

# Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 单晶大的自发相变 应变和磁感生应变\*

游素琴,武亮,孔春阳,马勇,杨晓红,崔玉亭  
(重庆师范大学物理与信息技术学院,重庆400047)

**摘要** 通过交流磁化率、电阻、有无磁场下的马氏体相变应变测量,研究了 Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 单晶的马氏体相变和磁感生应变特性。伴随马氏体相变,该单晶展现出一个应变高达 -1.62% 的自发双向形状记忆效应。采用磁场下冷却的方法,在材料的马氏体相获得了一个量值高达 -1.5% 且可逆的磁感生应变,该值近似为零场下冷却测量得到的磁感生应变的 2 倍。根据单晶生长机制和 NiMnGa 合金形状记忆特性,对上述结果进行了讨论。

**关键词** 马氏体相变 形状记忆效应 磁感生应变

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2008)02-0057-05

正配分比 Ni<sub>2</sub>MnGa 室温母相为 L<sub>21</sub> 立方结构,材料的居里温度在 376 K 附近;降低温度,在 202 K 发生马氏体相变,形成四方结构马氏体,随后升高温度,马氏体相又可以通过逆相变转变成母相,两个相变的热滞后大约为 10 K。如果适当改变材料的组分,在仍保持材料 L<sub>21</sub> 晶体结构不变的情况下,其马氏体相变温度  $M_s$  可在很大的温度范围内变化<sup>[1-3]</sup>。由于该材料除具有磁场控制的形状记忆效应外,还具有非常大的磁感生应变,是新型磁驱动记忆的首选材料,因此成为材料学界和凝聚态物理学界研究的热门之一。多年来,人们对该材料的磁性起源、晶体结构、形状记忆效应等进行了一系列的研究<sup>[4-6]</sup>。重点集中在探索如何获得大的形状记忆效应的形变量和磁感生应变量的条件,以及提高材料的马氏体相变温度的研究等方面,并取得了较好的研究成果<sup>[7-16]</sup>。本文通过调整材料的组分,在用提拉法生长 Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 单晶的基础上,对制备的材料采用两步退火工艺处理,然后利用多种测量手段对材料的物性进行了表征。结果发现,这种两步热处理后的材料展示出一个高达 -1.62% 的自发双向形状记忆效应形变量;采用在恒定磁场下冷却的方法(即样品在垂直于应变测量方向的磁场下降温到马

氏体相,再去除磁场),在材料的马氏体相获得了一个量值高达 -1.5% 且可逆的磁感生应变,该值近似是零场下冷却测量得到的 2 倍。对此结果,依靠单晶生长机制和材料的形状记忆特性,给出了较为系统的解释。

## 1 实验

合金的原料是纯度为 99.95% 的 Ni、Mn 和 Ga 单质金属。组分为 Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 的单晶样品,利用 MCGS-3 设备,采用提拉法在高纯氩气中沿晶体母相的[001]方向生长。其生长参数:生长速率为 15~30 mm·h<sup>-1</sup>,籽晶杆转速为 30 rpm。样品用电弧线切割方法切成长轴方向为[001]取向,侧面为(100)面的 2×5×12 mm<sup>3</sup> 的薄片用于应变测量,单晶的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定。然后,对待测的样品进行如下两步退火工艺处理:1)为了得到高有序单晶,样品在 800 °C 下真空退火 1 d;2)再把样品快速冷却到 500 °C,在该温度再退火 4 d,第二次退火是为了消除第一次退火后快速冷却在晶体内引起的杂散内应力。应变测量采用标准形变电阻方法,测量方向沿样品的[001]方向(单晶生长方向)。电阻测量采用标准四端法,所有变温测量过程中的

\* 收稿日期 2007-11-19 修回日期 2008-01-09

资助项目 教育部科学技术研究重点项目( No. 207096 ),重庆市自然科学基金项目( No. CSTC 2005BB4182 ),重庆市教委科学技术研究项目( No. KJ060807 )

