Heusler型磁相变合金先进原位表征与功能设计

从道永*, 王沿东

北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083

*联系人, E-mail: dycong@ustb.edu.cn

收稿日期: 2020-08-31; 接受日期: 2020-10-19; 网络出版日期: 2021-05-12

国家自然科学基金(编号: 51822102, 51731005, 51831003)和中央高校基本科研业务费(编号: FRF-TP-18-008C1)资助项目

摘要 Heusler型磁相变合金是一类新型智能材料, 能够在外加磁场下发生相变, 从而产生磁致形状记忆效应、磁超弹性、磁热效应、磁阻效应等多功能特性, 作为传感、驱动和固态制冷材料在航空航天、国防、能源等领域具有广阔的应用前景. 此类合金的晶体结构、磁结构和多场耦合下的相变对其功能特性具有重要影响. 中子散射技术为Heusler型磁相变合金的晶体结构、磁结构和晶格动力学研究提供了独特的条件, 原位中子散射和同步辐射高能X射线衍射技术为多场耦合下的磁-结构相变研究提供了理想的工具. 本文综述了基于先进中子散射技术和同步辐射技术对Heusler型磁相变合金晶体结构、磁结构和外场耦合下相变的原位研究, 以及基于这些先进原位表征的合金高性能设计, 以期能为将来高性能磁相变材料的设计和研制提供借鉴.

关键词 磁相变材料, 中子散射, 同步辐射, 相变, 晶体结构

PACS: 63.70.1h, 61.66.Dk, 61.12.-q, 41.60.Ap, 75.30.Kz

1 引言

随着电子通讯、生物医药、节能环保等高新技术领域的迅速发展, 特别是新型电子器件、机械装置的多功能化、小型化与绿色节能等需求的日益增长, 迫切要求材料具有更高的电、磁、力转换效率和更高的响应速度. Heusler型磁相变合金在这一背景下应运而生. Heusler型磁相变合金是一类新型智能材料, 能够在外加磁场下发生相变, 从而产生磁致形状记忆效应、磁超弹性、磁热效应、磁阻效应等多功能特性. 由于具有磁致形状记忆效应, 这类合金又称为磁驱动形状记忆合金. Heusler型磁相变合金将传统形状记忆

合金与磁致伸缩材料的优点集于一身, 既具有大的输出应变, 又具有高的响应频率, 作为传感、驱动和固态制冷材料在航空航天、国防、能源等领域具有广阔的应用前景. Heusler型磁相变合金兼具较高的磁化强度和马氏体相变特征, 其功能特性来源于外场作用下的磁-结构耦合相变.

Heusler型磁相变合金的典型代表是NiMn基Heusler合金, 主要包括近化学计量比 Ni_2MnGa 的Ni-Mn-Ga合金和富Mn的Ni-(Co)-Mn-X ($X=\text{In, Sn, Sb, Ga}$)合金. 近化学计量比Ni-Mn-Ga合金的功能特性起源于磁场作用下的马氏体变体再取向, 富Mn的Ni-(Co)-Mn-X ($X=\text{In, Sn, Sb, Ga}$)合金的功能特性起源于磁场作用下

引用格式: 从道永, 王沿东. Heusler型磁相变合金先进原位表征与功能设计. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067506

Cong D Y, Wang Y D. Heusler-type magnetic phase-transition alloys: Advanced *in-situ* characterization and high-performance design (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 067506, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0340

马氏体(逆)相变.

Heusler型磁相变合金的晶体结构是影响其功能特性的重要因素. 例如, 马氏体相的晶体结构直接决定了近化学计量比Ni-Mn-Ga合金的最大磁致应变, 奥氏体和马氏体的晶体结构共同决定了相变过程中的相变应变和晶胞体积变化, 进而影响磁致形状记忆效应和相变熵变的大小. 因此, 精确确定Heusler型磁相变合金奥氏体和马氏体的晶体结构十分重要. 然而, 这类合金含有元素周期表中近邻元素Ni, Mn等. 由于这些近邻元素的X射线散射因子、电子散射因子相近, X射线衍射谱上仅出现少数几个衍射峰(图1(a)), 很难通过X射线衍射或电子衍射精确确定此类合金的晶体结构, 特别是低温马氏体的复杂晶体结构. 中子衍射具有对元素周期表中近邻元素组成材料晶体结构敏感的独特优势, 中子衍射谱上能出现足够的衍射峰用以精确确定晶体结构(图1(b))^[1]. 同时, 中子衍射还能有效探测材料的磁结构. 因此, 中子衍射技术是研究Heusler型磁相变合金晶体结构和磁结构的理想工具.

Heusler型磁相变合金外场作用下的非扩散型马氏体相变是产生多功能特性的根源. 然而, 这一相变的发生依赖于温度、应力、磁场等外场的变化. 传统的非原位技术难以实时追踪多场耦合作用下的相变过程. 基于大科学装置的中子衍射和同步辐射高能X射线衍射具有强穿透性, 因此中子散射线站和同步辐射线站可配备控温、加载、磁场等外场原位装置, 能有效应用于外场作用下相变过程中晶体结构和磁结构演变原位测量. 此外, 中子的波长与原子间距接近, 且热中子的能量与晶格振动能量相当, 适用于测量晶格的各种振动模式以揭示晶格动力学特征.

