

# 铁磁形状记忆合金 $Mn_2NiGa$ 中应力诱发 马氏体相的结构和磁性<sup>\*</sup>

马 丽<sup>1)</sup> 朱志永<sup>1)</sup> 李 敏<sup>2)</sup> 于世丹<sup>2)</sup> 崔启良<sup>2)</sup> 周 强<sup>2)</sup> 陈京兰<sup>1)</sup> 吴光恒<sup>1)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2009 年 2 月 11 日收到, 2009 年 2 月 12 日收到修改稿)

采用金刚石对顶砧高压装置(DAC)和同步辐射 X 射线光源法, 对 Heusler 类型的磁性形状记忆合金  $Mn_2NiGa$  的结构进行了原位高压 X 射线衍射测量, 并对卸载后的受压样品进行了磁测量. 实验观察到材料在室温下分别在 0.77 GPa 和 20 GPa 压力下发生了两次不可逆结构相变: 马氏体相变和两种不同马氏体间的等结构相变. 同时加压使马氏体结构中产生了大量的缺陷, 造成了严重的晶格畸变, 致使马氏体结构的矫顽力提高了近 10 倍, 达到 204 kA/m. 结果发现, 加压处理造成样品马氏体相饱和和磁化强度的大幅度降低, 显示出明显的缺陷效应.

关键词: 铁磁形状记忆合金,  $Mn_2NiGa$ , 高压, 同步辐射

PACC: 7500, 8185

## 1. 引 言

铁磁形状记忆合金(ferromagnetic shape memory alloys, FSMAs)是一类新型磁驱动记忆材料. 这类材料具有响应频率高、恢复应变大的优良特性<sup>[1-4]</sup>. 由于这类材料具有磁性和形状记忆效应, 因此, 研究它们在不同温度下, 磁性 with 外应力之间的关系对材料的应用和基本物理性质的研究都是非常有意义的. 从 O'Handley 发现第一个铁磁形状记忆合金—— $Ni_2MnGa$  以后<sup>[4]</sup>, 许多铁磁形状记忆合金被相继开发出来<sup>[5-10]</sup>. 其中  $Hg_2CuTi$  结构的 Heusler 合金  $Mn_2NiGa$ <sup>[10]</sup> 具有高达 550 K 的居里温度, 21.3% ( $(c-a)/a$ ) 的巨大晶格畸变和良好的磁场可控双向形状记忆效应. 因此被作为本工作研究外应力对 FSMA 材料结构和磁性影响的对象. 目前关于这方面工作的报道很少.

本工作采用金刚石对顶砧高压装置(DAC)和同步辐射 X 射线光源法, 对 Heusler 类型的磁性形状记

忆合金  $Mn_2NiGa$  的结构进行了原位高压 X 射线衍射测量, 并对卸载后的受压样品进行了磁测量. 实验观察到压力对材料的结构和磁性产生了很明显的影 响. 加压在马氏体结构中形成的大量缺陷, 致使马氏体结构的矫顽力提高了近 10 倍, 同时使材料的饱和磁化强度大幅度降低. 并对其中的有关问题进行了讨论.

## 2. 实验方法

样品的制备方法是将纯度在 99.9% 以上的 Mn, Ni 和 Ga 金属单质按所需成分配料后, 在氩气保护下电弧熔炼多次, 以保证合金材料成相均匀. 使用 Rigaku 转靶 X 射线衍射仪(RINT2000)检测样品的单相性并获得晶格常数. 实验所用的靶为铜靶, 波长为 1.5405 Å.

采用同步辐射单色 X 射线源( $\lambda = 0.38618$  Å)和金刚石对顶压砧高压装置(diamond anvil cell, DAC)进行原位高压 X 射线能散衍射实验. 金刚石压砧工

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:50671034)和国家基础研究(973)项目(批准号:2001CB711201, 2005CB724400)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: userm201@aphy.iphy.ac.cn

作台面直径为  $400 \mu\text{m}$ . 高压密封垫片为 T301 不锈钢片, 经预压后厚度约  $80 \mu\text{m}$ . 封垫中心样品孔直径为  $120 \mu\text{m}$ . 传压介质为硅脂. DAC 载荷由微调蜗轮蜗杆及杠杆系统提供. 用红宝石荧光对压力进行校准. 最高压力为 40 GPa. 高压实验在美国布鲁克黑文国家同步辐射实验室 (Brookhaven National Laboratory) 进行.

