

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА СЕМЕЙСТВА Ni-Mn-Ga ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАСКАДНОЙ СИСТЕМЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Э. Т. Дильмиева^{1,a}, А. П. Сиваченко^{2,b}, А. В. Головчан^{2,c}, А. И. Иванова^{3,d},
Р. М. Гречишкин³, А. Д. Зигерт^{3,f}, В. Г. Шавров^{1,g}

¹Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия

²Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР

³Тверской государственный университет, Тверь, Россия

^adilmieva@cplire.ru, ^baleksandr.sivachenko@gmail.com, ^cgolovchan@gmail.com,

^dalex.ivanova33@yandex.ru, ^falex-zigert@yandex.ru, ^gshavrov@cplire.ru

Настоящая работа посвящена отработке технологии синтеза монокристаллических образцов сплавов Гейслера на примере семейства Ni-Mn-Ga методом Чохральского с целью достижения однородности вдоль роста и заданного химического состава. В работе показано влияние варьирования соотношения элементов Mn, Ga и Ni в исходном слитке на химический состав синтезированных образцов. Также представлены результаты металлографических исследований и изучения химической однородности вдоль роста синтезированных сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga.

Ключевые слова: сплав Гейслера, метод Чохральского, химическая однородность.

Введение

В настоящее время значительный интерес представляют материалы с сильной взаимосвязью между кристаллической решёткой и магнитной подсистемой [1], которая приводит к резкому магнитоструктурному фазовому переходу (ФП) 1-го рода. Сильная связь магнитной и решёточной подсистем приводит к усилению в области фазового перехода различных эффектов, таких, как гигантское магнитосопротивление [2], магнитокалорический эффект (МКЭ) [3; 4], магнитоуправляемый эффект памяти формы, магнитострикция [5] и др.

Из известных на данный момент материалов с магнитоструктурным ФП сплавы Гейслера вызывают большой интерес, так как имеют характерные температуры магнитных ФП в широком диапазоне температур и, соответственно, связанных с ними гигантских эффектов, что увеличивает их прикладное значение. Отметим также, что отличительной характерной чертой сплавов Гейслера является сильная чувствительность температур магнитных ФП к химическому составу [6]. Возможность варьирования температуры магнитных ФП путём изменения химического состава и, соответственно, температуры максимального МКЭ делает рассматриваемые материалы привлекательными для их применения в системах каскадного

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00745. Для исследования микроструктуры образцов использовалось оборудование ЦКП Тверского государственного университета.

твердотельного охлаждения [7]. Для практической реализации последних необходим набор материалов с близкими температурами магнитоструктурных ФП для формирования широкого рабочего интервала охладителя [8]. Необходимо добиться, чтобы каждое предыдущее рабочее тело в каскадной твердотельной охлаждающей системе имело такую температуру магнитного ФП и соответствующий максимум МКЭ с достаточной шириной данного максимума, чтобы сгенерированное магнитным полем адиабатическое изменение температуры рабочего тела было достаточным для достижения температур ФП последующего рабочего тела в каскадной системе и соответственно генерации следующего цикла магнитного охлаждения [9]. Также необходимо, чтобы в каскадной системе охлаждения, реализованного на основе МКЭ в области магнитоструктурных ФП 1-го рода, материалы рабочих тел обладали минимально возможной шириной и большой крутизной гистерезиса ФП 1-го рода. Данные параметры могут реализоваться только в совершенных кристаллах [10].

Как было упомянуто выше, поскольку сплавы Гейслера обладают крайней чувствительностью температур ФП к химическому составу, то умение контролировать химический состав с высокой точностью в них позволит контролировать температуры ФП и, соответственно, иметь возможность создать каскадную твердотельную систему охлаждения на основе МКЭ. Однако промышленный синтез сплавов Гейслера с высокой точностью химического состава остаётся сложной и нерешённой задачей. Таким образом, одной из актуальных задач в области практического применения МКЭ является разработка технологии прецизионного синтеза сплавов Гейслера, обеспечивающей заданный химический состав с высокой точностью.

В настоящее время большинство научных групп выращивают монокристаллы сплавов Гейслера, обладающих мартенситным ФП, по единой схеме многократного переплава в аргонно-дуговой печи порошков исходных элементов (для получения однородного состава), взятых в заданных пропорциях с учётом испарения, и последующего выращивания из полученного сплава монокристаллов методом Бриджмена в герметичных тиглях из кварца или нитрида бора под избыточным давлением аргона (~ 2 атм.) [11]. Такая схема получения образцов достаточно проста, однако обладает существенными недостатками. Во-первых, сложно получить прецизионной слиток заложенного состава аргонно-дуговым переплавом из-за высокой температуры дуги и большой разницы в температурах плавления и упругости паров исходных элементов. Во-вторых, при выращивании кристаллов, например, семейства Ni-Mn-Ga нестехиометрического состава, избыточные элементы могут выступать как примеси по отношению к основному стехиометрическому составу. И если растворимость в жидкой и твёрдой фазах этого элемента в основной матрице различна (большая величина равновесного коэффициента распределения (сегрегации) примесей), то в процессе выращивания монокристалла методом Бриджмена при малых скоростях роста будет происходить перераспределение элементов по длине затвердевшего кристалла [12]. В-третьих, при выращивании монокристалла в тигле взаимодействие расплава со стенками тигля приводит к нарушениям в кристаллической структуре выращенного монокристалла [12]. Таким образом, метод Бриджмена, с одной стороны, удобен для получения образцов в исследовательских целях, поскольку позволяет из одного монокристалла получать образцы с различным соотношением элементов, а с другой — получаемая концентрационная неоднородность существенно усложняет его использование для выращивания материалов заданного состава для последующего практического применения.

