitic Transformation in Polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga Alloy [J]. *Physics Letters A*, 2001(291): 175 – 183.
- [36] Inoue K, Yamaguchi Y, Ishii Y, *et al.* Magnetic-Field-Induced Martensitic Transformation off-Stoichiometric Single-Crystal Ni₂MnGa [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2009(78): 054 601 – 1 – 6.
- [37] Long Y, Zhang Z Y, Wen D, *et al.* Phase Transition Processes and Magnetocaloric Effects in the Heusler Alloys NiMnGa with Concurrence of Magnetic and Structural Phase Transition [J]. *Journal of Applied Physics Letters*, 2005(98): 046 102 – 1 – 3.
- [38] Peng Z M(彭志明), Jin X J(金学军), Xu Z Y(徐祖耀). Ni₂MnGa 合金结构及磁控形状记忆机制的研究进展 [J]. *Journal of Functional Materials(功能材料)*, 2004(29): 135 – 138.
- [39] Guo S H(郭世海), Zhang Y H(张羊换), Wang X L(王新林), *et al.* 磁性形状记忆合金研究现状及发展 [J]. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*, 2005(29): 339 – 349.
- [40] Soderberg O, Aaltio I, Ge Y. Ni-Mn-Ga Multifunctional Compounds [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008(481 – 482): 80 – 85.
- [41] Soderberg O, Ge Y, Sozinov A, *et al.* Recent Breakthrough Development of the Magnetic Shape Memory Effect in Ni-Mn-Ga Alloys [J]. *Smart Materials and Structures*, 2005(14): S223 – S235.
- [42] Cong D Y, Wang S, Wang Y D, *et al.* Martensitic and Magnetic Transformation in Ni-Mn-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008(473): 213 – 218.
- [43] Wang H B, Chen F, Gao Z Y, *et al.* Effect of Fe Content on Fracture Behavior of Ni-Mn-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2006(438 – 440): 990 – 993.
- [44] Wang J M, Bai H Y, Jiang C B, *et al.* A Highly plastic Ni₅₀Mn₂₅Cu₁₈Ga₇ High-Temperature Shape Memory Alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010(527): 1 975 – 1 978.
- [45] Fabbri S, Kamarad J, Arnold Z, *et al.* From Direct to Inverse Giant Magnetocaloric effect in Co-Doped NiMnGa Multifunctional Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001(59): 412 – 419.
- [46] Bao B, Long Y, Duan J F, *et al.* Phase Transition Processes and Magnetocaloric Effect in Ni₂.15Mn0.85 – *x*CoxGa Alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008(103): 07B335 – 1 – 3.
- [47] Cai W, Gao L, Liu A L, *et al.* Martensitic Transformation and Mechanical Properties of Ni-Mn-Ga-Y Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007(57): 659 – 662.
- [48] Singh R K, Rajaa M M, Mathur R P, *et al.* Studies on Ferromagnetic Shape Memory Ni-Mn-Ga Alloys with Fe and Rare-Earths Additives [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010(506): 73 – 76.
- [49] Liu Z H, Liu H, Zhang X X, *et al.* Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloy Ni-Fe-Ga Ribbon [J]. *Physics Letters A*, 2004(329): 214 – 220.
- [50] Morito H, Fujita A, Oikawa K, *et al.* Stress-Assisted Magnetic-Field-Induced Strain in Ni-Fe-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 062 505 – 1 – 3.
- [51] Morito S, Kakishita K, Hirata K, *et al.* Magnetic and Martensitic Transactions in Ni₅₀Al_xMn_{50 – x} Alloys [J]. *Acta Materialia*, 1998(46): 5 377 – 5 384.
- [52] Liu C, Zhang W, Qian Z N, *et al.* Magnetic and Structural Transitions in the Melt-Spun Heusler Alloy Ni₅₃Mn₂₅Al₂₂ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007(433): 37 – 40.
- [53] Karaca H E, Karaman I, Basaran B, *et al.* Magnetic Field-Induced Phase Transformation in NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys—A New Actuation Mechanism with Large Work Output [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009(19): 983 – 998.
- [54] Umetsu R Y, Sheikh A, Ito W, *et al.* The Effect of Co Substitu-

