

Leghe ferromagnetiche a memoria di forma Ni-Mn-Ga: una nuova sinergia tra struttura e proprietà

L. Righi, S. Fabbri, E. Villa, F. Albertini, M. Coduri, A. Tuissi

Il composto intermetallico Ni_2MnGa appartiene alla famiglia delle leghe di Heusler, con formula generale X_2YZ . In generale le composizioni ternarie di tipo Ni-Mn-Z con Z appartenente agli elementi dei gruppi IIIA-VA, hanno recentemente catalizzato un crescente interesse nel campo scientifico internazionale. Questi materiali multifunzionali hanno infatti dimostrato di possedere un'ampia varietà di proprietà intrinseche che li rende attrattivi per svariati campi di applicazioni [1]. Si annoverano infatti diversi effetti che possono essere controllati con l'applicazione di un campo magnetico; deformazioni giganti (MFIS – Magnetic Field Induced Strain o MSM – Magnetic Shape Memory) [2], proprietà magnetocaloriche (MCE) [3, 4], comportamenti magnetoelastici e magnetoresistivi [5,6]. L'interazione tra struttura e magnetismo è all'origine di questa straordinaria fenomenologia. In questo contributo vengono presentati i principali fenomeni alla base dei comportamenti polifunzionali e una panoramica dei più recenti avanzamenti in campo scientifico con l'obiettivo di portare le leghe Ni-Mn-Z ad una fase matura per uno sviluppo pre-industriale. In questa memoria verrà dato risalto a due fondamentali proprietà: l'effetto a memoria di forma magnetico e l'effetto magnetocalorico.

Keywords: Ni e leghe - Intermetallici - Leghe a memoria di forma - Ecologia

TRASFORMAZIONE MARTENSITICA – STRUTTURA CRISTALLINA E PROPRIETÀ MAGNETICHE

Le leghe di Heusler magnetiche sono caratterizzate da una fase austenitica stabile ad alta temperatura caratterizzata dalla struttura ordinata di tipo $L2_1$ (vedi Figura 1). La simmetria cristallografica di questa fase è cubica ed è accompagnata dalla presenza di uno stato ferromagnetico. Il magnetismo è essenzialmente legato ai momenti magnetici localizzati sul Mn che producono accoppiamen-

ti di tipo ferromagnetico. I campi di stabilità termica di questa fase variano moltissimo con la composizione che ha come punto di riferimento Ni_2MnGa . Al diminuire della temperatura si osserva una classica trasformazione martensitica con una deformazione reticolare comunemente denominata “deformazione di Bain”. La nuova fase mostra una forte distorsione del reticolo cristallino come è illustrato nello schema di Figura 1 e a seconda della composizione ternaria sono possibili diversi tipi di simmetria cristallina [7,8]. Il sistema può infatti essere tetragonale, monoclino o ortorombico. La fase martensitica nel sistema Ni-Mn-Ga nel caso di reticoli cristallini di tipo ortorombico e monoclino sono caratterizzate dalla presenza di super-strutture generate dallo shift sistematico di piani reticolari comunemente definito in metallurgia con il termine “shuffling”. Questo tipo di distorsione è stata osservata anche in altre fasi martensitiche di leghe binarie tipo Ni-Al o Ni-Ti(Fe) [9]. Nella Figura 1 c) è riportato uno dei modelli strutturali fondamentali per il sistema Ni-Mn-Ga che per la loro complessità vengono denominate 5M e 7M. La determinazione di queste strutture cristalline è stata possibile mediante analisi di spettri di diffrazione a raggi X su campioni policristallini [10,11]. Lo stato ferromagnetico permane durante la trasformazione strutturale ma con sostanziali cambiamenti del valore della suscettività magnetica che subisce una notevole riduzione. Nella figura

L. Righi

Dipartimento di Chimica,
Parco Area delle Scienze 17/a
CAMPUS, Università di Parma, Parma

L. Righi, S. Fabbri, F. Albertini

IMEM-CNR (sez. di Parma)
Parco Area delle Scienze 37/a Parma

S. Fabbri

Laboratorio MIST E-R, Via P.Gobetti 101 - Bologna

E. Villa, M. Coduri, A. Tuissi

CNR-ENI, Lecco

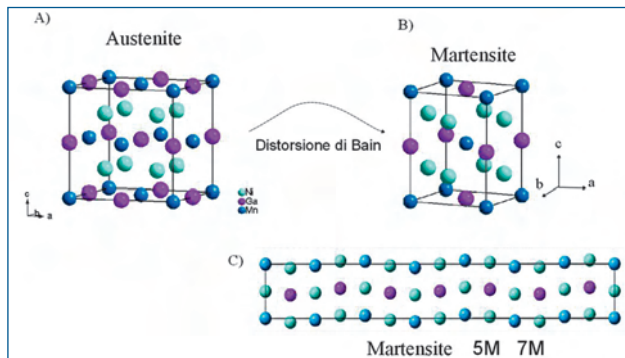


Figura 1 A). Modello della struttura cristallina della fase austenitica nelle leghe Ni-Mn-Ga B) Struttura cristallina della fase martensitica ottenuta per effetto della distorsione di Bain. Questo tipo di reticolo è caratteristico delle martensiti tetragonali con forte eccesso di Ni in composizioni $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. C) Modello strutturale delle strutture martensitiche denominate 5M o 7M con simmetria monoclinica o ortorombica. Questo tipo di struttura è associata alle migliori performance di deformazione indotta da campo magnetico (vedi Tabella 1).

