

Heusler型 磁性合金的电子结构 和马氏体相变研究

冯琳 著 ■



国防工业出版社
National Defense Industry Press

Heusler 型磁性合金的电子 结构和马氏体相变研究

冯琳 著

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

Heusler 型磁性合金的电子结构和马氏体相变研究 /
冯林著. —北京:国防工业出版社, 2014. 4

ISBN 978 - 7 - 118 - 09385 - 8

I. ①H... II. ①冯... III. ①磁性合金 - 电子结构 -
研究②磁性合金 - 马氏体相变 - 研究 IV. ①TG132. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 068252 号

※
国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)
北京京华虎彩印刷有限公司印刷
新华书店经售
※

开本 880 × 1230 1/32 印张 4 1/4 字数 153 千字
2014 年 4 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 62.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777
发行传真: (010) 88540755

发行邮购: (010) 88540776
发行业务: (010) 88540717

前 言

金属系智能材料具有强度大、耐热性和耐腐蚀性好的优点,在航空航天和原子能工业中有着广泛的应用。现有的金属智能材料包含形状记忆合金和形状记忆复合合金两大类。磁性形状记忆合金是兼具铁磁性和热弹性马氏体相变的形状记忆材料。与传统磁致伸缩材料相比,磁性形状记忆合金表现出更为巨大的磁致应变;传统的记忆合金的记忆效应只能通过应力场和温度场来控制,而磁性形状记忆合金的形状记忆功能可以通过磁场来控制,这使其对外界作用的响应更加多样化,为制作各种新型换能器、驱动器、敏感元件和微电子机械系统提供了更好的候选材料。所以铁磁形状记忆合金一出现就引起了人们的广泛关注,成为近年材料学界、凝聚态物理界、医学界及相关领域的研究热点。

由于 Heusler 型磁驱动结构相变材料在微纳器件领域有着广阔的应用前景,所以自 2005 年发现了外磁场驱动马氏体相变的性质之后,Heusler 型磁性形状记忆合金就引起了材料界的广泛关注。本书正是在此背景下对 Heusler 型磁性形状记忆合金的相关研究工作所作的一些总结,由于笔者水平有限,难免存在纰漏,敬请指正。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 马氏体相变和形状记忆效应	1
1.1.1 马氏体相变	1
1.1.2 形状记忆效应	2
1.1.3 形状记忆合金的发展概况	5
1.2 铁磁形状记忆合金的发展概况及研究进展	6
1.2.1 Heusler 合金的组成结构和开发潜力	7
1.2.2 铁磁性形状记忆合金研究进展	11
1.3 半金属材料概述	21
参考文献	25
第2章 磁性 Heusler 合金的制备及表征	31
2.1 样品制备方法与设备	31
2.1.1 多晶样品的制备	31
2.1.2 甩带样品的制备	31
2.1.3 单晶样品的制备	32
2.1.4 球磨样品制备	33
2.1.5 样品的热处理	33
2.2 样品表征方法及原理	33
2.2.1 X 射线衍射	33
2.2.2 交流磁化率测试系统	34
2.2.3 振动样品磁强计(VSM)	35

2.2.4	超导量子磁强计(SQUID)和多功能 物性测量系统(PPMS)	35
2.2.5	差热分析仪(DTA)	36
2.2.6	电阻测量	37
	参考文献	37
第3章	Heusler 合金理论研究方法	38
3.1	多粒子体系的量子力学描述	38
3.2	单电子近似理论	40
3.2.1	Born - Oppenheimer 近似	40
3.2.2	Hartree - Fock 近似	41
3.3	密度泛函理论	42
3.3.1	Hohenberg - Kohn 定理	42
3.3.2	Kohn - Sham 方程	44
3.3.3	局域密度近似(LDA)	45
3.3.4	广义梯度近似(GGA)	47
3.4	平面波基组合赝势方法	47
3.4.1	平面波基组	47
3.4.2	赝势方法	49
3.5	计算软件简介	50
3.5.1	CASTEP 简介	50
3.5.2	VASP 简介	51
3.5.3	k 点取样	52
	参考文献	53
第4章	Heusler 型 CuCoMnAl 合金中 Co 的铁磁激发作用	55
4.1	引言	55
4.2	高 Mn 含量 Heusler 型合金 CuCoMnAl 的磁性	56
4.3	低 Mn 含量 Heusler 型合金 CuCoMnAl 的磁性	65