- tion on the Magnetic Properties of the Heusler Alloy Ni₅₀Mn₃₃Sn 17 [J]. *Applied Physics Letters*, 2011(98): 042 507 - 1 - 3.
- [55] Dogan E, Karaman I, Chumlyakov Y I, *et al.* Microstructure and Martensitic Transformation Characteristics of CoNiGa High Temperature Shape Memory Alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011(59): 1 168 - 1 183.
- [56] Brown P J, Ishida K, Kainuma R, *et al.* Crystal Structures and Phase Transitions in Ferromagnetic Shape Memory Alloys Based on Co-Ni-Al and Co-Ni-Ga [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics Letters*, 2005(17): 1 301 - 1 310.
- [57] Dai X F, Liu G D, Liu Z H, *et al.* Superelasticity of CoNiGa: Fe Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2005(87): 112 504 - 1 - 3.
- [58] Liu Y, Zhou M W, Qi X, *et al.* Magneto-Shape-Memory Effect in Co-Ni Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters A*, 2001(78): 3 660 - 3 662.
- [59] Sakamoto T, Fukuda T, Kakeshita T, *et al.* Rearrangement of Martensite Variants Under Magnetic Field Applied Along [001], [011] and [111] Directions in Fe - 31.2mol% Pd [J]. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 2005(21): 163 - 169.
- [60] Sanchez-Alarcos V, Recarte V, Perez-Landazabal J I, *et al.* Reversible and Irreversible Martensitic Transformations in Fe-Pd and Fe-Pd-Co Alloys [J]. *European Physics Journal Special Topics*, 2008(157): 107 - 112.
- [61] Vokoun D, Hu C T, Kafka V. Magnetic Properties of Annealed Fe-29. 9 at% Pd Ribbons [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003(264): 169 - 174.
- [62] Omori T, Watanabe T, Umetsu R Y, *et al.* Martensitic Transformation and Magnetic Field-Induced Strain in Fe-Mn-Ga Shape Memory Alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(95): 082 508 - 1 - 3.

科学家揭秘铁电材料的光电机制

美国能源部劳伦斯伯克利国家实验室及加州大学伯克利分校的研究人员揭开了铁电材料在光照条件下产生高压电的秘密。该研究发表在《物理评论快报》上。

铁电材料是指具有铁电效应的一类材料，它是热释电材料的一个分支。铁电材料及其应用研究已成为凝聚态物理、固体电子学领域最热门的研究课题之一。科学家已经了解到铁电材料的原子结构可以使其自发产生极化现象，但至今尚不清楚光电过程是如何在铁电材料中发生的。如果能够理解这一光电机制并应用于太阳能电池，将能有效地提高太阳能电池的效率。

研究人员所采用的铁电材料是铋铁酸盐薄膜(BFO)。这种特别制作的薄膜有着不同寻常的特性，在数百微米的距离内整齐而有规律地排列着不同的电畴。电畴为条状，每个电畴宽为 50 ~ 300 nm，畴壁为 2 nm，相邻电畴的极性相反。这样研究人员就可以清楚地知道内置电场的精确位置及其电场强度，便于在微观尺度上开展研究，同时也避免了杂质原子环绕及多晶材料所造成的误差。

当研究人员用光照射铋铁酸盐薄膜时，获得了比材料本身的带隙电压高很多的电压，说明光子可释放电子，并在畴壁上形成空穴，这样即使没有半导体的 P-N 结构，也可形成垂直于畴壁的电流。通过各种试验，研究人员确定畴壁在提高电压上具有十分重要的作用。据此他们开发出一种模型，可令极性相反的电畴制造出多余的电荷，并能传递到相邻的电畴。这种情况有点像传递水桶的过程，随着多余电荷不断注入锯齿状相邻的电畴，电压可逐级显著增加。

在畴壁的两侧，由于电性相反，就可形成电场，使载电体分离。在畴壁的一侧，电子堆积，空穴互相排斥；而另一侧则空穴堆积，电子互相排斥。太阳能电池之所以会损失效率，是由于电子和空穴会迅速结合，但是这种情况不会在铋铁酸盐薄膜上出现，因为相邻的电畴极性相反。根据同性相斥，异性相吸的原理，电子和空穴会沿相反的方向运动，而由于电子的数量远超空穴的数量，所以多余的电子会溢出到相邻的电畴。

铋铁酸盐薄膜本身并不是一种很好的太阳能电池材料，因为它只对蓝色和近紫外线发生反应，而且在其产生高电压的同时，并不能产生足够高的电流。但是研究人员确信，在任何具有锯齿状结构的铁电材料中，类似的过程也会发生。

目前研究人员正在调查和研究其他更好的替代材料。他们相信，该技术如果应用于太阳能电池，将使太阳能电池产生较高的电流，并能大幅提升太阳能电池的效率，有望生产出性能强大的太阳能电池。

(来源：科技日报)