

# 给Ni-Mn基Heusler合金磁致应变和磁热效应研究进展

闫 泽

三峡大学理学院, 湖北省弱磁探测工程技术研究中心, 湖北 宜昌  
Email: yanze@ctgu.edu.cn

收稿日期: 2020年12月30日; 录用日期: 2021年2月3日; 发布日期: 2021年2月18日

## 摘 要

Ni-Mn基Heusler合金是一种新型的磁性功能材料。在磁场或者温度诱导下, 该类合金可以发生热弹性马氏体相变或者磁场诱发的孪晶再取向, 导致其在相变温度附近具有磁致应变, 磁热, 磁电阻等众多新颖的物理效应。本文主要讨论现阶段Ni-Mn基Heusler合金在磁致应变以及磁热效应方面的研究进展, 研究整理了该现阶段该合金相关研究的现状及其存在的问题, 相关研究结论可为Heusler合金的后续研究提供有益参考。

## 关键词

Heusler合金, Ni-Mn基, 磁致应变, 磁热效应

## Research Progress on Magnetic-Field-Induced Strain and Magnetocaloric Effect of Ni-Mn Base Heusler Alloys

Ze Yan

Hubei Engineering Research Center of Weak Magnetic-Field Detection, College of Science, Three Gorges University, Yichang Hubei  
Email: yanze@ctgu.edu.cn

Received: Dec. 30<sup>th</sup>, 2020; accepted: Feb. 3<sup>rd</sup>, 2021; published: Feb. 18<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Ni-Mn based Heusler alloys are a new type of magnetic functional materials. Under the induction

of magnetic field or temperature, these types of alloys can undergo thermoelastic martensitic phase transformation or magnetic field-induced twin reorientation, resulting in magnetic-field-induced strain, magnetocaloric, magnetoresistance and many other novel physical characteristics near the phase transition temperature. This article mainly discusses the current research progress of Ni-Mn-based Heusler alloys in terms of magnetic-field-induced strain and magnetocaloric effects. The research summarizes the current status of alloys related research and existing problems at this stage. The relevant research conclusions can be the Heusler alloys Follow-up research provides useful reference.

## Keywords

Heusler Alloys, Ni-Mn Based, Magnetic-Field-Induced Strain, Magnetocaloric Effect

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

Heusler 合金是一种著名的金属间化合物，该类合金一般由三种金属元素(X, Y, Z)组成，其中，X, Y 元素为过渡金属元素，Z 为主族元素，合金组分一般有 XYZ (Heusler 合金)和  $X_2YZ$  (半 Heusler 合金)两种 [1] [2]，其晶体结构为 L21 相体心立方，如图 1 所示。这类合金的发现可以追溯到 1903 年，Fritz Heusler 发现将 Cu, Mn, Al 这三种金属元素按照原子比 2:1:1 的比例熔炼之后合金具有铁磁性，有趣的是其组成元素中并无铁磁性元素[2]。之后的研究显示，大部分  $X_2YZ$  类型的 Heusler 合金会在特定的温度下发生马氏体相变，由于马氏体相变是结构性相变，导致合金在相变温度点附近出现了很多新颖的物理性质，如磁致应变，磁光效应，磁热效应以及磁电阻效应等[3]-[16]。

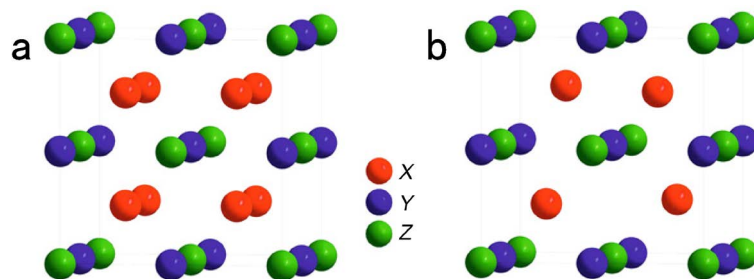


Figure 1. r Crystal structure of two different proportions (a:  $X_2YZ$ ; b: XYZ) of Heusler alloy

图 1. Heusler 合金的两种不同比例(a:  $X_2YZ$ ; b: XYZ)分别形成的晶体结构

目前已开发出的 Heusler 合金已有 1000 多种，其元素组成也不再局限于 XYZ 的全 Heusler 合金和  $X_2YZ$  的半 Heusler 合金，更多的多元 Heusler 合金被陆续开发出来，例如具有大磁致应变的 Ni-Mn-Ga 系列，具有高熵变的 Ni-Co-Mn-X (In, Sn)系列等。在 Heusler 合金众多的物理特性中，磁致应变和磁热效应由于其广阔的应用前景，一直以来受到科研工作者的重点关注。在过去的二十多年，众多科研工作者对该类合金的晶体结构，磁性能以及相变特性等问题进行了深入的研究，无论是在磁致应变和磁热效应的内在物理机制，还是在其相关功能应用等方面，均取得了不小的进展。