Для того чтобы избежать недостатков, присущих методу Бриджмена, в рабо-

те [13] монокристаллы состава Ni_2MnGa выращивались методом плавающей зоны. Большая скорость перемещения зоны ~ 80 мм/ч (при 0.5 мм/ч для метода Бриджмена) существенно подавляла сегрегацию элементов по длине монокристалла. Соответственно, для метода плавающей зоны перераспределение элементов вдоль направления роста снизилось до 1 ат.% при 5 ат.% для метода Бриджмена. Однако мозаичная структура в распределении элементов сохранилась и не исчезла полностью даже при длительном отжиге (> 24 ч).

Авторы же настоящей работы предлагают использовать для получения монокристаллов сплавов Гейслера метод Чохральского с перемешиванием расплава в процессе роста. Из литературы известно, что при синтезе сплавов Гейслера методом Чохральского происходит изменение соотношения между элементами Ni и Mn [14; 15], поэтому было предположено, что данными изменениями в химическом составе можно добиться заданного однородного химического состава сплавов Гейслера. Соответственно в работе на примере системы Ni-Mn-Ga будут представлены результаты разработки технологии синтеза методом Чохральского монокристаллических образцов сплавов Гейслера с целью достижения однородности вдоль роста и заданного химического состава монокристалла.

1. Сплавы Гейслера семейства Ni-Mn-Ga

Как известно из литературы, в сплавах Гейслера семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ существует сильная композиционная зависимость температур магнитоупорядоченного ФП 1-го рода (термоупругий мартенситный переход, T_M — условная средняя температура ФП) и ФП 2-го рода (точка Кюри T_C) [16; 17]. Условно возможные комбинации T_M и T_C делят на три группы: 1) $T_M < T_C$ ($x < 0.17$); 2) $T_M \approx T_C$ ($0.17 < x < 0.26$), 3) $T_M > T_C$ ($x > 0.26$). Т.е. на композиционной фазовой диаграмме существуют две критические точки. Первая — критическая точка схождения ФП 1-го и 2-го рода, а вторая — критическая точка расхождения ФП 1-го и 2-го рода. Данные критические точки на фазовой диаграмме представляют наибольший интерес, так как именно при данных химических составах сплавов наблюдаются максимальные или аномальные физические эффекты, такие как МКЭ.

В области 1-й критической точки обнаружены наибольшие значения МКЭ для семейства $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ и обратимость магнитоуправляемого эффекта памяти формы в сильных магнитных полях (~ 10 Тл), так как в данной точке происходит максимальный вклад в МКЭ от двух основополагающих вкладов от магнитной и структурной систем [18]. В области 2-й критической точки предполагается чрезвычайно высокая чувствительность температуры магнитоупорядоченного ФП к полю (> 100 К/Тл), в то время как другие сплавы, чаще всего изучаемые в литературе, имеют чувствительность температуры магнитоупорядоченного ФП к магнитному полю < 10 К/Тл. При подобной высокой чувствительности предполагается наблюдать наличие высоких значений МКЭ и магнитоуправляемого ЭПФ в магнитных полях < 2 Тл. Подтверждением возможности такой высокой чувствительности магнитоупорядоченного перехода к магнитному полю являются результаты работы [19], в которой сообщается о наблюдении чувствительности ФП в сплаве Гейслера с составом $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$, обладающим ФП вблизи 2-й критической точки расхождения — 140 К/Тл. Для примера, в стехиометрическом сплаве Гейслера Ni_2MnGa чувствительность магнитоупорядоченного перехода к магнитному полю составляет 1 К/Тл. Соответственно для разработки технологии синтеза методом Чохральского монокристаллов сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga с высокой точностью и однородностью заданного химического состава брался исходный химический состав

$\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$, обладающий 1-й критической точкой схождения ФП 1-го и 2-го рода.

