

UNIVERZITA PAVLA JOZEFA ŠAFÁRIKA
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA

ANALÝZA MAGNETOKALORICKÉHO JAVU SKLOM POTIAHNUTÝCH
MIKRODRÔTOV NA BÁZE HEUSLEROVÝCH ZLIATIN

ŠTUDENTSKÁ VEDECKÁ KONFERENCIA

Študijný program:

Fyzika kondenzovaných látok

Pracovisko:

Centrum progresívnych materiálov, TIP UPJŠ

Školiteľ práce:

RNDr. Ladislav Galdun, PhD.

Pod'akovanie

Moje pod'akovanie patrí najmä školiteľovi RNDr. Ladislavovi Galdunovi, PhD. a konzultantovi práce prof. RNDr. Rastislavovi Vargovi, DrSc., za ich trpezlivé vedenie, usmerňovanie a odborné rady ako aj ďalším členom tvoriacim výskumný tím v Centre progresívnych materiálov – Technologicko inovačného parku UPJŠ. Ďakujem mojej snúbenici za jej podporu pri mojom vedeckom snažení. A v neposlednom rade nasledujúcim projektom: Slovak Grant Agency VEGA 1/0053/19, Slovak Grant Agency grant number APVV-16-0079 a APVV-0027-11.

Abstrakt

Magnetokalorický jav je netradičnou chladiacou metódou, ktorá by jedného dňa mohla nahradiť neekologické chladenie na princípe kompresie plynov. Táto práca sa zaoberá štúdiom teploty štruktúrnej transformácie – martenzitickej transformácie – v Heuslerových zliatinách na báze Ni_2FeGa vo forme sklom potiahnutých mikrodrôtov, pričom poukazuje na možnosti jej využitia na vylepšenie magnetokalorických vlastností materiálov. Za týmto účelom bola pripravená séria sklom potiahnutých mikrodrôtov so zložením $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$. Teploty štruktúrnej transformácie uvedených zliatin boli popísané lineárnym modelom založenom na koncentrácii valenčných elektrónov. Dôkladnou analýzou nepriamych meraní magnetokalorického javu, pomocou programu vytvoreného v programovacom jazyku *Python*, bola potvrdená prítomnosť štruktúrnych transformácií, v súlade s predstaveným modelom a dodatočnými transportnými meraniami. Navyše bolo ukázané, že prítomnosť martenzitickej transformácie vo vhodnom intervale teplôt, dokáže významným spôsobom vylepšiť magnetokalorické vlastnosti materiálu. V neposlednom rade práca predkladá možnosť priamych meraní magnetokalorického javu pomocou adiabatickej demagnetizácie.

Kľúčové slová: magnetokalorický jav, Heuslerove zliatiny, sklom potiahnuté mikrodrôty, martenzitická transformácia

Obsah

Obsah	4
Úvod	5
1 Magnetokalorický jav	6
1.1 Fenomenologická podstata magnetokalorického javu	6
1.2 Výber vhodného zloženia	7
1.2.1 Fázové prechody Heuslerových zliatin	8
1.3 Od výskumu k aplikáciám	9
2 Experimentálna časť	11
2.1 Príprava predzliatin a sklom potiahnutých mikrodrôtov	11
2.2 Charakterizácia sklom potiahnutých mikrodrôtov	11
3 Výsledky a diskusia	17
3.1 Chemické zloženie a rozmery	17
3.2 Magnetické merania, izotermické merania a teoretický model	18
3.3 Transportné merania	22
3.4 Detailné meranie izotermických závislostí mikrodrôtu $\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Ga}_{27}$	24
3.5 Analýza izotermických meraní	25
3.6 Priame meranie magnetokalorického javu	30
Záver	32
Referencie	34

Úvod

Dnes je to už viac ako 100 rokov, čo Warburg, fyzik nemeckej národnosti, pozoroval magnetokalorický jav po prvýkrát [1]. No aj po takto dlhej dobe, až na niekoľko prípadov, ešte stále chýbajú technické aplikácie magnetokalorického javu v každodennom živote. Týmito aplikáciami sú napríklad patenty na magnetokalorické zariadenia [2, 3] alebo magnetokalorická chladnička na víno od komerčného výrobcu [4].

V poslednej dekáde počúvame čoraz viac o SMART materiáloch či SMART zariadeniach, o potrebe šetrenia energie a ochrane životného prostredia. Aj napriek tomuto tlaku spoločnosti ešte stále používame chladiace zariadenia založené na princípe vyparovania plynov, ktoré spôsobujú skleníkový efekt a poškadzujú ozónovú vrstvu v atmosfére. Z tohto dôvodu by sme mali hľadať nové spôsoby chladenia ako je napríklad chladenie pomocou magnetokalorického javu.

