单晶 Ni₅₂Mn₂₄Ga₂₄中马氏体变体择优取向的物理表征*

孟凡斌²) 阎丽琴²) 曲静萍²) 李养贤²)

1(中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室,北京 100080)

2(河北工业大学材料与工程学院,天津 300130)

(2003年8月4日收到 2003年9月3日收到修改稿)

利用各种实验手段对 Ni₅₂ Mn₂₄ Ga₂₄ 单晶中马氏体变体的择优取向进行了表征.针对金相观察、磁场干预的相变 应变、磁感生应变等实验结果,分析了马氏体相变过程变体自发择优取向和磁诱导择优取向的机理.根据不同方向 磁场干预相变应变的结果,计算了 Ni₅₂ Mn₂₄ Ga₂₄ 单晶中等效取向内应力的大小约为 2.45 MPa.从变体择优取向造成 的有效弹性和磁畴分布两个方面,对单晶样品在[001 fft 010 j两个等价的晶体学方向上磁感生应变特性的差别,包 括最大应变值、饱和场、滞后效应和起始磁场数值的参数,进行了分析和讨论.

关键词:马氏体相变,择优取向,内应力,磁感生应变 PACC:6470K

1.引 言

铁磁形状记忆合金 Ni, MnGa 是具有双向形状记 忆和磁感生应变的新型功能材料^{12]},其磁感生应变 的产生机理是通过孪晶界移动马氏体变体向磁场方 向的重取向^[3];而产生大的形状记忆效应的应变量 的原因是相变过程中,马氏体变体自发地发生择优 取向或外界加载诱导马氏体变体发生择优取向[12]. Ni₂MnGa 晶体的高温母相为 L2₁ 立方结构(空间群 $Fm\overline{3}m$)自由降温相变生成的马氏体相为四方结 构.根据传统的 Bain 马氏体相变晶体学模型,相变 时母相的立方晶格沿一个晶轴收缩大约6%(一般 定义为c轴),而另两个晶轴稍有相同程度的伸长 (定义为a和b轴),便形成四方结构的马氏体晶 格. 由于立方母相三个晶轴在晶体学上的等价性, 因此它们都有可能成为四方结构的 c 轴.在理想 (无外加负载和内应力)的自由状态下相变生成的马 氏体变体的 c 轴在空间应是接近等概率分布的,也 就是说 具有不同 c 轴取向的马氏体变体应占有相 等的体积分数 因此不会形成择优取向,但是,我们 在对提拉法(czochralski法)生长的Ni,MnGa单晶的

研究中发现 单晶样品中马氏体变体产生了择优取 向[45].变体的择优取向是材料产生好的应用指标, 如大的形状记忆形变和恢复率,以及大的磁感生应 变所必须的.同时,由于变体的择优取向,有可能在 等价的晶体学方向上产生各向异性,本文报道了马 氏体变体择优取向的各种观察结果,以及 Nis Mn₂ Ga¼单晶中在 001 和 010 两个等价方向上,自发和 磁控制的双向形状记忆效应 磁感生应变、弹性特性 以及它们的温度关系等诸多物理性质的差异,分析 表明提拉法生长单晶过程中,定向凝固在材料内部 引入了一定大小的取向内应力,正是该取向内应力 诱导了相变过程中马氏体变体的择优取向 产生了 较大的自发相变应变.根据横向磁场下相变应变为 零的测量结果,计算了样品内等效应力的数值,实验 结果表明马氏体变体的这种自发的择优取向,也导 致了沿 001 和 010 两个母相等价晶轴方向的饱和 磁感生应变的大小和磁感生应变曲线的特征具有明 显的差异,对此我们进行了详细地分析和讨论.

2. 实 验

合金的原料是纯度为 99.95% 的 Ni, Mn 和 Ga

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50131010)资助的课题.

[†]E-mail:userm201@aphy.iphy.ac.cn 电话 010-82649247.

单质金属. 组分为 Ni₅₂ Mn₂₄ Ga₂₄ 的单晶样品利用 MCGS-3 设备 采用提拉法在高纯氩气中沿立方 L2, 结构的 < 001 > 方向族的某一个方向生长. 其生长 参数:生长速率为15-30 mm/h, 籽晶杆转速为30 r/min.生长后的单晶在真空石英管中 800℃高温退 火4天,然后快速冷却到 500℃保温 24h,再缓慢冷 却到室温,以消除晶体内的杂散内应力,样品用电弧 线切割方法切成侧面为 {100 } 面的 2mm × 5mm × 12mm的薄片用于应变测量,其长轴方向为生长方 向,并将该方向按习惯定义为[001].应变测量采用 标准应变片 测量方向为{100] 面上的[001] 和[010] 两个方向,外加磁场也分别在这两个方向上.样品为 1mm × 1mm × 5mm 的长条用于磁性测量,相变参数 由交流磁化率测量获得,所有变温测量过程中的加 热和冷却速率均为 0.02 K/s. 样品的变体观察采用 光学显微镜的金相观察方法.