2. Экспериментальные результаты

Для получения монокристаллов семейства Ni-Mn-Ga использовался метод Чохральского с перемешиванием расплава в процессе роста. Исходные слитки получали в атмосфере аргона индукционной плавкой из элементов, взятых в соответствующих пропорциях при плавном увеличении температуры, что минимизировало испарение элементов. Потери веса при таком получении исходного слитка составляли не более 0.3 вес.%. Однородность кристалла обеспечивалась перемешиванием расплава в процессе роста, так как перемешивание расплава подавляет влияние равновесного коэффициента сегрегации элементов. Рост кристалла при методе Чохральского происходил без контакта со стенками тигля, что позволило уменьшить возникновение нарушений структуры кристалла.

Таблица 1

Соотношение между элементами Ni, Mn, Ga в разных участках образца монокристалла с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$, выращенного методом Чохральского. Участки № 1 и № 7 — начало и конец роста монокристалла соответственно

Участок, №	Ni	Mn	Ga
1	2.26	0.8	0.94
2	2.23	0.84	0.93
3	2.25	0.87	0.88
4	2.28	0.80	0.92
5	2.23	0.88	0.89
6	2.27	0.76	0.97
7	2.33	0.66	1.01

Таблица 2

Соотношение между элементами Ni, Mn, Ga в разных участках образца монокристалла с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$, выращенного методом Чохральского. Участки № 1 и № 3 — начало и конец роста монокристалла соответственно

Участок, №	Ni	Mn	Ga
1	2.17	0.83	1
2	2.17	0.86	0.97
3	2.20	0.85	0.95

Исходный сплав был получен индукционной плавкой в тигле из карбонитрида бора в атмосфере аргона из элементов Ni, Mn, Ga, взятых в соотношении, соответствующем формуле $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$. Монокристаллы выращивались из полученного слитка по вышеописанному методу Чохральского. Скорость вытягивания составила 30 мм/ч, вращение затравки — 7 об./мин в среде аргона. Полученный монокристалл длиной 100 мм и диаметром 4 мм делился на семь одинаковых участков, и в каждом проводился анализ элементов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JEOL 6610 LV. Соотношение элементов в каждом участке приведено в табл. 1. Среднее значение по кристаллу составило $\text{Ni}_{2.27}\text{Mn}_{0.9}\text{Ga}$. Из табл. 1 видно, что в процессе выращивания монокристалла изменяется соотношение между всеми элементами, однако существенно уменьшается количество Ga. Перераспределение элементов по длине образца происходит хаотичным образом.

С учётом полученного результата было решено в качестве исходного слитка изготовить состав $\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$. Монокристалл выращивался в аналогичных условиях: среда — аргон, скорость вытягивания — 30 мм/ч, скорость вращения затравки — 7 об./мин. При таком исходном слитке выращенный монокристалл показал соотношение элементов из табл. 2. Среднее значение по кристаллу составило $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.85}\text{Ga}_{0.97}$. Из-за разброса химического состава видно, что содержание элемента Ga уменьшается и не соответствует требуемому значению.

На основе полученных результатов синтеза $\text{Ni}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}$ было решено дополнительно увеличить содержание Ga в исходном слитке. Состав исходного слитка в данном случае составил $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ (ат. д.) / $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{27}$ (ат. %). Синтез проводился по вышеописанной технологии и с идентичными параметрами. Химический состав выращенного монокристалла изучался более тщательно. На рис. 1, а

представлена фотография изготовленного монокристалла сплава Гейслера семейства Ni-Mn-Ga, на рис. 1 б, в — фотографии в разных участках образца вдоль роста монокристалла: начало роста монокристалла и конец роста соответственно. Химический состав изучался вдоль роста монокристалла по следующей схеме. Продольная площадь сплава условно была прочерчена тремя линиями *A*, *B*, *C*, как показано на рис. 1 б, в. Химический состав измерялся вдоль каждой линии с определённым шагом до 12 точек измерения на каждой. Нумерация точек от 1 до 12 указывает на направление роста монокристалла (A_1, B_1, C_1 — начало роста ... A_9, B_9, C_{12} — конец роста монокристалла соответственно).

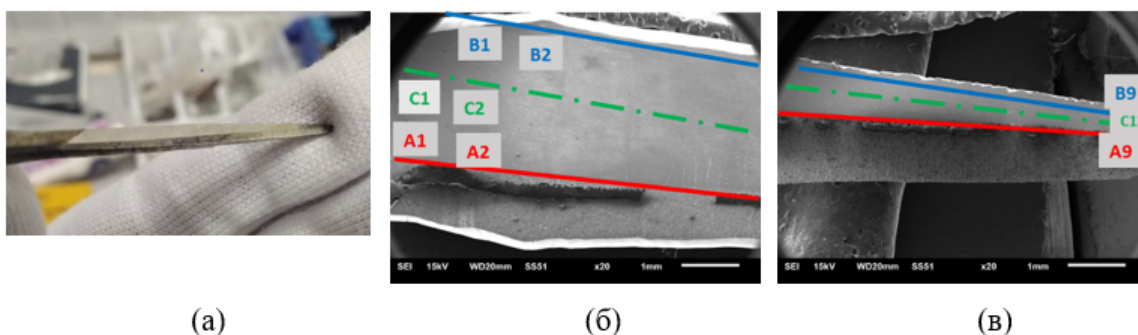


Рис. 1. (а) — Фотография синтезированного монокристаллического сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$; (б), (в) — фотографии в разных участках образца вдоль роста монокристалла: начало роста монокристалла (б), конец роста (в)