本文重点关注 Ni-Mn 基 Heusler 合金磁致应变和磁热效应的相关研究进展，整理并分析该类合金现

阶段相关研究的热点问题,讨论相关研究工作目前遇到的困难及其可能的解决途径,为 Ni-Mn 基 Heusler 合金的后续研究提供有益参考。

## 2. Ni-Mn 基 Heusler 合金磁致应变研究进展

大磁致应变是 Ni-Mn 基 Heusler 合金的重要性质,由于其广阔的潜在应用,长期以来备受关注。这要归因于 Ni-Mn 基 Heusler 合金在温度降低和升高时会发生热弹性马氏体相变及其逆向变。马氏体相变为无扩散相变,并且该相变具有可逆性,即发生马氏体相变时,晶格结构从母相转变为马氏体相,而发生逆相变时,其晶格结构又会恢复原状。对于磁场诱导马氏体相变的物理机理,一般认为是在降温过程中,材料从高对称的立方奥氏体相转变为低对称的马氏体相,相变过程中的原子位移引起的结构性变化导致了合金的形状发生改变[17]。同时合金在发生马氏体相变后会形成孪晶等亚结构,孪晶界面会在磁场诱导下进行移动,孪晶界面因为存在有利取向,在磁场作用下有利取向逐渐长大,导致了应变的产生。在磁场中,诱导合金相变的驱动力是塞曼能,磁场诱导孪晶界面的移动靠的是磁晶各向异性和孪晶变体再取向,因此,在多晶中也可用磁场诱导合金相变来实现磁致应变,然而,由于晶界的限制以及多晶中孪晶的有利取向是各向异性的,导致多晶中的应变一般比较小。

自 1996 年 Ullakko 等人首次在  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶中发现了 0.2% 的磁致应变以来,研究者对该类化合物的磁致应变效应展开了系统深入的研究[18]。研究发现,由孪晶界面的移动所引发的磁致应变一般比较大,因此获得较高的磁致应变的关键是合金应具有高的磁晶各向异性以及低的孪晶界移动临界应力,这两个条件在多晶中一般难以被满足,因此,现阶段所得到的较大的磁致应变都是在单晶 Ni-Mn 基 Heusler 合金中发现的。

与传统记忆合金相比,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  单晶的磁致应变效应的特点是除了具有较大的形变量之外还具有较高的响应频率,极大的拓展了其在高频动态应变领域的潜在应用。为了进一步获得更大的磁致应变,大量的研究者以正配比的  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  合金为基础,开展了组分调控,元素掺杂等系统深入的研究。Murray 等人在室温下的铁磁性马氏体  $\text{Ni}_{49.8}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{21.7}$  合金中发现了 6% 的磁感应形变[19],芬兰研究者 Sozinov 等人又在具有 7M 调制结构的  $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$  单晶中获得了 10% 的磁致应变,是迄今为止获得的最大值[20]。由于单晶制备工艺较苛刻,如何在多晶中获得大的磁致应变成为研究者重点关注的研究热点。在多晶中,孪晶的自由移动受到晶界的限制。Chmielus 等人制备了多孔 Ni-Mn-Ga 泡沫材料,有效的消除了晶界,由于晶界的约束变小,孪晶界能够很容易地自由移动,从而在多晶中获得了高达 10% 的超大磁致应变[21],这也为多晶中获得高磁致应变提供了一条行之有效的方法。

磁场诱导的孪晶界面移动是通过变体重排的方式产生应变,该方式的宏观输出应力较小,载荷能力有限,仅为 2 MPa 左右,难以满足实际工程的应用要求。另外,由于 Ga 元素价格昂贵,使得该类合金的成本高昂,一定程度上制约了其应用。基于以上原因,开发一种输出应力高且不含 Ga 的价格低廉的 Heusler 合金是有必要的。Sutou 等人在 2004 年发表了关于 Ni-Mn-X 合金的磁相变和马氏体相变的研究结果,其中主要研究了  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Sn}_y$  和  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Sb}_y$  ( $y = 10\sim 16.5$ ) 这几类合金[22]。研究发现  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 、 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sb}_{13}$  和  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  合金中存在特有的正交 4 层调制的马氏体,此调制结构对称性更高,且孪晶应力较低。并且该类合金的马氏体相变温度和居里温度均在室温附近,便于后续表征及应用(如图 2 所示)。除此之外,R. Kainuma 等人发现,在 8T 的背景磁场下,  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  单晶中在其相变点附近有约 3% 的磁致应变(如图 3 所示),并且通过计算得出其输出的最大应力理论上可以达到 108 MPa,这种由相变产生的应力约为 Ni-Mn-Ga 合金中孪晶变体产生的应力值(2 MPa)的 50 倍[23]。此外,他们还首次在  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  多晶中,在背景磁场为 7T 的条件下观察到了逆马氏体相变引起的大约 1.0% 的磁致应变[24](如图 4 所示)。