Magnetokalorické materiály sa zdajú byť dobrou voľbou najmä pre chladenie malých zariadení ako sú napríklad mikroprocesory. Chladenie s využitím magnetického poľa má oproti konvenčnému chladeniu hneď niekoľko výhod, ako napríklad: vyššia efektívnosť, nižšia hlučnosť či ekologickosť [2, 3, 5-7].

Použitie magnetokalorických materiálov vo forme sklom potiahnutých mikrodrôtov, vyrábaných Taylor-Ulitovského metódou, nám poskytuje niekoľko ďalších významných benefitov. Využitie spomínanej metódy výroby umožňuje pripraviť kilometre materiálu, už za niekoľko minút, spolu so skleneným obalom poskytujúcim biokompatibilitu a vylepšené mechanické vlastnosti. Celý proces výroby mikrodrôtu sa vykonáva v jednom kroku, tzv. „single step preparation“. Forma mikrodrôtov poskytuje vynikajúci pomer medzi plochou a objemom materiálu, čo je dôležitým parametrom pre rýchlu tepelnú výmenu. Vďaka svojmu tvaru majú mikrodrôty dobre definovaný smer ľahkej magnetizácie a výrobou vieme nastaviť ich rozmery. Tieto ďalšie vlastnosti poukazujú na pozitívne vlastnosti sklom potiahnutých mikrodrôtov pri ich použití ako chladiaceho materiálu [8-13].

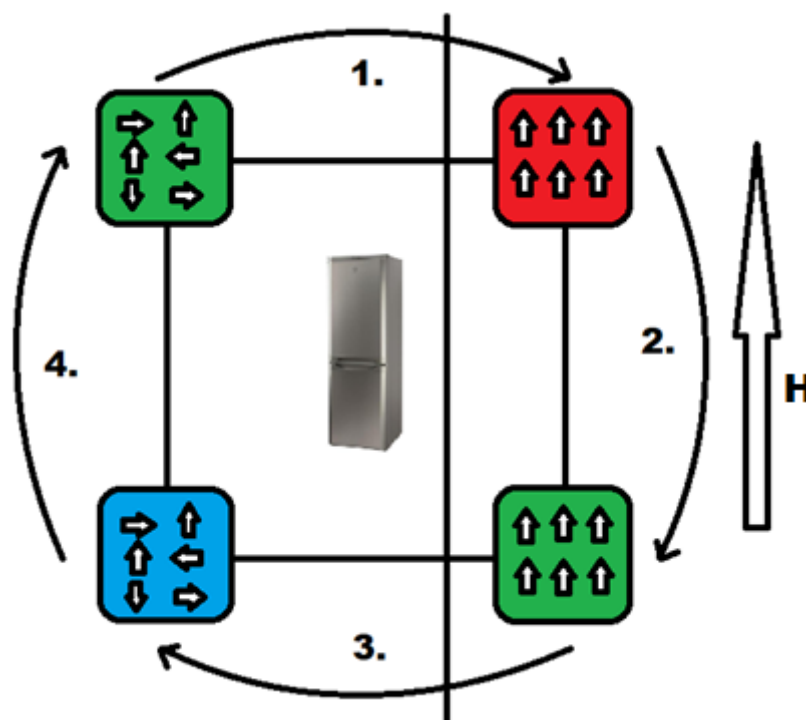
Cieľom tejto práce je potvrdiť model dávajúci do súvisu teplotu štruktúrnej transformácie ako funkciu koncentrácie valenčných elektrónov jednotlivých zliatin. Na potvrdenie teploty štruktúrneho prechodu predstavíme nami vytvorený program v jazyku *Python*, pomocou ktorého sme schopní rýchlo a spoľahlivo určiť teplotu prechodu z nepriamych meraní magnetokalorického javu. Podporným meraním je transportné meranie, teplotná závislosť odporu vzorky, na nami zostavenej automatizovanej aparatúre. V závere práce ukážeme možnosť merania magnetokalorického javu priamou metódou.