如上所述, 原位中子散射技术和同步辐射技术为揭示Heusler型磁相变合金多场耦合下的相变动力学、晶格动力学、相变晶体学规律提供了强有力的工具. 本文将综述基于先进中子散射技术和同步辐射技术对Heusler型磁相变合金晶体结构、磁结构和外场耦合下相变的原位研究, 以及基于这些先进原位表征的合金高性能设计, 以期能为将来高性能磁相变材料的设计和研制提供借鉴.

2 晶体结构

Heusler型磁相变合金的晶体结构直接影响其功

图1 (网络版彩图) $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$ 合金室温下奥氏体的X射线(a)和中子(b)衍射图谱

Figure 1 (Color online) X-ray (a) and neutron (b) diffraction patterns of austenite at room temperature in a $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$ alloy.

能特性. Webster等人^[2]利用中子衍射技术确定了化学计量比 Ni_2MnGa 合金室温奥氏体的晶体结构, 发现奥氏体具有立方 $L2_1$ Heusler结构(晶体学空间群为 $Fm\bar{3}m$, No. 225) (图2(a))^[3]. 相比于奥氏体, 马氏体的晶体结构更加复杂, 且马氏体的类型随着化学成分的变化而明显不同. Brown等人^[4]通过高分辨中子衍射实验发现, 化学计量比的 Ni_2MnGa 合金具有正交7层调制马氏体结构(晶体学空间群为 $Pnmm$, No. 58). Cong等人^[5]利用中子衍射技术精确确定了非化学计量比 $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ 合金的马氏体晶体结构, 发现该合金具有四方非调制马氏体结构(晶体学空间群为 $I4/mmm$, No. 139) (图2(b)). Pramanick等人^[6]发现, 非化学计量比的 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.14}\text{Ga}_{0.86}$ 合金具有单斜五层调制马氏体结构(晶体学空间群为 $P2_1/m$, No. 10). 此外, Brown等人还分别对非化学计量比 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ^[7], $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$ ^[8]和 $\text{Ni}_{1.84}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.52}$ ^[9]合金的马氏体晶体结构进行了研究,

图2 (网络版彩图) Ni-Mn-Ga合金立方Heusler奥氏体结构(a)和四方非调制马氏体结构(b)示意图^[3]

Figure 2 (Color online) Schematic illustration of the cubic Heusler structure of austenite (a) and tetragonal non-modulated structure of martensite (b) in a Ni-Mn-Ga alloy [3].

发现 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ^[7]和 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$ ^[8]合金马氏体具有正交两层调制马氏体结构(晶体学空间群为 $Pmma$, No. 51), 而 $\text{Ni}_{1.84}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.52}$ ^[9]合金具有单斜三层调制马氏体结构(晶体学空间群为 $P2_1/m$, No. 10). 由此可知, Heusler型磁相变合金马氏体的晶体结构随着合金体系和化学成分的不同而复杂多变, 针对具有特定功能行为合金的晶体结构进行中子衍射研究对评估和预测功能特性具有重要意义.

3 磁性状态

作为磁相变材料, Heusler型磁相变合金的奥氏体相和马氏体相的磁性对其功能特性具有重要影响. NiMn基Heusler型磁相变合金的磁性主要来源于Mn原子的贡献. 具有磁场驱动变体再取向的Ni-Mn-Ga合金的奥氏体相和马氏体相均为铁磁性. Brown等人^[4]通过高分辨中子衍射实验发现, 化学计量比的 Ni_2MnGa 合金奥氏体状态下Mn原子的磁矩约为 $2.4 \mu_B$, 马氏体状态下Mn原子的磁矩约为 $3.1 \mu_B$. 具有磁场驱动马氏体逆相变的Ni-(Co)-Mn- X ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)合金的奥氏体相呈现铁磁性, 这已被一致认可. 中子衍射实验表明, 非化学计量比 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ^[7], $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$ ^[8]和 $\text{Ni}_{1.84}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.52}$ ^[9]合金奥氏体状态下Mn原子的磁矩分别约为1.9, 1.6和 $2.23 \mu_B$.