По итогам химического анализа элементов синтезированного монокристаллического сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ (ат. д.) / $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{27}$ (ат.%) вдоль роста и условно принятых для анализа линий *A*, *B*, *C* методом EDX на электронном микроскопе JEOL 6610LV получены следующие результаты (рис. 2). Из анализа данных следует, что в начале роста монокристалла присутствуют окислы исходных материалов, образовавшихся при получении расплава. Это подтверждается измерениями, выполненными вдоль всего поперечного сечения образца ($A_{1-4}, B_{1-3}, C_{1-3}$). Вдоль линий *A* и *B* не наблюдается химической однородности вдоль роста монокристалла. Предполагается, что поскольку химический состав сплава изначально был нестехиометрическим, то хаотичное распределение элементного состава на поверхности кристалла можно объяснить испарением элементов с поверхности в процессе роста, так как при нестехиометрическом составе есть элементы, не встроенные в химические связи матрицы. Вдоль оси монокристалла (линия *C*) можно выделить участок $C_7 - C_{11}$ (поперечная и продольная середина образца) с однородным элементным составом. При этом в данном участке среднее значение химического состава в атомных долях составляет — $\text{Ni}_{2.15}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.05}$ (ат. д.) / $\text{Ni}_{53.8}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{26.3}$ (ат.%), заложенный переизбыток Ga сохраняется.

Из концентрационной фазовой диаграммы [17; 18] известно, что синтезированные в настоящей работе сплавы Гейслера должны преимущественно обладать характерными температурами магнитоструктурного ФП вблизи комнатной температуры. При химической неоднородности синтезированный сплав будет иметь разные температуры структурного перехода из мартенситной фазы в аустенитную, так как сплавы Гейслеры крайне чувствительны к химическому составу [20].