Figure 1 A). Model of the crystal structure of the austenitic phase in alloys Ni-Mn-Ga B) Crystal structure of the martensitic phase obtained as a result of the distortion of Bain. This tetragonal lattice is characteristic of the tetragonal martensite with a large excess of Ni in compositions $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. C) Structural model of martensitic structures called 5M and 7M with monoclinic or orthorhombic symmetry. This distorted martensite is associated with the higher performance of the deformation induced by the magnetic field (see Table 1).

2 è riportato l'andamento in temperatura della suscettività magnetica per la composizione $Ni_{2.15}Mn_{0.85}Ga$; a 340K si osserva la temperatura di Curie (TC) che segna il passaggio dallo stato paramagnetico a ferromagnetico mentre a temperatura inferiore la trasformazione martensitica (TM) determina un forte cambiamento delle proprietà magnetiche. La trasformazione del primo ordine, come evidenzia la curva della suscettività, è caratterizzata da una tipica isteresi che determina uno sfasamento del punto di transizione tra riscaldamento e raffreddamento. Le temperature caratteristiche del materiale, rispettivamente la TC e la TM, sono dipendenti dalla composizione chimica della lega Ni-Mn-Ga. In generale il rapporto stechiometrico delle varie specie chimiche viene espresso con il parametro e/a (elettroni di valenza per atomo), calcolato come la media pesata degli elettroni dei tre elementi (7 per Mn, 10 Ni e per 3 Ga), pesati sulla composizione della lega. Un esempio del rapporto tra TC, TM ed e/a è visibile nella Figura 3 tratta dalla referenza [12] per il sistema Ni-Mn-Ga. In particolare si nota una dipendenza lineare tra TM e e/a che dimostra come per composizioni ricche in Mn e Ni vi sia una progressiva stabilizzazione della fase martensitica. Composizioni del tipo $Ni_2Mn_{1.2}Ga_{0.8}$ o $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ mostrano fasi martensitiche stabili a temperatura ambien-

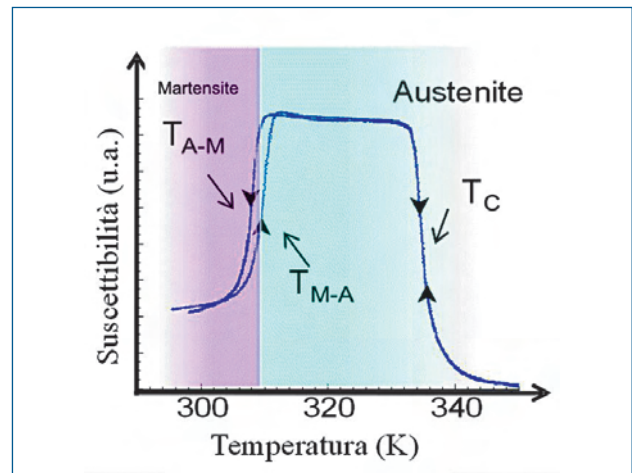


Figura 2. Comportamento della suscettività magnetica per la lega $Ni_{2.15}Mn_{0.85}Ga$. Oltre 330K è osservabile il passaggio dallo stato ferromagnetico a paramagnetico segnato dalla temperatura di Curie (TC) mentre a più bassa temperatura la trasformazione martensitica provoca una rilevante diminuzione della suscettività. Si noti l'isteresi termica della proprietà magnetica tipica di una transizione del primo ordine.

Figure 2. Magnetic susceptibility change with temperature for the alloy $Ni_{2.15}Mn_{0.85}Ga$. Besides 330K is observable the transition from ferromagnetic to paramagnetic (Curie temperature T_C) occurs beyond 300K. At lower temperature the martensitic transformation determines a noticeable decrease in susceptibility. Note the thermal hysteresis of the magnetic properties typical of a first order transition.

te. Pertanto è possibile modulare le temperature critiche della lega ternaria mediante specifiche variazioni composizionali controllando sia le caratteristiche strutturali della fase martensitica che i rispettivi campi di stabilità termica tra austenite e martensite. Anche la Temperatura di Curie dipende dalla composizione, ma con un andamento diverso rispetto all'instabilità martensitica: questo fenomeno introduce un ulteriore grado di libertà nelle proprietà di questa lega, e permette, tramite aggiustamenti composizionali, di scegliere il tipo di interazioni magnetiche delle due fasi a cavallo della trasformazione martensitica. In altre parole, la trasformazione martensitica può avvenire tra fasi paramagnetiche (quando $TM > TC$), tra fasi entrambe ferromagnetiche (quando $TM > TC$), o anche, nello speciale punto di convergenza $TM = TC$, tra una martensite ferromagnetica e un'austenite paramagnetica [13]. La martensite nei sistemi Ni-Mn-Ga è contraddistinta dalla classica microstruttura con diffuso microtwinning dove esistono varianti con orientazione cristallografica diversa. Il meccanismo microstrutturale del twinning (e conseguente "de-twinning" attraverso il quale è possibile orientare le varianti martensitiche lungo determinate direzioni; ad esempio lungo la direzione di uno sforzo applicato) è molto comune nelle fasi martensitiche e viene osservato anche