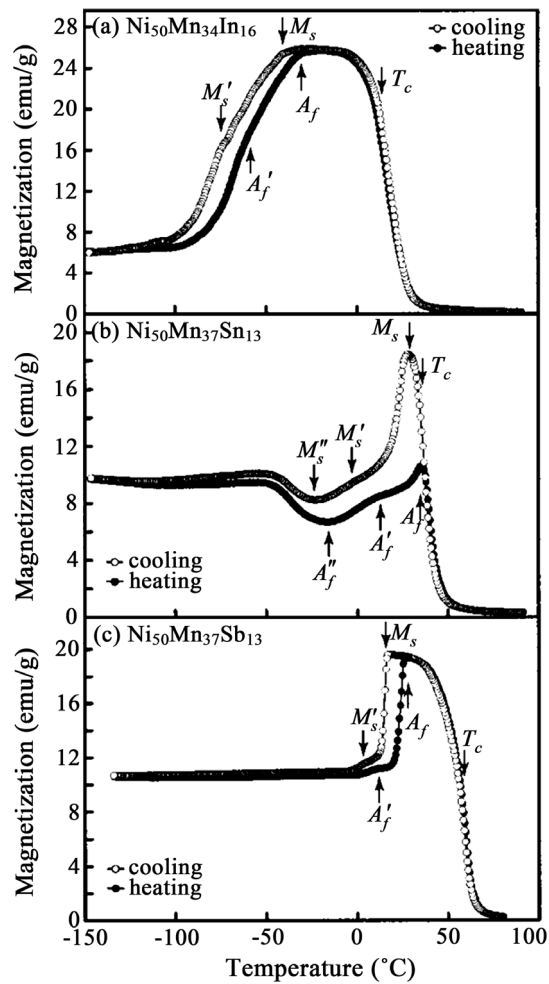


Figure 2. Temperature-magnetization curve of Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb) [22]  
 图 2. Ni-Mn-X (X = In, Sn, Sb)相变的温度-磁化强度图像[22]

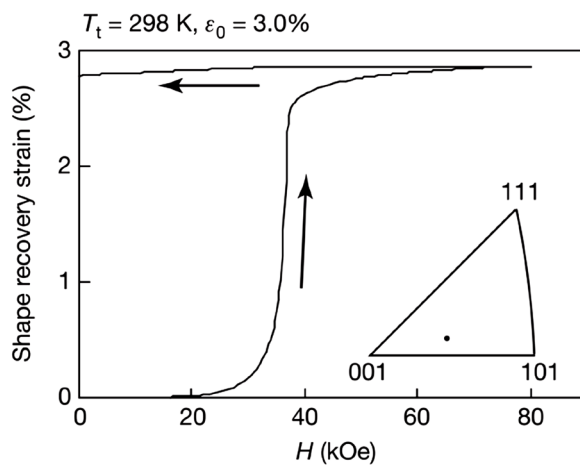
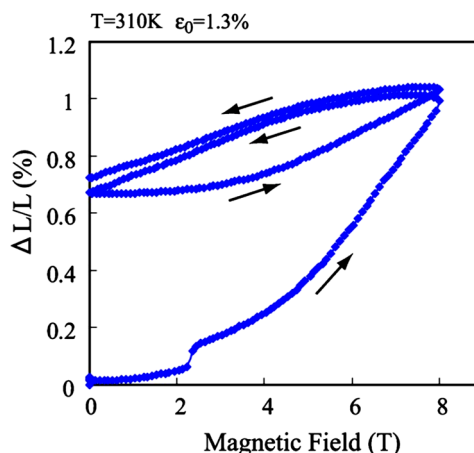


Figure 3. The recovery strain of  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  alloy at 298 K induced by magnetic field. approximately 3% compression prestrain is applied to the alloy. The magnetic field is parallel to the compression axis of the specimen and the length change is parallel to the compression axis [23]

图 3.  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$  磁场诱导 298 K 处的恢复应变。对合金施加约 3% 的压缩预应变，磁场平行于试样的压缩轴，长度变化平行于压缩轴[23]



**Figure 4.** Recovery strain of  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  polycrystalline specimen at 310 K. the compressive prestress of about 1.3% is applied at room temperature, and the magnetic field is parallel to the compression axis of the specimen; the length change of the cyclic measurement is parallel to the compression axis [24]

**图 4.**  $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$  多晶试样在 310 K 处的恢复应变。在室温下施加约 1.3% 的压缩预应力，磁场平行于试样的压缩轴；循环测量平行于压缩轴的长度变化[24]