1. Magnetokalorický jav

Existuje niekoľko javov spojených s aplikáciou vonkajšieho magnetického poľa na materiál s cieľom zmeniť nejakú fyzikálnu veličinu, ktorá daný materiál charakterizuje. Napríklad jav magnetostrikcie mení rozmery látky. Aplikáciou magnetického poľa jednak meníme magnetické vlastnosti danej látky, ale tiež vieme vyvolať štruktúrnú transformáciu. Zmenou magnetického poľa podľa Faradayovho zákona indukujeme elektrické napätie. A v neposlednom rade zmenou magnetického poľa je možné meniť aj teplotu materiálu. Tento jav nazývame magnetokalorický jav.

1.1 Fenomenologická podstata magnetokalorického javu

Magnetokalorický jav si vysvetlíme na modelovom príklade s chladničkou. Všimnime si, že cyklus magnetokalorického chladenia je analogický s reverzným Carnotovým cyklom (viď Obrázok 1):



Obrázok 1 Magnetokalorické chladenie (šípky predstavujú magnetické momenty a H je smer aplikovaného magnetického poľa)

1. Adiabatická magnetizácia – Náhlým vložením materiálu do oblasti s nenulovou hodnotou intenzity vonkajšieho magnetického poľa (Obrázok 1) dochádza k zvýšeniu počtu magnetických momentov smerujúcich do smeru tohto poľa.

Zvýšenie usporiadanosti magnetických momentov má za následok zvýšenie teploty materiálu, pretože jeho magnetovanie prebehlo reverzibilne, adiabaticky, a teda nemôže dochádzať k zmene entropie materiálu.

2. Izomagnetické chladenie – Následne počkáme, kým si materiál bude vo vonkajšom magnetickom poli vymieňať teplo s okolím a ochladí sa na teplotu okolitého prostredia.
3. Adiabatická demagnetizácia – Rýchlym vypnutím magnetického poľa, resp. vyňatím materiálu z oblasti pôsobenia magnetického poľa, dochádza k adiabetickej demagnetizácii materiálu. Demagnetizácia má za následok rozusporiadanie magnetických momentov (nárast $|M|$), no podmienka adiaticity: $\Delta S_M \propto \frac{\Delta M}{\Delta T} = 0$, implikuje pokles teploty materiálu, aby nedochádzalo k zvyšovaniu jeho entropie. Získali sme materiál s teplotou nižšou ako je teplota okolitého prostredia.
4. Izomagnetický ohrev – Chladením obsahu chladničky dochádza k ohrevu magnetokalorického materiálu. Po vyrovnaní teplôt môžeme celý cyklus opakovať.

Opakovanie chladenia by mohlo byť zabezpečené napríklad otáčaním materiálu vo vodnom kúpeli, pričom by sa navyše mohol využívať smerový magnetokalorický jav.

Dôležitým parametrom, ktorý určuje chladiaci výkon magnetokalorického zariadenia je zmena magnetizácie pri adiabetickej demagnetizácii vzorky. Tento parameter je reprezentovaný zmenou magnetickej entropie ΔS_M .

1.2 Výber vhodného zloženia

Už dnes existuje viacero excelentných magnetokalorických materiálov, v zmysle chladiaceho výkonu, ktoré by boli vhodné na použitie v okolí izbových teplôt. Medzi takéto materiály sa radí napríklad gadolínium a jeho zliatiny [14-16] alebo zliatiny na báze ródia, či iných prvkov zo skupiny vzácnych zemín [17, 18]. Nanešťastie tieto excelentné magnetokalorické materiály nebudú pravdepodobne nikdy komerčne rozšírené, pretože cena je stále jedným z najdôležitejších parametrov každého technického zariadenia.

Heuslerove zliatiny dnes patria do skupiny perspektívnych materiálov vhodných pre magnetokalorické chladenie. Ide o zliatiny so stechiometrickým vzorcom X_2YZ , kde X, Y patria do skupiny prechodných kovov a Z je prvok z bloku *p* periodickej tabuľky prvkov. Vhodným výberom týchto prvkov vieme vyrobiť lacný magnetokalorický materiál a vďaka Heuslerovej

štruktúre bude navyše disponovať ďalšími vlastnosťami, s pomocou ktorých sa vieme orientovať na využitie multikalorického javu.