尽管Ni-(Co)-Mn- X ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)合金奥氏体的磁性已经比较清楚, 这类合金低温马氏体的磁性状态一直存在争议. Khovaylo等人^[10]通过穆斯堡尔谱实验发现, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$ 合金的低温马氏体呈现顺磁性. 而Aksoy等人^[11]则通过极化中子分析表明, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sb}_{10}$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ 合金低温马氏体存在反铁磁关联. 在Cong等人^[12]通过磁性测量分析证实此类合金马氏体在冻结温度以上呈现超顺磁态、冻结温度以下呈现超自旋玻璃态后, Bhatti等人^[13]利用小角中子散射技术直接观测到了马氏体中磁性团簇的存在. 通过对小角中子散射数据细致分析, Bhatti等人^[13]证实, 低温马氏体基体中存在类似液态空间分布的、具有交互作用的磁性团簇, 这些团簇中心的平均距离为12 nm, 团簇的直径在2–6 nm, 磁性关联长度大约为团簇中心距离的5倍. 基于马氏体的超顺磁态和超自旋玻璃态, Wang等人^[14]在Ni-Mn-In合金中成功实现了未磁化状态零场冷却下的大交换偏置效应, 这一奇异功能行为的发现为

新型交换偏置效应的设计和调控开辟了新方向. 尽管人们对这类合金马氏体的磁性状态进行了大量研究且马氏体的磁性状态逐渐清晰, 但是外加磁场下磁性团簇的演变及其与磁响应特性的关联仍有待进一步深入研究.

4 多场耦合下的相变及功能设计

Heusler型磁相变合金的功能特性起源于多场耦合下的相变. 近年来, 人们利用原位中子散射技术和同步辐射技术对Heusler型磁相变合金多场耦合作用下的相变进行了研究.

对于近化学计量比Ni-Mn-Ga合金, 研究多集中于热、力耦合下的相变. Brown等人^[4]通过高分辨中子粉末衍射实验对化学计量比 Ni_2MnGa 合金冷却过程中的相变进行了研究, 发现冷却至260 K时合金发生了预马氏体相变, 继续冷却至200 K时合金发生了马氏体相变, 7层调制马氏体结构在进一步冷却至20 K的过程中保持稳定, 说明没有进一步相变发生. Wang等人^[15]利用原位加载中子衍射技术追踪了 $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4$ 合金外加单轴应力下冷却过程中的相变行为, 发现很小的外加应力能够彻底改变相变后马氏体变体的分布(图3).

Zhang等人^[16]利用原位中子衍射技术研究了应变玻璃态 $\text{Ni}_{43}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{12}$ 合金室温下加载过程中的相变行为, 发现该应变玻璃态合金在应力诱发相变之前出现模量软化现象, 这与普通马氏体相变合金温度诱发马氏体相变之前的预相变类似. 此外, 他们还发现, 该合金弹性变形阶段出现明显的衍射峰宽化现象, 应变导致的峰宽化与纳米畴弹性模量的不均匀性密切相关^[16]. Chen等人^[17]通过原位同步辐射高能X射线衍射

图3 (网络版彩图) Ni-Mn-Ga-Co合金不同单轴应力下相变后马氏体的反极图^[15]

Figure 3 (Color online) Inverse pole figure of Martensite formed under different uniaxial stresses in a Ni-Mn-Ga-Co alloy [15].

实验, 在 $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{20}$ 合金中发现了应力诱发的连续相变, 其相变特征与一级马氏体相变截然不同. 基于这一连续相变, Chen等人^[17]在 $\text{Ni}_{35}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{20}$ 合金中获得了具有超窄滞后、宽温域、大回复应变的优异超弹性.

借助中子穿透力强的特点, 人们还利用中子衍射技术研究了近化学计量比Ni-Mn-Ga合金的通体织构和变形机理. Cong等人^[18]研究发现, 等温锻后的 $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{22}$ 合金中形成了很强的晶体学织构. 同时, Cong等人^[19]还研究了等温锻后的 $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_5$ 合金在随后的变形和热处理过程中的织构演化规律, 发现了该过程中的“织构记忆”效应, 证实了宏观形状记忆与微观“织构记忆”密切相关. Nie等人^[20]研究了 $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4$ 合金原位压缩过程中的变形规律, 发现了单轴应力下通过退孪生过程进行的马氏体变体择优选择, 卸载后退孪生状态得以保持, 但是加热到相变温度以上样品恢复到退孪生之前的状态. Li等人^[21]研究了定向凝固 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}$ 合金冷却过程中施加单轴应力对马氏体相变的影响, 发现单轴应力导致了相变后马氏体变体的重新分布, 在压缩方向形成了很强的 $\langle 010 \rangle$ 择优取向.

借助同步辐射高能X射线衍射技术的高时空分辨

率, Huang等人^[22]在 $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{26.5}\text{Ga}_{22}$ 合金中发现110 K温度下5层调制马氏体、7层调制马氏体和非调制马氏体的共存. 更为有趣的是, 在低至0.5 MPa的微小应力下, 可以发生5层调制马氏体和7层调制马氏体向非调制马氏体转变^[22]. 这一发现有助于设计低场驱动的奇异多功能行为.