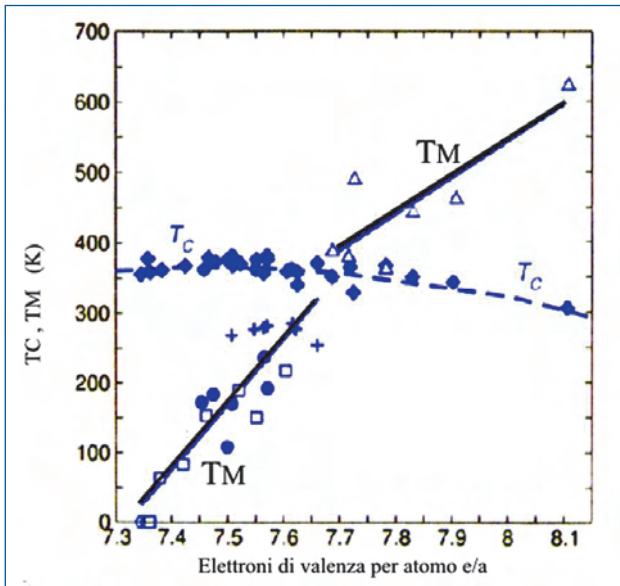


Figura 3. Dipendenza della temperatura di trasformazione martensitica T_M e della temperatura di Curie T_C rispetto al parametro e/a relativo al numero di elettroni di valenza calcolati sulla composizione nominale per unità di volume (figura tratta dalla referenza [12]). La coincidenza delle temperature di transizione magnetica e strutturale si ottiene per composizioni con e/a intorno a 7.7, tipicamente $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$.

Figure 3. Dependence of T_M and T_C with respect to the e/a parameter (figure adapted from reference [12]). The coincidence of the structural and magnetic transition temperatures is obtained for compositions with e/a around 7.7, typically $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$.

in materiali a memoria di forma come Ni-Ti; la presenza di varianti con orientazione cristallografica diversa legati fra loro dalle leggi del twinning è legata alla tendenza, durante la trasformazione martensitica, di limitare il forte incremento di energia superficiale dovuto alla forte deformazione. Come per i materiali a memoria di forma anche nel caso di Ni-Mn-Ga il microtwinning gioca un ruolo fondamentale. È stato infatti dimostrato che per alcune fasi martensitiche stabili a temperatura ambiente per specifiche composizioni Ni-Mn-Ga, le barriere di twinning sono particolarmente mobili con limiti di stress meccanico per il loro scorrimento intorno a poche unità in MPa (1.7 MPa ad esempio per la fase martensitica nota come 7M in forma di cristallo singolo) [14].

Un'altra proprietà saliente della fase martensitica nei sistemi Ni-Mn-Ga sono le interazioni magnetiche, che risentono della distorsione strutturale dando origine a una forte anisotropia magnetocristallina: i momenti magnetici nel cristallo si allineano cioè, in assenza di campo esterno, lungo una o più direzioni cristallografiche energeticamente favorite, e l'applicazione di un campo genera una risposta anisotropa. In generale, si identificano direzioni (assi o piani cristallografici) "facili", dove piccoli valori di campo magnetico sono sufficienti a raggiungere la saturazione,

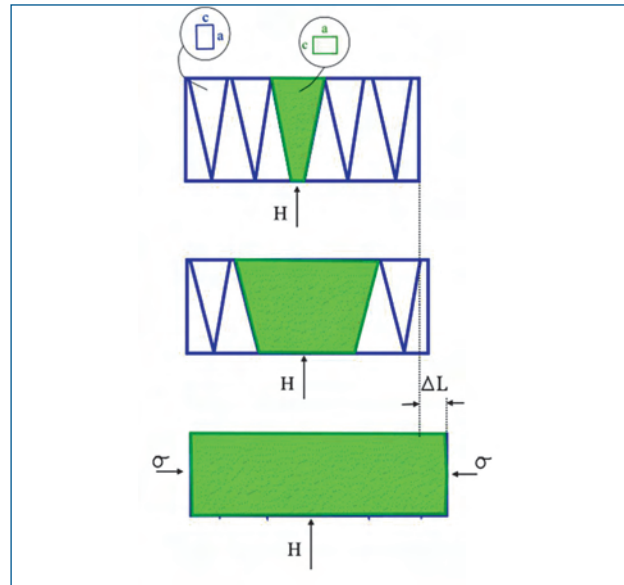


Figura 4. Modello schematico dell'effetto MFIS. Si consideri un ipotetico cristallo martensitico con la tipica microstruttura a microtwinning indicata dalle linee di colore blu. Il dominio di colore verde rappresenta una variante orientata con l'asse di facile magnetizzazione (coincidente con il vettore di cella cristallina c) parallelo al campo magnetico H . La magnetizzazione del materiale ferromagnetico avviene per scorrimento delle barriere di twinning aumentando il volume della variante con i momenti magnetici naturalmente allineati al campo. Il cristallo completamente magnetizzato è costituito da un'unica variante con la cella distorta martensitica orientata in modo tale da produrre uno strain macroscopico ΔL . Il simbolo σ indica la direzione di stress meccanico da applicare per ripristinare la condizione iniziale.

