

Ni_{50.5}Mn_{24.5}Ga₂₅ 单晶的预马氏体相变特性^{*}

崔玉亭^{1) 2) 3)} 陈京兰²⁾ 刘国栋²⁾ 吴光恒^{2)†} 廖克俊³⁾ 王万录³⁾

¹⁾ 商丘师范学院物理系, 河南 476000)

²⁾ 中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

³⁾ 重庆大学理学院应用物理系, 重庆 400044)

(2004 年 2 月 23 日收到, 2004 年 5 月 24 日收到修改稿)

通过交流磁化率、电阻、有无磁场下的预相变应变、磁致伸缩和磁化强度测量, 系统研究了近正配分比 Ni_{50.5}Mn_{24.5}Ga₂₅ 单晶的预马氏体相变特性. 在自由样品中观察到预马氏体相变应变. 在预相变点, 沿 [010] 方向施加大小约为 80kA/m 的磁场, 在晶体母相的 [001] 方向上获得了高达 505ppm 的磁致伸缩, 该值是相同条件下晶体母相磁致伸缩量的 5 倍多. 同时, 报道了不同方向磁场对预相变应变干预的结果. 利用软模凝结的概念和依据单晶生长的特点, 分析了预相变应变产生的机理. 而磁场干预预相变应变的机理是磁场增大的磁弹耦合导致的晶格形变与材料内禀形变的竞争. 利用磁性测量结果证实和解释了预相变过程中 [001] 和 [010] 轴方向间进一步增大的各向异性. 进而对磁场沿 [001] 和 [010] 两个晶体学方向所导致的应变特性的差别, 包括最大磁致伸缩、饱和预相变应变、饱和场等, 进行了分析和讨论.

关键词: 预马氏体相变, 应变, 磁致伸缩, 磁弹耦合

PACC: 6470K, 7580

1. 引 言

郝斯勒(Heusler)合金 Ni₂MnGa 是同时具有铁磁性和热弹性马氏体相变的金属间化合物, 该材料除表现出相当强的铁磁性、温度诱发的双向形状记忆效应和较大的磁感生应变^[1-4]之外, 另一个引人注目的特点是对于某些近正配分比的材料在马氏体相变前, 发生所谓的预马氏体相变. 由于预相变包含着深刻的物理机理, 近年来备受人们的关注. 超声、磁化强度、交流磁化率、x 射线和中子散射等实验^[5-10]指出在预马氏体相变温度 T_1 附近材料的各种物理性质表现出明显的异常行为, 如剪切弹性常数变小, $TA_1(\eta, \eta, 0)$ 横向声子模在 $\eta = 0.33$ 处明显变软. 电子显微镜观察^[11, 12]发现预马氏体相变并没有引起宏观的四方形变, 而是形成微调制结构的预马氏体相, 并伴有晶格扭曲, 预马氏体相仍然保持立方母相的晶格对称性. 本文报道了对近正配分比 Ni_{50.5}Mn_{24.5}Ga₂₅ 单晶的预马氏体相变过程的磁致伸缩及自由状态和磁场干预下的预相变特性的观察结果. 在自由

样品中观察到预马氏体相变应变, 并在预相变点得到了高于母相 5 倍多的磁致伸缩. 同时发现磁场对预马氏体相变应变的干预作用不仅依赖外加磁场的大小而且也与外加磁场的方向有关; 即使磁场沿母相的 [001] 和 [010] 两个晶体学方向, 所导致的磁致伸缩、预相变应变的大小和磁化曲线的特征也具有明显的差异. 对此本文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 单质金属, 组分为 Ni_{50.5}Mn_{24.5}Ga₂₅. 单晶采用提拉法在高纯氩气中沿 $L2_1$ 立方结构的某个晶轴方向生长. 其生长参数: 生长速率 15—30mm/h, 籽晶杆转速 30r/min. 生长后的单晶用电弧线切割方法切成侧面为 {100} 面的 1mm × 6mm × 6mm 的薄片用于应变测量. 将生长方向定义为 [001], 四方薄片样品用 x 射线背反射 Laue 法定向, 将其切割成两条长边分别平行 [001] 和 [010] 方向. 应变测量采用标准形变电阻方法, 加热和冷却速率约为 1.2K/min. 电阻测量采

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50271083)资助的课题.