对于富Mn的Ni-(Co)-Mn-X ($X=\text{In, Sn, Sb, Ga}$)合金, 由于其具有磁驱动相变, 研究主要聚焦于磁、热、力耦合下的相变. 2006年, Kainuma等人^[23]报道了 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 合金中磁场诱发的马氏体逆相变以及由此产生的磁致形状记忆效应, 但是这一磁场诱发的相变仅仅通过等温磁化曲线预示, 缺乏直接的证据. Wang等人^[24,25]利用原位同步辐射高能X射线衍射实验, 首次直接证实了磁场诱发的马氏体逆相变(图4). 他们发现, 对于 $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 合金, 在275 K施加磁场可以诱发马氏体向奥氏体转变, 撤去磁场后奥氏体重新转变成马氏体(图4(e)-(i)), 说明这一温度下的磁场诱发相变是可逆的^[24]; 然而, 在280 K施加磁场后再撤去磁场, 磁场诱发的奥氏体不能转变回马氏体(图4(a)-(d)), 说明这一温度下磁场诱发相变是不可逆的^[24]. 这一研究工作表明, 对于Heusler型磁相变合金, 磁场诱发相变及其功能特性的可逆性与工作温度的选

图4 (网络版彩图) $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ 合金在不同温度、不同磁场下奥氏体和马氏体变体的同步辐射高能X射线衍射谱^[24]. (a)-(d) 280 K: (a) 0 T, (b) 2 T, (c) 4 T, (d) 0 T; (e)-(i) 275 K: (e) 0 T, (f) 2 T, (g) 3 T, (h) 1 T, (i) 0 T^[24]

Figure 4 (Color online) High-energy X-ray diffraction patterns of the parent austenite phase and its martensitic variants in the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.6}\text{In}_{13.4}$ alloy ^[24], collected at 280 K under applied magnetic fields of (a) 0 T, (b) 2 T, (c) 4 T, and (d) 0 T, and at 275 K under applied magnetic fields of (e) 0 T, (f) 2 T, (g) 3 T, (h) 1 T, and (i) 0 T ^[24].

择密切相关.

Sun等人^[26]通过原位变温同步辐射高能X射线衍射实验首先对一系列Ni-Co-Mn-In合金奥氏体和马氏体的晶体结构进行了确定, 然后评估了奥氏体和马氏体的几何兼容性. 根据几何兼容性越好相变滞后越小、磁场驱动相变所需临界磁场越低的原则^[27], 选取具有较好几何兼容性的合金进行了原位变磁场中子衍射实验, 获得了低场驱动的马氏体向奥氏体的完全且可逆相变^[26]. 基于这一低场驱动的完全且可逆相变, 成功获得了低场驱动的可逆大磁热效应(磁熵变 $16.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)、可逆大磁致应变(0.26%)和可逆大磁阻效应(60%)^[26]. 这一工作表明, 先进原位表征可以有效指导Heusler型磁相变合金的高性能设计.

Cong等人^[28]利用原位加载同步辐射技术研究了 $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ 合金应力诱发马氏体相变过程中的晶体结构演化(图5). 研究发现, 加载前合金具有立方Heusler奥氏体结构(晶体学空间群为 $Fm\bar{3}m$, No. 225), 加载过程中向正交马氏体结构(晶体学空间群为 $Pmma$, No. 51)转变, 当加载至413 MPa时转变完成^[28], 卸载过程中马氏体完全转变回奥氏体(图5(a))^[28]. 整个加、卸载过程中应力诱发马氏体相变完全可逆(图5(b))^[28]. 值得注意的是, 该合金应力诱发马氏体相变前后晶胞体积的变化高达1.89%. 基于马氏体相变前后晶胞体积变化越大相变熵变越大的设计思想, Cong等人^[28]在 $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ 合金中获得了庞弹热效应, 绝热温度变化高达31.5 K, 远超之前的弹热效应最高记录.

具有“动力学捕获”现象的Ni-(Co)-Mn- X ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)合金在低温下呈现异常磁化行为(图6(a)和(b)), 等温磁化曲线上展现出非连续的“台阶状”特征(图6(b)). 这一低温异常磁化现象广泛存在于很多其他材料体系中, 例如(La, Pr)基锰氧化物、过渡金属氧化物 CoV_2O_6 、金属间化合物 Gd_5Ge_4 和 CeFe_2 等, 但是其机理仍不清楚. 为了弄清这一机理, Sun等人^[29]利用原位中子衍射技术追踪了4 K下施加11 T磁场过程中 $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ 合金晶体结构的演化(图7), 发现即使在4 K如此低的温度, 施加磁场至11 T的过程中仍然发生了磁场驱动的马氏体向奥氏体转变(图7(a)–(d)), 这一转变在撤去磁场过程中很大程度上可逆(图7(d)–(f))^[29]. 整个相变过程与等温磁化曲线能够很好的吻合(图6(b)). 这一研究表明, Ni-(Co)-Mn- X ($X=\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$)合金低温异常磁化行为起源于磁场诱发的离散“雪崩

图5 (网络版彩图) $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ 合金295 K下应力诱发马氏体相变过程中的晶体结构演化^[28]. (a) 不同应力下的一维同步辐射高能X射线衍射谱; (b) 加载前(2 MPa)、最大应力时(490 MPa)和卸载后(1 MPa)的二维同步辐射高能X射线衍射谱^[28]

Figure 5 (Color online) Crystal structure evolution during stress-induced transformation in the $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{31.5}\text{Ti}_{18.5})_{99.8}\text{B}_{0.2}$ alloy [28]. (a) 1D high-energy X-ray diffraction patterns at different stress levels during loading and unloading at 295 K; (b) representative zone of the 2D high-energy X-ray diffraction patterns collected before loading (2 MPa), at the maximum stress (490 MPa), and after unloading (1 MPa) at 295 K [28].