Ni-Mn 基 Heusler 合金普遍脆性较高，加工成型难度大，极大的制约了其应用，因此，在最大程度保留其大磁致应变特性的基础上，有效降低其脆性以适应工程应用需求，也是 Ni-Mn 基 Heusler 合金研究需要关注的重要问题。目前学术界普遍认为其本征脆性的产生原因主要有以下几点：第一，晶界结合力较低造成的。由于形成合金的各个元素具有不同的原子半径以及化合价，在其形成晶界时，在其晶界附近就会形成不均匀环境，导致晶界结合力低，合金脆性增强；第二，柱状空穴导致的晶界脆性。由于该类合金原子在晶界附近移动较小，使得晶界处出现了错配，这种错配导致了合金的晶界处出现了柱状空穴，从而导致脆性；第三，该类合金的单胞体积较大，在其发生位错运动时，其柏氏矢量变大，又由于晶界的限制加之其独立滑移系少等原因，造成滑移不易通过晶界，从而导致脆性[25]。改善合金脆性的方法则主要包括：1) 细化晶粒，一般通过加入某些杂质，作为外来晶核，进行非自发形核，以达到细化晶粒的目的，或者通过快速冷却的方式使其晶粒细化，例如甩带法；2) 加入韧性较好的材料来改善合金的脆性，例如 Cu、Ti 等，另外 Fe 和一些稀土元素 Dy、Gd 等均会使合金断裂方式由沿晶断裂改为穿晶断裂，也会提升合金的韧性。吴光恒等开发了掺杂 Fe 的 Ni-Fe-Ga 合金体系，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和双程形状记忆效应[26]，Morito 等人在 Ni-Fe-Ga 单晶中获得了 8.5% 的超大磁致应变[27]；3) 回火。回火也是常用的改善合金脆性的方式，合金淬火时，由于热胀冷缩，在急促的冷却时，合金内部会残存一定应力，低温回火可以消除淬火留下的应力，并且不会产生除了马氏体和奥氏体之外的其它相。

### 3. Ni-Mn 基 Heusler 合金磁热效应研究进展

所谓磁热效应，是指利用磁场诱导的合金熵的改变而引起的吸热放热效应，即在合金相变温度附近通过磁化或去磁以获得大的磁熵变。

合金熵变的全微分形式可以表示为：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP \quad (1)$$

对等温等压过程，其熵变可以简化为：



$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH \quad (2)$$

由麦克斯韦关系可得在磁场变化的情况下的等温熵变为：

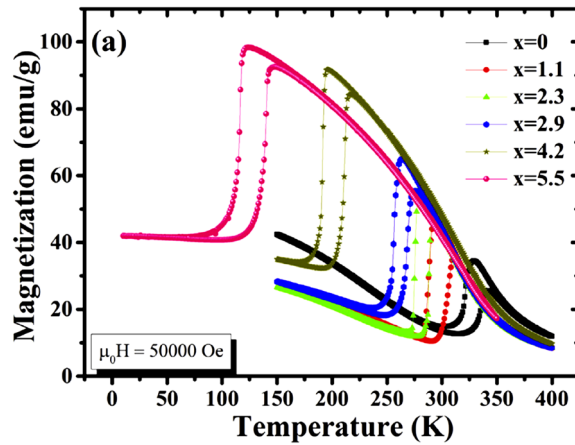
$$\Delta S = S(T, H_2, P) - S(T, H_1, P) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} dH = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (3)$$

式中  $S$  为磁熵变， $M$  为磁化强度， $T$  为磁场驱动下的相变温度， $H$  为外加磁场强度，从上式可以看出，想要获得较大的等温磁熵变，材料的磁化强度需要随温度有陡峭的变化趋势。

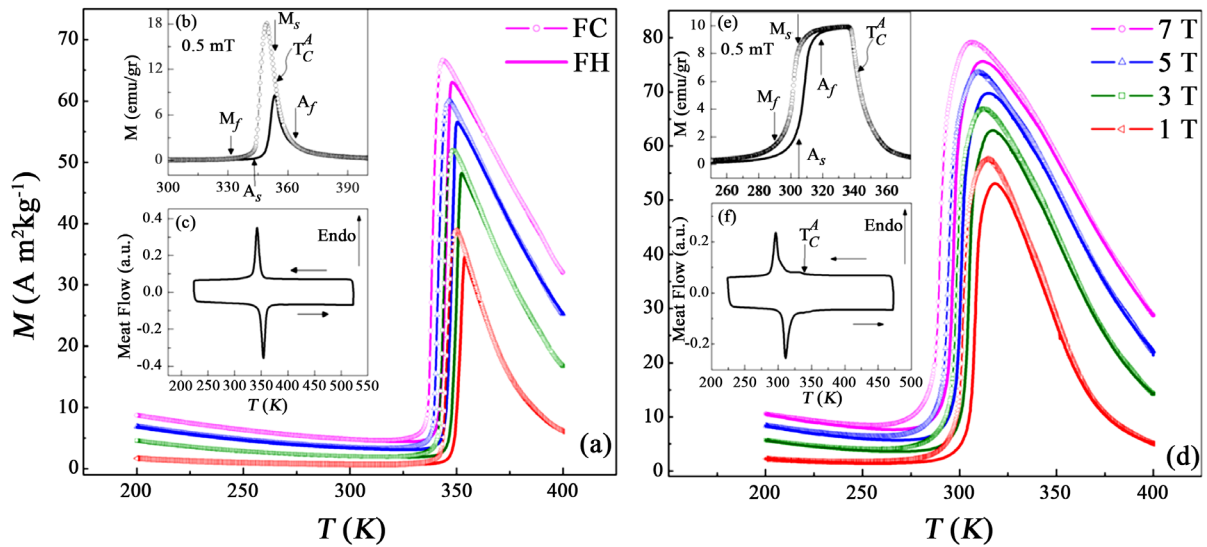
磁热效应的重要应用之一是磁制冷，磁制冷作为一种新型制冷技术，与传统压缩气体制冷相比，具有高效，清洁，无噪音污染等特点，有望在未来取代传统制冷技术[28] [29] [30] [31]。在过去的几十年里，研究者发现了许多具有巨磁热效应的材料，例如 La-Fe-Si、Ni-Mn-X (In, Sn, Sb)等[32]-[37]。