[†] E-mail: userm201@aphy.iphys.ac.cn; 电话 (010) 82649247.

用标准四端法,磁性测量采用超导量子干涉磁强计 (SQUID magnetometer)。

3. 结果和讨论

图 1 给出了降、升温过程中测量得到的交流磁化率随温度变化的关系曲线,测量所用磁场沿样品的 [001] 方向,大小为 $5 \times 80 \text{A/m}$,频率 77Hz 。可以看出,正、逆马氏体相变温度分别约为 $T_M = 123 \text{K}$ 和 $A_f = 133 \text{K}$,相变热滞后为 $\Delta T = 10 \text{K}$ 。另外,正如图中箭头标记的,在降温过程的 $T_1 = 202 \text{K}$ 和升温过程的 206K 材料的磁性质都有一个异常的变化,分别对应着降、升温过程的预马氏体相变。在较高温度,交流磁化率测量得出该材料的居里温度约为 $T_C = 375 \text{K}$ 。图 1 插图给出的是降温过程中电阻随温度变化的关系曲线,该曲线表现出明显的三段式特点。在 202K 附近曲线斜率的变化和 123K 附近曲线的跃变分别对应着预马氏体和马氏体转变。

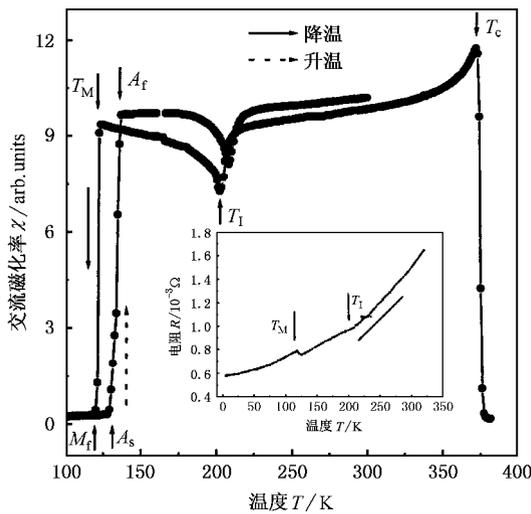


图 1 降、升温过程中交流磁化率随温度变化的关系曲线(插图是降温过程中电阻随温度变化的关系曲线)

图 2 为自由状态下(无外加载),沿样品的 [001] (曲线 a) 和 [010] (曲线 b) 方向同时测量得到的应变随着温度变化的关系曲线。从实验曲线可以看出,马氏体相变导致的 [001] 方向和 [010] 方向的形变量分别约为 -0.62% (负号表示收缩) 和 0.36% ;经逆马氏体相变,样品形状近似完全恢复。在如此低的相变温度下,材料仍表现出近似完全的双向形状记忆效应。在马氏体相变温度以上,冷却和加热过程的应变曲线在 T_1 附近分别呈现一个类似 V-形的异常变

化,导致样品沿 [001] 方向收缩。对比交流磁化率曲线,这种类似 v-形的异常变化显然是材料发生预马氏体相变的结果。由于这种 v-形的应变是预相变导致的,不妨称之为预相变应变,而把 v-形的峰高 ϵ_1 定义为预相变应变的大小(见图 2 插图)。为了一个更好的视野,图 2 插图给出了降、升温过程预相变点附近一段温度区间的应变随着温度变化的关系曲线。可以清楚地看出自由预相变应变非常小,沿 [001] 方向的应变量为 $\epsilon_1 = -160 \text{ppm}$,仅为该材料马氏体相变应变的 $1/40$ 。我们也测量了其它方向的预相变应变,发现沿 [010] (图 2 曲线 b) 和 [100] 晶轴方向样品伸长,但相应的预相变应变变量更小。其他近正配分比 Ni_2MnGa 材料的弹性模量^[5,6]、磁化强度^[7]、交流磁化率^[9]、x 射线^[10]和中子散射测量^[8]表明预马氏体相变是非常弱的一级相变,起源于软化的 TA_2 横向声子与磁子间的磁弹耦合^[13,14]。对 Ni_2MnGa 晶体进行的 Monte Carlo 模拟^[15]指出如果这种磁弹耦合足够强,相关到 TA_2 软模的原子位移可被冻结,即发生软模凝结现象,从而形成新相。Kokorin 等人的电子显微镜观察^[11]发现,这种软模凝结的结果,导致预马氏体相(从 T_1 到 M_s)的晶格发生扭曲,但晶体的立方对称性保持不变。由于对应 TA_2 软模凝结的静态原子位移在宏观上相对三个晶轴方向的等价性,通常难以观察到预马氏体相变产生的应变。Kokorin 等人曾报道^[11]在正配分比 Ni_2MnGa 单晶中观察到预马氏体相变导致的形变,但他们的样品被施加了一个 17.6MPa 的压应力。在

