

05,11,12

## Эффект памяти формы в микроразмерном образце сплава Гейслера Ni–Mn–Ga–Cu

© А.В. Маширов<sup>1,2</sup>, А.В. Иржак<sup>3</sup>, А.В. Кошелев<sup>4</sup>, Н.В. Андреев<sup>3</sup>, К.А. Колесов<sup>5</sup>,  
А.П. Каманцев<sup>1</sup>, В.В. Коледов<sup>1</sup>, В.Г. Шавров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>5</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: a.v.mashirov@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Продемонстрирован эффект памяти формы в ферромагнитном микрообразце сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ . Микрообразец был изготовлен при помощи технологии фокусированного ионного пучка и имеет габаритные размеры  $23 \times 1.28 \times 4 \mu\text{m}$ . Было обнаружено, что значение упругой деформации в мартенситной фазе превышает значение эффекта памяти формы, в основе которого лежит остаточная деформация за счет двойникования. Максимальное значение эффекта памяти формы составило 3.4%.

**Ключевые слова:** эффект памяти формы на микромасштабе, Ni–Mn–Ga–Cu, сплавы Гейслера.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49338.35M

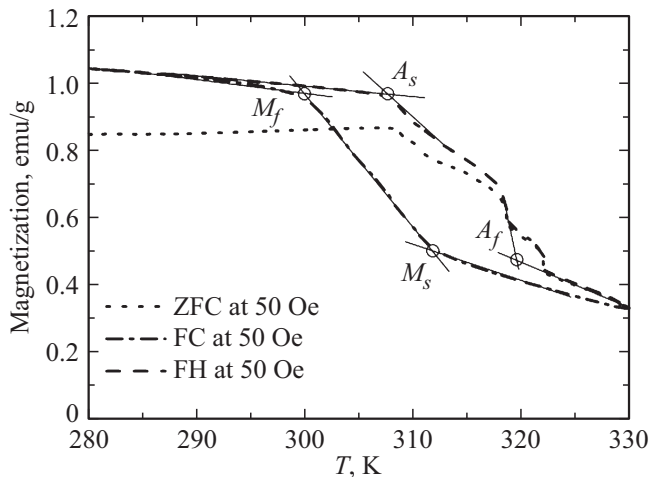
### 1. Введение

В сплавах Гейслера семейства Ni–Mn–Ga наблюдается магнитоструктурный фазовый переход [1]. Магнитоструктурному фазовому переходу в ферромагнитных сплавах Гейслера Ni–Mn–Ga сопутствуют гигантский магнитокалорический эффект [2] и эффект памяти формы [3,4], поэтому сплавы Гейслера семейства Ni–Mn–Ga рассматривают в качестве кандидатов для применения в магнитном охлаждении [5] и для создания исполнительных элементов магниточувствительных микроэлектромеханических систем [6–9]. В работе [6] было экспериментально показано, что для проявления эффекта магнитной памяти формы в микроразмерном образце из сплава Ni–Mn–Ga необходимо магнитное поле около 6–8 Т. В свою очередь авторами [10] был синтезирован сплав Ni–Mn–Ga–Cu, в котором для реализации полного магнитоструктурного фазового перехода и, как следствие эффекта магнитной памяти формы было достаточно магнитного поля 3–4 Т. В связи с этим исследование эффекта памяти формы в сплаве Ni–Mn–Ga–Cu представляет повышенный интерес. В данной работе была поставлена цель продемонстрировать эффект памяти формы при термоциклировании в ферромагнитном сплаве Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ .

### 2. Синтез образца сплава Гейслера $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$

В данной работе исследовался микрообразец, изготовленный из сплава Гейслера номинальной композиции  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ . Сплав Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  был получен при помощи аргонодуговой плавки коллегами D. Zhao и J. Liu из Института материаловедения и инженерии города Нимбо Китайской академии наук. Ими использовался метод направленного отвердевания и был выращен текстурированный поликристаллический стержень (со скоростью роста кристалла  $150 \mu\text{m/s}$ ). Далее из стержня вырезалась заготовка образца размером  $5 \times 5 \times 2 \text{mm}$ , которая в дальнейшем подвергалась гомогенизационному отжигу при 1073 К в течение 24 h в вакууме, а затем закалялась в ледяной воде. Рентгенограмма, полученная при комнатной температуре для заготовки образца номинальной композиции  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  показала, что в ней наблюдается моноклинная мартенситная структура [10]. Элементный химический состав заготовки образца определялся при помощи EDX-системы JED-2300, и его значение составило  $\text{Ni}_{50.14}\text{Mn}_{18.36}\text{Ga}_{25.28}\text{Cu}_{6.22}$ .