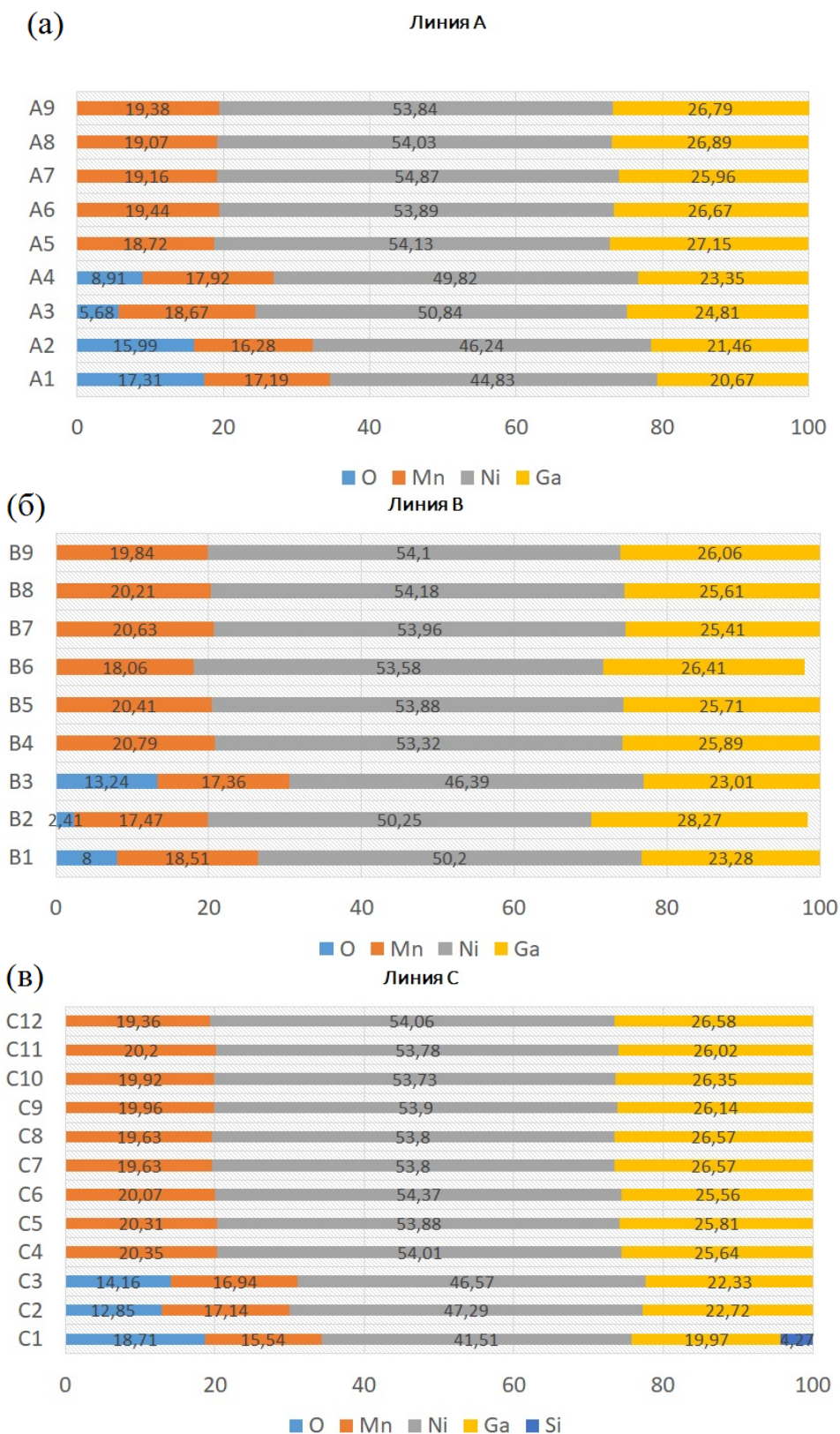


Рис. 2. Графическое представление распределения химического состава (ат.%), синтезированного монокристаллического сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ (ат. д.) / $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{27}$ (ат.%) вдоль роста и условно принятых для эксперимента линии *A*, *B*, *C* на рис. 1

Соответственно проведение металлографических исследований при комнатной температуре на электронном микроскопе JEOL 6610LV в режиме регистрации вторичных электронов позволило дополнительно наглядно продемонстрировать химическую неоднородность синтезированного монокристалла сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ (ат. д.) / $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{27}$ (ат.%) (рис. 3). На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры синтезированного монокристалла сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ в разных участках образца вдоль роста монокристалла. На рис. 3, б, д наблюдается мартенситная фаза вдоль края монокристалла (B_2, B_5), в то время как другие металлографические поверхности образца демонстрируют аустенитное состояние (A_1 (а), A_5 (г), C_1 (в), C_6 (е)) так же, как и конец образца монокристалла находится в аустените (A_9 (ж), B_9 (з), C_{12} (и)). Данные металлографические исследования поверхности монокристалла с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ наглядно демонстрируют полученную химическую неоднородность синтезированного образца.