Ni-Mn 基 Heusler 合金所发生的相变是一阶磁耦合相变，相变前后会产生大的磁化强度差。根据公式 (3)可知，合金在相变时产生的这种大的磁化强度差会导致较大的磁熵变，即较大的磁热效应。2000 年，Hu 等人首次对  $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{22.7}\text{Ga}_{25.8}$  多晶合金的磁热效应做了研究，研究发现在低场(0.9 T)下，其熵变可以达到 4.1 J/(kg·K)，且具有很宽的温度范围，有很大的潜力成为新型制冷工质[38]。除此之外，研究者还在  $\text{Ni}_{55.4}\text{Mn}_{20.0}\text{Ga}_{24.6}$  单晶中发现，在 5T 的磁场中，合金在相变温度附近产生的熵变高达 86 J/(kg·K) [39]。2006 年，Sutou 等人报道的新的铁磁性 Heusler 合金——Ni-Mn-X (In, Sn, Sb 等)相比之前有更加优越的性质，引起了研究者的广泛关注。此后研究者们相继报道了有关该类合金的研究成果[36] [40]。2012 年，D. Z. Wu 等人在  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  中发现，该合金在外加磁场 1.8 T 的情况下，其在马氏体相变附近磁熵变可高达 18 J/(kg·K)并且其有效制冷量达到 95.27 J/kg，在室温附近有很大的应用潜力[41]。

随着研究的深入，研究者发现，Ni/Mn 基 Heusler 合金中，磁矩的主要贡献者是 Mn，然而富 Mn 合金中，由于 Mn 原子的过量掺杂，多余的 Mn 原子占据了 Z 位，Y 位的 Mn 原子与 Z 位的 Mn 原子之间距离较近，由于 Mn 原子之间的直接交换作用，导致这两个格点的 Mn 原子之间形成了反铁磁耦合，从而会导致合金的饱和磁化强度较低。为解决这一问题，有研究工作通过第四种元素的间隙掺杂来改善这种情况。其掺杂元素一般来源于过渡族金属元素，最常见的为 Co 元素，L.Ma 等人对  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金做了理论计算研究，发现 Co 元素的掺杂强化了奥氏体的磁性，阻碍了 Mn-Mn 元素之间的反铁磁耦合，从而增大了相变前后饱和磁化强度差，增强了合金的磁热效应[42]。此外，Co 的掺杂还可以提高合金的居里温度[43]，使合金在相变后很大的温度区间内均为铁磁性，拓宽了合金的使用温区。有研究工作还尝试对该类合金掺入铁磁性较强的 Fe 元素来增加其磁化强度，H. H. Zhang 等人报道了对  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  研究结果，发现在掺杂 Fe 后，合金出现双相结构，其铁磁性增强，但是当 Fe 含量高于 2.9%时，会产生二次  $\gamma$  相，形成双相合金，使其马氏体相变过程变得更加复杂。(如图 5 所示) [44]。除了元素替代性掺杂，有许多研究工作尝试在现有的四元合金的基础上引入第五种元素，期望通过增加其晶格常数来进一步使 Mn-Mn 之间的反铁磁耦合变弱，从而实现提高其磁化强度的目的。对于磁制冷材料，除了宽的工作温区，合适的工作温度点也是至关重要的。而 Ni-Mn 基 Heusler 合金的马氏体相变温度点对合金的组成成分有着极强的依赖性，元素的掺杂也同样可以调节合金相变温度。Baris Emre 等人发现  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  合金虽然有较低的相变滞后，但其马氏体相变温度高于室温，限制了其作为磁制冷材料的应用。为解决这一问题，他们在  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  合金中掺杂 Nb 元素来调节马氏体相变温度(如图 6 所示)，以使其能够应用于室温磁致冷。研究显示，Nb 的掺入不仅有效调控了合金的相变温度点，也同时增大了合金的晶格常数，降低了 Mn-Mn 之间的反铁磁性耦合，从而增大了奥氏体的磁化强度[45]。



**Figure 5.** Relationship between magnetization and temperature at  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  alloy [44]  
**图 5.**  $\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{38}\text{Sn}_{12}$  合金中磁化强度与温度的关系[44]



**Figure 6.** Temperature-magnetization curve of the alloy at magnetic fields of 1 T, 3 T, 5 T and 7 T;  $x = 1$  (a) and  $x = 1.5$  (d). b, e show the Temperature-magnetization curve at 50 mT,  $x = 1$  (b) and  $x = 1.5$  (e). (c), (f) show the DSC curves of Nb1 (c) and Nb1.5 (f) [45]  
**图 6.**  $\text{Ni}_{45x}\text{Nb}_x\text{Mn}_{40}\text{Co}_5\text{Sn}_{10}$  合金在 1T、3T、5T 和 7T 磁场下的温度-磁化强度曲线分别为  $x = 1$  (a) 和  $x = 1.5$  (d)。b, e 两图显示的是为 50 mT,  $x = 1$  (b) 和  $x = 1.5$  (e)。 (c), (f) 显示的是 Nb1 (c) 和 Nb1.5 (f) 的 DSC 曲线[45]