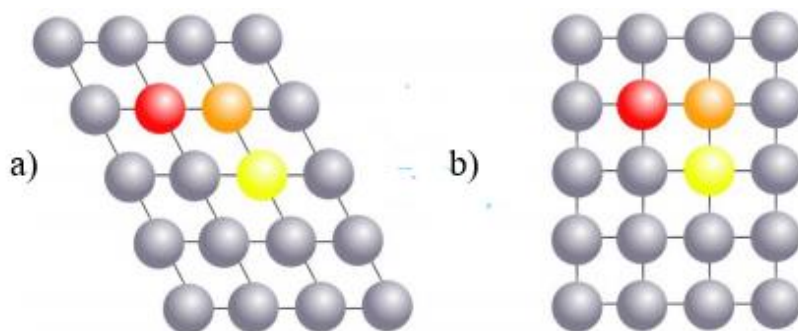
Najpreskúmanejším magnetokalorickým materiálom spomedzi Heuslerových zliatin je Ni_2MnX , pričom výskum sa sústreďuje najmä na formu objemových vzoriek alebo pások [19- 22]. Komerčná produkcia týchto materiálov nie je možná z dôvodu obsahu mangánu, ktorý sa pri zlievaní vyparuje [23, 24]. Preto je pre technické aplikácie potrebné hľadať také materiály, ktoré je možné vyrábať opakovane, vo veľkých množstvách a so správnym zložením. Materiál spĺňajúci dané podmienky získavame substitúciou mangánu za železo. V tejto práci sa venujeme práve takýmto zliatinám so zložením Ni_2FeGa . Heuslerove zliatiny na báze Ni_2FeGa síce vykazujú magnetokalorický jav o niečo menej výrazný ako zliatiny obsahujúce mangán, avšak ich výhodou je možnosť opakovanej výroby a dobré mechanické vlastnosti.

1.2.1 Fázové prechody Heuslerových zliatin

Môžeme povedať, že Ni_2FeGa je typ materiálu vhodný na konkrétne aplikácie. Ďalším cieľom by malo byť čo najviac zvýšiť jeho chladiaci účinok. Jedným zo spôsobov, ktoré nám to umožňujú, je vhodné ladenie teploty štruktúrnej transformácie vzhľadom na teplotu magnetického prechodu medzi feromagnetickou a paramagnetickou fázou magnetika pomocou zmeny chemického zloženia [25]. V prípade Heuslerových zliatin pozorujeme fázové prechody druhého druhu, magnetické prechody, (prechody medzi fero- a paramagnetickým stavom látky) rovnako ako aj fázové prechody prvého druhu, štruktúrne transformácie (martenzitické transformácie). Práve využitie výhod oboch prechodov v rámci úzkeho intervalu teplôt nám umožňuje získať pri zliatinách Ni_2FeGa významné zvýšenie magnetokalorického javu.

Martenzitická transformácia, sa ako fázový prechod prvého druhu, prejavuje nespojitou zmenou magnetizácie pri zmene teploty. Je definovaná posunom atómových rovín na krátku vzdialenosť, menšiu ako medziatómová vzdialenosť, a to bez difúzie atómov medzi rovinami [26]. Vysokoteplotnú fázu s usporiadanou kubickou štruktúrou nazývame austenit a nízokoteplotná fáza s nižšou symetriou sa nazýva martenzit.

Martenzit kryštalizuje v tetragonálnej, ortorombickej alebo monoklinickej mriežke [27], zatiaľ čo austenit v kubickej štruktúre $L2_1$ (priestorová grupa $Fm-3m$). Táto zmena štruktúry je sprevádzaná nespojitou zmenou magnetizácie, ktorú sme schopní využiť v náš prospech. Nespojitá zmena magnetizácie sa prejavuje na zmene magnetickej entropie (ΔS_M) ako úzke a vysoké maximum [28].