作者简介 游素琴(1984-),女,硕士研究生,研究方向为金属功能材料。通讯作者 崔玉亭,Email: cyteyt111@163.com

加热和冷却速率均为  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 相变应变

图1是加热和冷却过程中  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{25.5}\text{Ga}_{23.5}$  单晶样品的交流磁化率随温度变化的关系曲线,测量所用交流磁场大小为  $5 \text{ Oe}$ , 频率  $77 \text{ Hz}$ 。由于  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  材料的马氏体比奥氏体更具有较强的磁晶各向异性,当材料发生从奥氏体到马氏体的相转变时,交流磁化率随温度变化的关系曲线在相变点将发生异常的变化。如图1所示,降温过程中,在温度  $M_s \approx 275 \text{ K}$  处,交流磁化率曲线有一个非常大的向下突变,表明马氏体相变发生,继续降温到  $M_f \approx 271 \text{ K}$ ,交流磁化率曲线上不再显示任何明显的变化,  $M_f$  即为马氏体相变完成温度。随后加热到  $A_s \approx 281 \text{ K}$ ,交流磁化率有一个向上的突变,表明逆马氏体相变开始;到  $A_f \approx 285 \text{ K}$ ,逆相变完成。正、逆相变的温度滞后  $\Delta T = A_f - M_s = 10 \text{ K}$ 。在较高温度,交流磁化率的突变对应着铁磁-顺磁转变,实验得出居里温度  $T_c \approx 373 \text{ K}$ 。图2是升温过程中电阻随温度变化的关系曲线。从图2可以看出,在约  $281 \text{ K}$ ,曲线有一个明显的跳跃性变化,进一步表征了材料逆马氏体相变的发生。

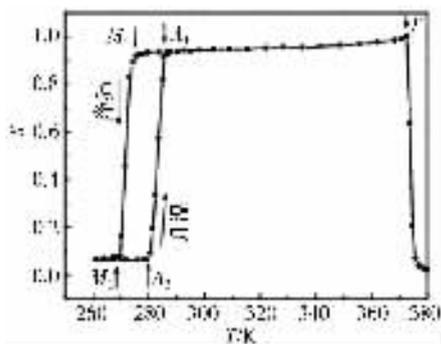


图1 交流磁化率随温度变化关系曲线

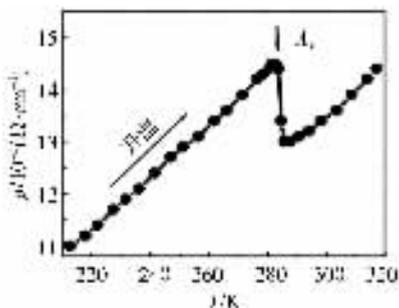


图2 电阻随温度变化的关系曲线

图3是样品在降、升温过程中测量得到的相变应变随温度变化的曲线,其中应变测量沿样品的

[001]方向(单晶生长方向)。曲线(a)为自由状态(零磁场)下、曲线(b)和(c)分别为沿[001]和[010]方向施加  $1.2 \text{ T}$  的恒定磁场下测量得到的相变应变随温度变化的关系曲线。图3插图给出了样品取向、应变测量方向与外加磁场方向间的取向关系。从曲线(a)可以看出,在马氏体相变点( $M_s \approx 271 \text{ K}$ )附近,应变曲线有一个向下的跃变,说明样品沿[001]方向收缩;在随后的升温过程中,在逆马氏体相变点( $A_s \approx 281 \text{ K}$ )附近,应变曲线有一个向上的跃变,表明样品沿[001]方向伸长。正、逆相变完成后,样品形状恢复到相变前的形状,显示出该材料的自发双向形状记忆效应。比较图1、2和图3曲线(a)可知,由相变应变曲线和交流磁化率曲线所确定的马氏体相变的特征温度是一致的,说明材料磁性质的变化强烈跟随着结构的转变。由图3曲线(a)可知该材料的自发相变应变变量达  $-1.62\%$ ,该值大于曾经报道的在  $\text{NiMnGa}$  单晶中获得的高达  $-1.2\%$  的自发相变应变变量<sup>[7]</sup>。这种无需外载,单晶样品自发的双向形状记忆效应,是其它形状记忆材料所不具备的。传统的  $\text{Ni-Ti}$  合金需经过复杂的热加工工艺才能具有这种形状记忆效应,而且其温度滞后高达  $20 \text{ K}$ ,要经历两种以上马氏体相变过程<sup>[8]</sup>。这说明  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{25.5}\text{Ga}_{23.5}$  单晶是具有大应变、双向形状记忆的智能材料。