Figure 4. Schematic model of the MFIS effect. Let's consider a hypothetical crystal of martensite with the typical microtwinning indicated by blue lines. The domain of green color represents a variant oriented with the axis of easy magnetization (coinciding with the c fundamental vector) parallel to the applied magnetic field H . The magnetization of the ferromagnetic material occurs by sliding of the twinning boundaries with an increase of the volume of the variant having the magnetic moments aligned to the field. The crystal completely magnetized consists of a single variant with the cell distorted martensitic oriented so as to produce a macroscopic strain ΔL . The symbol σ indicates the direction of mechanical stress required to restore the initial condition.

contrapposte a direzioni (piani o assi) "difficili", dove solo elevate intensità di campo magnetico sono capaci di ruotare i momenti atomici e saturare il materiale. Questo fenomeno è tipico di tutti i materiali magnetici cristallini, ma viene di solito trascurato per materiali con bassa anisotropia, come Fe e Ni, detti magneti "dolci". Al contrario, l'ani-

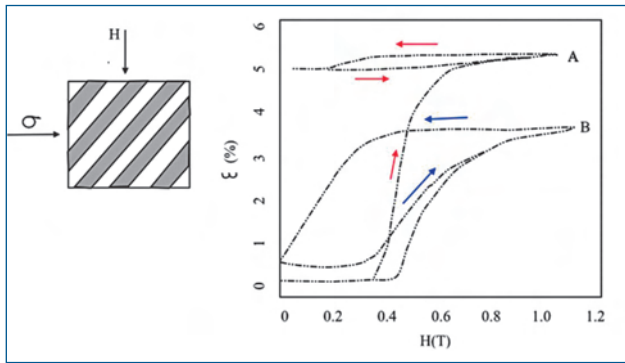


Figura 5. Riproduzione del risultato di dati sperimentali apparsi nella pubblicazione Likhachev et al., ProcSPIE, 4333, 197 (2001). La curva A evidenziata dalle frecce rosse individua il percorso dello strain senza l'applicazione di uno stress meccanico opposto al campo magnetico. La curva B evidenzia come il comportamento assume caratteristiche elastiche se dopo l'annullamento del campo magnetico esterno viene applicato un impulso meccanico che tende a riportare la deformazione alla condizione iniziale.

Figure 5. Result of the experiment appeared in the publication Likhachev et al., Proc SPIE, 4333, 197 (2001). The A line, shown by red arrows, reports the strain behavior without the application of a stress opposite to the magnetic field. The B path shows how the behavior assumes elastic characteristics if the suppression of the magnetic field is followed by a mechanical load in order to restore the initial condition.

sotropia magnetocristallina è il parametro di riferimento dei magneti “duri”, materiali di grande importanza tecnologica con cui si costruiscono, tra l'altro, i magneti permanenti. Nel caso delle leghe Ni-Mn-Ga per ragioni di tipo strutturale e di simmetria il campo magnetocristallino nella fase martensitica è fortemente anisotropo [15]; in particolare, l'energia necessaria per far scorrere le barriere di twinning è consistentemente minore dell'energia necessaria alla magnetizzazione del materiale in direzione difficile. Questa particolare condizione provoca un comportamento unico nel campo dei materiali ferromagnetici poiché riarrangiare i domini di twin cristallografico risulta energeticamente più conveniente al cristallo di Ni-Mn-Ga in fase martensitica rispetto alla rotazione dei momenti atomici lungo la direzione di difficile magnetizzazione. Questo effetto viene definito Magnetic-Field-Induced-Strain (MFIS) o più comunemente Magnetic-Shape-Memory [2,14]. Durante il processo di magnetizzazione le varianti orientate con l'asse di facile magnetizzazione parallelo al campo magnetico applicato crescono per scorrimento delle pareti di twinning provocando grandi distorsioni macroscopiche. In figura 4 è schematizzato il fenomeno MFIS dove si evidenzia la diversa orientazione della struttura cristallina nelle varianti. Le varianti con orientazione cristallografica favorevole alla direzione del campo magnetico aumentano di volume fino ad ottenere un materiale con i momenti magnetici alline-

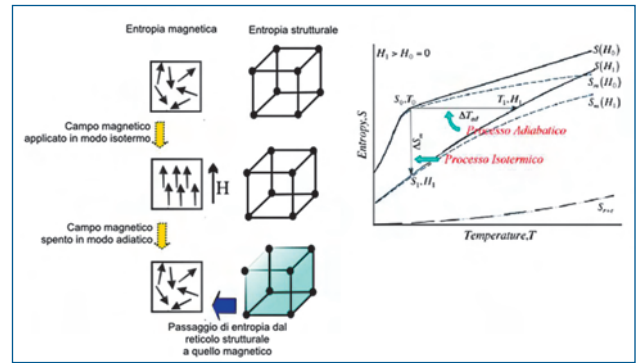


Figura 6 (Sinistra) - Schema semplificato dell'effetto MCE. Dopo il processo di magnetizzazione il ripristino della condizione disordinata per la parte magnetica in modo adiabatico viene conseguita per assorbimento di entropia dalla parte strutturale che pertanto subisce un abbassamento di temperatura. Destra - Diagramma termodinamico della dipendenza dell'entropia del sistema in funzione della temperatura con campo nullo o H1.