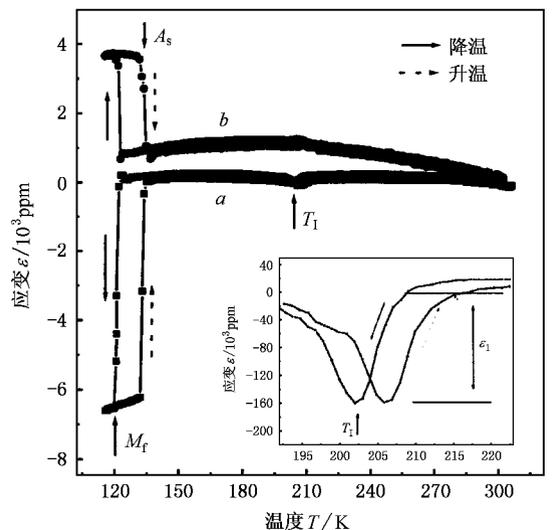


图 2 降、升温过程中应变随温度变化的关系曲线(插图是降温过程中在 T_1 附近一段温度区间的应变随温度变化的关系曲线)

目前的自由单晶样品中之所以观察到预相变应变, 我们认为这与 $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24.5}\text{Ga}_{25}$ 单晶母相存在的取向内应力有关. 实验表明提拉法生长单晶过程中, 因沿生长方向的温度不同于与之垂直的方向, 定向凝固将在晶体内引入一定大小的取向内应力^[16, 17], 该取向内应力可诱导马氏体变体沿生长方向择优取向, 导致样品沿生长方向收缩, 沿与之垂直的方向伸长 (见图 2). 因此, 有理由相信晶体内的这种取向内应力, 正如外加应力的作用一样, 干预了软模凝结, 导致对应 TA_2 软模凝结的原子位移在某一晶体学方向上更易发生, 或在某一晶体学方向上这种原子位移量相应较大. 宏观上导致样品沿 $[001]$ 方向表现出收缩的形变和沿与之垂直方向表现出伸长的形变.

图 3 给出了样品、应变测量方向和所加磁场之间的取向关系. 图 4 清楚地反映了样品在预马氏体转变过程的磁弹响应. 图 4 给出了在 240K (该温度远离预相变点, 在此温度下晶体处于母相状态)、202K (预相变点) 和 163K (预马氏体相) 的磁致伸缩随磁场变化的关系, 外加脉冲磁场分别沿母相的 $[001]$ (a) 和 $[010]$ (b) 方向. 可以看出随磁场的增加, 材料的磁致伸缩迅速达到饱和. 在 240K, 磁场沿 $[001]$ 方向产生的约 -105ppm 的饱和磁致伸缩略大于磁场沿 $[010]$ 方向 90ppm 的饱和磁致伸缩量, 但二者具有近似相等的饱和场, 约为 40kA/m . 在预相变点, 磁场沿上述两方向的磁致伸缩量分别增大到 -380ppm 和 505ppm , 分别是同方向脉冲场下母相磁致伸缩量的 3 倍和 5 倍多, 但磁场沿 $[010]$ 方向时需要更大的饱和场 (约为 80kA/m). 无论磁场沿 $[001]$ 方向还是沿 $[010]$ 方向, 预马氏体相比母相都具有稍大的磁致伸缩, 如在 163K, 磁场沿两方向的饱和磁致伸缩分别为 -150ppm 和 170ppm . 图 5 是磁场分别沿 $[001]$ 和 $[010]$ 方向的饱和磁致伸缩量随着温度变化的关系曲线. 该图反映了饱和磁致伸缩量随温度的演化, 即随着温度的降低, 在接近预相变点时, 饱和磁致伸缩量迅速增大; 在预相变点, 磁场沿 $[001]$ 和 $[010]$ 方向的磁致伸缩都达到最大, 进一步降温, 磁致伸缩量又逐渐减小, 并趋于稳定值. 超声测量^[5, 6]发现在预马氏体相变过程中, 伴随着 TA_2 声子的软化, 材料的剪切弹性模量有所变软, 而 $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ 的变化最为显著, 即随着温度的降低 C' 逐渐变小 (软化), 到预相变点 C' 达到最小, 然后随温度的降低 C' 又逐渐增大 (硬化). 显然上述饱和磁致伸缩量随温度的演化正是预相变导致材料弹性