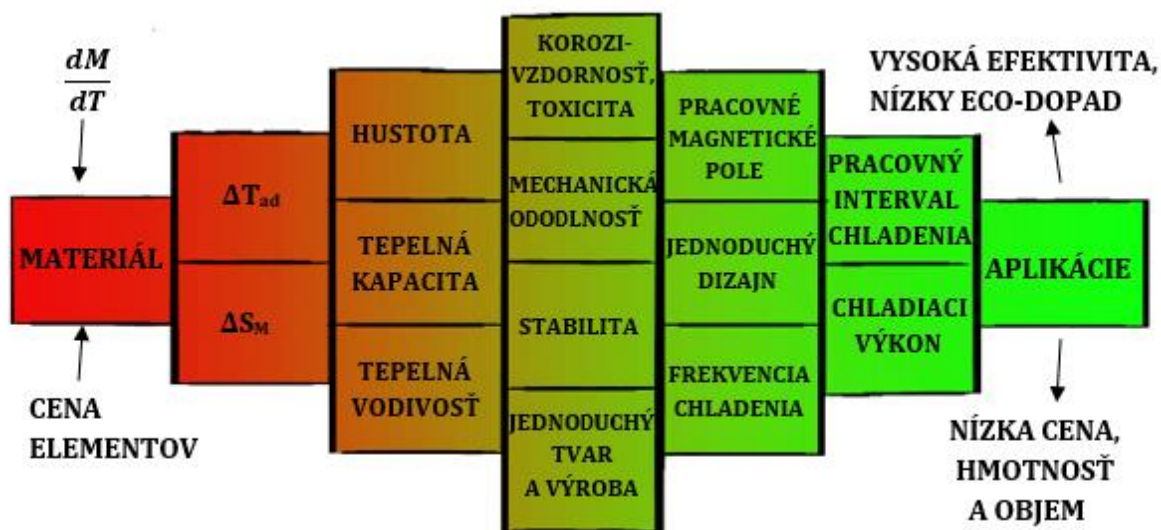


Obrázok 2 Náhľad a) martenzitická fáza, b) austenitická fáza

Magnetický prechod je charakterizovaný spojitou zmenou magnetizácie s teplotou. Z tohto dôvodu zmena magnetickej entropie (ΔS_M) vykazuje širšie maximum v okolí Curieho teploty. Spojením oboch prechodov do jediného (magneto-štruktúrneho) prechodu v rámci úzkeho teplotného intervalu získame magnetokalorický materiál, ktorý je použiteľný v širokom teplotnom intervale, a navyše je veľmi efektívny v okolí teploty štruktúrneho prechodu. Tento fakt nám poskytuje možnosť ešte väčšmi vylepšiť magnetokalorické chladenie, a to použitím série materiálov s teplotami štruktúrnych prechodov, ktoré tvoria postupnosť. Tým získame chladiaci materiál vysoko efektívny pozdĺž širšieho teplotného intervalu, intervalu, ktorý obsahuje postupne všetky teploty štruktúrnych prechodov.

1.3 Od výskumu k aplikáciám

Na to, aby mohol byť excelentný magnetokalorický materiál, ktorý bol testovaný v laboratórnych podmienkach, použitý v reálnych technických aplikáciách, musí spĺňať sériu podmienok ako je zobrazené na Obrázku 3.



Obrázok 3 Cesta od materiálu ku konkrétnym aplikáciám

Našou úlohou je najskôr hľadať materiál, ktorý je lacný, a zároveň vykazuje vysokú zmenu magnetizácie s teplotou. Ďalším krokom je získanie čo najvyššej zmeny magnetickej entropie a adiabatickej zmeny teploty. Tieto veličiny sú najdôležitejšími parametrami, ktoré charakterizujú výkon magnetokalorického zariadenia [28]. Rovnako dôležité je správne nastavenie tepelnej vodivosti, na čo najvyššiu možnú mieru, a naopak zníženie tepelnej kapacity materiálu.

Z pohľadu použiteľnosti materiálu v bežnej praxi, musíme dbať na to, aby bol materiál netoxický, stabilný, korozivzorný či jednoducho vyrobiteľný. Aj keby sme mali materiál, ktorý by excelentne vyhovoval všetkým doteraz spomenutým predpokladom, nemohol by byť komerčne použitý, ak by na svoje správne fungovanie potreboval vysoké magnetické polia, alebo by pracoval v nevhodnom teplotnom intervale, resp. veľmi úzkom intervale. Doladením týchto podmienok získame materiál vhodný na aplikácie s vynikajúcimi vlastnosťami, a navyše je efektívny, ekologický a lacný.

Sklom potiahnuté mikrodrôty, na báze Heuslerových zliatin Ni_2FeGa , spĺňajú viaceré podmienky z predstaveného procesu prechodu od materiálu k aplikáciám, a preto sú sľubným kandidátom na komerčné použitie. V tejto práci sa však sústredíme práve na prvý krok z tohto zdĺhavého procesu, a to na maximalizáciu zmeny magnetickej entropie, ΔS_M , vo vhodnom teplotnom intervale. ΔS_M nám slúži ako prvý náhľad na magnetokalorické správanie našich materiálov. Poukážeme na koreláciu medzi experimentálne získanými dátami a teoretickým modelom pre teploty štruktúrnych prechodov ako funkcie koncentrácie valenčných elektrónov, e/a [29-32]. Na potvrdenie využijeme analýzu ΔS_M , Arrottových grafov, n koeficientu [28] a transportných meraní.

Zmenu magnetickej entropie je možné vypočítať podľa nasledujúceho vzťahu odvodeného z Maxwellových relácií:

$$\Delta S_M = \int_{H_0}^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH, \quad (1)$$

pomocou ktorého určujeme aj výkon magnetokalorického chladenia.