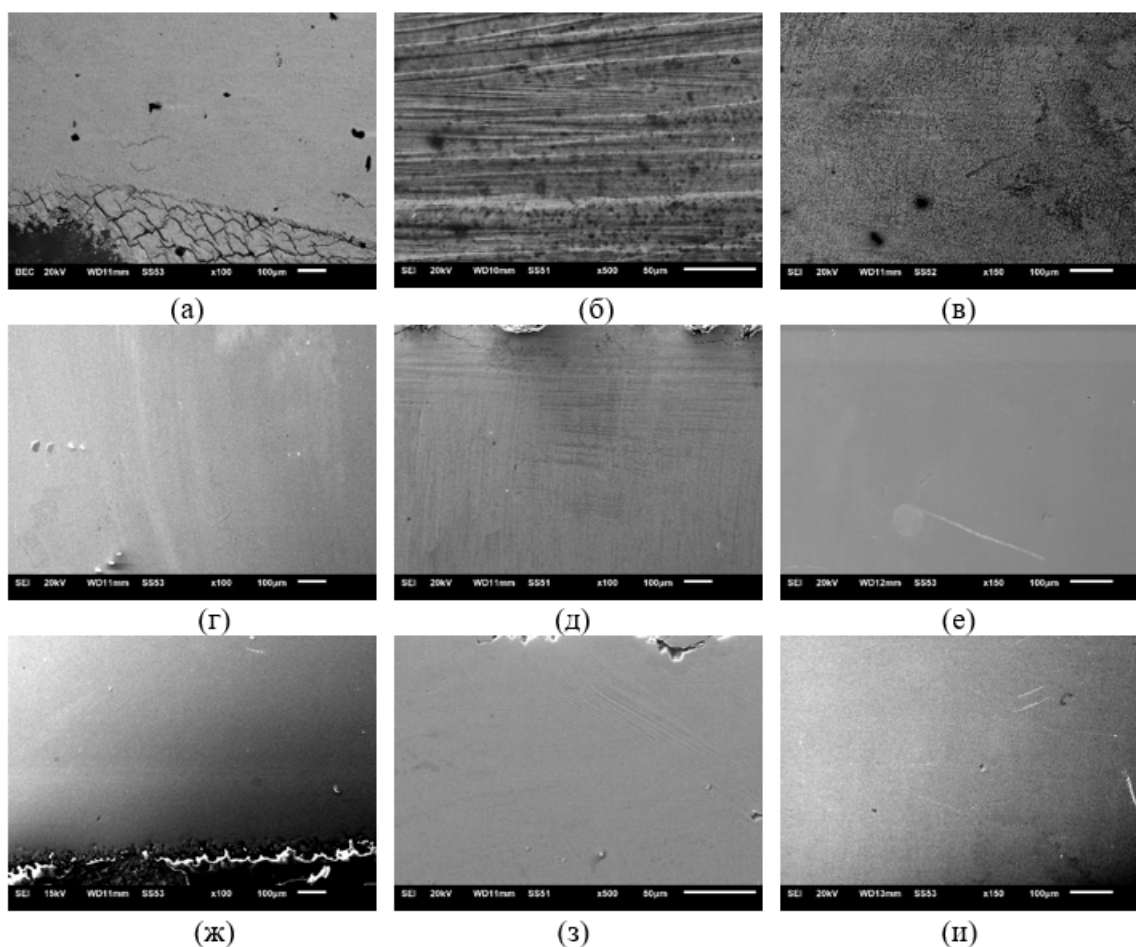


Рис. 3. Фотографии микроструктуры монокристаллического сплава Гейслера с исходным номинальным составом $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ в разных участках образца вдоль роста монокристалла: (а) — аустенитная фаза (увеличение $\times 100$, точка A_1); (б) — мартенситная фаза (увеличение $\times 500$, точка B_2); (в) — аустенитная фаза (увеличение $\times 150$, точка C_1); (г) — аустенитная фаза (увеличение $\times 100$, точка A_5); (д) — мартенситная фаза (увеличение $\times 100$, точка B_5); (е) — аустенитная фаза (увеличение $\times 150$, точка C_6); (ж) — аустенитная фаза (увеличение $\times 100$, точка A_9); (з) — аустенитная фаза (увеличение $\times 500$, точка B_9); (и) — аустенитная фаза (увеличение $\times 150$, точка C_{12})

Выводы

Таким образом, в настоящей работе на примере сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga разработана технология выращивания монокристаллов сплавов Гейслера с объёмно-однородным распределением элементов. Показана эффективность использования метода Чохральского с перемешиванием расплава в процессе роста. Для получения требуемого состава необходимо варьировать соотношение элементов Mn, Ga и Ni в исходном слитке. Установлено, что монокристаллы сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga, выращенные методом Чохральского, имеют на поверхности хаотическое распределение элементов, в то время как однородность химического состава наблюдается внутри монокристалла вдоль осевой линии роста. Химическая неоднородность на поверхности синтезированных образцов объясняется тем, что поскольку химический состав сплавов изначально был нестехиометрическим, то с поверхности кристалла происходит испарение элементов в процессе роста, так как при нестехиометрическом составе есть элементы, не встроенные в химические связи матрицы. Объёмная однородность полученных монокристаллов позволяет синтезировать набор материалов для создания каскадной системы магнитокалорического охлаждения.

Список литературы

1. **Lewis, L. H.** Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh / L. H. Lewis, C. H. Marrows, S. Langridge // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2016. — Vol. 49. — P. 323002.
2. **Ramirez, A. P.** Colossal magnetoresistance / A. P. Ramirez // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1997. — Vol. 9. — P. 8171–8199.
3. **Pecharsky, V. K.** Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ / V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr. // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 78. — P. 4494.
4. **Wada, H.** Giant magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$ / H. Wada, Y. Tanabe // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 79. — P. 3302–3304.
5. **O’Handley, R. C.** Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials / S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, S. M. Allen // *Journal of Applied Physics*. — 2000. — Vol. 87. — P. 4712–4717.
6. **Dilmieva, E. T.** Research of magnetocaloric effect of Ni-Mn-In-Co Heusler alloys by the direct methods in magnetic fields up to 14 T / Yu. S. Koshkid’ko, A. P. Kamantsev, V. V. Koledov, A. V. Mashirov, V. G. Shavrov, V. V. Khovaylo, M. V. Lyange, J. Cwik, L. Gonzalez-Legarreta, H. Blanca Grande // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 2017. — Vol. 53. — P. 2503705.
7. **Gottschall, T.** A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis / T. Gottschall, A. Gràcia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Manosa, A. Planes, K. P. Skokov, O. Gutfleisch // *Nature Materials*. — 2018. — Vol. 17. — P. 929–934.
8. **Mukadam, M. D.** Magnetocaloric effect in the $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}Fe_{0.1}O_3$ perovskite over a broad temperature range / M. D. Mukadam, S. M. Yusuf // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105. — P. 063910.
9. **Gamzatov, A. G.** Inverse-direct magnetocaloric effect crossover in $Ni_{47}Mn_{40}Sn_{12.5}Cu_{0.5}$ Heusler alloy in cyclic magnetic fields / A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. C. Yu // *Applied Physics Letters*. — 2018. — Vol. 113. — P. 172406.
10. **Cahn, R. W.** *Physical Metallurgy. Part II.* / R. W. Cahn, P. Haasen. — Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 1983. — 1957 p.