式”相变.

磁性应变玻璃体系中能否发生磁场驱动的应变玻璃与长程应变有序马氏体的相互转变是一未解之谜. Sun等人^[30]利用原位中子衍射技术研究了 $\text{Fe}_{41}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{31}$ 磁性应变玻璃合金施加磁场过程中的结构演变(图8). 研究发现, 在100 K施加磁场至11 T过程中, 发生了应变玻璃向马氏体的转变, 撤去磁场过程中这一转变几乎不可逆(图8)^[30]. 这一工作首次报道了磁场驱动的应变玻璃向马氏体的转变, 不仅有助于建立外场作用下应变玻璃与马氏体相互转变的统一理论, 而且有望为设计具有奇异功能行为的新型磁驱动相变材料开辟新的途径.

借助中子波长与原子间距相近、能量与晶格振动

图6 (网络版彩图) $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ 合金不同磁场下的热磁曲线(a)和4 K下的等温磁化曲线(b)^[29]

Figure 6 (Color online) Thermomagnetization curves under different magnetic fields (a) and isothermal magnetization curve at 4 K (b) for the $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ alloy [29].

图7 (网络版彩图) $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ 合金4 K下施加和撤去磁场过程中倒易空间图的演化^[29]. (a) 0 T; (b) 6 T; (c) 9 T; (d) 11 T; (e) 6 T; (f) 0 T^[29]

Figure 7 (Color online) Evolution of the reciprocal space maps during application and removal of magnetic field at 4 K for the $\text{Ni}_{37}\text{Co}_{11}\text{Mn}_{42.5}\text{Sn}_{9.5}$ alloy [29]. (a) 0 T; (b) 6 T; (c) 9 T; (d) 11 T; (e) 6 T; (f) 0 T [29].

能量相当的特点, 人们利用原位非弹性中子散射技术对Heusler型磁相变合金的晶格动力学特征进行了研究. Zheludev等人^[31]研究了化学计量比 Ni_2MnGa 合金

单晶在马氏体相变温度(220 K)以上很宽温度范围内的晶格动力学特征, 发现 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支在 $\xi \approx 0.33$ 处存在尽管不完全但非常显著的声子软化, 这一声子软

图8 (网络版彩图) $\text{Fe}_{41}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{31}$ 合金100 K下变化磁场过程中倒易空间图的演化^[30]. (a) 0 T下的倒易空间图; (b)–(k) 施加和撤去磁场过程中图(a)所示两个红色框包围的倒易空间图的演化: (b), (g) 0 T, (c), (h) 4 T, (d), (i) 8 T, (e), (j) 11 T, (f), (k) 0 T; (l) 通过对倒易空间图积分获得的不同磁场下的一维衍射谱; (m) 强度比 $I(112)_M/I(220)_{SG}$ 和 $I(200)_M/I(220)_{SG}$ 随磁场的变化, 其中下标SG和M分别代表应变玻璃和马氏体^[30]

Figure 8 (Color online) (a) Reciprocal space map measured at 100 K for the $\text{Fe}_{41}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{31}$ alloy [30]. (b)–(k) Reciprocal space maps measured at 100 K during increasing magnetic field from (b), (g) 0 T to (c), (h) 4 T, (d), (i) 8 T, (e), (j) 11 T and then decreasing magnetic field to (f), (k) 0 T. These figures focus on the two zones enclosed by the red frames in (a); (l) one-dimensional (1D) diffraction patterns, obtained by azimuthal integration of the reciprocal space maps (in the Q range from 1.5 to 4.0 $\text{\AA}^{-1}$), for different magnetic field values at 100 K; (m) evolution of the intensity ratios, $I(112)_M/I(220)_{SG}$ and $I(200)_M/I(220)_{SG}$, as a function of magnetic field at 100 K. The letters “SG” and “M” in the indices denote strain glass and martensite, respectively [30].