通过油压机对样品进行加压, 利用振动样品磁强计 (VSM) 测量经高压“淬火”处理后材料的磁性. 马氏体相变温度、逆相变温度及居里温度采用测量交流磁化率的方法得到.

### 3. 结果与讨论

图 1 给出了未经加压的正分  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金样品的交流磁化率与温度 ( $\chi-T$ ) 的关系曲线. 从图中可以看到, 样品具有马氏体相变特征, 其相变温度和逆相变温度分别约为 260 K 和 300 K, 热滞约为 40 K, 而居里温度高达 550 K, 与过去报道的结果是一致的<sup>[10]</sup>. 样品这种相变热力学特征为研究压应力下的物性提供了很好的条件. 从图中可知, 样品在进行室温的各种测量时, 可呈两种不同的结构. 如果先把样品加热到室温以上一定温度, 再回到室温, 就可以得到母相; 反之如果把样品事先降温到 200 K 以下, 再回到室温, 就可以得到马氏体相结构.

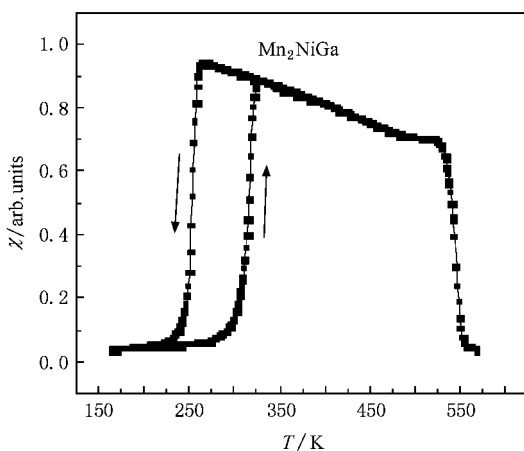


图 1  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金样品的交流磁化率与温度的关系曲线 (黑色箭头代表升降温方向)

众所周知, 具有热弹性马氏体相变的材料, 在外应力作用下, 可以出现超弹性效应<sup>[11]</sup>. 如果材料的相变温度和逆相变温度都在室温以下, 并在室温施加外应力, 那么, 随着应力的增加, 相变温度会向高

温移动. 当应力达到一定强度, 即可将原本在室温的母相, 压成马氏体相. 当外应力卸载之后, 材料又恢复成母相. 但在本工作的样品中, 由于其逆向变温度正好在室温, 因此, 加压形成的马氏体相, 在外应力卸载以后, 将不会恢复成母相. 这样, 就可以方便地测量加压形成的马氏体相, 在卸载以后的各种性质了.

图 2 (a) 和 (b) 均为在室温、常压下未经过应力处理的  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金粉末的 X 射线衍射谱 (XRD). 为保证样品为纯粹的母相或马氏体相, 熔炼锭料在研磨为粉末之后, 经过一定的热处理. 其中图 2 (a) 为经过 373 K 的加热, 然后回到室温的母相测量结果. 随后, 再将粉末样品用液氮冷却, 使之全部变成马氏体, 测量的 XRD 如图 2 (b). 从图 2 可见, 母相的 XRD 有 3 个明显的衍射峰, 分别为 (220) (400) 和 (422), 是典型的体心立方结构, 晶格常数为  $a = b = c = 5.8752 \text{ \AA}$ . 而马氏体相的 XRD 有 7 个衍射峰, 分别为 (022) (220) (004) (400) (224) (242) 和 (404). 指标化后, 判定为四方结构, 晶格常数 (原胞) 为  $a = b = 3.9153 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.7334 \text{ \AA}$ . 下面的高压结构测量, 样品采用的就是图 2 使用的呈母相的粉末.