4.4	CuCoMnAl 合金磁性的第一性原理研究	72
4.4.1	引言	72
4.4.2	KKR - CPA - LDA 方法	73
4.4.3	Co 对 CuCoMnAl 合金电子结构的影响	73
4.5	本章小结	78
	参考文献	79
第 5 章	磁性形状记忆合金 MnNiCoAl	81
5.1	引言	81
5.2	MnNiCoAl 的马氏体相变	81
5.3	MnNiCoAl 的磁性	83
5.4	MnNiCoAl 的母相和马氏体的晶格结构	87
5.5	Mn ₅₀ Ni ₃₂ Co ₆ Al ₁₂ 合金的磁场驱动效应	87
5.6	本章小结	88
	参考文献	89
第 6 章	磁性形状记忆合金 NiFeMnAl	91
6.1	NiMnAl 形状记忆合金	91
6.2	NiFeMnAl 的马氏体相变	92
6.3	NiFeMnAl 的磁性	94
6.4	Ni ₃₈ Fe ₉ Co ₃ Mn ₃₄ Al ₁₆ 的磁场驱动效应	96
6.5	Ni ₃₆ Fe ₁₄ Mn ₃₅ Al ₁₅ 磁性应变玻璃	97
6.6	本章小结	101
	参考文献	102
第 7 章	掺杂对 NiMnGa 和 NiMnSb 马氏体相变 和磁性的影响	103
7.1	引言	103
7.2	Cr 掺杂对 NiMnGa 马氏体相变和磁性的影响	103

7.3 Fe 掺杂对 NiMnSb 的马氏体相变和磁性影响	108
7.4 本章小结	111
参考文献	111
第 8 章 Half – Heusler 型 XYZ 化合物半金属性的	
第一性原理研究	113
8.1 计算方式及参数设置	113
8.2 晶格结构	113
8.3 Half – Heusler 相的半金属性	115
8.4 晶格结构和半金属性的稳定性	118
参考文献	122

第1章 绪 论

当代高新技术的发展离不开功能材料,国际上对新型功能材料的研究一直非常活跃。功能材料的创新为计算机工业、新能源产业等众多高科技产业的突飞猛进提供了可能。智能材料是功能材料的一种,在20世纪80年代中期第一次被提出。所谓智能材料是能感知外部刺激,能够做出判断并能够响应的新型功能材料。它具有以下功能:传感功能、信息识别与积累功能、反馈功能、自诊断功能、自修复功能。由于集传感器、驱动器和控制系统于一体,其在宇航、机械、自动控制等领域具有广阔的应用前景,也因此成为新材料研发的一个重要领域。

智能材料又包括金属智能材料、无机非金属智能材料和高分子智能材料。金属系智能材料具有强度大、耐热性和耐腐蚀性好的优点,在航空航天和原子能工业中有着广泛地应用。现有的金属智能材料包含形状记忆合金和形状记忆复合合金两大类。本书的研究对象正是形状记忆合金(Shape Memory Alloys)。形状记忆合金与金属中的马氏体相变和形状记忆效应有关,所以我们有必要介绍一下马氏体相变和形状记忆效应。

1.1 马氏体相变和形状记忆效应

1.1.1 马氏体相变

马氏体相变于100多年前第一次被发现。1895年Osmond^[1]把淬火后的高碳钢显微组织命名为马氏体,之后人们就用这类针叶状组织及其性质(硬度高,具有铁磁性)来描述马氏体,并把形成这类组织的过程称为马氏体相变,相变过程中一般伴随晶格结构的改变(多从面心立方→四角(正方))。随后人们发现在其他合金中也存在马氏体,