3. 结果和讨论

图 1 示出单晶样品的金相观察结果. 抛光样品 表面上沿生长方向整齐排列的浮凸意味着马氏体变 体的择优排列.这是在没有外加应力和磁场的自由 样品上形成的.这种择优排列,在高质量的单晶样品 中是常见的,但是只出现在前面定义的[001]方向. 我们也曾经做了一些单晶样品,在它们生长期间,故 意引入一些不稳定生长条件.在这些样品中,马氏体 的变体取向则明显地趋向混乱.这说明,在样品制备 时,由于工艺特点使样品内部被引入了一些相关的 因素,它们在样品发生相变时驱动或引导了马氏体 变体的成核和择优取向排列.



图 1 单晶样品在 {001)面上的金相观察 ,浮凸在 001)方向平行 整齐排列

单晶样品的交流磁化率测量得出,Ni₅₂ Mn₂₄ Ga₂₄



图 2 样品沿[001]方向的相变应变与外加磁场的大小和方向的 关系.图中将样品上所加恒定磁场沿样品的[001]和[010]方向的 增加,分别表示为沿横坐标自零点指向右方和左方

单晶的马氏体相变温度 $T_m = 286 \text{K}$ 、完成温度 $M_f =$ 284K,马氏体逆相变开始和完成温度分别为 As = 292K和 $A_f = 295$ K,热滞后 $\Delta T = A_f - M_s = 8$ K.这些 结果说明单晶样品具有很好的热弹性马氏体相变特 性.图2是样品沿[001]方向,也就是生长方向的相 变应变数值与外加磁场的强度和方向的关系. 可以 看出,零磁场下该材料自发地沿生长方向产生一个 收缩形变,应变值为-1.2%(负值代表收缩).若在 相变过程中施加恒定磁场 ,则外加磁场与测量方向 相同(即沿)001 访向)时,样品仍然产生收缩形变, 且应变量随磁场强度的增大而增大,并在1.2T的磁 场下接近饱和.磁场对相变应变的增强作用,使相变 应变量最高达 - 4.0%, 而若将外加磁场的方向改变 成与测量方向垂直(施加到[010]方向),则样品在 [001 访向的相变应变出现由收缩改变成膨胀的倾 向.但由于样品在该方向上原有的-1.2%的自发应 变 因此在磁场较小时,样品表现出沿 001 1方向的 收缩量逐渐减小;当磁场为 0.3T 时,磁场引导的应 变与自发应变量相等 [001] 访向的应变量为零 :继 续增大磁场 样品在 001 方向上由原来的收缩变为 伸长 在 1.2T 的磁场下 样品沿 001 方向的伸长量 约为 1.6%. 当磁场超过 1.2T, 两方向磁场下的相变 应变量都不再发生明显的变化,说明样品受磁场控 制的相变应变达到饱和.

Ni₂MnGa 晶体的母相晶格为立方结构,马氏体相晶格为四方结构.在材料发生从立方结构向四方

结构转变的马氏体相变时,根据弹性能竞争模型⁶¹ 可知,分别以立方结构的*a*,*b*和*c*三个晶轴为四方 结构的*c*轴的三种变体的体积分数,在没有内外应 力及其他作用的理想状态下是接近相等的.同时,样 品的体积变化和某个特定方向的形变也应该取最小 值,以保证相变后系统的自由能最小.

图 2 零磁场下获得的自由样品的自发相变应变 高达 1.2% 并且总是发生在单晶的生长方向上.这 一事实使我们有理由认为 ,样品内部存在着生长过 程中较大温度梯度造成的取向内应力^[7].正是这种 内应力的存在 ,造成了图 1 的变体关于生长方向的 整齐排列和图 2 中的自由样品高达 1.2% 的收缩 形变.