На рис. 1 приведена температурная зависимость намагниченности образца в магнитном поле 50 Ое. Данная зависимость была получена при помощи вибрационного магнитометра Quantum Design PPMS 9T, масса образца



**Рис. 1.** Температурная зависимость намагниченности образца сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  в магнитном поле 50 Oe.

1.24 mg. Из рисунка видно, что в температурном диапазоне 300–325 K образец из сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  претерпевает магнитоструктурный фазовый переход с характерными температурами  $M_s = 311$  K,  $M_f = 300$  K,  $A_s = 307$  K,  $A_f = 319$  K, среднее значение ширины гистерезиса составило 7 K. Мартенситный фазовый переход в данном сплаве совпадает с точкой Кюри и наблюдается фазовый переход 1-го рода из ферромагнитной мартенситной в парамагнитную аустенитную фазу (магнитоструктурный фазовый переход).

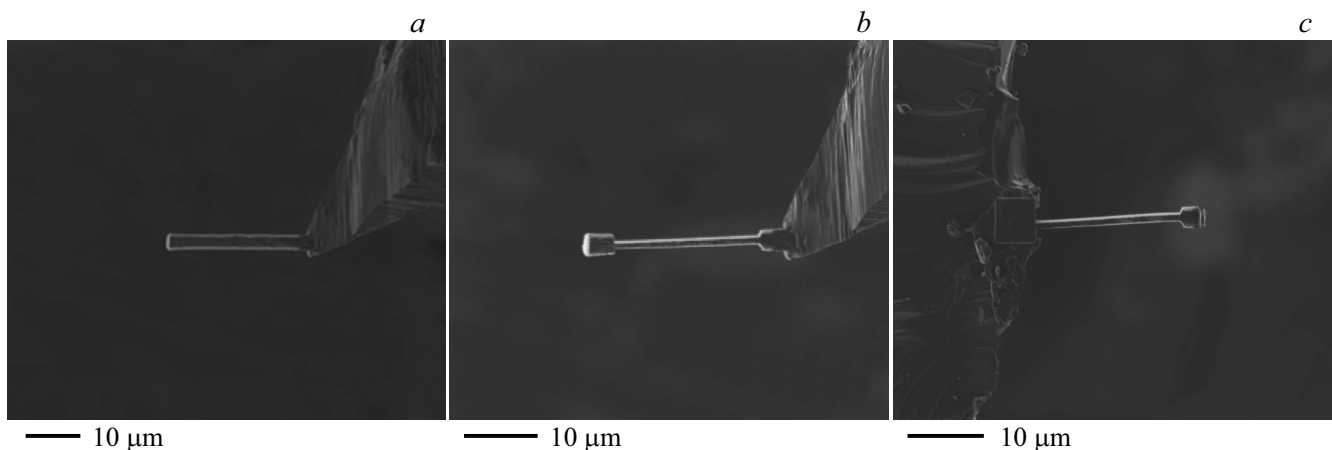
### 3. Изготовление микрообразца $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ с эффектом памяти формы

С помощью технологии фокусированного ионного пучка в камере сканирующего ионного микро-