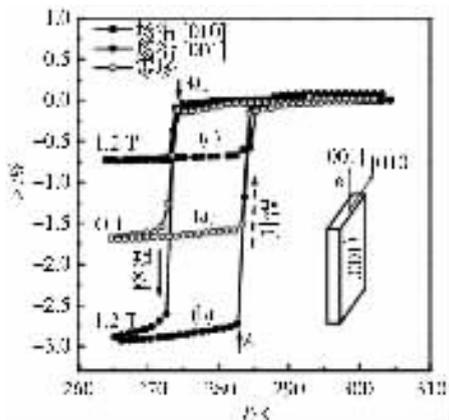


图3 [001]方向应变随温度变化的关系曲线

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  晶体的母相(奥氏体相)具有立方结构,而相变生成的马氏体是四方结构。马氏体通常由3个等价的变体组成。若马氏体四方晶格的晶格常数分别用  $a, b, c$  表示,则  $a = b \neq c$ ,且  $a > c$ ,  $c$  轴为马氏体变体的短轴<sup>[9]</sup>。如果材料在发生马氏体相变过程中沿某一方向收缩,说明短轴沿该方向的变体占有较多的体积分数,即发生了通常所谓的择优取向。

上述 -1.62% 的自发收缩量说明  $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{25.5}\text{Ga}_{23.5}$  单晶相变生成的马氏体变体在相变过程中发生了  $c$  轴沿母相 [001] 方向的择优取向。但是按照马氏体相变的贝恩(Bain)晶体学模型,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  晶体相变时, 沿母相晶格的一个晶轴方向收缩, 同时沿另两个等价晶轴方向伸长, 便形成四方结构的马氏体晶格。由于立方结构的奥氏体向四方结构的马氏体降温转变过程中, 立方结构的 3 个晶轴方向在发生马氏体相变时, 应是晶体学等价方向, 也就是说, 这 3 个方向成为四方晶格的所谓  $c$  轴(短轴)的几率是相同的。因此, 假若晶体是理想的单晶, 自由相变下生成的马氏体变体不可能发生沿某一方向的择优取向而产生大的自发相变应变; 另一方面, 由于相变过程中生成的马氏体变体之间存在自协作效应, 该效应将使变体在几个等价方向均匀分布, 以保持系统具有最低的自由能。因此各马氏体变体所产生的应变将互相抵消, 宏观上不会产生大的相变应变。V. V. Kokorin 等人<sup>[10]</sup>对  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  材料进行了单轴压缩或拉伸实验, 发现不同的应力大小或不同的应力方向会诱发出不同取向的马氏体变体, 且马氏体变体总是在应力作用下沿一定方向择优取向, 从而导致该方向有较大的宏观应变。实验表明<sup>[11]</sup>, 用提拉法生长的单晶, 由于晶体生长过程中沿生长方向的温度梯度不同于垂直方向, 晶体凝固时将在生长方向引入一定取向的附加内应力。由此可见, 正是该附加内应力的存在, 导致相变时马氏体变体沿该方向择优成核, 长大, 进而引导更多的变体沿该方向择优取向, 从而产生了较大的自发宏观应变。

## 2.2 磁感生应变

在降、升温过程中施加恒定磁场, 由图 3 的实验结果可知, 当施加的磁场与应变测量同向时(皆沿样品的 [001] 方向), 随着磁场的增大, 材料的相变应变(收缩量)增大; 当恒定磁场的大小增加到 1.2 T, 相变应变不再进一步增大, 说明 1.2 T 的磁场就使磁增强的相变应变达到饱和。由图 3 曲线 (b) 可知其对应的饱和应变量为 -2.80%, 磁增强的相变应变达 1.18%; 若磁场沿垂直生长方向, 即沿 [010] 方向, 实验发现, 随磁场的增大 [001] 方向的应变减小。当该方向的磁场施加到 1.2 T 时, 再继续增大磁场 [001] 方向的应变保持在 -0.56% 不变(见曲线 (c))。另外, 上述实验结果也说明, 尽管施加不同方向的磁场导致沿 [001] 方向的相变应变不同, 但相变达到饱和时对应的饱