其形成过程和钢中的相似,只是形态和性质各异。例如 Fe - Ni 合金中的马氏体硬度较低,低碳钢中的马氏体呈条形,有色合金的马氏体硬度低于母相,且无磁性。1948 年 Cohen^[2] 提出应该着重研究马氏体的形成过程,摈弃以往用组织形态和性质定义马氏体的做法。之后,学者们根据马氏体形成的特征提出多种马氏体相变的定义。如 Barrett 在 1948 年提出马氏体相变为无扩散相变。Hull^[3] 在 1954 年提出马氏体相变应定义为:“点阵变化时原子做规则运动但不需要扩散,使相变的区域形状改变的一种相变”。1965 年以前,大家侧重于从无扩散、原子协作迁动和形状改变来定义马氏体相变。之后, Lieberman^[4], Wayman^[5] 和 Nishiyama^[6] 等人提出用晶体学特征定义马氏体。1995 年的国际马氏体相变会议专门安排了一个单元讨论马氏体相变的定义。会上徐祖耀给出马氏体的定义如下^[7]: 替换原子经无扩散位移产生形状改变和表面浮凸、呈不变平面应变特征的一级形核—长大型相变。所谓无扩散位移是从原子迁移的角度来说的,相变时原子(或离子)会发生移动,但相邻原子的相对位移不超过原子间距,也不破坏原来的近邻关系,所以无扩散型相变不会改变固溶体的成分。所谓一级相变,是从热力学角度来说的,相变时化学势连续,而一级偏导不连续,由于

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V, \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = S$$

其中, μ 为化学势,所以在一级相变过程中会有体积 V 和熵 S 的突变,这意味着相变时会有体积和潜热的变化。

马氏体相变有多种分类方法:

(1) 根据马氏体相变驱动力大小可将相变分为两类:一类相变驱动力较大,达到几百卡每摩尔,如铁基合金中面心立方母相转变为体心立方马氏体相;一类相变驱动力较小,只有几卡或几十卡每摩尔,如某些合金中面心立方母相转变为六方马氏体相。本书所讨论的材料属于后一类。

(2) 按动力学特征可分为变温马氏体相变(即马氏体形成量只是温度的函数)等温马氏体相变(即马氏体的数量依赖于时间)。

(3) 按热力学和界面动态分为热弹性相变、近似热弹性相变和非热弹性相变。其判据为:①临界相变驱动力小,相变热滞后小;②相界面能往复运动;③相变形状应变为弹性协作,马氏体内的弹性存储能对

逆相变驱动力做出贡献。3 个条件全部满足时为完全热弹性相变,当部分满足以上 3 个条件时为近似热弹性相变,当完全不符合这些条件时为非热弹性相变。

(4) 根据形核机制不同,可将马氏体相变分为经典的均匀形核和非经典的非均匀形核。

马氏体相变有很多应用:①钢的强化,也是马氏体最早被应用的方面;②低碳马氏体钢,它兼具强度和韧性,利于加工和焊接;③材料韧化;④减小淬火形变,利用马氏体相变中奥氏体的稳定化(淬火前或淬火间的停留会使得奥氏体转变为马氏体的数量减少),可以减小钢件的变形;⑤轴承钢的尺寸稳定化;⑥形状记忆效应;⑦超弹性以及伪弹性。很多形状记忆合金可以通过施加应力诱发马氏体相变,从而发生应变;卸去应力后,又可以通过逆相变回复到母相,恢复为零应变或很少的应变,由于这种弹性是相变造成的,不是真实的力学弹性,所以称为伪弹性,牙齿矫正丝和眼镜架就利用了材料的伪弹性;⑧智能材料的组元,通过马氏体相变及逆相变,材料可以实现自行减震、预报险情、自修复缺陷,这在航空工业上有极大地应用前景;⑨其他功能应用,某些磁钢的马氏体相有很高的铁磁性,可用作磁性材料,某些材料(如 Cu - Al - Ni, Ni - Ti)的马氏体具有很高的阻尼,可以用来制作减少振动和噪声的阻尼材料,某些铁电材料、压电材料及铁弹材料通过与马氏体相变相联系而呈现其功能。