Figure 6 (Left) - The sequence of steps defining the MCE effect. After the magnetization process, the adiabatic recovery of a spin disordered arrangement is achieved by absorption of entropy from the structural part. Right - Diagram of the dependence on the thermodynamic entropy of the system as a function of temperature with a zero field and H1.

ati e (almeno idealmente) con un'unica variante cristallografica. Nella figura 5, è stato riprodotto il risultato di un esperimento condotto su un cristallo di Ni-Mn-Ga in fase martensitica [16]. L'effetto MFIS è in grado di portare una forte distorsione come dimostra la curva A ma al momento di rimuovere il campo magnetico il sistema non ripristina le condizioni iniziali indicando una totale irreversibilità del fenomeno. Se uno stress meccanico viene posto in direzione perpendicolare al campo magnetico il sistema può tornare alla condizione iniziale di deformazione come dimostrato dalla curva B della figura 5. La massima performance dell'effetto MFIS osservata in un cristallo singolo di composizione ha riportato una distorsione massima del 12%. È importante sottolineare che lo strain gigante attivato dal campo magnetico assume dimensioni ragguardevoli solo in caso di cristalli singoli cresciuti principalmente con il metodo Bridgman [17] mentre nel caso di campioni policristallini di facile produzione in larga scala, le deformazioni sono inferiori di almeno un ordine di grandezza. Nella tabella 1 sono riportate le caratteristiche di una serie di leghe quaternarie o ternarie dove si può notare come il massimo di performance dell'effetto MFIS è stato osservato per leghe Ni-Mn-Ga con martensiti di tipo 7M [18]. Un altro limite per l'applicazione tecnologica di questi materiali è rappresentato dalla grande fragilità dei composti anche nel caso di frammenti monocristallini. Il tentativo di migliorare la stabilità meccanica sostituendo il Mn con Fe ha portato a leghe di Heusler con fasi martensitiche magnetiche non altrettanto deformabili dall'applicazione

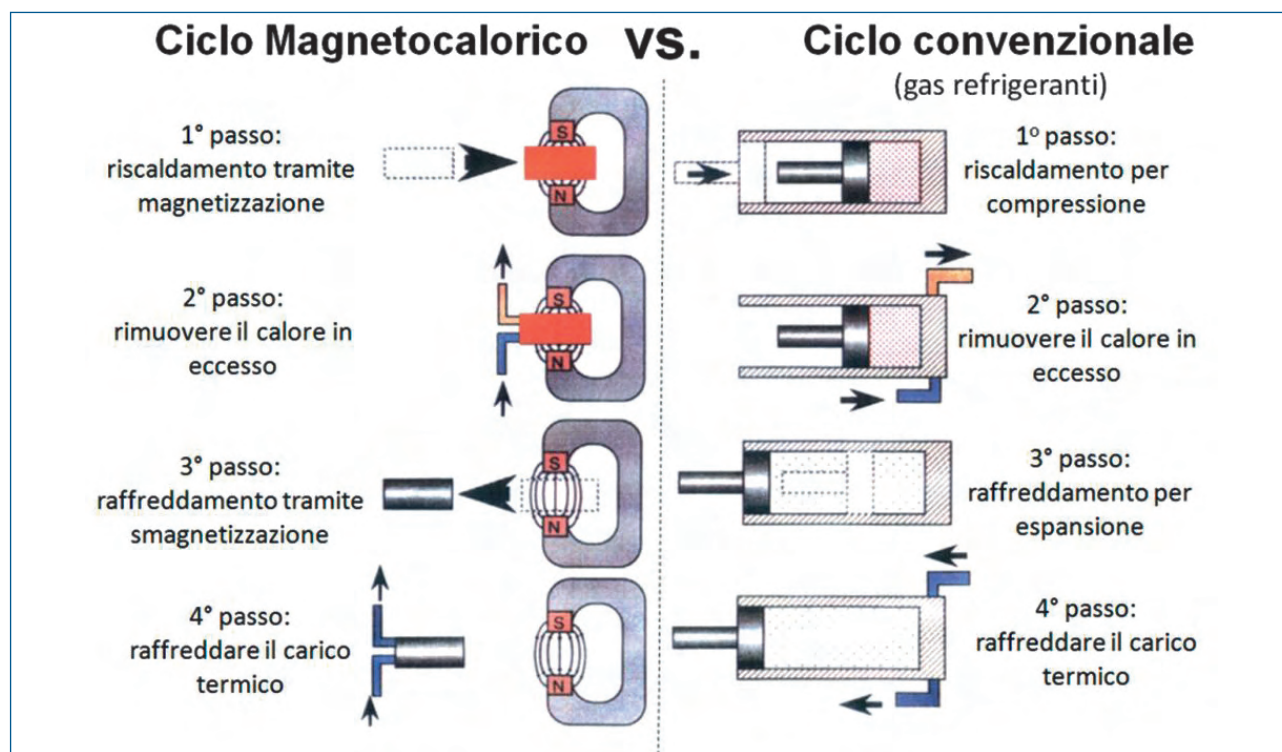


Figura 7. Analogie fra il ciclo di refrigerazione tradizionale (compressione di gas) e quello basato sull'effetto magnetocalorico.