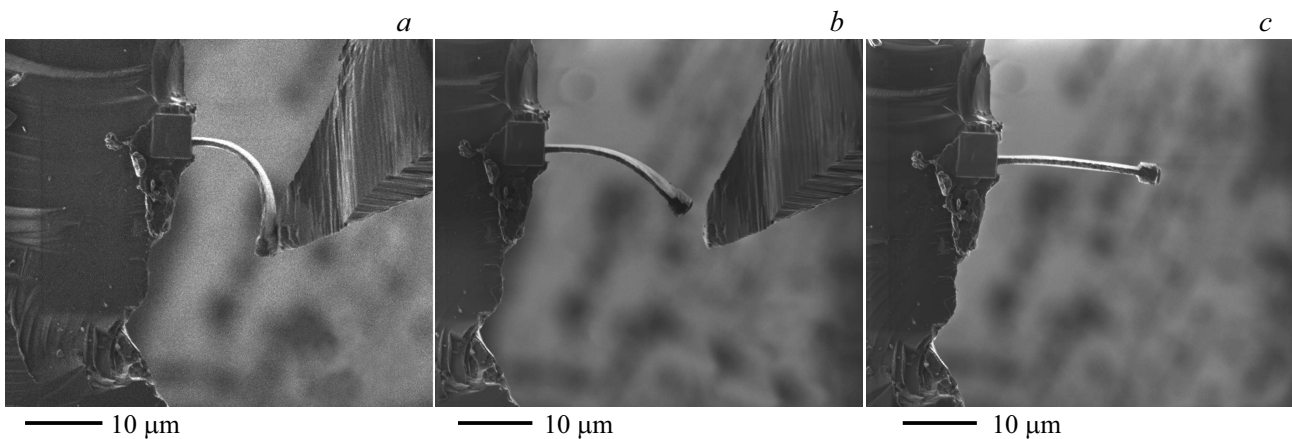
скопа FIE Strata 201 был изготовлен микрокантилевер из ферромагнитного образца сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ . Для чего из заготовки образца  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  методом ионного травления вырезалась ламель длиной 24, толщиной 3 и шириной  $4 \mu\text{m}$ , затем методом ионностимулированного осаждения платины из газовой фазы ламель припаивалась к игле наноманипулятора Omniprobe (рис. 2, a). Ламель утонялась до толщины  $1.28 \mu\text{m}$  (рис. 2, b). Свободный конец ламели припаивался к кремниевой пластине, а конец, припаянный к игле наноманипулятора Omniprobe, ионным травлением отрезался от иглы (рис. 2, c). В результате был изготовлен гантелеобразный микрокантилевер длиной 23, толщиной  $1.28$  и шириной  $4 \mu\text{m}$ .

### 4. Результаты и обсуждение

Для того чтобы наблюдать эффект памяти формы в микрообразце ферромагнитного сплава Гейслера  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  его первоначально изгибали в мартенситной фазе следующим образом. Микрокантилевер  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  находился в камере сканирующего ионного микроскопа при комнатной температуре в моноклинной мартенситной фазе. Затем игла наноманипулятора Omniprobe подводилась к микрокантилеверу, и концом иглы проводился его поперечно-продольный изгиб (рис. 3, a). Параметры моноклинной кристаллической решетки мартенситной фазы следующие  $a_M = 4.251 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 5.500 \text{ \AA}$ ,  $c_M = 29.285 \text{ \AA}$ ,  $\beta_M = 92.878^\circ$  [10]. Изогнутый микрокантилевер представляет собой изогнутую балку, на внешней стороне которой под действием растягивающим напряжением формируются мартенситные домены преимущественно с вдоль расположенными длинными ребрами  $c_M = 29.285 \text{ \AA}$  моноклинной кристаллической решетки. Внутренняя сторона изогнутого микрокантилевера тогда состоит в основном из мартенситных доменов с преимущественно поперек



**Рис. 2.** (a) — изображение сканирующего ионного микроскопа FIE Strata 201, ламель  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  на игле наноманипулятора Omniprobe, (b) — утонение до толщины  $1.28 \mu\text{m}$  и придание гантелеобразной формы ламели  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$ , (c) — микрокантилевер  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{18.5}\text{Ga}_{25}\text{Cu}_{6.5}$  в заделке кремниевой пластины.



**Рис. 3.** (a) — изображение сканирующего ионного микроскопа FIE Strata 201, визуализирующее процесс механической деформации (сверхупругая деформации) микрокантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  иглой наноманипулятора Omniprobe в мартенсите, (b) — визуализация деформированного образца  $\epsilon = 3.4\%$  кантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  в мартенсите после деформации, (c) — визуализация нагретого кантилевера в аустените выше температуры магнитоструктурного фазового перехода.

