

掺 Mn 对 NiFeGa 磁性形状记忆材料 单晶特性的影响*

于淑云¹⁾²⁾ 刘何燕¹⁾ 曲静萍¹⁾ 李养贤¹⁾
柳祝红²⁾ 陈京兰²⁾ 代学芳²⁾ 吴光恒^{2)†}

1) (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

2) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100080)

(2005 年 9 月 18 日收到, 2005 年 11 月 26 日收到修改稿)

在单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 中掺入少量 Mn, 对增强磁交换相互作用, 提高居里温度和稳定了 B2 相并增强晶格的刚度, 起到了非常明显的作用. Mn 的存在使样品中取向内应力得以保持, 提高了变体择优取向的水平, 大大提高了单晶的相变应变和磁场增强作用. 发现内应力对超弹性性质的影响也很明显.

关键词: 磁性形状记忆合金, NiFeGa, 单晶, 超弹性

PACC: 7500, 6470

1. 引 言

自从 1996 年 Ullakko 等人^[1]在 Ni_2MnGa 中发现了大的磁感生应变以来, 铁磁形状记忆合金由于其潜在的应用前景而成为重要的磁性功能材料. 目前已经开发出了 NiMnGa ^[2], NiMnAl ^[3], CoNiGa ^[4], CoNiAl ^[5], NiFeGa ^[6] 等一系列形状记忆合金. Oikawa 等人^[6]在 2002 年首先合成了具有形状记忆效应的偏离化学计量比的 NiFeGa 合金, 该类合金具有很好的热弹性马氏体相变和形状记忆效应, 并且具有很好的延展性, 克服了 NiMnGa 系列合金比较脆, 难以机械加工的缺点. Morito 等人^[7]在 $\text{Fe}_{19.3}\text{Ni}_{54.2}\text{Ga}_{26.5}$ 单晶中仅得到了 0.02% 的磁感生应变, 为了提高磁晶各向异性性能, 在 NiFeGa 合金中掺入了适量的 Co^[8], 将磁感生应变提高到 0.07%. 尽管如此, NiFeGa 材料的磁感生应变还是比 NiMnGa 小得多. 此外, NiFeGa 合金在形状记忆效应中的相变应变也很小^[9]. 因此, 后续的工作比较集中在超弹性方面的研究^[10,11]. 本文讨论了少量 Mn 的掺入对单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 各种性质的影响. 实验发现, Mn 的掺入, 起到了稳定 B2 相的作用, 在磁场的作用下可使相变应变

从 0.2% 提高到 1.7%, 是改善材料性质的好方法.

2. 实验方法

合金原料选用纯度为 99.95% 的 Ni, Mn, Fe, Ga 单质金属, 组分为 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 和 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 的母料被用来生长单晶样品. 单晶生长采用冷坩埚系统提拉法, 在高纯氩气中沿 [001] 方向生长. 生长参数为: 生长速率 15—30mm/h, 籽晶杆转速 30r/min. 样品的取向由 X 射线背反射 Laue 法确定. 交流磁化率实验所用的交流磁场为 400A/m, 频率为 77Hz, 应变的测量采用标准形变电阻方法. 超弹性样品是沿晶体生长的 [001] 方向切出尺寸为 2mm × 2mm × 3mm 的样品.

3. 结果与讨论

图 1 示出两种单晶和 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 单晶及余料的交流磁化率温度关系. 由图 1(a) 可知, 在没有掺入 Mn 时, 单晶的马氏体相变温度在 260K 附近, 居里温度 T_c 为 290K, 接近室温. 在马氏体相变后还有一次中间马氏体相变. 这种相变特性的材料作为

* 河北省自然科学基金(批准号 503031)和国家自然科学基金(批准号 50471056)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn

超弹性应用是可以的,但因居里温度较低,不利于磁场对形状记忆的控制.当掺入 Mn 之后,相变温度降低到大约 220K,而居里温度提高到大约 340K.这意味着 Mn 的存在加强了 Ni-Fe 磁性原子间的交换作用.仅质量分数为 2% 的 Mn 掺入之后, T_c 就提高了 40—50K,其效果是很显著的.同时,掺入 Mn 以后,中间马氏体相变消失,意味着马氏体相结构的稳定性由于 Mn 的掺入而有所提高.

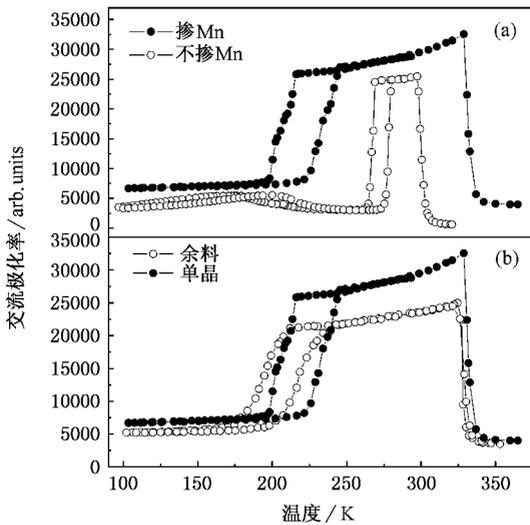


图 1 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 和 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 两种单晶的交流磁化率的温度关系 (a) 掺 Mn 与不掺 Mn 晶体的相变温度与居里温度的比较 (b) $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 晶体与生长余料的比较