Figure 7. Comparison between classical refrigeration (gas compression) and solid state device based on magnetocaloric effect.

Composizione	Effetto MFIS pubblicato	Tipo di martensite	Duttilità	Referenza
Ni-Mn-Ga	6-12% per CS a RT	5M/7M a RT Ni ₂ Mn _{1.2} Ga _{0.82}	-	28
Ni-Mn-Ga-Fe	1-5.5% in CS intorno aRT	5M/7M	Migliore per la presenza della fase γ	29
Ni-Mn-Al	0.17% in CS , 0.01% in PC a 253K	Varie strutture martensitiche 5M 7M, 6M	Migliore	31
Ni-Fe-Ga	0.02% in CS a circa 100K	Varie strutture martensitiche 5M 7M, 6M	Migliore per la presenza della fase γ	30
Ni-Fe-Ga-Co	0.7% in CS a 300K	Varie strutture martensitiche 5M 7M, 6M	Migliore	32

CS- cristallo singolo; PC - policristallo; RT - temperatura ambiente

Tabella 1 - Performance dell'effetto a memoria di forma magnetica in tipi diversi di leghe di Heusler e corrispondente lavorabilità meccanica. Dati riprodotti da una tabella pubblicata nella referenza [33]

Table 1 - Performance

del campo magnetico. Nonostante la presenza di alcune condizioni critiche che per il momento non permettono lo sfruttamento su larga scala della memoria di forma magnetica nelle leghe di Heusler Ni-Mn-Ga esiste al momento un tentativo di commercializzazione di dispositivi microattuatori basati su leghe Ni-Mn-Ga che sfruttano questa proprietà.

EFFETTO MAGNETOCALORICO

L'effetto magnetocalorico (MCE) [20] è il risultato di una variazione dell'entropia in un solido causata dalla variazione di un campo magnetico esterno. L'origine fisica dell'effetto è l'accoppiamento tra reticolo cristallino e sottoreticolo magnetico: la variazione di un campo magnetico

esterno, che cambia il contributo magnetico all'entropia del solido, si riflette per accoppiamento sull'entropia reticolare e si manifesta, in condizioni adiabatiche, come un cambio di temperatura del solido. L'effetto magnetocalorico può essere misurato con un calorimetro differenziale progettato per lavorare in campo magnetico, oppure può essere stimato in modo indiretto, calcolando la variazione di entropia magnetica da una serie isoterma di curve di magnetizzazione mediante l'utilizzo delle equazioni di Maxwell. L'espressione usata per determinare la variazione isoterma-isobara dell'entropia è:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} (\delta M(T, H) / \delta T)_H \delta H$$

dove H_i e H_f sono i valori iniziale e finale del campo magnetico applicato.

Grazie a questo meccanismo fisico è in pratica possibile ottenere un effetto endotermico/esotermico (a seconda del verso di variazione del campo esterno) di non trascurabile entità. Quindi, materiali magnetici con elevato MCE potrebbero essere convenientemente impiegati come refrigeranti solidi in impianti frigoriferi con notevoli vantaggi rispetto alla tradizionale refrigerazione basata sul ciclo di compressione-espansione di gas tra cui un limitato impatto ambientale (eliminazione dei gas refrigeranti), una maggior efficienza termodinamica (dovuta all'alta reversibilità dell'effetto magnetocalorico) e un forte risparmio energetico (eliminazione del compressore).

Nelle Figure 6 e 7 viene illustrato il meccanismo termodinamico che sta alla base dell'effetto magnetocalorico. Questo fenomeno, tipico di tutti i materiali magnetici, è stato osservato con valori non trascurabili in molti composti intermetallici magnetici dove in molti casi sono presenti elementi appartenenti al gruppo delle terre rare [20]. Dal punto di vista economico le leghe Ni-Mn-(Ga, Sn, In) sono interessanti poiché prive di terre rare; ricordiamo infatti come questi elementi siano un asset strategico dell'economia mondiale poiché sono di importanza fondamentale per numerose applicazioni di alta tecnologia e al contempo di reperibilità limitata (essendo l'attività estrattiva in regime di quasi monopolio).

La peculiare combinazione delle caratteristiche magnetiche con quelle strutturali che si riscontra nelle leghe di Heusler rende questi materiali un notevole esempio della famiglia dei magnetocalorici cosiddetti *giganti*: in questi sistemi al contributo entropico della transizione magnetica viene sommato il calore latente della trasformazione strutturale indotta dal campo magnetico, con notevole incremento della variazione di entropia totale [21].