图 2 进一步表明,在相变时外加一个磁场,则它 与原有的内应力共同作用,产生了新的马氏体变体 择优排列的形式.在 Ni₂MnGa 铁磁材料中,马氏体四 方晶格的短轴(*c*轴)是易磁化轴,而且马氏体结构 有着比立方结构更强的单轴磁晶各向异性(*K*≈ 10⁶ erg/cm³)⁸¹.外加磁场下,材料发生马氏体相变的 过程中,一个非常小的单畴马氏体变体晶粒(或称为 马氏体核)的磁能部分可写成

E = VK₁sin²θ - VM_sHcos(φ - θ) (1)
这里 V 是马氏体核的体积, K₁ 是磁晶各向异
性常数, M_s 为马氏体单位体积的饱和磁化强度, H
为磁场强度, θ 为易轴和磁化强度之间的夹角, φ 是
外加磁场与易轴之间的夹角.(1)式中第一项为磁各
向异性能,第二项是 Zeeman 能.

如果磁场沿立方晶体的[001]方向,由(1)式,则 *c*轴与*H*平行的马氏体核的磁能为

$$E_{//} = -VM_{\rm s}H. \tag{2}$$

而 c 轴与 H 垂直的马氏体核的磁能为

$$E_{\perp} = VK_1 \sin^2 \theta - VM_S H \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right).$$

在饱和磁场下 $\left(\theta = \varphi = \frac{\pi}{2} \right)$ 为

$$E_{\perp} = VK_1 - VM_SH. \qquad (3)$$

因此饱和磁场下,上述两种不同取向的马氏体核之间的能量差为

$$\Delta E = VK_1. \tag{4}$$

正是由于有了这个能量差,使得 *c* 轴平行于磁场的马氏体核优先生成.这些马氏体长大后也是择优排列的.这样,在[001]方向施加磁场以及内应力的作用使更多的变体择优取向,因此,在[001]方向

的负应变(收缩) 变得更大,是零磁场的3倍多.

若外加磁场沿垂直生长方向,将导致某些变体 在磁场的作用下,选择与内应力驱动的择优取向不 同的方向择优取向,这样,样品沿生长方向的收缩量 减小(相比自发收缩量),继续增大磁场,样品沿生长 方向就可能由原来的收缩变为伸长,如图2左半边 所示.图2中也显示出,沿010〕方向施加的磁场增 大到一定程度,便可导致样品沿生长方向的应变量 为零,说明横向外加磁场在单晶生长方向引起的变 体择优取向,完全抵消了材料中取向内应力在该方 向引起的择优取向.在这种情况下,外加磁场引起的 等效应力可作为衡量内应力作用的量度,据此,可估 算出该内应力的大小.对 Ni₂MnGa 铁磁合金,与磁场 *H* 相应的等效应力为^[9]

$$\sigma = \frac{M_{\rm s}H}{\varepsilon_0} , \qquad (5)$$

其中 M_s 为样品在马氏体相的饱和磁化强度 , $\epsilon_0 = 6.56\%^{[10]}$ 为 Ni₂MnGa 晶体学上由立方晶格到四方晶格的最大形变量. Ni₅₂Mn₂₄ Ga₂₄单晶样品马氏体相的饱和磁化强度 $M_s = 66$ emu/g(280K)^{11]},由图 2 知使生长方向应变为零的横向外加磁场为 0.3T,由(5)式计算得该样品的取向内应力约为 $\sigma = 2.45$ MPa.我们在以往的报道中始终认为,单晶样品中存在取向的内应力,是其中马氏体变体择优取向的主要原因.这里,我们根据图 2 的测量结果,报道了相应的取向内应力的数值.

马氏体变体对于某个特定方向的择优取向,有 可能造成样品物理性质的各向异性.需要说明的是, 一般意义上的各向异性是指不同晶体学方向(比如 <001 > 和 < 110 > 两个方向族)之间的物理性质的 差别.而我们的单晶样品中产生马氏体变体择优取 向的起因,是样品制备过程(单晶生长)中,沿生长方 向(习惯定义为[001])的有取向性的内应力.这个内 应力在其他与[001]等价的晶体学方向上是不存在 的.因此,这种变体被择优取向的样品,不仅在不同 晶体学方向(比如[001]与[110])间存在各向异性, 而且在等价的晶体学方向,比如[001]和[010]间,也 会造成物理性质的差异.本工作研究的"各向异性" 是指在等价的[001]和[010]两个方向的物理性质 差别.

图3示出在三个给定的温度下,单晶样品在 [001【生长)方向和[010【垂直生长)方向的磁感生 应变,数据是在自由相变完成后的降温过程中测量



图 3 单晶样品在 001 【 a)和[010 【 b)方向的磁感生应变 ,其中 (a)和(b)对应的脉冲磁场分别沿样品的[001]和[010]方向

得到的.可以看出,两个方向的磁感生应变行为的相 同点为 施加磁场,最初应变量非常小,当磁场增大 到一定值时,磁感生应变迅速增大,然后逐渐趋于饱 和状态.当磁场降低时,磁感生应变曲线不沿原路返 回,有一个滞后效应.此外,磁感生应变在相变点附 近有最大值,偏离相变温度,应变量单调减小.这种 磁感生应变特性在001 方向和010 方向的差别也 是很明显的.前者在对应温度下的饱和磁感生应变 量都大于后者;应变饱和的磁场和滞后效应,以及启 动磁感生应变的最初磁场等参量,前者均小于后者.