Arrottove grafy sú jednoduchým spôsobom určovania typu a teploty fázového prechodu s využitím kritického indexu

$$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}. \quad (2)$$

Teória n koeficientu vychádza z faktu, že zmena magnetickej entropie je úmerná mocnine aplikovaného magnetického poľa, $\Delta S_M \propto H^n$ a následne exponent n vypočítame ako:

$$n(T, H) = \frac{d(\ln|\Delta S_M|)}{d(\ln H)}. \quad (3)$$

2 Experimentálna časť

V experimentálnej časti si predstavíme použité experimentálne aparátúry, a to vybavenie použité na výrobu samotných mikrodrôtov ako aj zariadenia na ich ocharakterizovanie. V krátkosti popíšem princíp ich fungovania a uvediem nastavenia použité pri našej práci.

2.1 Príprava predzliatin a sklom potiahnutých mikrodrôtov

Predzliatiny použité na výrobu sklom potiahnutých mikrodrôtov boli vyrobené pomocou metódy oblúkového tavenia. Na prípravu predzliatiny sa použili kovy s čistotou najmenej 99,99%. Jednotlivé elementy navážené v správnom pomere boli umiestnené na vodou chladenú medenú elektródu a následne v ochrannnej argónovej atmosfére ich teplo elektrického oblúka zlialo dohromady. Objemová vzorka bola pretavená štyrikrát, s cieľom dosiahnuť homogénny kovový ingot [33].

Z homogenizovanej predzliatiny boli vyrobené sklom potiahnuté mikrodrôty použitím Taylor-Ulitovského metódy [34]. Táto metóda poskytuje možnosť rýchlej výroby veľkého množstva mikrodrôtov za veľmi krátky čas, rádovo kilometre mikrodrôtu za niekoľko minút.

Predzliatina sa umiestni do SIMAX[®]-ovej sklenenej trubice a po jej roztavení, využitím vysokofrekvenčnej indukčnej cievky, vytiahneme z tohto miesta sklenenú kapiláru. Vysoká teplota predzliatiny taví aj sklo a roztavený kov sa vlieva do „skleneného lievika“. Takto vytvorená kapilára je navinutá na cievku, ktorej rotáciou sa vyrábajú mikrodrôty. Pri udržiavaní všetkých parametrov výroby, ako napríklad teplota či rýchlosť navíjania cievky, na konštantnej úrovni, je možné vyrobiť veľké množstvo mikrodrôtu s totožnými vlastnosťami po jeho dĺžke. Priemer kovového jadra a skleneného obalu je možné meniť vhodným ladením parametrov výroby [34].

2.2 Charakterizácia sklom potiahnutých mikrodrôtov

Charakterizácia mikrodrôtov zahŕňa: energeticky disperznú röntgenovú spektrometriu (EDX), meranie priemeru kovového jadra, magnetické merania pomocou SQUID magnetometra, transportné merania vzoriek štvorbodovou metódou a priame meranie magnetokalorického javu.

Energeticky disperzná spektrometria röntgenového žiarenia (EDX) ako súčasť rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) je veľmi dôležitou súčasťou charakterizácie mikrodrôtu. Merania na rastrovacom elektrónovom mikroskope Jeol JSM 7000F s EDX Oxford instruments boli vykonávané na ústave materiálového výskumu SAV v Košiciach. Skôr než začneme vytvárať závery o správaní magnetika musíme poznať jeho zloženie. EDX určuje hmotnostné percento výskytu jednotlivých prvkov v jadre s presnosťou približne $\pm 2\%$.

SEM nám taktiež umožňuje zmerať priemer kovového jadra mikrodrôtu. Tento parameter je dôležitý pre správne určenie objemu, a teda aj hmotnosti meranej vzorky, keďže budeme pracovať s magnetizáciou vzťahnutou na jednotku hmotnosti kovového jadra mikrodrôtu.

Magnetické merania boli vykonávané na komerčnom SQUID magnetometri MPMS3 od spoločnosti Quantum Design na 5 mm kúsku mikrodrôtu, a to v režime DC skenu, kedy bolo magnetické pole aplikované paralelne s osou mikrodrôtu.