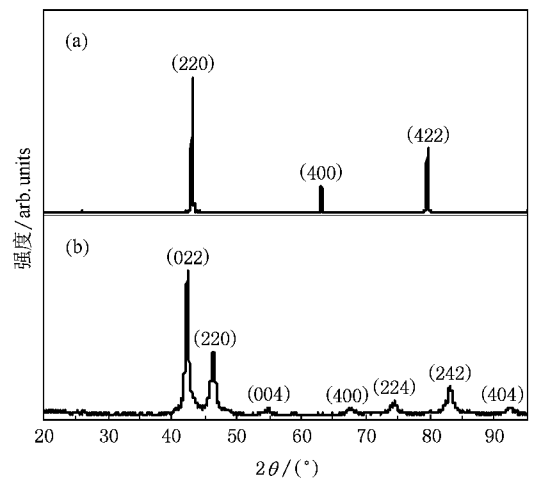


图 2 室温下  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金的粉末 X 射线衍射谱 (a) 母相 (b) 马氏体相

图 3 为  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  合金粉末样品在不同压力下原位同步辐射 X 射线衍射谱. 零压下母相的体心立方结构在测量范围内显示了四个清晰可见的衍射峰: (220) (400) (422) (440), 与图 2 (a) 的测试结果相一致. 加压至 0.77 GPa, 在指标化后样品被确认为四方结构的马氏体, 它与因温度变化而形成的马氏体的结构一致. 而体心立方结构的 (220) 主峰强度下降

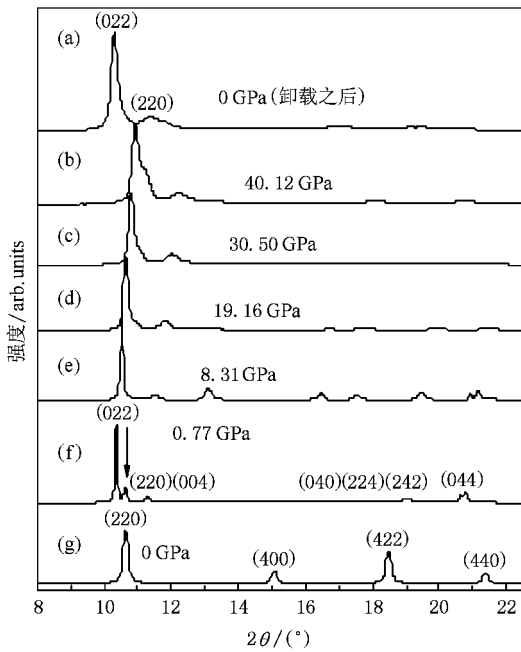


图3 在室温下测量的不同压力下  $Mn_2NiGa$  样品的同步辐射 X 射线衍射谱 (a) 40.12 GPa 卸载样品 (b) 40.12 GPa 加压样品; (c) 30.50 GPa 加压样品 (d) 19.16 GPa 加压样品 (e) 8.31 GPa 加压样品 (f) 0.77 GPa 加压样品 (g) 零压样品

到很低(如箭头所指),因此,此时的压力可看作是压应力诱发该材料马氏体相变过程结束的阈值。此时,马氏体相的(022)主峰位于  $10.34^\circ$ 。随着压力的进一步增加,(022)主峰向高角度方向移动到 40 GPa 时的  $10.93^\circ$ 。同时其他衍射峰也向高角度方向移动,并伴有明显的展宽现象。在加压过程中,除(022)峰的强度没有明显的变化以外,其他的衍射峰强度由于样品粉末在高压下的取向作用而明显地减弱,有些较弱的衍射峰在压力较强时甚至消失,表现出较强的各向异性,造成了指标化的困难。当样品自最大压力 40 GPa“淬火”卸载后,如在图 1 的结果中所说明的原因,样品并没有回复到施加压力前的母相结构,而是仍然保持着四方结构。因此, $Mn_2NiGa$  样品在室温下由压应力作用诱发的马氏体相变是不可逆的。