化在高至居里温度以上的温度仍然存在。Stuhr等人^[32]研究证实, Ni_2MnGa 合金 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支在 $\xi \approx 0.33$ 处的声子软化发生于预马氏体相, 越接近于马氏体相变温度, 声子软化越明显。此外, 他们发现, 这一声子软化的温度依赖性在居里温度处发生改变, 可能与磁性对朗道自由能的附加贡献有关^[32]。

Ener等人^[33]对比研究了化学计量比 Ni_2MnGa 和非化学计量比 $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{19}$ 合金的晶格动力学特征, 发现非化学计量比 $\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{19}$ 合金 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支的声子软化比化学计量比 Ni_2MnGa 合金微弱, 且声子软化发生在更低的 ξ 值处。Mañosa等人^[34]研究了不同成分

的非化学计量比 $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{25}$ 和 $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{29.5}\text{Ga}_{20}$ 合金宽温区内的晶格动力学特征, 发现声子软化对应的 ξ 值与马氏体的结构类型密切相关。他们还发现, 声子软化在居里温度以下由于自旋-声子耦合作用而更加显著, 且电子浓度越高的合金声子软化越显著^[34]。

Moya等人^[35]研究了非化学计量比 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 合金的晶格动力学特征, 发现随着温度接近马氏体相变温度, 在 $\xi \approx 0.33$ 处出现了 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支的声子软化, 体现了立方晶格在 $\{110\}$ 晶面沿 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向切变的晶格失稳, 这一软化的温度依赖性在跨越居里温度时没有发生变化。由非弹性中子散射技术获得的弹性

常数与通过超声法测得的弹性常数能够很好的吻合^[35]. 此外, 他们还测量了磁场下 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ 合金的声子色散谱, 发现4 T的磁场没有明显改变合金的晶格动力学特征^[35]. Moya等人^[36]还研究了非化学计量比 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ 合金的晶格动力学特征, 发现该合金的 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支也在 $\xi \approx 0.33$ 处出现了声子软化. 总体来说, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ 合金的 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支的能量比 Ni-Mn-Ga 合金高, 可能与 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ 合金在测试温区内(623–12 K)没有发生马氏体相变有关^[36].

Pérez-Landazábal等人^[37]研究了近化学计量比 $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ 合金的晶格动力学特征. 他们发现, $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支在 $\xi \approx 0.35$ 处出现了显著的声子软化, 越接近马氏体相变温度, 声子软化越明显(图9). 此外, 他们在(422)附近沿 $[\xi -\xi 0]$ 方向的弹性中子散射实验表明, 在 $\xi \approx 0.33$ 处出现了卫星峰且卫星峰的强度随着降温至马氏体相变温度而增强^[37]. 以上现象表明 $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ 合金中出现了预马氏体相变, 与 Ni-Mn-Ga 合金体系相似. 此外, 他们还测量了磁场下的声子色散谱, 发现6 T的磁场对 $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ 合金的晶格动力学特征没有显著影响^[37].

Cong等人^[38]研究了具有受限马氏体相变的 $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ 合金的相变动力学和晶格动力学特征(受限马氏体相变指相变过程中马氏体晶核的生长受到各种缺陷的限制而无法自由长大的相变). 原位弹性中子散射实验证实, 合金在270 K就已经开始发生马氏体相

变, 但即使在50 K的低温下仍然存在残余奥氏体^[38]. 原位非弹性中子散射实验表明, 该合金在发生马氏体相变之前出现了 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支在 $\xi \approx 0.33$ 处的声子软化现象(图10), 但这一声子软化远不如传统马氏体相变合金中的声子软化明显^[38]. 进一步分析表明, 所研究的受限马氏体相变合金 $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ 的声子色散谱仅存在非常微弱的温度依赖性(图10)^[38]. 以上现象表明, 受限马氏体相变合金与传统马氏体相变合金的晶格动力学特征明显不同.

需要指出, 目前为止尚未见应力作用下Heusler型磁相变合金的晶格动力学研究. 开展热、力、磁多场耦合下Heusler型磁相变合金的晶格动力学研究, 对深入理解合金多场耦合下的磁-结构相变具有重要意义.

5 总结与展望

Heusler型磁相变合金作为一类先进智能材料, 在高技术、国防等重要领域具有很大的应用潜力. 此类合金的晶体结构、磁结构和相变对其功能特性具有至关重要的影响. 中子散射技术和同步辐射高能X射线衍射技术为Heusler型磁相变合金的先进原位表征提供了强有力的工具. 尤其需要指出的是, 中子散射能够分辨元素周期表中近邻元素、探测磁结构、可有效测量晶格的各种振动模式, 为Heusler型磁相变合金的晶体结构、磁结构和晶格动力学研究提供了得天独厚的

图9 $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ 合金不同温度下 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支的声子色散谱^[37]

Figure 9 Phonon dispersion curves of the $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ phonon branch at different temperatures for the $\text{Ni}_{51.5}\text{Fe}_{21.5}\text{Ga}_{27}$ alloy [37].

图10 (网络版彩图) $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ 合金不同温度下 $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ 声学支的声子色散谱^[38]

Figure 10 (Color online) Phonon dispersion curves of the $\text{TA}_2[\xi \xi 0]$ phonon branch at different temperatures for the $\text{Ni}_{48.5}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$ alloy [38].