Demagnetizačný faktor pre takéto mikrodrôty bol vyrášaný aproximáciou pretiahnutým elipsoidom. Vypočítaná hodnota demagnetizačného faktora, vďaka jednorozmernému charakteru mikrodrôtov v smere osi drôtu, nadobúda zanedbateľne malé hodnoty. Z tohto dôvodu sme sa odčítaním demagnetizačného faktora nezaoberali, a naviac ak sa chceme sústrediť na aplikácie magnetokalorického javu v mikrochladení, je potrebné rátať s tým, že demagnetizačný faktor vzorky je jej neoddeliteľnou súčasťou a bude figurovať aj v magnetokalorickom zariadení.

SQUID magnetometer bol použitý na meranie teplotnej závislosti magnetizácie v konštantnom vonkajšom magnetickom poli 50 Oe a 20 kOe, využívajúc nasledujúcu sekvenciu:

1. Nastavenie nulového vonkajšieho magnetického poľa.
2. Ohrev vzorky na teplotu 400 K (*ZFH*).
3. Aplikovanie požadovaného magnetického poľa.
4. Meranie magnetizácie vzorky ako funkcie klesajúcej teploty do 10 K (*FC*).
5. Meranie magnetizácie vzorky ako funkcie narastajúcej teploty do 400 K (*FH*).
6. Vypnutie magnetického poľa.

Izotermické meranie magnetizácie, ako funkcie vonkajšieho magnetického poľa, bude slúžiť na nepriame vyhodnotenie magnetokalorického javu. Sekvencia merania sa skladala z nasledujúcich krokov:

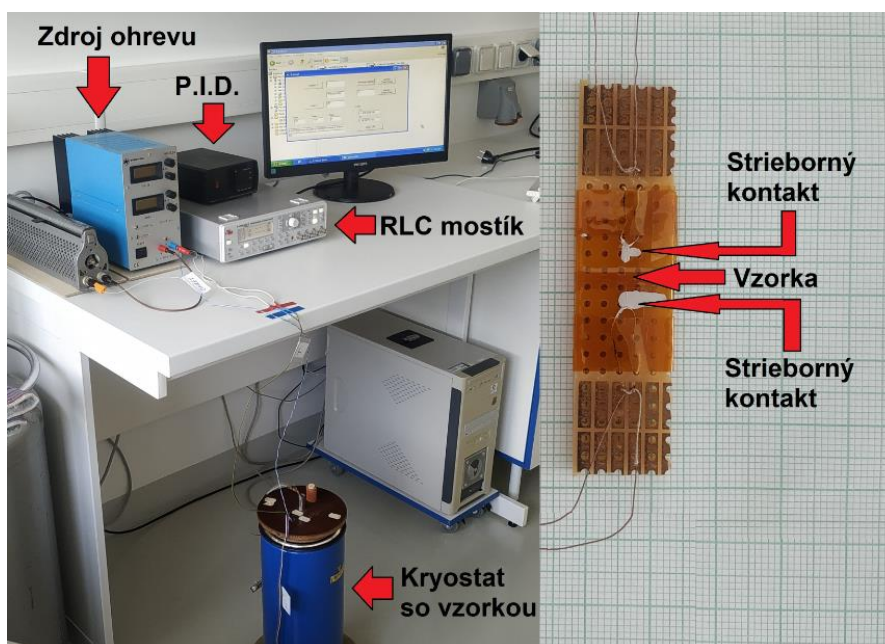
1. Nastavenie nulového vonkajšieho magnetického poľa.

2. Ochladenie vzorky na teplotu 100 K (*ZFC*).
3. Ohrev vzorky na i-tu požadovanú teplotu (*ZFH*).
4. Meranie magnetizácie ako funkcie narastajúceho magnetického poľa.
5. Opakovanie od prvého kroku až po teplotu 400 K.

Taktiež boli vykonané merania so sekvenciou začínajúcou pri teplote 400 K, a s každým opakovaním teplota merania klesala až po hodnotu 100 K.