图 1(b) 是单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 和生长后余料的交流磁化率测量结果.可以看到,两者相变开始的温度基本一致,这说明,掺质 Mn 在生长中的分凝是可以忽略的,这对获得成分均匀的大尺寸单晶是有利的.进一步的分析可以看到,余料相变从开始到结束,持续的温度范围比单晶的要大.由于材料的相变温度对材料成分的微小变化十分敏感,相变温区变宽意味着余料中存在微观区域的成分偏差,证明少量原子出现错占位情况.而生长的单晶则改善了原子占位的水平.这一点从单晶的 T_c 稍高于余料也可以看出来.

我们曾经研究过 Ni_2FeGa ^[12] 和 NiMnFeGa ^[13] 成分与相变温度的关系,正分配比的 Ni_2FeGa 的相变温度为 430K 左右.在 NiMnFeGa 四元成分中, Mn/Fe 比的增大,将使相变温度升高.而在本工作的 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 成分中掺入少量 Mn,出现了相变温度降低的现象,这是与 NiMnFeGa 四元合金的成分关系不同

的.以往工作已经证明,正分配比的 Ni_2FeGa 倾向于形成面心立方和体心立方两相^[12],仅在偏离化学配比的一个很小的区域(也就是本工作生长单晶的成分附近),可以在一般凝固条件下形成体心立方的 B2 相,说明在 NiFeGa 合金中, B2 相是一个很不稳定的结构.本工作把 Mn 掺入 NiFeGa ,提高了 B2 相的稳定性,从而表现出相当幅度地降低了从体心立方到体心立方的马氏体相变温度.

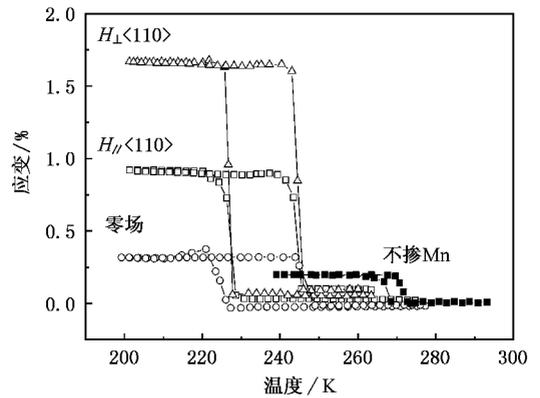


图 2 单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 和 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ [001] 方向的应变-温度曲线

图 2 是 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 单晶和 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 单晶在 [001] 生长方向的应变和温度的关系.实心曲线为单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$,空心曲线为 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$.可以看到掺 Mn 与不掺 Mn 的单晶在各自相变过程中都显示了应变的突变和很好的双向形状记忆效应.但是,不掺 Mn 时,样品的相变应变仅有 0.2%.测量发现,外加磁场对其没有影响.掺入 Mn 之后,零场的相变应变增加到 0.4%,提高了近一倍.并且在平行 $\langle 110 \rangle$ 方向加场 1.5T 后,相变应变达到 0.9%,尤其是垂直 $\langle 110 \rangle$ 方向加场 1.5T 后,相变应变提高到 1.7%.由此可见,加入 Mn 的结果,不仅使样品的相变应变有所提高,而且使材料具有了磁场控制形状记忆应变的性质.

相变中微观晶格畸变是否引起较大的宏观应变,取决于材料中马氏体变体的排列和取向.大的应变要求变体相对某个晶体学方向择优取向.无外加磁场时,变体的择优取向由样品的自身性质决定,一般与样品内部的内应力状态有关^[14].当样品中存在一个相对某个晶体学方向取向的内应力时(一般来源于单晶生长时的温度梯度在各个方向的差异),变体在成核以后,倾向于在它的引导作用下择优取向.而磁场能否对相变应变实现控制,则又取决于变体

的择优取向程度.一般马氏体变体的排列倾向于使样品宏观形变尽量小,使系统总能量保持最低.前面已经提到, $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 成分的 B2 结构容易转变为 γ 相,这种性质不利于晶格的刚度,也不利于在晶体内部贮存一个取向的内应力.因此,不掺 Mn 的相变应变很低,且少有磁场效应.本工作掺 Mn 的效果使得 B2 相稳定,不易形成 γ 相,提高了晶格的刚度.单晶生长中引入的有方向性的内应力^[15],不再驱动晶格转变为 γ 相(已在工作中发现外应力可以引发材料的 B2 $\rightarrow\gamma$ 相转变),并得以以位错等缺陷的形式保存在样品内.在相变发生的开始时期,这种取向的内应力引导成核变体择优取向,产生更大的相变应变.磁场对相变应变的控制与内应力一致时,则应变最大,成一个角度时,则效果相应减低,图 2 中相同的磁场在不同的方向,应变增强作用不一样,即说明了这一点.