为了进一步反映外加压力对  $Mn_2NiGa$  粉末样品结构的影响,图 4 给出了样品的晶格参数( $a=b$ ,  $c$ )、体积压缩率( $V/V_0$ )、晶轴比( $c/a$ )和半峰宽(FWHM)随压力的变化曲线。如图 4(a),由于压力对晶格的压缩作用,随着压力的增加, $a$ 、 $b$  和  $c$  都呈现单调减小。因此,晶胞体积也单调减小。但由图 4(c)可见,晶轴比  $c/a$  却随压力的增加而升高。这揭示了在高压下  $Mn_2NiGa$  材料的压缩系数具有各向异

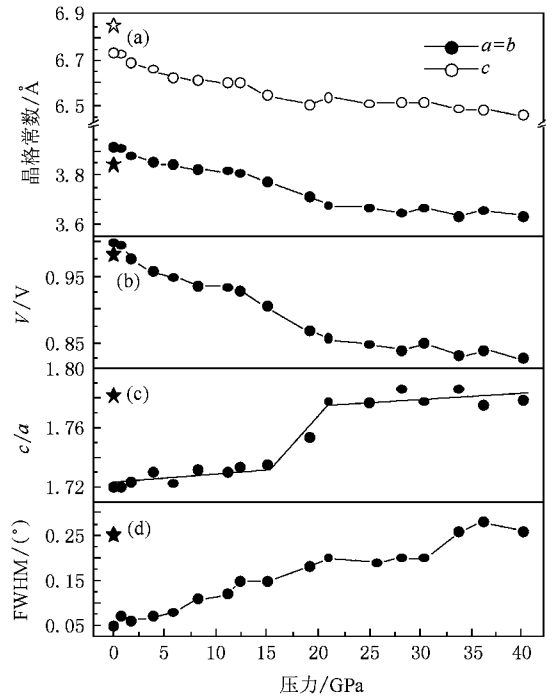


图4  $Mn_2NiGa$  样品的晶格常数 (a) 体积压缩率 ( $V/V_0$ ) (b) 晶轴比 ( $a/c$ ) (c) 和半峰宽 (d) 随压力的变化曲线(星型符号为样品加压到 40 GPa 卸载后所测量的数值)

性的性质。值得强调的是,图 4(d) 所示的随着压力的增加(022)峰的半峰宽增大的结果,说明压力在样品中产生的晶格畸变和位错会随压力的增加而增多。

我们利用最小二乘法对晶轴比  $c/a$  数据进行了拟合,发现在压力 20 GPa 之前和之后的变化趋势有明显的不同,呈现突然的增加。但从图 4(b)看,样品的体积在此并没有明显的突变。因此,初步认为这是一个由于  $a$  和  $b$  轴与  $c$  轴的压缩比发生突变而发生的等结构二级相变。为了讨论方便,后面把这个在 20 GPa 之后产生的具有更大晶轴比的马氏体,称为高压马氏体;而在加压没有超过 20 GPa 的马氏体,称为低压马氏体;在自由状态下由于降温发生马氏体相变形成的马氏体,称为自由马氏体。其中自由马氏体和低压马氏体的晶轴比  $c/a$  近似一致。认真分析高压卸载后样品的各结构参数,令人惊奇的是,对比自由马氏体结构,高压马氏体卸载后的  $a$  轴参数变小,为  $3.8441 \text{ \AA}$ ,变小了 1.85%。而晶轴  $c$  则增大了 1.73%,为  $6.8498 \text{ \AA}$ 。进一步分析晶轴比的卸载数值,可以发现,卸载后样品保持了高压马氏体的晶轴比。这有力地说明了,卸载后样品的结构并没有从高压马氏体状态回复到低压马氏体状态,而是被保持

了下来. 同样, 晶胞的体积也没有回复到低压马氏体在零压力的数值, 减小为原体积的 98%. 卸载后 (022) 峰的半峰宽仍然保持了相当高的数值, 说明压力形成的晶格畸变和位错仍被保留在样品中.

由此, 我们看到, 在本次高压试验中样品经历了两次不可逆相变, 即零压力的体心立方母相在 0.77 GPa 后转变为四方马氏体相( 低压马氏体 ); 然后在 20 GPa 以后又转变为晶轴比更大的新四方马氏体相( 高压马氏体 ). 高压卸载后样品仍然保持为高压马氏体, 同时压力产生的大量结构畸变和缺陷也被保留了下来.