расположенными длинными ребрами  $c_M$  моноклинной кристаллической решетки. Данная изгибная деформация состоит из деформации за счет двойникования, когда при внешней нагрузке растут благоприятно ориентированные моноклинные кристаллы мартенсита, и упругой деформации мартенсита. Игла наноманипулятора отводилась от микрокантилевера, после чего микрокантилевер проявлял упругие свойства и возвращался частично к своей первоначальной форме, наблюдалось остаточная деформация только за счет двойникования (рис. 3, b). Для нагрева микрокантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  он помещался в область светового пятна лазера (лазер был выключен). Лазер выполнен на основе гетероструктуры GaAl/GaAlAs с длиной волны  $0.9 \mu m$ . ИК-лазер включали и микрокантилевер  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  нагревался до температуры выше обратного магнитоструктурного фазового перехода, в результате чего он переходил в аустенитную фазу и принимал свою первоначальную форму (рис. 3, c). Нагрев микрокантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  выше температуры магнитоструктурного перехода перевел весь объем образца в кубическую аустенитную фазу. Внешняя сторона изогнутого микрокантилевера уменьшилась за счет уменьшения параметра  $c_M$  кристаллической решетки из моноклинной в кубическую фазу. В результате микрокантилевер  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  выпрямится. Наблюдался эффект памяти формы.

Была проведена серия экспериментов для визуального наблюдения проявления эффекта памяти формы в микрокантилевере ферромагнитного сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  (таблица). Были осуществлены следующие изгибные деформации 1.1, 3.9, 7.5%. После снятия изгибающей нагрузки (игла наноманипулятора отведена от микрокантилевера) в первую очередь наблюдалась упругая деформация в мартенситной моноклинной фазе  $\epsilon_z$ , которая составила 0.85, 2.7, 4.1% соответственно, и остаточная деформация микрокантилевера за счет двойникования  $\epsilon_{TW}$  0.25, 1.2 и 3.4% соответственно. Упругая деформация микрокантилевера в мартенситной моноклинной фазе рассчитывалась по формуле  $\epsilon_z = (y/r - y/R) \cdot 100\%$ , а остаточная деформация за счет двойникования  $\epsilon_{TW} = y/R \cdot 100\%$ , где  $y$  — толщина участка приращения,  $r$  — радиус кривизны при изгибной деформации,  $R$  — радиус кривизны микрокантилевера при остаточной деформации. При всех значениях остаточной деформации микрокантилевер возвращался к своей первоначальной форме. Видно, что упругая деформация микрокантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  по величине превышает значение эффекта памяти формы. В самом начале изгиба (большой радиус кривизны) упругая деформация микрокантилевера может быть в три раза больше эффекта памяти формы, а при малых радиусах изгиба они могут быть равны по величине.

Значения деформации микрокантилевера

№ п/п	Радиус кривизны при изгибной деформации $r, \mu m$	Радиус кривизны при двойниковании $R, \mu m$	Толщина участка приращения $y, \mu m$	Деформация при двойниковании $\epsilon_{TW} = y/R \cdot 100\%, \%$	Упругая деформация мартенсита $\epsilon_z = (y/r - y/R) \cdot 100\%, \%$
1	58	256	0.64	0.25	0.85
2	17	53	0.64	1.2	2.7
3	8.5	19	0.64	3.4	4.1

Перспектива применения сплавов с магнитоуправляемыми деформациями прежде всего связана с использованием их в качестве исполнительных элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС). Такое применение подразумевает отличные условия окружающей среды от приведенного здесь эксперимента, который проводился в глубоком вакууме. Использование МЭМС в воздушной среде делает актуальным вопрос связи адсорбции и сил поверхностного натяжения. Известно, что в микрообразцах силы поверхностного натяжения могут смещать температуры магнитоструктурного фазового перехода [11]. Так же адсорбция в воздушной среде меняет силы поверхностного натяжения [12] и, таким образом, косвенно может сдвигать характерные температуры магнитоструктурного фазового перехода. Помимо адсорбции на поверхностный слой микрокантилевера влияет его технология изготовления. Фокусированный ионный пучок может приводить к аморфизации поверхностного слоя микрокантилевера [9,13]. Менее упругий аморфный слой на поверхности микрокантилевера сместит характерные температуры магнитоструктурного фазового перехода в область более низких температур. Вышеназванные эффекты приводят к изменению функциональных свойств микрокантилевера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$ , и их необходимо учитывать при разработке и конструировании МЭМС.