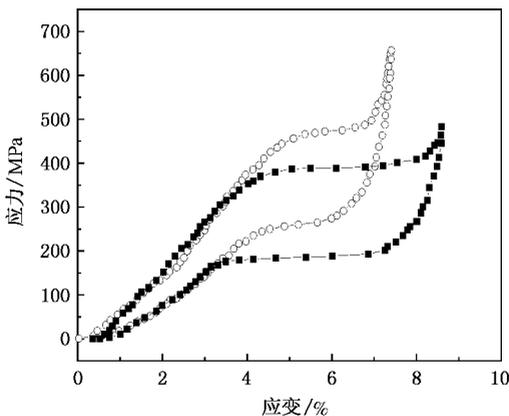


图 3 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 单晶的超弹性测量结果

图 3 为 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 单晶的超弹性测量结果.两个应力-应变曲线,测自两个内应力不同的 [001] 方向的样品(取自不同的温度梯度下生长的晶体,温度梯度相对低的样品,内应力较弱).可以看到,两个样品总的形变没有太大差别,说明相变类型和变体排列是相同的.但是,内应力较大的样品启动相变的外应力相对较低,相变后变体重排的平台较长,恢复原有形状的应力滞后较大.而内应力较弱的样品,则相变的外应力门槛值较高,变体重排过程不明显.

这进一步说明了,在磁性形状记忆合金中,除了提高材料的刚性之外,在材料中引入一定的内应力,并使内应力具有取向性,是十分必要的.进一步的工作将摸索不同的掺杂元素和不同的掺杂水平对材料特性的影响.

4. 结 论

在单晶 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ 中掺入少量 Mn,用交流磁化率,相变应变及超弹性测量的方法,观察材料的应用特性.实验结果表明, Mn 的掺入增强了铁磁性的交换相互作用,提高了材料的居里温度.同时, Mn 的存在稳定了 B2 相和增强了晶格的刚度,使单晶生长过程中引入的取向的内应力得以保持,提高了变体择优取向的水平,使 $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}\text{Mn}_2$ 单晶的相变应变和磁场增强作用大大提高.而超弹性行为的改善则更依赖于材料中取向内应力的存在.实验发现,少量的杂质掺入,是改善材料应用性质的好方法.

[1] Ullakko K, Huang J K, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
 [2] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, Peak M S 1984 *Philos. Mag. B* **49** 295
 [3] Fujita A, Fukamichi K, Gejima F, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054
 [4] Wuttig M, Li J, Craciunescu C 2001 *Ser. Mater.* **44** 2393
 [5] Oikawa K, Wulff L, Lijima T et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290
 [6] Oikawa K, Ota T, Ohmori T, Tanaka Y, Morito H, Fujita A, Kainuma R, Fukamichi K, Ishida K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5201
 [7] Morito H, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4993

[8] Morito H, Oikawa K, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K, Takagi T 2005 *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** 850
 [9] Li Y, Jiang C B, Liang T, Ma Y Q, Xu H B 2003 *Ser. Mater.* **48** 1255
 [10] Sutou Y, Kamiya N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1275
 [11] Masdeu F, Pons J, Segui C, Cesari E, Dutkiewicz J 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291** 816
 [12] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424
 [13] Liu Z H, Zhang M, Wang W Q, Wang W H, Chen J L, Wu G H et al 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5006
 [14] Cui Y T, Liu Z H, Wang W H, Zhang M, Wu G H et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1726 (in Chinese)[崔玉亭、柳祝红、王文洪、张铭、吴光恒等 2003 物理学报 **52** 1726]

[15] Wang W H , Wu G H , Chen J L , Yu C H , Wang Z , Zheng Y F ,

Zhao L C , Zhan W S 2000 *J. Phys. : Condens. Matter.* **12** 6287

Effect of Mn doping on properties of NiFeGa ferromagnetic shape memory alloys^{*}

Yu Shu-Yun^{1,2)} Liu He-Yan¹⁾ Qu Jing-Ping¹⁾ Li Yang-Xian¹⁾ Liu Zhu-Hong²⁾
Chen Jing-Lan²⁾ Dai Xue-Fang²⁾ Wu Guang-Heng^{2)†}

1) (School of Material Science and Engineering , Hebei University of Technology , Tianjin 300130 , China)

2) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 18 September 2005 ; revised manuscript received 26 November 2005)

Abstract

Light doping of Mn in $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ plays a significant role in enhancing the magnetic exchange interaction and the rigidity of crystal lattice , it also increases the Curie temperature and stabilizes B2 phase of the material. The oriented internal stress in the single crystals improves the reorientation of the variants due to the existence of Mn. This greatly increases the shape memory deformation and the magnetic field-controlled strain. The internal stress also has an obvious effect on the superelastic behaviors.

Keywords : ferromagnetic shape memory alloys , NiFeGa , single crystals , superelastic property

PACC : 7500 , 6470

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 503031) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50471056).

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