为了研究施加压力后  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  样品的磁性变化, 我们对加压后的卸载样品进行了磁测量. 作为对比, 室温下母相样品的曲线也在其中. 图 5 为室温下测量的各种磁滞回线. 压力未超过 20 GPa, 卸载后的样品保持低压马氏体结构. 而加压达到 40 GPa 的样品是高压马氏体结构. 从图可见, 由于未加压母相样品具有对称性高的体心立方结构, 磁晶各向异性低, 曲线很快饱和, 饱和场为 320 kA/m, 饱和磁化强度  $M_s$  为 30 emu/g, 矫顽力  $H_c$  为 7.2 kA/m. 加压到 1 GPa 后样品处于低压马氏体相, 晶体结构从对称性高的体心立方结构变成对称性相对较低的四方结构, 磁晶各向异性增强, 因此饱和场有所增高, 在大约 560 kA/m 时已经饱和. 但在 1200 kA/m 之后,  $M-H$  曲线部分仍然缓慢随磁场上升, 与以往报道的未加压情况是一致的<sup>[10]</sup>.

从插图可以观察到, 马氏体的  $M_s$  和  $H_c$  随压力的增强分别减弱和增大. 前面提到压力在样品中产生了大量的晶格畸变和位错, 并随压力的增大而增多. 这些缺陷在样品卸载后仍然被保留了下来. 因此, 这将在样品中导致畴壁移动受到阻碍<sup>[12]</sup>, 形成磁矩或畴壁的钉扎, 从而使矫顽力得到提高. 在较低压力范围内( 1—3 GPa ),  $H_c$  从 36 kA/m 增加到 155 kA/m, 提高了 4 倍多, 并呈线性关系. 但加最高压力 40 GPa 卸载后的样品,  $H_c$  仅仅再提高到 270 kA/m. 也就是说, 这种线性关系在外加压应力增加到一定程度后就已结束, 虽然此后压力的增加仍然可以使  $H_c$  缓慢地增加. 从图 4 可以看出, 超过 20 GPa 时晶轴比基本不变, 可能是由于发生等结构相变时使一些晶格畸变和位错得以消失而导致  $H_c$  增加减缓. 在磁性形状记忆合金中, 马氏体亚结构的产生对磁畴形成了特殊的约束<sup>[13]</sup>, 因此, 再加上缺陷的产生, 它们对畴壁的钉扎作用是相当复杂的.

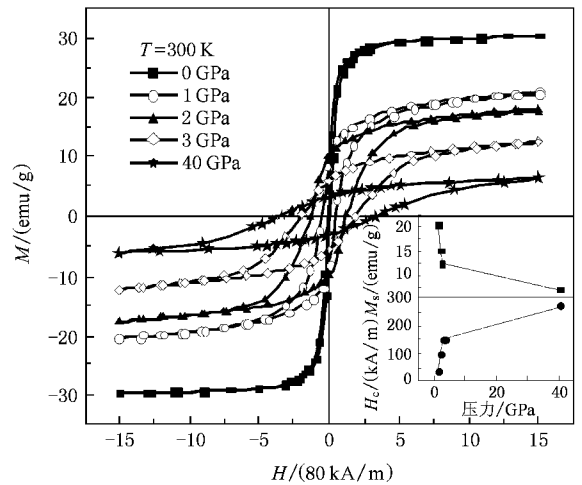


图 5 室温下不同压力卸载后  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  样品的磁滞回线. 包括未加压处于母相的样品( 0 GPa ), 油压机施加后的样品( 1—3 GPa )和在金刚石对顶砧加压到最高 40 GPa 后的样品( 插图为室温下矫顽力  $H_c$  和饱和磁化强度  $M_s$  随压力的变化曲线 )

特别值得指出的是, 随着压力的增加,  $M_s$  出现了明显的降低.  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  母相在相变发生时的  $M_s$  大约为 30 emu/g. 相变过后马氏体相的  $M_s$  稍有减小, 为 28.3 emu/g<sup>[10]</sup>. 可是经过 3 GPa 压力诱发的低压马氏体, 卸载后的  $M_s$  只有 12.4 emu/g, 仅为自由马氏体  $M_s$  的 44%. 这一现象在 40 GPa 加压样品上表现更为明显, 卸载后的高压马氏体相的  $M_s$  在室温下只有 6.6 emu/g, 仅为自由样品的 23%. 如此明显的磁性变化, 是以往关于磁性形状记忆合金材料磁性的研究中所没有发现的.