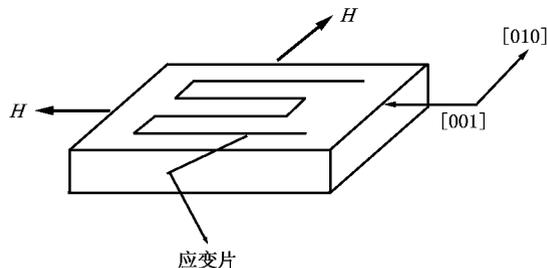


图 3 样品、应变测量方向和所加磁场之间的取向关系

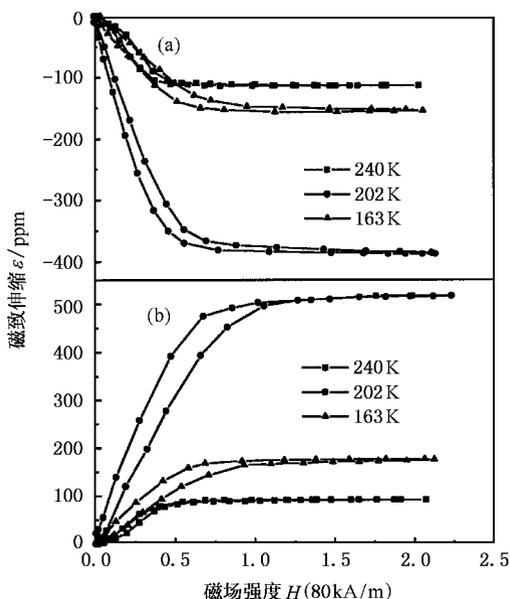


图 4 不同温度 $[001]$ 方向的磁致伸缩随磁场变化的关系曲线 (a) 磁场沿 $[001]$ 方向 (b) 磁场沿 $[010]$ 方向

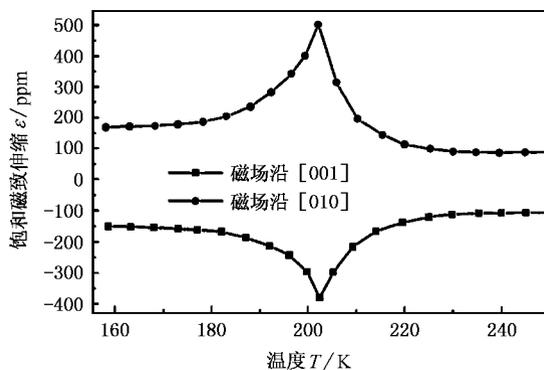


图 5 磁场分别沿 $[001]$ 和 $[010]$ 方向的饱和磁致伸缩量随温度的变化

特性变化的宏观反映. 但是依据超声测量, C' 在 T_1 的减小不足以产生高于母相几倍的磁致伸缩. 磁性测量^[7, 10]指出在预相变过程中存在较强的磁弹耦合

作用,而且这种磁弹耦合在预相变点及磁化到饱和时达到最大.由此可见,预相变点处最大的磁致伸缩正是在该温度有最大磁弹耦合的表现.