和场却相同, 原因在于相变生成的马氏体变体具有相同的磁晶各向异性。磁增强相变应变的原因在于马氏体变体具有较强的单轴磁晶各向异性, 而且其短轴( $c$ 轴)就是该变体的易磁化轴<sup>[9]</sup>。因此, 在相变时施加沿某一方向的磁场, 由于各向异性的磁场与磁各向异性的马氏体变体之间的相互作用, 将导致单轴磁各向异性变体的短轴向磁场方向取向, 使短轴沿磁场方向的变体占有较多的体积分数, 导致样品沿磁场方向缩短。所以, 当磁场沿应变测量方向时, 由于磁场与样品自发收缩方向同向, 导致样品沿该方向的收缩量进一步增大(见图 3 曲线 (b))。当施加的恒定磁场与测量方向垂直时, 由于磁场引起的变体择优取向导致样品沿磁场方向收缩, 相应地将导致样品沿测量方向伸长, 其结果与样品相变时沿测量方向的自发收缩刚好相反。在这种情况下, 当磁场强度的大小增加到一定值时, 磁场诱导的沿生长方向的应变就可完全抵消掉材料沿该方向的自发收缩量, 再进一步增大磁场, 材料在应变测量方向的应变就会由负值变为正值<sup>[7]</sup>。本文目前的结果(见图 3 曲线 (c))表明施加垂直于应变测量方向的磁场直到饱和, 磁场干预下的相变应变仍为负值, 说明在目前所研究的样品中, 外加沿 [010] 方向的磁场引起的样品沿 [001] 方向伸长的形变不足以抵消内应力导致的样品沿该方向收缩的形变。

在不同特定温度下, 沿 [001] 方向测量得到的磁感生应变随磁场变化的关系曲线见图 4。图 4 曲线是在自由相变完成后的降温过程中测量得到的, 所加脉冲磁场沿应变测量方向。从图 4 可以看出, 在某一特定的温度, 随着磁场的增加, 磁感生应变逐渐增大, 当磁场增加到约为 0.6 T, 磁感生应变趋于饱和。此外, 从图 4 也可以看出, 温度越高, 相应的磁感生应变越大; 温度越低, 磁感生应变越小。在略低于马氏体相变完成温度 ( $M_f = 271$  K) 的 268 K, 饱和磁感生应变约为 -0.8%; 在 202 K, 磁感生应变仅为 -0.39%。温度仅仅降低 66 K, 磁感生应变就减小为 268 K 时的 1/2。一方面说明最大的磁感生应变发生在刚低于马氏体相变完成时的温度附近; 另一方面表明  $\text{NiMnGa}$  单晶的磁感生应变具有明显的温度依赖性。这是由于磁感生应变来自于磁场驱动下的马氏体孪晶界移动<sup>[12]</sup>, 而马氏体孪晶界运动强烈依赖温度和材料的内应力情况, 温度越低, 由温度和内应力情况决定的孪晶界移动所需克服的能量势垒越高<sup>[13]</sup>。因此, 随着温度的降