1.1.2 形状记忆效应

一般金属材料受到外力作用后,首先发生弹性变形,达到屈服点,金属就产生塑性变形,应力消除后就留下永久变形。而有些材料在发生塑性变形后,经过加热到某一温度之上能够回复到变形前的形状,这种现象就叫做形状记忆效应。如图 1.1 所示。

形状记忆效应可分为 3 种类型:单程形状记忆效应,双程形状记忆

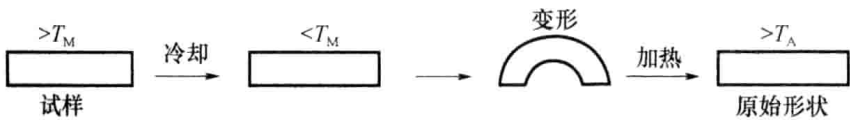


图 1.1 形状记忆效应示意图

效应和全程形状记忆效应^[8]。图 1.2 是 3 种形状记忆效应的示意图。单程形状记忆效应是指材料在高温奥氏体相制成某种形状,在低温马氏体相将其变形,然后再加热到高温时合金恢复到变形之前的形状。若合金不仅在加热时恢复到原来奥氏体的形状,而且在冷却时也可以恢复到马氏体的形状,即通过温度升降自发可逆地反复恢复奥氏体和马氏体形状的现象称为双程形状记忆效应。此外,当加热时恢复奥氏体形状,冷却时变为形状相同而取向相反的奥氏体形状的现象称为全程形状记忆效应。

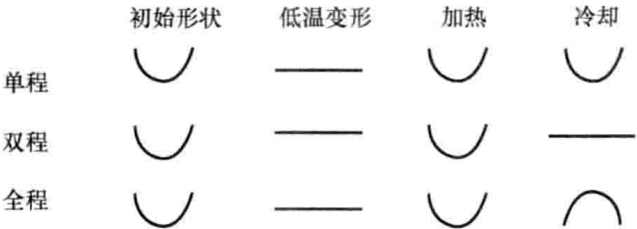


图 1.2 3 种类型形状记忆效应示意图

我们有必要了解形状记忆效应的微观机理。以多晶和单晶 Cu - Zn 合金^[9]的形状记忆为例,当母相冷却到低于相变温度 M_s 时,即发生马氏体相变,马氏体通常围绕着某些特定位相的母相生成几种变体,这些变体就叫做一个马氏体片群。变体的惯习面关于这个特定的位相对称。如果用光学显微镜进行偏振光观察,可以发现马氏体片群随着位相的不同有 4 种不同的颜色。这种结构的形成是由于在马氏体形成时,会在周围产生有取向的应力场,这时变体在这个方向就很难生长了,另一个马氏体变体在应力场中生长时就会沿着阻力小的方向生长,因为这样可以降低应变能。从宏观角度看,这些马氏体片群的总应变能是趋近于零的,这就称为马氏体相变的自适应现象。在一般的形状记忆合金中,从母相与马氏体相的晶体学关系来分类的话,共有 6 个马氏体片群,24 种马氏体变体。当有外力存在时,形状记忆合金可以将马氏体相变自适应所抵消掉的形变量显现出来。这分为两种情况:一种是处在马氏体态的样品,自适应排列的马氏体在某个方向的外力作用下沿应力方向出现再取向,当马氏体中的大部分或者全部的取向都沿一个方向时,就形成了马氏体相的择优取向,样品会有很明显的形

变;另一种是处在母相的样品,在外力的作用诱发下发生马氏体相变,这些马氏体都沿着应力方向择优取向,于是样品表现出明显的应变。马氏体的择优取向是通过孪生和界面移动来实现的。当加热处在马氏体态的样品时,马氏体发生逆相变。马氏体的晶体对称性要比母相低,所以在逆相变时马氏体只会形成较少的母相等效晶体位相,有时甚至只有一个。当母相长程有序时,则更倾向于形成单一母相的初始位相,这样就使得样品完全回复到初始的母相状态,宏观形变也随之消失。正是由于以上机理,形状记忆合金能够记忆外界赋予它的各种形状,随着温度的变化,就表现出形状记忆效应。