Nel caso delle leghe di Heusler, poiché il processo di raffreddamento/riscaldamento è legato alla variazione di entropia che si ottiene durante la magnetizzazione, tale fenomeno può essere massimizzato se la temperatura di trasformazione martensitica coincide con quella di transizione ferromagnetica: in questo modo il salto di magnetizzazione viene notevolmente incrementato. Il diagramma mostrato in figura 3 indica che con opportune scelte composizionali tendenti a valori intorno a 7.7 di e/a (tipi-

camente composizioni quali $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$) TM e TC sono coincidenti. In questo modo si è osservato da esperimenti di magnetizzazione isoterme che la variazione di entropia subisce un forte incremento (fino a quattro volte) rispetto a leghe con composizioni anche molto simili ma transizioni disaccoppiate [22]. Ultimamente le più promettenti leghe di Heusler nel campo del magnetocalorico sono le famiglie Ni-Mn-Sn e Ni(Co)-Mn-In. La fenomenologia di queste leghe metalliche è sostanzialmente diversa da quanto osservato per il sistema basato su Ga: a differenza di quest'ultimo, dove la fase martensitica presenta forti interazioni ferromagnetiche e momento a saturazione superiore alla corrispondente austenite, le leghe Ni-Mn-Z a base In e Sn presentano una inusuale trasformazione "inversa" tra una fase martensitica con bassissimo momento risultante e una fase di alta temperatura altamente ferromagnetica. In queste leghe metalliche la grande differenza di magnetizzazione tra le due fasi (fino a 100 emu/gr) rende possibile indurre la trasformazione martensitica per semplice applicazione del campo magnetico [23]. Questo comportamento è paragonabile all'effetto superelastico delle leghe Ni-Ti che sono caratterizzate dalla presenza di una trasformazione martensitica innescata dall'applicazione di uno stress meccanico. Analogamente, nel caso di Ni-Mn-Sn e Ni-Mn-In il campo magnetico applicato innesca la trasformazione martensitica (portando il cristallo ad assumere la struttura austenitica) mentre se il campo viene annullato si osserva il passaggio alla fase stabile martensitica. Questo particolare fenomeno è dovuto alla natura delle interazioni magnetiche che caratterizzano la fase martensitica, tipicamente di tipo antiferromagnetico e ad elevata frustrazione. Tralasciando la trattazione teorica che regola questo tipo di comportamento e gli aspetti termodinamici legati alla presenza di una trasformazione del primo ordine il dato importante da sottolineare è che in queste leghe con super-elasticità magnetica il cambiamento di entropia tra fase a campo nullo e fase con campo magnetico acceso è massima determinando notevoli effetti di ΔT , maggiori anche di 3 K/T [24].

I risultati qui presentati rendono solo un parziale resoconto del complesso e versatile sistema delle leghe di Heusler basate su Ni-Mn. La grande capacità di questa lega di sopportare variazioni composizionali anche consistenti e la possibilità di variare le proprietà magnetiche, elettroniche e strutturali tramite la composizione consentono infatti una grandissima libertà di azione nella scoperta di materiali con proprietà nuove o migliorate. A titolo di esempio, restringendosi al campo di applicazione magnetocalorico, vogliamo citare una serie di risultati ottenuti tramite sostituzione parziale della lega ternaria Ni-Mn-Ga con Co e In. Dalla comprensione degli effetti composizionali sull'instabilità martensitica e le proprietà magnetiche è possibile indurre qualsiasi configurazione magneto-strutturale alla temperatura di trasformazione. E' possibile, ad esempio, riprodurre la trasformazione martensitica "inversa" tipica dei sistemi a base di In e Sn anche nel sistema a base di Ga, nel momento in cui le giuste proporzioni di sostituenti vengono introdotte [25]. Lo studio delle proprietà magne-

tocaloriche in queste leghe mostra risultati incoraggianti. [27, 28]

COMMENTI CONCLUSIVI

In questo contributo sono state illustrate le principali proprietà magnetiche e strutturali che stanno alla base dei comportamenti multifunzionali che caratterizzano le leghe Ni-Mn-Z (Z= Ga, Sn, In). È stato quindi brevemente discusso come una nuova forma di sinergia tra gli aspetti strutturali legati a una trasformazione martensitica e le particolari interazioni magnetiche fortemente legate alla natura del reticolo cristallino, determina fenomeni unici nel campo degli intermetallici quali l'effetto MFIS e magnetocalorico. La maggior parte del mondo scientifico impegnato nello studio di questi materiali ha come obiettivo il superamento dei limiti che ostacolano l'applicazione tecnologica. In un futuro scenario basato sulla produzione di una nuova generazione di materiali in grado di svolgere molteplici funzioni in modo cooperativo queste leghe di Heusler avranno certamente un ruolo di primo piano.