为了进一步研究压力对马氏体相  $M_s$  的影响,

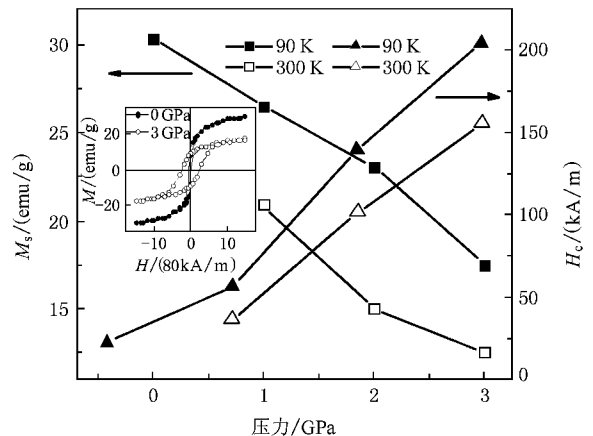


图 6 不同压力卸载后  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  样品的  $H_c$  (三角) 和  $M_s$  (方形) 分别在 300 K (空心) 和 90 K (实心) 测量的结果( 插图为自由马氏体和 3 GPa 加压后卸载马氏体在 90 K 的磁滞回线 )

我们对比了温度诱发的马氏体和压力诱发马氏体的磁性差别.将样品在自由状态下降温到 90 K,保证其成为完全的马氏体结构,测量磁滞回线曲线.然后相同的样品用油压机加压到给定压力,再测量相应的  $M-H$  曲线,如图 6 所示(300 K 测量的压力诱发的马氏体的数据也列入其中).这里更明显地表现出加压对马氏体矫顽力的影响,从自由马氏体的  $H_c = 22$  kA/m,增加到 3 GPa 卸载样品的  $H_c = 204$  kA/m,提高了近 10 倍.同时饱和磁化强度的影响也很明显,自由马氏体中  $M_s = 29.9$  emu/g,经过 3 GPa 的压力,卸载样品为  $M_s = 17.5$  emu/g.不过,可以从插图中看到,两种不同方式诱发的马氏体的饱和磁场却没有很大变化.

在 90 K 磁测量的结果中再次观察到,加压后马氏体的  $M_s$  明显降低,3 GPa 加压后,降低了大约 42%.从 XRD 测量结果分析,3 GPa 加压后,样品中残存的缺陷所引起的马氏体结构晶格畸变大约为 1%.目前的初步工作还不足以明确判断压力对  $M_s$  影响的具体机理,但可以做出如下推测:1)晶格畸变将导致磁性原子的间距发生变化,引起交换积分常数的变化<sup>[13]</sup>;2)在含 Mn 的磁性形状记忆合金中,磁性主要来源于 Mn 原子,而 Mn 原子的磁结构

对晶格常数变化非常敏感<sup>[14]</sup>;3)从图 4 中已知,高压马氏体与低压马氏体的结构是不同的,因此可能会导致低压力下  $M_s$  变化与高压明显不一样(图 5).我们将进一步对加压的  $Mn_2NiGa$  材料磁性和结构进行研究,来揭示压力诱发马氏体相磁性变化的具体物理机理.