影响形状记忆效应的因素有:

- (1) 母相有序度和晶粒度及马氏体的形变度;
- (2) 马氏体态的时效;
- (3) 母相时效及其他相变;
- (4) 热循环。

1.1.3 形状记忆合金的发展概况

最早是在 1938 年 Greninger 和 Mooradian 在 CuZn 合金中观察到金属的形状记忆效应^[10]。1948 年,苏联学者 Kurdjumov^[11]等人预测,在能发生可逆相变的 SMA 中可能出现热弹性马氏体。次年(英文发表在 1959 年)他们在 Cu - 14.7Al - 1.5Ni 合金中发现了热弹性马氏体,并称这类相变为热弹性马氏体相变^[12,13]。之后在 1951 年 Chang 和 Read^[14]第一次在单晶 Au - 47.5at. % Cd 合金中观察到形状记忆效应,即低温马氏体相和高温母相之间的界面随温度下降向马氏体相推移,随温度上升向母相推移,但当时并未以形状记忆命名。当时这种效应只是被看作个别材料的特有现象,并未引起人们足够的重视。直到 1963 年美国的 W. J. Buehler 研究小组^[15]在 TiNi 合金中也发现了形状记忆效应,这种效应才被确认为一些特定金属材料的内在属性。从那时起,对形状记忆材料的研究进入了新的阶段。迄今为止,人们开发出来的形状记忆效应的合金约有 100 多种。按照合金组成和相变特征大致可分为三大类:TiNi 基、Cu 基和 Fe 基系形状记忆合金。

虽然传统的 SMA 可逆应变和恢复力大,但由于其马氏体相变是由温度驱动的,需要提供加热和散热冷却的条件,所以实现起来不够方便。而且在实际应用过程中,散热所需的时间比加热时间更长。为了尽快回复到原状态,不得不利用空气或水进行强制冷却。此外,由于热驱动的形状记忆材料普遍响应频率低($\sim 1\text{Hz}$),严重制约了这类材料的应用^[16]。与传统的温控形状记忆合金相比,电致和磁致伸缩材料具有很高的响应频率($\sim 1000\text{Hz}$),但其可逆应变量较小,最好的磁致伸缩材料 Terfenol-D 最大可逆应变量仅 0.2% 左右。并且由于其比较脆,不适合制作工程应用中的驱动部件。假如能够用外加磁场控制马氏体相变,则既可以保持较大的可逆应变量,又可以显著提高响应频率,在应用领域具有巨大潜力。制备铁磁形状记忆合金的构想就应运而生。

1.2 铁磁形状记忆合金的发展概况及研究进展

与传统的温控形状记忆合金相比,铁磁形状记忆合金(Ferromagnetic Shape Memory Alloys, FSMAs)是一种发展历史较短的新材料^[17]。这种材料于 1993 年首次被发现,但直到 1996 年才被人们知晓:美国麻省理工学院的 K. Ullakko 博士在《材料工程与性能学报》上发表了《铁磁形状记忆合金一种新型的执行器材料》,公布了该种新型材料实验结果。近年来,他们先后在多个国际会议上就其研究成果进行了交流。尤其值得关注的是于 2001 年 3 月在美国召开的以智能结构材料为主题的学术年会上进行的“SMA 和 FSMA 材料”专题研讨,在会上来自芬兰赫尔辛基工业大学和美国麻省理工学院的研究人员介绍了他们在铁磁形状记忆合金领域的研究进展。

FSMA^[18]是兼具铁磁性和热弹性马氏体相变的形状记忆材料。与传统磁致伸缩材料相比,FSMA 表现出更为巨大的磁致应变(比磁致伸缩材料高一个数量级);与传统的记忆合金相比,材料的记忆效应只能通过应力场和温度场来控制,而 FSMA 的形状记忆功能可以通过磁场来控制。也就是说,由于它们具备了磁性,其对外界作用的响应更加多样化,从而增强了材料的应用功能、拓展了材料的应用范围,为制作各