条件, 中子散射和同步辐射高能X射线衍射具有强穿透性, 可配备温度、应力、磁场等外场环境, 为Heusler型磁相变合金多场耦合下的磁-结构相变研究提供了理想的工具. 基于中子散射技术和同步辐射高能X射线衍射技术的先进原位表征, 能够有效指导Heusler型磁相变合金的高性能设计. 过去的十余年中, 科学家们在磁相变合金的晶体结构、磁结构和外场耦合下相变的原位研究以及基于这些先进原位表征的合金高

性能设计方面取得了重要进展. 然而, 仍然有许多重要的基础科学问题亟待解决, 譬如如何通过温度、磁场、单轴应力、等静压等多场协同施加改变相变路径, 实现低场驱动的巨磁响应? 如何设计和利用二级相变来降低相变驱动场、克服一级相变滞后带来的能量损耗? 基于大科学装置的先进原位表征无疑能够助力这些重要科学问题的解决, 指导材料的高性能设计, 推动磁相变材料及相关领域的发展.

致谢 感谢王亚东在文献整理方面给予的帮助.

参考文献

- 1 Cong D Y, Wang Y D, Xu J Z, et al. Neutron diffraction study on crystal structure and phase transformation in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Powder Diff*, 2012, 22: 307–311
- 2 Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L, et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa . *Philos Mag B*, 1984, 49: 295–310
- 3 Cong D Y, Zhang Y D, Esling C, et al. Microstructural and crystallographic characteristics of interpenetrating and non-interpenetrating multiply twinned nanostructure in a Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *Acta Mater*, 2011, 59: 7070–7081
- 4 Brown P J, Crangle J, Kanomata T, et al. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa . *J Phys-Condens Matter*, 2002, 14: 10159–10171
- 5 Cong D Y, Zetterström P, Wang Y D, et al. Crystal structure and phase transformation in $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$ shape memory alloy from 20 K to 473 K. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 111906
- 6 Pramanick A, Wang X P, An K, et al. Structural modulations and magnetic properties of off-stoichiometric Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *Phys Rev B*, 2012, 85: 144412
- 7 Brown P J, Gandy A P, Ishida K, et al. The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$. *J Phys-Condens Matter*, 2006, 18: 2249–2259
- 8 Brown P J, Gandy A P, Ishida K, et al. Magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.48}\text{Sb}_{0.52}$. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 096002
- 9 Brown P J, Gandy A P, Kainuma R, et al. The field and temperature dependence of the magnetic and structural properties of the shape memory compound $\text{Ni}_{1.84}\text{Mn}_{1.64}\text{In}_{0.52}$. *J Phys-Condens Matter*, 2011, 23: 456004
- 10 Khovaylo V V, Kanomata T, Tanaka T, et al. Magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$ probed by Mössbauer spectroscopy. *Phys Rev B*, 2009, 80: 144409
- 11 Aksoy S, Acet M, Deen P P, et al. Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis. *Phys Rev B*, 2009, 79: 212401
- 12 Cong D Y, Roth S, Liu J, et al. Superparamagnetic and superspin glass behaviors in the martensitic state of $\text{Ni}_{43.5}\text{Co}_{6.5}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ magnetic shape memory alloy. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 112504
- 13 Bhatti K P, El-Khatib S, Srivastava V, et al. Small-angle neutron scattering study of magnetic ordering and inhomogeneity across the martensitic phase transformation in $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ alloys. *Phys Rev B*, 2012, 85: 134450
- 14 Wang B M, Liu Y, Ren P, et al. Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 077203
- 15 Wang Y D, Brown D W, Choo H, et al. Experimental evidence of stress-field-induced selection of variants in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys. *Phys Rev B*, 2007, 75: 174404
- 16 Zhang Q H, Zhai Z, Nie Z H, et al. An *in situ* neutron diffraction study of anomalous superelasticity in a strain glass $\text{Ni}_{43}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_{12}$ alloy. *J Appl Crystallogr*, 2015, 48: 1183–1191