## 5. Заключение

В настоящей работе был продемонстрирован эффект памяти формы в микроразмерном образце ферромагнитного сплава Гейслера  $Ni_{50}Mn_{18.5}Ga_{25}Cu_{6.5}$  габаритными размерами  $23 \times 1.28 \times 4, \mu m$ . В микрокантилевере при продольно-поперечном изгибе в мартенситной фазе была обнаружена упругая деформация, которая по порядку величины равна значениям эффекта памяти формы. Проявления двусторонней памяти формы обнаружить не удалось. Применение магнитных сплавов с эффектом памяти формы в качестве исполнительных элементов микросистемной техники в микро- и нанoeлектронике, биотехнологиях и медицине на данный момент возможно в составе биморфных композитов, используя лишь односторонний эффект памяти формы.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность D. Zhao, J. Liu (Институт материаловедения и инженерии города Нимбо Китайской академии наук) за синтез исходного образца.

## Финансирование работы

Экспериментальная часть наблюдения эффекта памяти формы была выполнена за счет средств субсидии, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентоспособности 5-100 Балтийского федерального

университета им. И. Канта, остальная часть работы выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 19-37-70012.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов, С.В. Таскаев, В.В. Ховайло, В.Г. Шавров. УФН **176**, 900 (2006).
- [2] A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, E.T. Dilmieva, V.G. Shavrov, J. Cwik, A.S. Los, V.I. Nizhankovskii, K. Rogacki, I.S. Tereshina, Y.S. Koshkid'ko. J. Appl. Phys. **117** (16), 163903 (2015).
- [3] А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин. УФН **173**, 577 (2003).
- [4] D.S. Kuchin, E.T. Dilmieva, Y.S. Koshkid'ko, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, J. Cwik, K. Rogacki, V.V. Khovaylo. J. Magn. Magn. Mat. **482**, 317 (2019).
- [5] P. Devi, M.G. Zavareh, C.S. Mejia, K. Hofmann, B. Albert, C. Felser, M. Nicklas, S. Singh. Phys. Rev. Materials **2**, 122401 (2018).
- [6] E. Kalimullina, A. Kamantsev, V. Koledov, V. Shavrov, V. Nizhankovskii, A. Irzhak, F. Albertini, S. Fabbri, P. Ranzieri, P. Ari-Gur. Phys. Status Solidi C **11**, 5–6, 1023 (2014).
- [7] M. Kohl, B. Krevet, M. Ohtsuka, D. Bruggerhl, Y. Liu. Mater. Transact. **47**, 3, 639 (2006).
- [8] M. Kohl, M. Schmitt, A. Backen, L. Schultz, B. Krevet, S. Fahler. Appl. Phys. Lett. **104**, 043111 (2014).
- [9] D. Zakharov, G. Lebedev, A. Irzhak, V. Afonina, A. Mashirov, V. Kalashnikov, V. Koledov, A. Shelyakov, D. Podgorny, N. Tabachkova, V. Shavrov. Smart Mater. Struct. **21**, 052001 (2012).
- [10] D. Zhao, T. Castán, A. Planes, Z. Li, W. Sun, J. Liu. Phys. Rev. B **96**, 224105 (2017).
- [11] A.V. Mashirov, A.V. Irzhak, N.Yu. Tabachkova, F.O. Milovich, A.P. Kamantsev, D. Zhao, J. Liu, V.G. Kolesnikova, V.V. Rodionova, V.V. Koledov. IEEE Magn. Lett. **10**, 1 (2019).
- [12] А.Я. Гохштейн. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. Наука, М. (1976). 400 с.
- [13] A. Irzhak, V. Koledov, D. Zakharov, G. Lebedev, A. Mashirov, V. Afonina, K. Akatyeva, V. Kalashnikov, N. Sitnikov, N. Tabachkova, A. Shelyakov. J. Alloys Compd. **586**, S464 (2014).

Редактор К.В. Емцев