种新型换能器、驱动器、敏感元件和 MEMS 元件提供了更好的候选材料。表 1.1 列出了铁磁形状记忆合金与其他几种驱动材料的商业参数对比^[19]。可见铁磁形状记忆合金集合了各驱动材料的优点,极大的扩展了其应用范围,成为优良的新型功能材料。所以铁磁形状记忆合金一出现就引起了人们的广泛关注,成为近年材料学界、凝聚态物理界、医学界及相关领域的研究热点。国际上对铁磁形状记忆合金的关注始于 Ni₂MnGa。到目前为止,已发现的铁磁形状记忆合金可分为以下几类。

第一类是 Heusler 合金^[20],具体包括 Ni - Mn - Ga, Ni - Mn - Al, Ni - Fe - Ga, Ni - Mn - In, Ni - Mn - Sn, Ni - Mn - Sb, Mn₂ NiGa, Co - Ni - Ga, Co - Ni - Al 等^[18, 21 - 25];第二类是与 Heusler 合金结构相似的二元合金,如 Fe - Pd, Fe - Pt 等;第三类使传统马氏体相变材料磁性增强或相变滞后减小的材料,如 Co - Mn, Co - Ni, Fe - Ni - Co - Ti 等^[26, 27]。

表 1.1 几种驱动材料的商业参数对比

	PZT 5H	TERFNOL D	NITINOL	NI - MN - GA
驱动机制	压电陶瓷	磁致伸缩	形状记忆	铁磁形状记忆
最大应变/%	0.13	0.2	2 - 8	9.5
杨氏模量/Gpa	60.6	48	28 (M) , 90 (A)	0.2 (M) , 70 (A)
响应频率/Hz	>10 ⁶	1 ~ 20000	≤10 ²	>10 ⁵
最大输出功率/Mpa	6	112	200 - 800	300
温度范围/K	253 ~ 473	273 ~ 523	可调	可调
价格/ \$ /kg	—	1100	40	110

1.2.1 Heusler 合金的组成结构和开发潜力

Heusler 合金具有非常丰富的物理特性,蕴藏着多种应用功能,是目前凝聚态物理和材料科学领域探索和开发新型功能材料的热点材料体系之一。Heusler 合金表现出多样化的性能,例如类金属 (Semimetal) 特性、非铁磁性元素组合并高有序化后呈现铁磁性^[28]、磁

电阻效应^[29]、电子自旋完全向上的半金属(Half-Metal)效应^[30]、含稀土的 Heusler 合金具有的超导性^[31]、兼有铁磁性和热弹性马氏体相变的磁场控制形状记忆效应,大磁感生应变效应和磁电阻效应^[32-35]等。这些特性具有巨大的研究价值和广阔的应用前景。

有关 Heusler 合金的报道最早可以追述到 1903 年,德国人 F. Heusler^[36]第一次报道了 Cu_2MnAl 和 Cu_2MnSn 系列磁性高有序(High Chemical Ordering)合金,从此 Cu_2MnAl 成为 Heusler 合金的原型(Prototype)。但是当时由于结构测试设备的限制,并未对材料结构做出精确的说明。在 1969 年,英国人 P. Webster 发表了一篇关于高有序度 Heusler 合金的文章^[37],较系统地讨论了 Heusler 合金的结构和磁性。至今的 100 多年里,已有近百种 Heusler 合金被发现。其中主要的系列、物理特征或应用功能如下。

1) Co_2YZ 系列 ($\text{Y} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr}$ 等, $\text{Z} = \text{Al}, \text{Sn}$ 等):磁性材料,磁性来源于 Co-Co 原子间的直接交换作用,其中某些材料表现类金属特性,并且其输运性质随温度变化由类金属性向金属性转变^[28]。

2) Cu_2YZ 系列 ($\text{Y} = \text{Mn}, \text{Cr}$ 等, $\text{Z} = \text{Al}, \text{Sn}, \text{Si}$ 等):典型的非磁性元素高有序化后呈现铁磁性的代表,磁性起源于通过传导电子自旋极化实现的 Y 原子间(例如 Mn-Mn)间接耦合,有些元素有较明显的磁电阻效应^[29]。