目前,公认的磁感生应变的产生机理是磁场驱动的变体间孪晶边界的移动.O[']Handley^[3]指出,孪 晶界两侧变体间的 Zeeman 能差提供孪晶界移动的 驱动力.样品在磁场作用下改变形状,实质上是引入 磁能之后,系统通过内部弹性能的变化实现与磁能 达到新的平衡.因此,上述两个方向的磁感生应变行 为的差异,都可以在材料的弹性特性和磁性特性的 进一步研究中得到解释.

利用饱和磁感生应变的温度特性可以获得材料 的弹性特性. Chemenko 等人的超声测量结果表 明^[12],Ni₂MnGa 单晶的各种弹性常数在相变时出现 最小值.如剪切弹性常数 *C*[']在 200K 为 200GPa,接近 相变点(260K),变为 55 GPa,在 60K 的温度间隔中



图 4 [001]和[010]两个方向的饱和磁感生应变(a)和有效弹性 常数(b)的温度关系

降低至 1/4. 根据 O 'Handley 的变体垂直排列的模 型^[3] 磁感生应变 ε 与有效弹性常数 *C* 有如下关系

$$\varepsilon = \frac{M_{\rm s}H}{Ce_0^2} - \frac{M_{\rm s}^2H^2}{4K_{\rm u}Ce_0^2}.$$
 (6)

不同温度下饱和磁化强度 M_s、饱和场 H_s和磁晶各 向异性常数 K₁ 可从对材料的磁性研究中得出^[11], 应变量 ε 取相应温度下的饱和值 , $e_0 = 6.10\%$ 为正 配分比 Ni, MnGa 晶体马氏体态的最大晶体学磁感生 应变量^[10].由我们的两个方向测量到的磁感生应变 的饱和值以及由此根据(6)式计算的弹性模量的温 度关系示于图 4. 由于有效弹性常数 C 是材料反抗 李晶界移动的有效硬度[3],过大的 C 值将导致孪晶 界难以移动,几乎得不到磁感生应变;过小c值的 情况下 尽管孪晶界易于移动 但较低的磁场下材料 的磁化便达到饱和,这不符合 Ni, MnGa 材料的磁化 特点(该材料马氏体相磁化到饱和需较大的磁场 通 常饱和场约为 0.8T). O 'Handley 曾对 Ni, MnGa 材料 的有效弹性常数进行估算,在存在较大磁感生应变 的情况下,得出 $\frac{1}{2}$ $Ce_0^2 \approx 2 \times 10^5$ — 30×10^5 J/m^{{[3]},由 图 4(b) 知 我们计算得出的有效弹性常数在此估计 范围内 而且与 Chernenko 等人测量^[12]得到的剪切 弹性常数 C' 随温度变化的关系相符, 有效弹性常数

定性地反映了材料的弹性性质,因此图4(a)中两个 方向上的磁感生应变的温度关系差异可以归因于两 个方向上的弹性性质的差别.如图4(b)所示,从相 变点附近降低温度[001 方向的有效弹性常数在各 个对应的温度下,均低于[010 方向.并且,前者的温 度关系曲线的斜率要大于后者.这一结果清楚地表 明,由于马氏体变体的择优排列,造成了单晶样品在 两个等价方向上弹性特性的'各向"异性.

同时,这个弹性特性的差别,也造成了图3所示 的两个方向磁感生应变行为的不同.磁感生应变是 孪晶界移动的驱动力与阻力(这里是材料的弹性)的 竞争.弹性模量较大的方向,孪晶界移动所需的能量 亦大,因此[010]方向磁感生应变曲线的变化趋势 相对较缓慢,较难达到饱和,饱和场也较大;曲线较 大的滞后意味着需要更大的磁能来克服弹性势垒. 而001 方向由于弹性模量较小,则磁感生应变曲线 的变化趋势较为陡峭,滞后小而易达到饱和.另外, 根据(6)式,弹性模量大,则饱和磁感生应变小.由 此,从弹性特性的角度,两个方向磁感生应变的四个 性质的差别中上述的三个已经获得了解释.

