

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ni-Mn-Ga ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ МАКСИМАЛЬНОГО ЭФФЕКТА МАГНИТНОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Сиваченко А.П.¹, Дильмиева Э.Т.², Коледов В.В.², Иванова А.И.³

¹ГУ “Донецкий физико-технический институт”, Донецк, Украина,

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва,
Россия

³Тверской государственный университет, Тверь, Россия

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, взятых в заданных пропорциях с учетом испарения, и последующего выращивания из полученного сплава монокристаллов методом Бриджмена в герметичных тиглях из кварца или нитрида бора под избыточным давлением аргона (~ 2 атм.).

Недостатки метода Бриджмена

- 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
- 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 твердой 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[1]
- при выращивании монокристалла в тигле, взаимодействие расплава со стенками тигля приводит к нарушениям в кристаллической структуре выращенного монокристалла[1]

[1] 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, V.134, P.469-475.

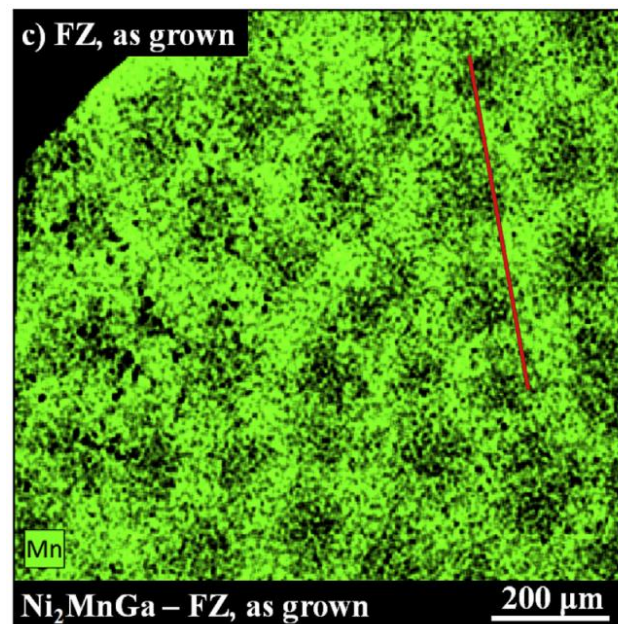
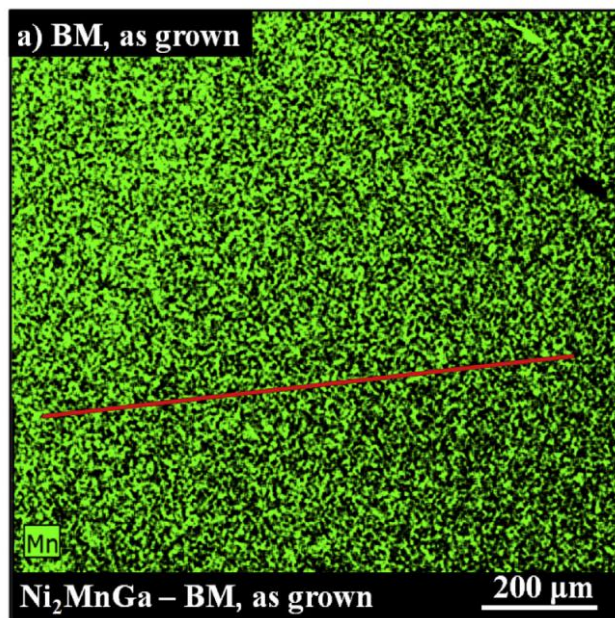


Рис.1. Распределение Mn в монокристаллах выращенных по методу Бриджмена (слева) и по методу плавающей зоны(справа) [2].

Для того чтобы избежать недостатков присущих методу Бриджмена, в работе [2] монокристаллы состава Ni_2MnGa выращивались методом плавающей зоны. Большая скорость перемещения зоны ~ 80 мм/час (при 0.5 мм/час 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).

[2] 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. V.775, P.533-541.

Монокристалл выращенный по методу Чохральского

Нами 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. Однородность кристалла обеспечивалась перемешиванием расплава в процессе роста. Рост кристалла происходил без контакта со стенками тигля, что позволило уменьшить возникновение нарушений структуры кристалла. 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 таблице. Среднее значение по кристаллу составило $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{1.08}$ (ат. д) / $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{20}\text{Ga}_{27}$ (ат. %).