- 17 Chen H, Wang Y D, Nie Z, et al. Unprecedented non-hysteretic superelasticity of [001]-oriented NiCoFeGa single crystals. [Nat Mater](#), 2020, 19: 712–718
- 18 Cong D Y, Wang Y D, Zetterström P, et al. Crystal structures and textures of hot forged Ni₄₈Mn₃₀Ga₂₂ alloy investigated by neutron diffraction technique. [Mater Sci Tech](#), 2005, 21: 1412–1416
- 19 Cong D Y, Wang Y D, Zhao X, et al. Crystal structures and textures in the hot-forged Ni-Mn-Ga shape memory alloys. [Metall Mat Trans A](#), 2006, 37: 1397–1403
- 20 Nie Z H, Peng R L, Johansson S, et al. Direct evidence of detwinning in polycrystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys during deformation. [J Appl Phys](#), 2008, 104: 103519
- 21 Li Z, Zhang Y, Esling C, et al. *In-situ* neutron diffraction study of martensitic variant redistribution in polycrystalline Ni-Mn-Ga alloy under cyclic thermo-mechanical treatment. [Appl Phys Lett](#), 2014, 105: 021907
- 22 Huang L, Cong D Y, Wang Z L, et al. Direct evidence for stress-induced transformation between coexisting multiple martensites in a Ni-Mn-Ga multifunctional alloy. [J Phys D-Appl Phys](#), 2015, 48: 265304
- 23 Kainuma R, Imano Y, Ito W, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. [Nature](#), 2006, 439: 957–960
- 24 Wang Y D, Ren Y, Huang E W, et al. Direct evidence on magnetic-field-induced phase transition in a NiCoMnIn ferromagnetic shape memory alloy under a stress field. [Appl Phys Lett](#), 2007, 90: 101917
- 25 Wang Y D, Huang E W, Ren Y, et al. *In situ* high-energy X-ray studies of magnetic-field-induced phase transition in a ferromagnetic shape memory Ni-Co-Mn-In alloy. [Acta Mater](#), 2007, 56: 913–923
- 26 Sun X M, Cong D Y, Li Z, et al. Manipulation of magnetostructural transition and realization of prominent multifunctional magnetoresponsive properties in NiCoMnIn alloys. [Phys Rev Mater](#), 2019, 3: 034404
- 27 Qu Y H, Cong D Y, Sun X M, et al. Giant and reversible room-temperature magnetocaloric effect in Ti-doped Ni-Co-Mn-Sn magnetic shape memory alloys. [Acta Mater](#), 2017, 134: 236–248
- 28 Cong D, Xiong W, Planes A, et al. Colossal elastocaloric effect in ferroelastic Ni-Mn-Ti alloys. [Phys Rev Lett](#), 2019, 122: 255703
- 29 Sun X M, Cong D Y, Liss K D, et al. Origin of anomalous cryogenic magnetic behavior in a Ni-Mn-based magnetic shape memory alloy. [Appl Phys Lett](#), 2017, 110: 132402
- 30 Sun X, Cong D, Ren Y, et al. Magnetic-field-induced strain-glass-to-martensite transition in a Fe-Mn-Ga alloy. [Acta Mater](#), 2020, 183: 11–23
- 31 Zheludev A, Shapiro S M, Wochner P, et al. Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni₂MnGa. [Phys Rev B](#), 1995, 51: 11310–11314
- 32 Stühr U, Vorderwisch P, Kokorin V V, et al. Premartensitic phenomena in the ferro- and paramagnetic phases of Ni₂MnGa. [Phys Rev B](#), 1997, 56: 14360–14365
- 33 Ener S, Neuhaus J, Petry W, et al. Effect of temperature and compositional changes on the phonon properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. [Phys Rev B](#), 2012, 86: 144305
- 34 Mañosa L, Planes A, Zarestky J, et al. Phonon softening in Ni-Mn-Ga alloys. [Phys Rev B](#), 2001, 64: 024305
- 35 Moya X, González-Alonso D, Mañosa L, et al. Lattice dynamics in magnetic superelastic Ni-Mn-In alloys: Neutron scattering and ultrasonic experiments. [Phys Rev B](#), 2009, 79: 214118
- 36 Moya X, Mañosa L, Planes A, et al. Lattice dynamics and phonon softening in Ni-Mn-Al Heusler alloys. [Phys Rev B](#), 2006, 73: 064303
- 37 Pérez-Landazábal J I, Recarte V, Sánchez-Alarcos V, et al. Lattice dynamics and external magnetic-field effects in Ni-Fe-Ga alloys. [Phys Rev B](#), 2009, 80: 144301
- 38 Cong D, Rule K C, Li W H, et al. Confined martensitic phase transformation kinetics and lattice dynamics in Ni-Co-Fe-Ga shape memory alloys. [Acta Mater](#), 2016, 110: 200–206

Heusler-type magnetic phase-transition alloys: Advanced *in-situ* characterization and high-performance design

CONG DaoYong^{*} & WANG YanDong

State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Heusler-type magnetic phase-transition alloys are a new kind of intelligent materials. They exhibit a magnetic-field-induced phase transition and thus show fascinating multifunctional properties including magnetic shape memory effect, magnetic superelasticity, magnetocaloric effect, and magnetoresistance. As a result, these alloys show promising prospects of applications as sensors, actuators and solid-state refrigerants in the fields of aeronautics and astronautics, defense, energy, etc. The crystal structure, magnetic structure and magnetostructural transition under the coupling of multiple external fields are of great importance for the multifunctional properties of these alloys. Neutron scattering provides a unique technique for studying the crystal structure, magnetic structure and lattice dynamics in these alloys, and *in-situ* neutron scattering and synchrotron high-energy X-ray diffraction techniques offer a powerful tool to study the magnetostructural transition under the coupling of multiple external fields. The present paper reviews the recent progress on the *in-situ* study of crystal structure, magnetic structure and phase transition under the coupling of multiple external fields in the Heusler-type magnetic phase-transition alloys using the advanced neutron scattering and synchrotron radiation techniques, as well as the high-performance design based on the *in-situ* characterization, with an aim to provide some guidance for the future design and development of high-performance magnetic phase-transition materials.

magnetic phase-transition materials, neutron scattering, synchrotron radiation, phase transition, crystal structure

PACS: 63.70.1h, 61.66.Dk, 61.12.-q, 41.60.Ap, 75.30.Kz

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0340](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0340)