众所周知,理论上当立方晶体技术磁化到饱和时,沿[001]晶轴方向的磁致伸缩可表示为^[18]

$$\epsilon_{001}^{001} = -\frac{2}{3} \frac{A_1}{C_{11} - C_{12}}, \quad (1)$$

式中 ϵ 的上角标代表磁场方向,下角标代表应变测量方向, A_1 是磁弹耦合常数, C_{11} 和 C_{12} 是弹性模量.根据立方晶系单晶体的磁致伸缩表达式可得

$$\epsilon_{001}^{010} = \epsilon_{001}^{100} = -\frac{1}{2} \epsilon_{001}^{001}. \quad (2)$$

由此可见,对一个理想的 Ni_2MnGa 单晶(室温母相为 $L2_1$ 立方结构,空间群 $Fm\bar{3}m$),当应变测量固定在[001]方向时,磁场沿[010]方向的磁致伸缩应当是磁场沿测量方向磁致伸缩量的一半,且有相反的应变符号.图4在母相(240K)的测量指出脉冲磁场分别沿[001]和[010]方向时在[001]方向产生的磁致伸缩尽管有相反的应变符号,但却有差别不大的磁致伸缩量(分别约为-105和90ppm),显然不满足(2)式.这只能归结为磁场沿[001]和[010]方向所导致的磁弹耦合的强弱不同,说明即使在母相的两个晶轴间也存在着一程度的各向异性(或磁弹各向异性).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110两方向族)之间物理性质的差别,这里所说的“各向异性”是指在原本应当等价的立方晶轴之间物理性质的差异.事实上,我们的单晶样品在制备过程中,沿生长方向(习惯定义为[001]方向)引入了一定大小的取向内应力,这个取向内应力在其他与[001]等价的晶体学方向上是不存在的.显然,正是晶体内存在的这种取向内应力导致了母相的[001]和[010]方向间的各向异性.在预马氏体相,由图4和图5可知,在相同温度下,磁场沿[010]方向比沿[001]方向导致的磁致伸缩更大些,而且沿[010]方向需要相对较大的饱和场,说明预相变进一步增大了晶体[001]和[010]方向间的各向异性.

外加恒定磁场对预相变应变的影响也被观察.图6给出了[001]方向预相变应变的大小随磁场变化的关系,所加外场分别沿晶体的[001]和[010]方向.图6的曲线是每次带场从室温冷却到液氮温度,然后零场加热至室温,再在降温应变曲线上测量出预相变应变的大小而得到的.图6插图给出了一个在预相变点附近应变曲线随外加磁场变化的示例,

其中所加外场沿应变测量方向.可以看出,当磁场与应变测量方向同向(皆沿[001]方向)随外加磁场的增大预相变应变增大;当所加磁场超过200kA/m,预相变应变几乎保持-245ppm的应变不变.此情况下,磁场增强的预相变应变(净应变)约为85ppm,磁场干预预相变的饱和场约为200kA/m.当磁场沿[010]方向时,预相变应变在稍高的磁场(约280kA/m)才达到饱和,相应的饱和预相变应变量为-50ppm,磁场作用下的净应变为110ppm,略大于磁场沿[001]方向的净应变.目前,磁场干预预相变应变的微观机理还不清楚,从唯象角度,其机理应类似于图4的磁致伸缩,由于外加磁场迫使磁畴磁矩沿磁场方向取向,因此预相变过程中磁弹耦合增强.增强的磁弹耦合导致的晶格扭曲形变若与预相变时材料的内禀形变一致,该方向的预相变应变增大(正如图6磁场沿[001]方向的情形);反之,预相变应变减弱(正如图6磁场沿[010]方向的情形).因此,磁场干预预相变应变的机理在于增大的磁弹耦合导致的晶格扭曲(磁场导致的晶体形变)与材料的内禀形变的竞争.