除了上述的元素掺杂之外, *I. Unzueta* 等人还研究了合金缺陷对其磁热效应的影响。他们以  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$  合金为研究对象, 发现机械研磨或退火均能改善晶体的微观组织。退火会使母相与马氏体相的饱和磁化强度差提高。缺陷的存在会增加材料的熵变。关于其大熵变的原因, 他们归结为机械研磨过程诱导合金产生了缺陷, 增加了合金震动熵的变化, 从而导致了更高的总熵变化。可以认为, 机械诱导或退火形成微结构缺陷是提高功能性的有效途径之一[46]。

#### 4. 总结

综上所述, 虽然在过去的几十年中研究者对 Heusler 合金进行了广泛的研究, 并且在合金的微观结构以及磁学性质的研究上取得了一定的进展, 然而相对于已经普遍应用的制冷工质和形状记忆合金来说, Ni-Mn 基 Heusler 合金目前为止还有一些缺陷尚未得到有效解决, 一定程度上制约了其在磁致应变和磁制

冷方面的应用。比如驱动合金发生形变的磁场高达几个特斯拉，远远高于日常生活中所接触的磁场，以及合金在相变过程中存在较明显的磁滞和热滞行为，制约了其高频应变的应用；另外，虽然研究者做了一系列工作来改善合金脆性，然而合金脆性仍然是不得不考虑的问题，如何在其功能不打折扣的情况下改善其脆性，如何将其做成纳米复合材料来增加其韧性，也是未来 Heusler 合金的研究方向；除上述之外，现阶段的许多工作大多是改变其某一点性质，并未发现整体性能较好的合金，所以研制一种较为全面合金也是一个重要课题。随着研究的不断深入，相信这些问题都会一一得到解决，Ni-Mn 基 Heusler 的应用必将在不久的将来取得重要进展。

## 基金项目

本文受湖北省自然科学基金资助(项目编号：2019CFB520, 2019CFB194)。

## 参考文献

- [1] De Groot, R.A., Mueller, F.M., Van Engen, P.G. and Buschow, K.H.J. (1983) Newclass of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, **50**, 2024-2027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [2] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B. and Felser, C. (2010) Half-Heusler Compound: Novel Materials for Spintronics and Energy Applications. *IOP Chinese Academy of Science*, **27**, 1315-1322.
- [3] Liu, Z.H., Wu, Z.G., Ma, X.Q., Wang, W.H., Liu, Y. and Wu, G.H. (2011) Large Magnetization Change and Magnetoresistance Associated with Martensitic Transformation in  $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.36}\text{Sn}_{0.32}\text{Co}_{0.32}$  Alloy. *Journal of Applied Physics*, **110**, 957.
- [4] Bruno, N.M., Yegin, C., Karaman, I., Chen, J.H., Ross, J.H., Liu, J. and Li, J. (2014) The Effect of Heat Treatments on  $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{42}\text{Co}_4\text{Sn}_{11}$  Meta-Magnetic Shape Memory Alloys for Magneticrefrigeration. *Acta Materialia*, **74**, 66-84.
- [5] Sakamoto, T., Fukuda, T., Kakeshita, T., Takeuchi, T. and Kishio, K. (2003) Magnetic Field-Induced Strain in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Applied Physics*, **93**, 8647-8649. <https://doi.org/10.1063/1.1540132>
- [6] James, R.D. and Wuttig, M. (1998) Magnetostriction of Martensite. *Philosophical Magazine Letters*, **77**, 1273-1299. <https://doi.org/10.1080/01418619808214252>
- [7] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., Itakami, O.K., Oikawa, K., Fujita, A., Kanomata, T., Ishida, K. (2006) Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation. *Nature*, **439**, 957-960. <https://doi.org/10.1038/nature04493>
- [8] Xuan, H.C., Shen, L.J., Tang, T., Cao, Q.Q., Wang, D.H. and Du, Y.W. (2012) Magnetic-Field-Induced Reverse Martensitic Transformation and Large Magnetoresistance in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$  Heusler Alloys. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 172410.
- [9] Graf, T., Felser, C. and Parkin, S.S.P. (2011) Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, **39**, 1-50.
- [10] Zhang, X., Zhang, H., Qian, M. and Geng, L. (2018) Enhanced Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-Sn-Co Alloys with Two Successive Magnetostructural Transformations. *Scientific Reports*, **8**, Article No. 8235.
- [11] Han, Z., Wang, D., Qian, B., Feng, J., Jiang, X. and Du, Y. (2010) Phase Transitions, Magnetocaloric Effect and Magnetoresistance in Ni-Co-Mn-Sn Ferromagnetic Shape Memory Alloy. *Japanese Journal of Applied Physics*, **49**, Article ID: 010211. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.010211>
- [12] Khan, M., Jung, J., Stoyko, S.S., Mar, A., Quetz, A., Samanta, T., Dubenko, I., Ali, N., Stadler, S., Chow, K.H. (2012) The Role of Ni-Mn Hybridization on the Martensitic Phase Transitions in Mn-Rich Heusler Alloys. *Applied Physics Letters*, **100**, 172403-172404. <https://doi.org/10.1063/1.4705422>
- [13] Modak, R., Srinivasu, V.V. and Srinivasan, A. (2018) Effect of Cu/Fe/Co Substitution on Static and Dynamic Magnetic Properties of Ni-Mn-Sn Alloy Thin Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **464**, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.050>
- [14] Kim, S.J., Ryu, W.H., Oh, H.S. and Park, E.S. (2018) A Large Reversible Room Temperature Magneto-Caloric Effect in Ni-TM-Co-Mn-Sn (TM=Ti, V, Cr) Meta-Magnetic Heusler Alloys. *Journal of Applied Physics*, **123**, Article ID: 033903. <https://doi.org/10.1063/1.5000147>
- [15] Zhang, C.L., Zou, W.Q., Xuan, H.C. and Giant, Z. (2007) Low-Field Magnetic Entropy Changes in  $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{44-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_{11}$  Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 7287-7290.