11. **Liu, J.** Effect of directional solidification rate on the solidified morphologies and phase transformations of Ni_{50.5}Mn₂₅Ga_{24.5} alloy / J. Liu, J. Wang, H. Zhang, C. Jiang, H. Xu // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 541. — P. 477–482.
12. **Dai, Y.** Determination of structural and magnetic properties in directionally solidified Ni-Mn-Ga rod with an axial compositional variation / Y. Dai, L. Hou, Y. Fautrelle, Z. Li, C. Esling, Z. Ren, X. Li // Materials and Design. — 2017. — Vol. 134. — P. 469–475.
13. **Cejpek, P.** Rapid floating zone growth of Ni₂MnGa single crystals exhibiting magnetic shape memory functionality / P. Cejpek, L. Straka, M. Veis, R. Colman, M. Dopita, V. Holý, O. Heczko // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 775. — P. 533–541.
14. **Khovaylo, V. V.** Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga as a case study / V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, Yu. S. Koshkid'ko, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, S. V. Taskaev, H. Miki, T. Takagi, A. N. Vasiliev // Physical Review B. — 2008. — Vol. 78. — P. 060403.
15. **Mityuk, V. I.** Magnetostructural phase transitions in manganese arsenide single crystals / V. I. Mityuk, N. Yu. Pankratov, G. A. Govor, S. A. Nikitin, A. I. Smarzhenskaya // Physics of the Solid State. — 2012. — Vol. 54. — P. 1988–1995.
16. **Vasil'ev, A. N.** Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga / A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovaylo, I. E. Dikhshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani // Physical Review B. — 1999. — Vol. 59. — P. 1113.
17. **Vasil'ev, A. N.** Dilatometric study of Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga under magnetic field / A. N. Vasil'ev, E. I. Estrin, V. V. Khovaylo, A. D. Bozhko, R. A. Ischuk, M. Matsumoto, T. Takagi, J. Tani // International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics. — 2000. — Vol. 12. — P. 35–40.
18. **Khovaylo, V.** Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys / V. Khovaylo // Journal of Alloys and Compounds. — 2013. — Vol. 577. — P. S362–S366.
19. **Jiang, C.** Co-occurrence of magnetic and structural transitions in the Heusler alloy Ni₅₃Mn₂₅Ga₂₂ / C. Jiang, G. Feng, H. Xu // Applied Physics Letters. — 2002. — Vol. 80. — P. 1619–1621.
20. **Khovaylo, V. V.** Phase transitions in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga with a high Ni excess / V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, S. V. Taskaev, A. N. Vasiliev // Physical Review B. — 2005. — Vol. 72. — P. 224408.

Поступила в редакцию 12.09.2020.

После переработки 27.10.2020.

Сведения об авторах

Дильмиева Эльвина Тимербулатовна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике, Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, Россия; e-mail: dilmieva@cplire.ru.

Сиваченко Александр Павлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отдела магнитных и резонансных свойств твёрдого тела, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР; e-mail: aleksandr.sivachenko@gmail.com.

Головчан Алексей Витальевич, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, Донецк, ДНР; e-mail: golovchan@gmail.com.

Гречишкин Ростислав Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной физики, Тверской государственной университет, Тверь, Россия; e-mail: rostislav.grechishkin@tversu.ru.

Иванова Александра Ивановна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной физики, Тверской государственной университет, Тверь, Россия; e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru.

Зигерт Александр Дмитриевич, ассистент кафедры прикладной физики, Тверской государственной университет, Тверь, Россия; e-mail: alex-zigert@yandex.ru.

Шавров Владимир Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией магнитных явлений в микроэлектронике, Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Москва, Россия; e-mail: shavrov@cplire.ru.

TECHNOLOGY FOR SYNTHESIS OF SINGLE CRYSTALS OF HEUSLER ALLOYS OF Ni-Mn-Ga FAMILY FOR APPLICATION IN CASCADE MAGNETOCALORIC COOLING SYSTEM**E.T. Dilmieva^{1,a}, A.P. Sivachenko^{2,b}, A.V. Golovchan^{2,c}, A.I. Ivanova^{3,d}, R.M. Grechishkin³, A.D. Zigert^{3,f}, V.G. Shavrov^{1,g}**¹*Kotelnikov Institute of Radio-Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*²*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, DPR*³*Tver State University, Tver, Russia*^a*dilmieva@cplire.ru*, ^b*aleksandr.sivachenko@gmail.com*, ^c*golovchan@gmail.com*,^d*alex.ivanova33@yandex.ru*, ^f*alex-zigert@yandex.ru*, ^g*shavrov@cplire.ru*

The present work is devoted to the development of the technology for the synthesis of single-crystal samples of Heusler alloys on the example of the Ni-Mn-Ga family by the Czochralski method in order to achieve uniformity along the growth and given chemical composition. The paper shows the effect of varying the ratio of elements Mn, Ga and Ni in the original ingot on the chemical composition of the synthesized samples. Also the results of metallographic studies and the investigations of chemical homogeneity along the growth of synthesized Heusler alloys of the Ni-Mn-Ga family are presented.