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

Распределение химического состава монокристалла $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{08}\text{Ga}_{1.08}$

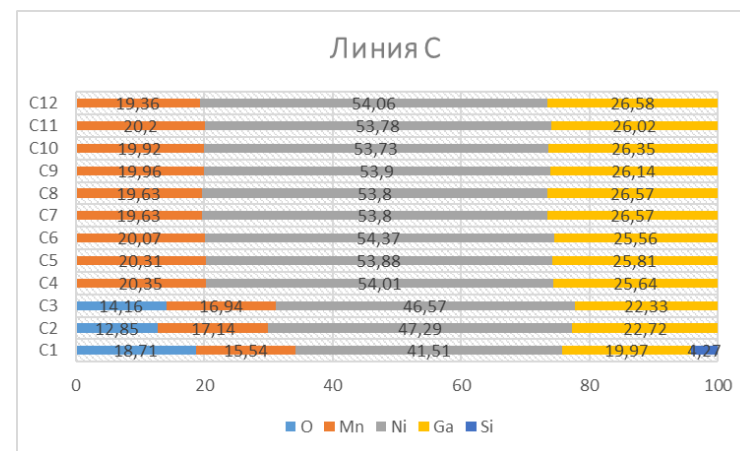
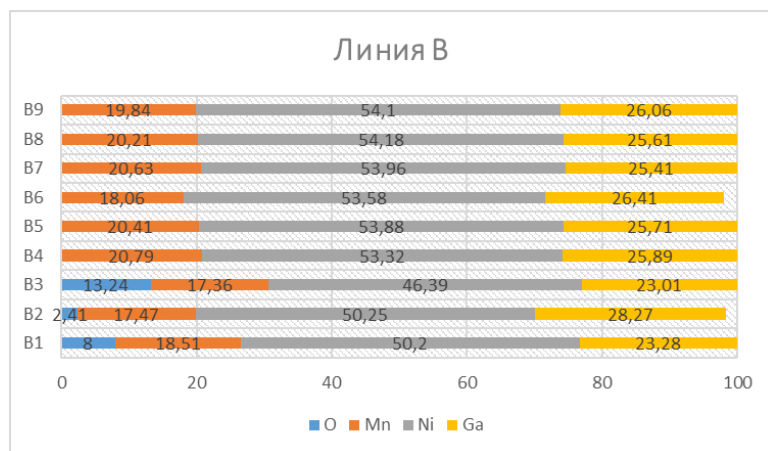
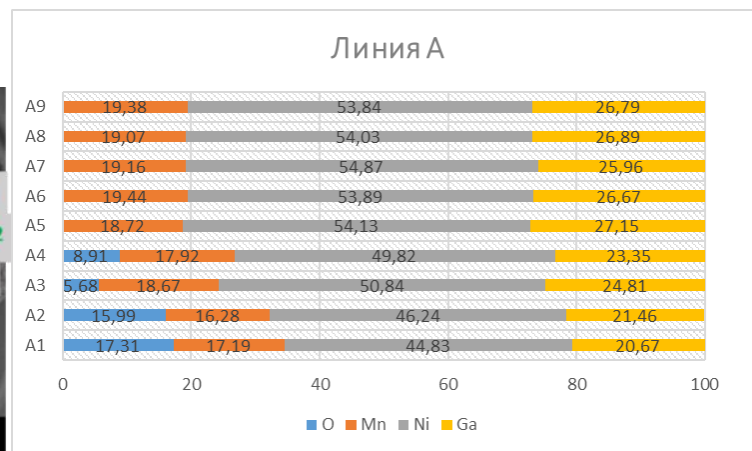
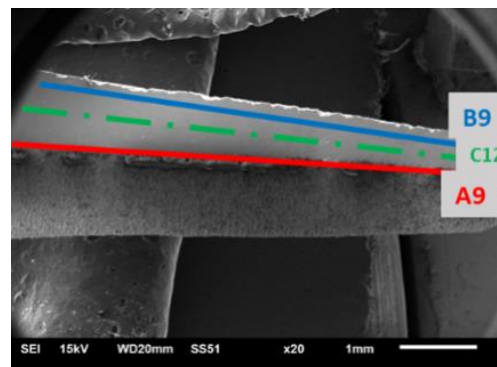
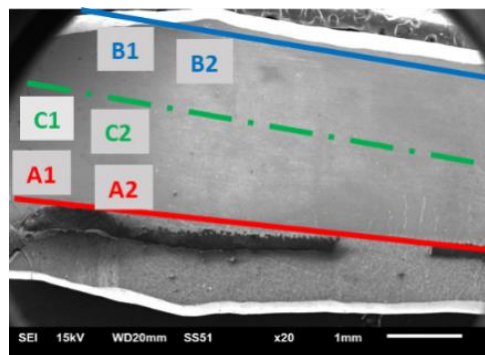


Рис.2 - графическое представление распределения химического состава (ат. %) синтезированного монокристалла $\text{Ni}_{2.12}\text{Mn}_{08}\text{Ga}_{1.08}$ вдоль роста и условно принятых для эксперимента линии А, В, С.

Заключение

В настоящей работе на примере сплавов Гейслера семейства Ni-Mn-Ga разработана технология выращивания монокристаллов сплавов Гейслера с объемно-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, т.к. при нестехиометрическом составе есть элементы невстроенные в химические связи матрицы. Объемная однородность полученных монокристаллов позволяет синтезировать набор материалов для создания каскадной системы магнитокалорического охлаждения.