- <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/23/005>
- [16] Cong, D.Y., Roth, S., Pötschke, M., Hürriich, C. and Schultz, L. (2010) Phase Diagram and Composition Optimization for Magnetic Shape Memory Effect in Ni-Co-Mn-Sn Alloys. *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 021908. <https://doi.org/10.1063/1.3454239>
- [17] 许云丽. Ni/Co 基铁磁性哈斯勒合金的微结构及磁性研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2018.
- [18] Ullakko, K., Huang, J.K., Kantner, C., O'Handley, R.C. and Kokorin, V.V. (1996) Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni<sub>2</sub>MnGa Single Crystals. *Applied Physics Letters*, **69**, 1966-1968. <https://doi.org/10.1063/1.117637>
- [19] Murray, S.J., Marioni, M., Allen, S.M., O'Handley, R.C., Lograsso, T.A. (2000) 6% Magnetic-Field-Induced Strain by Twin-Boundary Motion in Ferromagnetic Ni-Mn-Ga. *Applied Physics Letters*, **77**, 886. <https://doi.org/10.1063/1.1306635>
- [20] Sozinov, A., Likhachev, A.A., Lanska, N. and Ullakko, K. (2002) Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase. *Applied Physics Letters*, **80**, 1746-1748. <https://doi.org/10.1063/1.1458075>
- [21] Chmielus, M., Zhang, X.X., Witherspoon, C., Dunand, D.C. and Müllner, P. (2009) Giant Magnetic-Field-Induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga Foams. *Nature Materials*, **8**, 863-866. <https://doi.org/10.1038/nmat2527>
- [22] Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K. and Oikawa, K. (2004) Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Applied Physics Letters*, **85**, 4358-4360. <https://doi.org/10.1063/1.1808879>
- [23] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Sutou, Y., Morito, H., Okamoto, S., Kitakami, O., Oikawa, K., Fujita, A., Kanomata, T. and Ishida, K. (2006) Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation. *Nature*, **439**, 957-960. <https://doi.org/10.1038/nature04493>
- [24] Kainuma, R., Imano, Y., Ito, W., Morito, H., Sutou, Y., Oikawa, K., Fujita, A., Ishida, K., Okamoto, S., Kitakami, O. and Kanomata, T. (2014) Metamagnetic Shape Memory Effect in a Heusler-Type Ni<sub>43</sub>Co<sub>7</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> Polycrystalline Alloy. *Applied Physics Letters*, **105**, 1966-4497.
- [25] 丰焱. Ni-Mn-In 基合金的马氏体相变结构和性能[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [26] Liu, Z.H., Liu, H., Zhang, X.X., Zhang, M., Dai, X.F., Hu, H.N., *et al.* (2004) Martensitic Transformation and Magnetic Properties of Heusler Alloy Ni-Fe-Ga Ribbon. *Physics Letters A*, **329**, 214-220. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2004.06.088>
- [27] Morito, H., Fujita, A., Oikawa, K., Ishida, K., Fukamichi, K. and Kainuma, R. (2007) Stress-Assisted Magnetic-Field-Induced Strain in Ni-Fe-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 062505. <https://doi.org/10.1063/1.2450667>
- [28] Li, Z., Dong, S., Li, Z., Yang, B., Liu, F., Sánchez-Valdés, C.F., Sánchez Llamazares, J.L., Zhang, Y., Esling, C., Zhao, X. and Zuo, L. (2019) Giant Low-Field Magnetocaloric Effect in Si Alloyed Ni-Co-Mn-In Alloys. *Scripta Materialia*, **159**, 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.029>
- [29] Sánchez-Alarcos, V., Pérez-Landazábal, J.L., Recarte, V. and Urdiaín, A. (2015) Effect of Ti Addition on the Mechanical Properties and the Magnetocaloric Effect of Ni-Mn-In Metamagnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Physics D-Applied Physics*, **48**, Article ID: 445006. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/445006>
- [30] Qu, Y., Cong, D., Sun, X., Nie, Z., Gui, W., Li, R., Ren, Y. and Wang, Y. (2017) Giant and Reversible Room-Temperature Magnetocaloric Effect in Ti-Doped Ni-Co-Mn-Sn Magnetic Shape Memory Alloys. *Acta Materialia*, **134**, 236-248. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.010>
- [31] Pathak, K., Khan, M., Dubenko, I., Stadler, S. and Alil, N. (2007) Large Magnetic Entropy Change in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> Heusler Alloys. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 262504. <https://doi.org/10.1063/1.2752720>
- [32] Hamid Elsheikh, M., Shnawah, D.A., Sabri, M.F.M., Said, S.B.M., Haji Hassan, M., Ali Bashir, M.B. and Mohamad, M. (2014) A Review on Thermoelectric Renewable Energy: Principle Parameters That Affect Their Performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **30**, 337-355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>
- [33] Gao, B., Hu, F.X., Shen, J., Wang, J., Sun, J.R. and Shen, B.G. (2009) Field-Induced Structural Transition and the Related Magnetic Entropy Change in Ni<sub>43</sub>Mn<sub>43</sub>Co<sub>3</sub>Sn<sub>11</sub> Alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **321**, 2571-2574. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.047>
- [34] Hu, F.X., Gao, J., Qian, X.L., Ilyn, M., Tishin, A.M., Sun, J.R., Shen, B.G. (2005) Magnetocaloric Effect in Itinerant Electron Metamagnetic Systems La(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>11.9</sub>Si<sub>1.1</sub>. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 10M303. <https://doi.org/10.1063/1.1847071>
- [35] Buchelnikov, V.D. and Sokolovskiy, V.V. (2011) Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-X (X=Ga, In, Sn, Sb) Heusler Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, **112**, 633-665. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11070052>
- [36] Han, Z.D., Wang, D.H., Zhang, C.L., Tang, S.L., Gu, B.X. and Du, Y.W. (2006) Large Magnetic Entropy Changes in the Ni<sub>45.4</sub>Mn<sub>41.5</sub>In<sub>13.1</sub> Ferromagnetic Shape Memory Alloy. *Applied Physics Letters*, **89**, 395-524.