低,磁感生应变量越来越小。

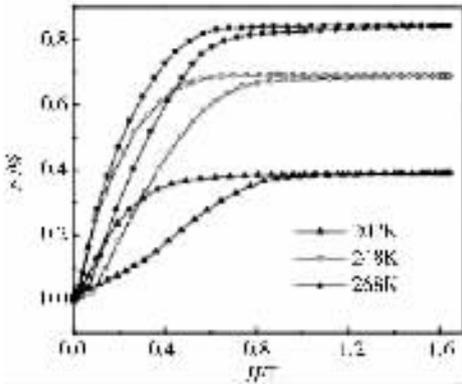


图 4 [001]方向测量得到的磁感生应变曲线

如果在降温过程中施加一个恒定的磁场(即场冷却),便可得到更大的磁感生应变。大的磁感生应变量对材料用作磁驱动元器件是更为有利的。图 5 即为磁场冷却下在 268 K 测量得到的磁感生应变曲线。磁场冷却及测量为:首先,把样品在一个恒定的,与应变测量方向垂直的(这里所加磁场沿 [010] 方向)1.2 T 的磁场下从室温冷却到一个特定温度(268 K);其次,保持温度在 268 K 不变,卸载下磁场,然后,转换磁场到与待测量应变方向相同的方向,这里使脉冲场沿 [001] 方向,再测量磁感生应变。从图 5 可以看出,在第一循环过程中,获得的磁感生应变高达 -2.0%,但它是不可逆的。然而,在以后的多次循环中,每次循环磁感生应变都是可逆的(为了清楚起见,图 5 仅给到第二循环),这个可逆的应变量达 -1.5%,它几乎是自由冷却下获得的磁感生应变的 2 倍,高于曾经报道的在自由(无外加载)NiMnGa 单晶样品中获得的最大(-1.2%)磁感生应变值<sup>[14]</sup>。

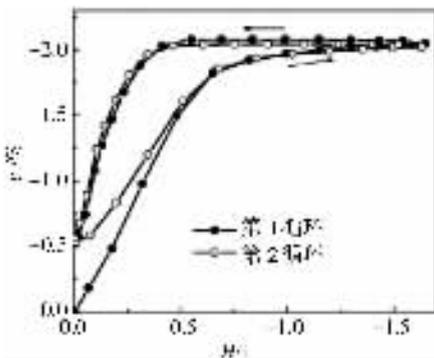


图 5 268 K 测得的磁感生应变曲线

前人的研究结果指出<sup>[1,15]</sup>,在 NiMnGa 合金的马氏体态施加一个单轴应力,可把马氏体压成单变体。然后施加一个与预应力相垂直的磁场,可获得

一个非常大的磁感生应变。然而,如此获得的磁感生应变大多是不可逆的,而且磁感生应变仅仅发生于第一循环过程中。Heczko 等<sup>[15]</sup>曾经报道了在外加预应力处理的 NiMnGa 样品获得了高达 -5.3% 的可逆磁感生应变。作为对比,本文目前所获得的磁感生应变量相对低,但本文的样品仅在磁场下冷却,不需外加预应力,其操作更易实现。此外,本文所研究单晶的自发相变应变高达 -1.62%(见图 3),表明 Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 单晶在形状记忆效应和磁感生应变两大功能上都具有较好的应用指标。

### 3 结语

对提拉法生长的 Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> 单晶进行了交流磁化率、电阻、有无磁场下的相变应变和磁感生应变测量。结果发现,该材料沿单晶生长方向的自发相变应变约为 -1.62%;沿样品立方母相的[001]施加 1.2 T 的磁场,在样品[001]方向上诱导产生的饱和相变应变量达 -2.8%。若把该晶体在一个沿[010]方向的 1.2 T 的磁场下冷却到马氏体相,再卸掉磁场,然后在 268 K 沿晶体的[001]方向进行磁感生应变测量,经过第一个循环后,可获得一个量值高达 -1.5% 的且可逆的磁感生应变,该值近似为零场下冷却测量得的磁感生应变的 2 倍,预示该材料具有较好的应用功能。进一步分析表明,磁感生应变和磁增强相变应变的机制是通过孪晶界移动的方式导致的马氏体变体沿磁场方向的择优取向。

致谢:对 M05 组老师的指导和帮助表示真挚的感谢。

### 参考文献:

- [1] MURRAY S J, MARIONI M, ALLEN S M, et al. 6% Magnetic-field-induced Strain by Twin-boundary Motion in Ferromagnetic Ni-Mn-Ga [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(6): 886-888.
- [2] PASQUALE M, SASSO C P, BESSEGHINI S, et al. Temperature Dependence of Magnetically Induced Strain in Single Crystal Samples of Ni-Mn-Ga [J]. J Appl Phys, 2002, 91(10): 7815-7817.
- [3] VASILEV A N, BOZHKO A D, KHOVAILO V V, et al. Structural and Magnetic Phase Transitions in Shape-memory Alloys Ni<sub>2</sub>+xMn<sub>1-x</sub>Ga [J]. Phys Rev B, 1999, 59(2): 1113-1120.
- [4] WEBSTER P J, ZIEBECK K R A, TOWN S L, et al. Magnetic Order and Phase Transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa [J]. Phil Mag B, 1984, 49(3): 295-310.