Keywords: *Heusler alloy, Czochralski method, chemical homogeneity.*

References

1. **Lewis L.H., Marrows C.H., Langridge S.** Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, vol. 49, pp. 1–18.
2. **Ramirez A.P.** Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, pp. 8171–8199.
3. **Pecharsky V.K., Gschneidner K.A.** Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). *Physical Review Letters*, 1997, vol. 78, pp. 4494–4497.
4. **Wada H., Tanabe Y.** Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x. *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 79, pp. 3302–3304.
5. **O’Handley R.C., Murray S.J., Marioni M., Nembach H., Allen S.M.** Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials. *Journal of Applied Physics*, 2000, vol. 87, pp. 4712–4717.
6. **Dilmieva E.T., Koshkid’ko Yu.S., Kamantsev A.P., Koledov V.V., Mashirov A.V., Shavrov V.G., Khovaylo V.V., Lyange M.V., Cwik J., Gonzalez-Legarreta L., Blanca Grande H.J.B., Lograsso T.A., Keppens V.M., Petculescu G., Taylor R.A.** Research of magnetocaloric effect of Ni-Mn-In-Co Heusler alloys by the direct methods in magnetic fields up to 14 T. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2017, vol. 53, p. 2503705.
7. **Gottschall T., Gràcia-Condal A., Fries M., Taubel A., Pfeuffer L., Manosa L., Planes A., Skokov K.P., Gutfleisch O.** A multicaloric cooling cycle that exploits thermal hysteresis. *Nature Materials*, 2018, vol. 17, pp. 929–934.

The work was supported by the Russian Science Foundation, the project no. 20-19-00745. The microstructure studies were carried out on the equipment of shared services center of Tver State University.

8. **Mukadam M.D., Yusuf S.M.** Magnetocaloric effect in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ perovskite over a broad temperature range. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, p. 063910.
9. **Gamzatov A.G., Aliev A., Ghotbi Varzaneh A., Kameli P., Abdolhosseini Sarsari I., Yu S.C.** Inverse-direct magnetocaloric effect crossover in $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{12.5}\text{Cu}_{0.5}$ Heusler alloy in cyclic magnetic fields. *Applied Physics Letters*, 2018, vol. 113, p. 172406.
10. **Cahn R.W., Haasen P.** *Physical Metallurgy*. Part II. Amsterdam, Elsevier Science Publ., 1983. 1957 p.
11. **Liu J., Wang J., Zhang H., Jiang C., Xu H.** Effect of directional solidification rate on the solidified morphologies and phase transformations of $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{24.5}$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 541, pp. 477–482.
12. **Dai Y., Hou L., Fautrelle Y., Li Z., Esling C., Ren Z., Li X.** Determination of structural and magnetic properties in directionally solidified Ni-Mn-Ga rod with an axial compositional variation. *Materials and Design*, 2017, vol. 134, pp. 469–475.
13. **Cejpek P., Straka L., Veis M., Colman R., Dopita M., Holý V., Heczko O.** Rapid floating zone growth of Ni_2MnGa single crystals exhibiting magnetic shape memory functionality. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 775, pp. 533–541.
14. **Khovaylo V.V., Skokov K.P., Koshkid'ko Yu.S., Koledov V.V., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Taskaev S.V., Miki H., Takagi T., Vasiliev A.N.** Adiabatic temperature change at first-order magnetic phase transitions: $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ as a case study. *Physical Review B*, 2008, vol. 78, p. 060403.
15. **Mityuk V.I., Pankratov N.Yu., Govor G.A., Nikitin S.A., Smarzhovskaya A.I.** Magnetostructural phase transitions in manganese arsenide single crystals. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, pp. 1865–1872.
16. **Vasil'ev A.N., Bozhko A.D., Khovailo V.V., Dikshtein I.E., Shavrov V.G., Buchelnikov V.D., Matsumoto M., Suzuki S., Takagi T., Tani J.** Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Physical Review B*, 1999, vol. 59, pp. 1113–1120.
17. **Vasil'ev A.N., Estrin E.I., Khovailo V.V., Bozhko A.D., Ischuk R.A., Matsumoto M., Takagi T., Tani J.** Dilatometric study of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ under magnetic field. *Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 2012, vol. 111, p. 023905.
18. **Khovaylo V.** Inconvenient magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 577, pp. S362–S366.
19. **Jiang C., Feng G., Xu H.** Co-occurrence of magnetic and structural transitions in the Heusler alloy $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}$. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, p. 1619.
20. **Khovaylo V.V., Buchelnikov V.D., Kainuma R., Koledov V.V., Ohtsuka M., Shavrov V.G., Takagi T., Taskaev S.V., Vasiliev A.N.** Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess. *Physical Review B*, 2005, vol. 72, p. 224408.

Accepted article received 12.09.2020.

Corrections received 27.10.2020.