RINGRAZIAMENTI

Parte dei risultati presentati in questa pubblicazione è stata ottenuta grazie al supporto finanziario della regione Emilia Romagna, programma operativo POR-FESR 2007-2013 (Attività I.1.1)

REFERENZE

- [1] A. Planes, L. Manosa, M. Acet. *J. of Phys: Cond. Mat.* Vol. 21 (2009) 233201
- [2] R. C. O'Handley et al. *J. Appl. Phys.* Vol. 83 (1998) 3263
- [3] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, and A. Planes: *Nature Mater.* Vol. 4 (2005) 450
- [4] V.K. Sharma, M.K. Chattopadhyaya, K.H. Shaeb, A. Chouha, and S.B. Roy: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 89 (2006) 222509
- [5] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida: *Nature* Vol. 439 (2006) 957
- [6] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko: *Appl. Phys. Lett.* Vol. 80 (2002) 1746
- [7] P. G. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: *Philos. Mag. B* Vol. 49 (1984) 295
- [8] L. Righi, F. Albertini, A. Paoluzi, S. Fabbrici, E. Villa, G. Calestani, S. Besseghini: *Mater. Sci. For.* Vol. 635 (2010) 33
- [9] J.W. Christian, D.E. Laughlin *Acta Metall*, 36 (1988) 1617
- [10] L. Righi L, F. Albertini F, L. Pareti L, A. Paoluzi and G. Calestani: *Acta Mater.* Vol. 55 (2007), p.5237.
- [11] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter and F. Passaretti: *Acta Mater.* Vol. 57 (2008) 4529.
- [12] P. Entel, A. Dannenberg, M. Siewert, H.C. Herper et al. *Materials Science Forum* Vol 684 (2011) 1-29
- [13] Albertini F, Paoluzi A, Pareti L, Solzi M, Righi L, Villa E, Besseghini S, Passaretti F. *J. Appl. Phys.* Vol. 100 (2006) 023908
- [14] A. Likhachev, A. Sozinov, and K. Ullakko *Mat. Sci. Eng. A.* Vol. 378 (2004) 513
- [15] F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, L. Morellon, P.A. Algarabel, M. Ibarra, L. Righi- *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81 (2002) 4032
- [16] A.A. Likhachev, A. Sozinov, and K. Ullakko. *Proc. SPIE* 4333 (2001) 197.
- [17] D. Kellis, A. Smith, K. Ullakko, and P. Müllner. *Journal of Crystal Growth* 359 (2012) 64
- [18] A. Sozinov, A.A. Likhachev, K. Ullakko *IEEE Trans Magn*, 38 (2002) 2814
- [19] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4993.
- [20] Tishin A.M., 1999. *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 12, ed. K.H.J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, 395.
- [21] V.K. Pecharski, K.A. Gschneidner, Jr, *Phys. Rev. Lett.* 78, 4494 (1997)
- [22] L. Pareti et al., *Eur. Phys J. B* 32, (2003) 303.
- [23] Kainuma et al, *Nature* 439 (2006) 957
- [24] J. Liu et al., *Nature Mater.* 11 (2011) 620
- [25] S. Fabbrici et al., *Acta Mater.* 59 (2011), 412
- [26] Porcari et al., *Phys. Rev. B* 85 (2012) 024414
- [27] S. Fabbrici et al., *Entropy* 16 (2014) 2204
- [28] Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, W. Zou, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 021902
- [29] Z.H. Liu, M. Zhang, W.Q. Wang, et al. *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 5006
- [30] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4993
- [31] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma, K. Ishida. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3054
- [32] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida. *Scripta Mater.* 53 (2005) 1237
- [33] J. Pons, E. Cesari, C. Segui, F. Masdeu, R. Santamaría. *Materials Science and Engineering A* 481 (2008) 57.65

Ferromagnetic shape memory Ni-Mn-Ga alloys: a new synergy between structure and properties.

Keywords:

The family of Ni-Mn based Heusler alloys provides an extended playground of physical properties. The interplay between a reversible martensitic transformation (MT) and magnetically ordered states gives rise to a series of functional properties that can be exploited for developing innovative devices [1] which originate from the possibility to dramatically change the materials properties by an applied external stimulus, such as magnetic field, stress or pressure. One of the most interesting properties rely on the occurrence of large strains activated by external magnetic field. This phenomenon which takes the name of Magnetic Shape Memory (MSM) is mainly related to the particular crystalline structure assumed by the martensitic phase characterizing such family of alloys. The martensitic transformation induced by the temperature change (corresponding to TM) consists of a deformation of the lattice of the austenitic phase having a structure type L21 with cubic symmetry. In Ni-Mn-Ga alloys the austenite is associated to a ferromagnetic state which is retained during the martensitic transformation. Upon the application of a magnetic field the martensite is magnetized by sliding the twinning boundaries typically featuring the product phase. The macroscopic effect of this process is represented by giant strains and this special synergy between the crystal structure of martensite and magnetic properties is at the basis of several international studies focused on the possible technological applications especially in the field of micromechanics. The cooperative aspect between crystal structure and magnetism is also manifested in the giant magnetocaloric effect. This property has triggered attention to the possible applications in the refrigeration industry (green technology). Basically, the observed magnetocaloric effect is closely related to the large difference in entropy between the martensitic and austenitic phase. In this paper we present the main physical properties of the Ni-Mn-Ga Heusler alloys potentially suitable for the design of a new generation of multifunctional smart devices.