- <https://doi.org/10.1063/1.2385147>
- [37] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E., Moya, X., Mañosa, L., Planes, A., Suard, E. and Ouladdiaf, B. (2007) Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 104414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104414>
- [38] Hu, F., Shen, B. and Sun, J. (2000) Magnetic Entropy Change in Ni<sub>51.5</sub>Mn<sub>22.7</sub>Ga<sub>25.8</sub> Alloy. *Applied Physics Letters*, **76**, 3460-3462. <https://doi.org/10.1063/1.126677>
- [39] Pasquale, M., Sasso, C.P., Lewis, L.H. and Giudici, L. (2005) Magnetostructural Transition and Magnetocaloric Effect in Ni<sub>55</sub>Mn<sub>20</sub>Ga<sub>25</sub> Single Crystals. *Physical Review B*, **72**, Article ID: 094435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094435>
- [40] Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E.F. and Ouladdiaf, B. (2007) Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-In. *Physical Review B*, **75**, Article ID: 104414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104414>
- [41] Wu, D.Z., Xue, S.C., Frenzel, J., Eggeler, G., Zhai, Q.J. and Zheng, H.X. (2012) Atomic Ordering Effect in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> Magnetocaloric Ribbons. *Materials Science and Engineering: A*, **534**, 568-572. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.009>
- [42] Ma, L., Zhang, H.W., Yu, S.Y., Zhu, Z.Y., Chen, J.L. and Wu, G.H. (2008) Magnetic-Field-Induced Martensitic Transformation in MnNiGa: Co Alloys. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 032509. <https://doi.org/10.1063/1.2838343>
- [43] Ito, W., Imano, Y., Kainuma, R., Sutou, Y., Oikawa, K. and Ishida, K. (2007) Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys. *Metallurgical & Materials Transactions A*, **38**, 759-766. <https://doi.org/10.1007/s11661-007-9094-9>
- [44] Zhang, H., Qian, M., Zhang, X., Wei, L., Cao, F., Xing, D., Cui, X., Sun, J. and Geng, L. (2016) Martensite Transformation and Magnetic Properties of Fe-Doped Ni-Mn-Sn Alloys with Dual Phases. *Journal of Alloys and Compounds*, **689**, 481-488. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.282>
- [45] Emre, B., Bruno, N.M., Emre, S.Y. and Karaman, I. (2014) Effect of Niobium Addition on the Martensitic Transformation and Magnetocaloric Effect in Low Hysteresis NiCoMnSn Magnetic Shape Memory Alloys. *Applied Physics Letters*, **105**, Article ID: 231910. <https://doi.org/10.1063/1.4903494>
- [46] Sánchez-Alarcos, V., López-García, J., Unzueta, I., Pérez-Landazábal, J.I., Recarte, V., Beato-López, J.J., García, J.A., Plazaola, F., Rodríguez-Velamazán, J.A. (2014) Magnetocaloric Effect Enhancement Driven by Intrinsic Defects in a Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>35</sub>Sn<sub>15</sub> Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 586-592. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.016>