图 3 中两个方向磁感生应变曲线的起始部分的 差别可以从单晶样品的磁化特性给予解释.我们曾 经测量过这两个方向的 *M-H* 曲线,发现 Ni₅₂ Mn₂₄ Ga₂₄单晶样品沿母相[001]的磁化过程中没有畴壁 移动的过程,从零场到饱和完全表现出孪晶界参与 移动的磁矩转动表象.而[010]方向则表现出在起始 一段区间(约在0—0.2T)为畴壁移动,而后才有孪 晶界参与移动的三段式的磁化曲线¹¹¹.[010]方向 较大的起始磁场,是由于一部分 Zeeman 能首先转化 为畴壁移动,然后才导致孪晶界移动的表现.两个等 价的晶体学方向上的磁晶各向异性应该是相同的, 因此很明显,它们不同的磁化行为,反映了择优取向 的变体的孪晶界约束了磁畴在两个方向上的排列 取向.

4. 结 论

本文利用了多种实验手段对 Ni₂ MnGa 单晶样品 中马氏体变体择优取向进行了表征.这种择优取向 产生了沿 001 方向的独特的 – 1.2% 自发收缩相变 应变.结合样品的制备特点,认为是单晶中生长工艺 造成的内应力引导了样品中马氏体变体的择优取 向.研究指出,材料的内禀磁晶各向异性和外磁场在 施加方向形成的马氏体成核能量差,是形成磁场增 强的相变应变效应的根本原因.利用磁场对相变应 变的作用特性和采用了一些计算,我们获得了等效 内应力数值为 2.45MP.在 001 承[010]两个等价方 向上,磁感生应变的各种特性都有所不同.其中饱和 磁感生应变、应变饱和磁场和滞后效应的差别,为变 体择优取向造成的有效弹性的各向异性所解释.而 启动磁感生应变的最初磁场的差别,则被归结为择 优取向的变体的孪晶界对磁畴的约束.

- [1] Ullakko K , Huang J K , Kantner C , O 'Handley R C , Kokorin V V 1996 Appl. Phys. Lett. 69 1966
- [2] Wang W H et al 2000 Appl. Phys. Lett. 77 3245
- [3] O'Handley R C 1998 J. Appl Phys. 83 3262
- [4] Liu Z H et al 2001 Acta Phys. Sin. 50 234(in Chinese)[柳祝红 等 2001 物理学报 50 234]
- [5] Gao S X et al 2002 Acta Phys. Sin. 51 332(in Chinese] 高淑侠 等 2002 物理学报 51 332]
- [6] Curnoe S H and Jacobs A E 2000 Phys. Rev. B 62 R11925
- [7] Wang W H et al 2000 J. Phys. : Condens. Matter 12 6287
- [8] Tickle R and James R D 1999 J. Magn. Magn. Mater 195 627
- [9] Likbachev A A and Ullakko K 2000 Phys. Lett. A 275 142
- [10] Webster P J et al 1984 Phil. Mag. B 49 295
- [11] Qu J P , Wang W H and Meng F B 2002 Chin . Phys . Lett . 19 591
- [12] Chernenko V A , KoKorin V V , Vasil 'ev A N and Savchenko Yu I 1993 Phase Trans. 43 187

Cui Yu-Ting¹) Hu Hai-Ning¹) Liu Guo-Dong¹) Dai Xue-Fang¹) Liu Zhu-Hong¹) Zhang Ming¹) Chen Jing-Lan¹)

Wu Guang-Heng¹[†] Meng Fan-Bin²) Yan Li-Qin²) Qu Jing-Ping²) Li Yang-Xian²)

¹⁾(State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

²) (School of Materials and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjing 300130 , China)

(Received 4 August 2003; revised manuscript received 3 September 2003)

Abstract

The preferential orientation of martensitic variants in the single crystal $Ni_{52} Mn_{24} Ga_{24}$ has been characterized by various methods, such as optical microscopy observation, strain measurement, and magnetic field – induced strain (MFIS). The origin of the spontaneous preferential orientation of variants was attributed to the internal stress with a magnitude of about 2.45 MPa, as calculated based on the experimental data. We found that the preferential orientation of variants produced the anisotropy, different effective elastic constants and distribution of magnetic domain, between two equivalent crystallographic directions of [001] and [010]. The resulting MFIS properties, such as saturated MFIS, saturated field, hysteresis effect and initial magnetic field have been discussed in detail.

Keywords : martensitic transformation, preferential orientation, internal stress, magnetic field-induced strair(MFIS) PACC: 6470K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China Grant No. 50131010).

[†]E-mail: userm201@aphy.iphy.ac.cn ,Tel 1010-82649247.