3) $\text{Pd}_2\text{R}(\text{Sn}, \text{Pb})$ 系列 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Tm}$ 等):含稀土的 Heusler 合金,具有超导性,超导温度在 10K 左右^[31]。

4) $\text{Co}_2\text{MnZ}, \text{NiYZ}$ 系列 ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Sb}, \text{Si}$ 等):铁磁性材料,磁性主要来源于 Mn, Co, Ni 等不表现明显的磁性。从 80 年代开始的理论计算预测,这类材料可能具有导电电子自旋完全向上的所谓半金属性。

5) $\text{Ni}_2\text{MnZ}(\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}), \text{Ni}_2\text{FeGa}, \text{Co}_2\text{NiGa}$ 系列:兼具铁磁性和热弹性马氏体相变两种物理特性,变现出磁感生应变、形状记忆效应、磁电阻效应等多种应用功能,可制成磁控形状记忆和大磁感生应变两大功能材料^[32-35]。

在上述材料性质中,半金属性是近 20 年发现的,而铁磁形状记忆特性则是近十年才发现的。目前,这两者在国内、国际上都受到广泛的

关注,成为热门研究问题。就 Heusler 合金的历史而言,它是一个十分古老的合金体系。但是在这体系中却不断开发出新的物理特性和应用功能,这表明,即使是已经为大家熟知的金属间化合物中,仍有相当多的宝藏有待我们进一步研究。

Heusler 合金是一种高有序的金属间化合物,具有立方 $L2_1$ 结构,空间群为 $Fm\bar{3}m(O_h^5)$,化学分子式为 X_2YZ ,X、Y 是元素周期表中钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌以及所有扩展的过渡族元素,共约 30 个。此外,镧系稀土元素也可以作为 Y 原子。Z 是周期表右边 B 类 IV 族,及其两边的 III 族和 V 族的元素,例如 Al, Ga, In, Sn, Sb, Si 等元素,由于 $s-p$ 电子的杂化状态,它们也被称为 $s-p$ 元素,共 10 个。所谓高度有序是指原子按照一定的晶格点阵,各自占据特有的位置所形成的高化学有序结构。严格地说,Heusler 合金不能称为合金,而是金属间化合物。但由于历史原因,习惯上我们仍然不严格地称之为合金(文中的“合金”一词都按照习惯定义)。在冶金学上,Heusler 合金属于 β 相合金,严格的晶体结构如图 1.3(a) 所示。如果忽略原子种类的差别可以看成是体心立方结构。考虑原子种类时,可以看到 X 原子占据体心结构的顶角位置,另外两种原子分别交叉占据相邻 8 个体心单元的体心位置,各自形成四面体结构,这就是 Heusler 合金的 $L2_1$ 结构。广义而言,Heusler 合金可以看成由 4 个面心立方结构的亚晶格沿立方体对角线位移 $1/4$ 长度套构而成,如图 1.3(b) 所示。图 1.3(c) 和图 1.3(d) 分别给出了严格定义的合金固溶体和从固溶体到金属间化合物的一种过渡结构—有序度相对较高的 B2 结构。从图可见,如果 X、Y、Z 这些原子随意地占据 4 个亚晶格(图 1.3(c)),则形成属于严格定义的合金固溶体。而当其中 X 原子占据特定晶位,Y、Z 两种原子仍然混乱占位时,即形成有序度相对高的 B2 结构的金属间化合物。当 3 种原子都严格占位时,则形成化学通式为 X_2YZ 的 $L2_1$ 结构的化合物(如图 1.3(a) 所示),即通常的 Heusler 合金。严格说来,原子 X 所占据的两个晶位也并不一样,如果引入第四种原子(这时化学通式为 $XMYZ$),使之分别占据 4 个特定晶位,则形成如图 1.1(b) 所示的严格的四元高有序化合物,这是这个通式能够排列出的有序度最高的结构。如果用空位取代通式 $XMYZ$ 中的 M,则仍然形成图 1.3(b) 所示的结构。但习惯