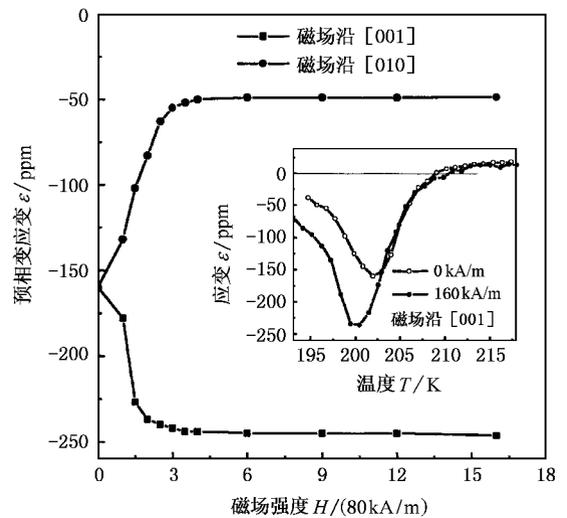


图6 [001]方向的预相变应变随磁场变化的关系曲线(插图给出了不同磁场下预相变应变随温度变化的示例)

为了揭示上述不同方向磁场下磁致伸缩大小和预相变特征的差异,我们完成了不同温度及不同方向磁场下的磁化曲线测量.图7给出了在预相变点磁场分别沿[001]和[010]方向的磁化曲线.可以看出,在预相变点磁场沿[001]和[010]方向有相等的饱和磁化强度,约为 $M_s = 69 \text{ emu/g}$,但有不等的饱和场,沿两方向的饱和场分别约为56kA/m和80kA/m.

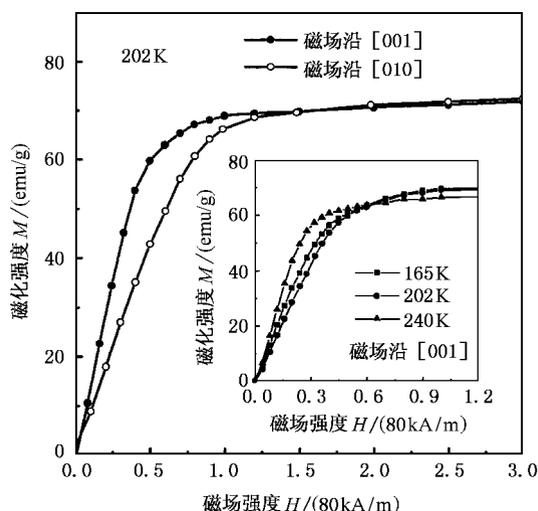


图7 [001]和[010]方向的磁化曲线(插图是[001]方向不同温度时的磁化曲线)

m ,这反映了在[001]和[010]方向间的各向异性.由于[010]方向有相对较大的饱和场,因此沿此方向施加磁场到饱和,能引起较强的磁弹耦合,能产生相对较大的饱和磁致伸缩和单纯由磁场干预的预相变应变.图7插图给出了不同温度(240K(母相),202K(预相变点)和165K(预马氏体相))磁场沿样品[001]方向的磁化曲线.可以看出,磁化到饱和和预马氏体相比母相需要更大的磁场;在预马氏体相,不同温度(202K和165K)尽管有近似相等的饱和场(约56kA/m)和磁化强度,但202K的磁化曲线表现出相对较大的起始磁场.这意味着施加同样大小的磁场,在预相变点有更强的磁弹耦合,相对能引起较大的磁致应变.此外,对比图4和图7,在温度相同和磁场方向一致的情况下,磁化曲线和磁致伸缩曲线有近似

相等大小的饱和场,但恒定磁场下(见图6),预相变应变达到饱和所需的外加磁场比相应磁化曲线的饱和场大得多.我们认为原因在于:静态磁场不但在预相变前就限制了母相磁畴的排列,而且在预相变发生过程中作为一个独立的外部参量干预了预相变,因而调整了材料的晶格动力学响应.因此,图4和图5预相变过程中磁场沿[001]和[010]的磁致伸缩特性的差异,包括在 T_1 的最大磁致伸缩量、饱和场及磁致伸缩量从母相到预马氏体相的演化,以及图6磁场干预预马氏体相变应变的效应,可以利用磁性测量的结果再结合弹性特性的变化(在预相变点,弹性模量 C' 最小,而磁弹耦合作用最强)而得到解释.