## 4. 结 论

本工作研究了外加应力对铁磁形状记忆合金  $Mn_2NiGa$  马氏体相变、马氏体相的结构和磁性的影响.研究发现,加压处理对样品马氏体相的结构和磁性有很大影响.在 0—40 GPa 压力范围内,随着压力的增加, $Mn_2NiGa$  粉末样品分别在 0.77 GPa 和 20 GPa 左右发生了两次不可逆结构相变,最后形成一个新的四方相.对比由温度诱发形成的自由马氏体相,压力诱发相变后的马氏体的矫顽力提高了近 10 倍.观察到压力在马氏体结构中形成了大量的缺陷,造成了严重的晶格畸变,由此可以确定矫顽力提高的主要原因.本工作还发现了压力在马氏体结构中造成饱和磁化强度的大幅度降低.根据目前的实验结果,对其原因进行了初步的讨论.

[1] Murray S J, Marioni M, Allen S M, O'Handley R C, Lograsso T A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 886  
 [2] O'Handley R C, Murray S J, Marioni M, Nembach H, Allen S M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **87** 4712  
 [3] Likhachev A A, Ullakko K 2000 *Euro. Phys. J. B* **14** 263  
 [4] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C, Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966  
 [5] Fujita A, Fukamichi K, Gejima F, Kainuma R, Isshida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3054  
 [6] Liu Z H, Zhang M, Cui Y T, Zhou Y Q, Wang W H, Wu G H, Zhang X X, Xiao G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 424  
 [7] Wutting M, Li J, Craciunescu C 2001 *Scr. Mater.* **44** 2393  
 [8] Oikawa K, Wulff L, Iijima T, Gejima F, Ohmori T, Fujita A, Fukamichi K, Kainuma R, Ishida K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3290

[9] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K, Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358  
 [10] Liu G D, Chen J L, Liu Z H, Dai X F, Wu G H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 262504  
 [11] Dai X F, Liu G D, Liu Z H, Chen J L, Meng F B, Liu H Y, Yan L Q, Qu J P, Li Y X, Wang W G, Xiao J Q 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 112504  
 [12] Zhong W D 1998 *Magnetism* (Volume 2)(Beijing: Science Press) p323 (in Chinese)[钟文定 1998 铁磁学(中册)(北京:科学出版社)第 323 页]  
 [13] Zhong W D 1998 *Magnetism* (Volume 2)(Beijing: Science Press) p323 (in Chinese)[钟文定 1998 铁磁学(中册)(北京:科学出版社)第 354 页]  
 [14] Barman S R, Banik S, Shukla A K, Kamal C, Aparna Chakrabarti 2007 *EPL* **80** 57002

# Structure and magnetic properties of stress-induced martensites in ferromagnetic shape memory alloy $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ \*

Ma Li<sup>1)</sup> Zhu Zhi-Yong<sup>1)</sup> Li Min<sup>2)</sup> Yu Shi-Dan<sup>2)</sup> Cui Qi-Liang<sup>2)</sup> Zhou Qiang<sup>2)</sup>  
Chen Jing-Lan<sup>1)</sup> Wu Guang-Heng<sup>1)†</sup>

1) *State Key Laboratory for Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

2) *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*

(Received 11 February 2009; revised manuscript received 12 February 2009)

## Abstract

In-situ high pressure X-ray diffraction experiments on Heusler-type ferromagnetic shape memory alloy  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  under pressure up to 40 GPa have been carried out by using diamond anvil cell device with synchrotron radiation source, and magnetic measurements have also been performed on uninstalled samples by using vibration sample magnetometer. At ambient pressure  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  has body centered cubic structure. Two phase transitions in  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$  were observed during high pressure experiments. The first at about 0.77 GPa is belong to martensitic transformation, and the second at about 20 GPa is isostructural transformation between two different martensites. Meanwhile, a lot of defects and distortion of lattice were generated in martensites due to pressurization. Consequently, coercive force of stress-induced martensites rises up to 204 kA/m and it is almost ten times larger than that of thermo-induced martensites. Pressure processes also make saturation magnetization of martensites decrease rapidly, which reveals the obvious defect effect.

**Keywords** : ferromagnetic shape memory alloys,  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ , high pressure, synchrotron radiation

**PACC** : 7500, 8185

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671034) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2001CB711201, 2005CB724400).

† Corresponding author. E-mail: usem201@aphy.iphy.ac.cn