- [ 5 ] ENKOVAARA J , AYUELA A , NORDSTROM L , et al. Magnetic Anisotropy in Ni<sub>2</sub>MnGa [ J ]. Phys Rev B , 2002 , 65 : 134422.
- [ 6 ] LIKHACHEV A A , ULLAKKO K. Quantitative Model of Large Magnetostrain Effect in Ferromagnetic Shape Memory Alloys [ J ]. Euro Phys J B , 2000 , 14( 2 ) : 263-267.
- [ 7 ] WANG W H , WU G H , CHEN J L , et al. Stress-free Two-way Thermoelastic Shape Memory and Field-enhanced Strain in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub> Single Crystals [ J ]. Appl Phys Lett , 2000 , 77 : 3245-3247.
- [ 8 ] OUTSUKA K , WAYMAN C M. Shape Memory Materials [ M ]. United Kindom : Cambridge University Press , 1998.
- [ 9 ] TICKLE R , JAMES R D. Magnetic and Magnetomechanical Properties of Ni<sub>2</sub>MnGa [ J ]. J Magn Mater , 1999 , 195 : 627-638.
- [ 10 ] MARTYNOV V V , KOKORIN V V. The Crystal Structure of Thermally and Stress-induced Martensitic in Ni<sub>2</sub>MnGa single Crystals [ J ]. J Phys III. France , 1992 , 2 : 739-749.
- [ 11 ] WANG W H , WU G H , CHEN J L , et al. Effect of Internal Stress and Bias Field on the Transformation Strain of the Heusler Alloy Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24.4</sub>Ga<sub>23.6</sub> Single Crystals [ J ]. J Phys Condens Matter , 2000 , 12 : 6287-6293.
- [ 12 ] O'HANDLEY R C. Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape-memory Alloys [ J ]. J Appl Phys , 1998 , 83( 6 ) : 3263-3270.
- [ 13 ] FALK F , KONOPKA P. Three-dimensional Landau Theory Describing the Martensitic Phase Transformation of Shape-memory Alloys [ J ]. J Phys Condens Matter , 1990 , 2 : 61-77.
- [ 14 ] WANG W H , WU G H , CHEN J L , et al. Intermartensitic Transformation and Magnetic-field-induced Strain in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> Single Crystals [ J ]. Appl Phys Lett , 2001 79 : 1148-1150.
- [ 15 ] OHECZKO O , GLAVATSKA N , GAVRIJUK V. Influence of Magnetic Field and Stress on Large Magnetic Shape Memory Effect in Single Crystalline Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Alloy at Room Temperature [ J ]. Mater Sci Forum , 2001 341 373-376.

## Giant Spontaneous Phase Transformation Strain and Magnetic-field-induced Strain in Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> Single Crystal

*YOU Su-qin , WU Liang , KONG Chun-yang , MA Yong , YANG Xiao-hong , CUI Yu-ting*

( College of Physics and Information Technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

**Abstract** Characteristics of the martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> single crystal is investigated by the means of alternating-current magnetic susceptibility , resistance , and strain measurements with and without a biasing magnetic field. We deal the synthetical material with two-step annealing technics. As a result , a large spontaneous two-step shape memory effect with the strain high to -1.62% is found in the material after annealing. When the sample is cooled to the martensitic phase in a DC magnetic field applied perpendicular to the measuring direction of the strain , a large and reversible MFIS up to -1.5% is obtained. It indicates that the material possesses practical applications. This value of -1.5% is approximately two times larger than that detected in zero field cooling. And it is larger than the largest magnetic field-induced strain of -1.2% obtained in a free single crystal NiMnGa which was once reported. The results are discussed with respect to the growth mechanism of single crystals and the shape memory characteristics. The further analysis indicates that the mechanism of magnetic field-induced strain and magnetic enhancement transformation strain are attributed to the preferential orientation of the martensitic variants , which are induced by twin boundary motion along the magnetic field direction.

**Key words** martensitic transformation ; shape memory effect ; magnetic-field-induced strain

( 责任编辑 欧红叶 )