4. 结 论

本文系统研究了近正配分比 $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24.5}\text{Ga}_{25}$ 单晶自由预马氏体相变和磁场干预的预马氏体相变特性.沿晶体[001]方向观察到的-160ppm的自由预相变应变归因于取向内应力干预的软模凝结.在预相变点,当磁场沿[010]方向时,在[001]方向得到了高于母相相同条件下5倍多的磁致伸缩,表明在预马氏体相变点存在着较强的磁弹耦合作用.从唯象的角度,磁场干预预相变应变的效应是增大的磁弹耦合导致的晶格形变与材料的内禀形变竞争的结果.对磁场作用下的预马氏体相变应变和不同温度下的磁致伸缩的测量表明预相变过程中晶体的[001]和[010]两方向间表现出明显的各向异性,具体表现在当磁场沿这两个方向时产生的磁致伸缩量、饱和场及预相变应变间存在着明显差异.这种差异也被各种磁化曲线测量的结果所证实和解释.

[1] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
 [2] Liu Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 234 (in Chinese) [柳祝红等 2001 物理学报 **51** 234]
 [3] Murray S J *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886
 [4] Tickle R and James R D 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **195** 627
 [5] Comas A G, Obradó E, Mañosa L and Chernenko V A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7085
 [6] Stenger T and Trivisonno. 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2735
 [7] Zuo F, Su X and Wu K H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11127
 [8] Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P and Tanner L E 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15045

[9] Wang W H *et al* 2001 *J. Phys.: Condens. Matter.* **13** 2607
 [10] Yanwei Ma, Awaji S, Watanabe K, Matsumoto M and Kobayashi N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 37
 [11] Kokorin V V, Chernenko V A, Cesari E, Pons J and Segui C. 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 6457
 [12] Chernenko VA, Pons J, Segui C and Cesari E 2002 *Acta. Mater* **50** 53
 [13] Planes A, Obradó E, González-Comas A and Mañosa L 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 3926
 [14] Castán T, Planes A and Saxena A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134113
 [15] Castán T, Vives E and Lindgård P A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 7071
 [16] Wang W H *et al* 2000 *J. Phys.: Condens. Matter.* **12** 6287

- [17] Cui Y T *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 234 (in Chinese) [崔玉亭 等 2003 物理学报 **52** 234]
- [18] Vonsovsky S V (Ed) 1971 *Nauka, Moscow*, p1032

Characteristics of the premartensitic transition in the $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24.5}\text{Ga}_{25}$ single crystals^{*}

Cui Yu-Ting¹⁾²⁾³⁾ Chen Jing-Lan²⁾ Liu Guo-Dong²⁾ Wu Guang-Heng^{2)†} Liao Ke-Jun³⁾ Wang Wan-Lu³⁾

¹⁾*Department of Physics, Shangqiu Teacher's College, Shangqiu 476000, China*

²⁾*State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

³⁾*Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

(Received 23 February 2004; revised manuscript received 24 May 2004)

Abstract

The characteristics of premartensitic transition on nearly stoichiometric $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{24.5}\text{Ga}_{25}$ single crystals have been investigated systematically by various methods, such as the ac magnetic susceptibility, resistance, magnetostriction, premartensitic transition strain and magnetization measurement. The premartensitic transition strain in free samples was reported, and the enhanced premartensitic transition strain with an external magnetic field applied along the different directions was investigated. A large magnetostriction up to 505ppm in the [001] direction of the parent phase is obtained in a pulse magnetic field of about 80kA/m applied along the [010] direction at the premartensitic transition point, which is over five times larger than that in the parent phase. Based on the soft mode condensation and characteristic of the crystal growth, the mechanism of the premartensitic transition strain was analyzed. The effect of magnetic field intervened premartensitic transition strain is attributed to the competition between the crystal lattice deformation induced by the enhancing magnetoelastic coupling and the intrinsic deformation originated from the soft - mode condensation. We found that the premartensitic transition further generated the anisotropy between two crystallographic directions of [001] and [010], which is proved by the magnetization measurement. Furthermore, the resulting strain properties, such as the largest magnetostriction, the saturated premartensitic transition strain and saturated field, have been discussed in detail.

Keywords : premartensitic transition, strain, magnetostriction, magnetoelastic coupling

PACC : 6470K, 7580

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50271083).

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