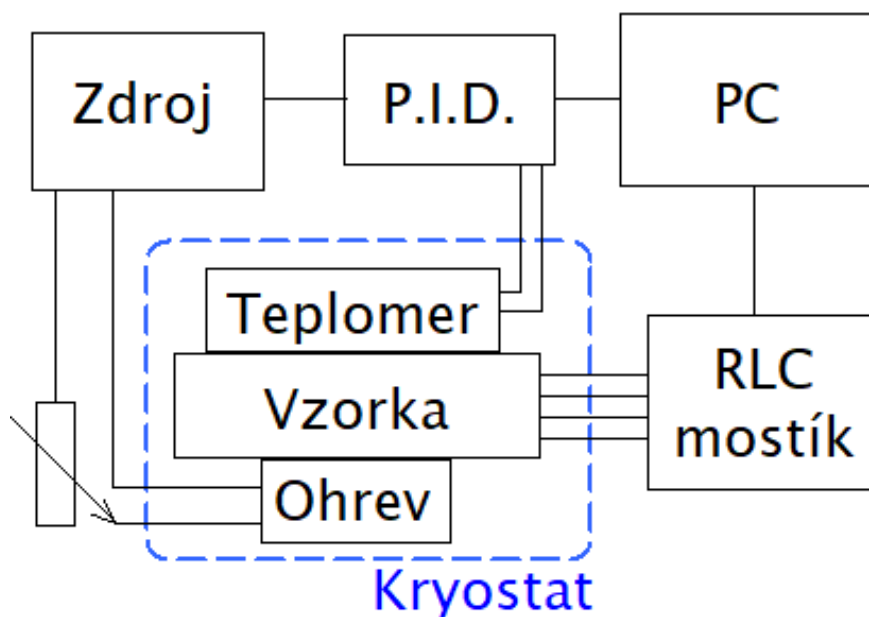
Transportné merania boli vykonávané pomocou tzv. „home-made“ počítačom automatizovanej aparatúry, využívajúc štvorbodovú metódu merania odporu vzorky v kryostate. Odpor meraného mikrodrôtu sme získavali ako funkciu teploty, a to od teploty tekutého dusíka až po 400 K.

Aparatúra využíva na meranie teploty odporový teplomer Pt100. Ochladzovanie sa zabezpečuje manuálnym dolieváním tekutého dusíka do kryostatu a ohrev je zabezpečený automaticky pomocou odporového ohrievača s využitím P.I.D. regulátora. Meranie odporu štvorbodovou metódou vykonáva RLC mostík od spoločnosti Hameg, ku ktorému je pripojená vzorka. Meracia aparatúra je zobrazená na nasledujúcej fotografii. Vpravo je popísané zapojenie vzorky.



Obrázok 4 Aparatúra na meranie teplotnej závislosti odporu štvorbodovou metódou, vpravo sa nachádza detail zapojenia vzorky

Pre lepšie pochopenie prepojenia jednotlivých prístrojov je na Obrázku 5 zobrazená schéma zapojenia.



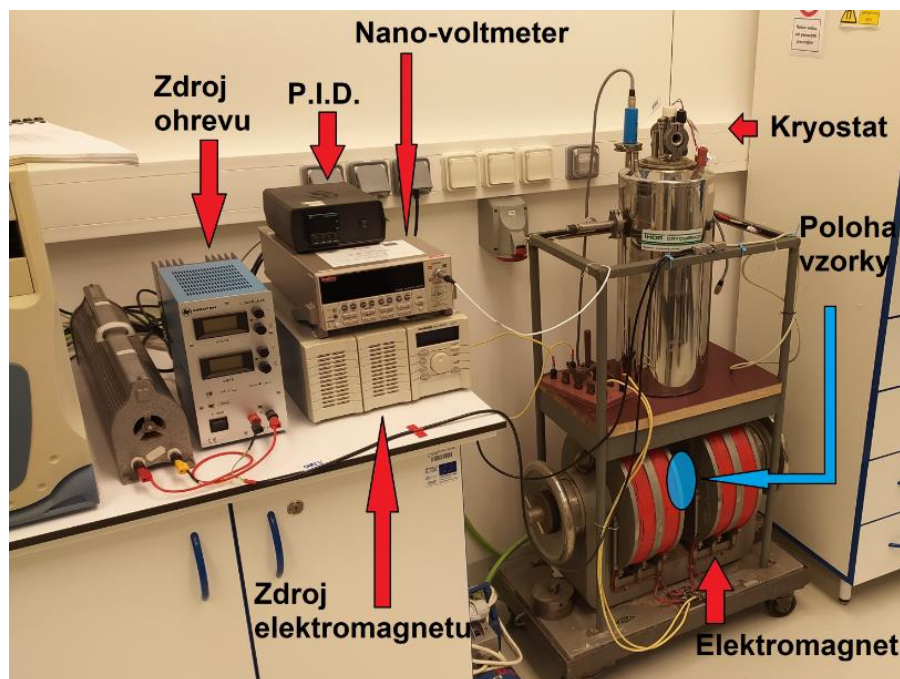
Obrázok 5 Schéma zapojenia prístrojov na meranie teplotnej závislosti odporu

Priame meranie magnetokalorického javu je pri veľmi malých vzorkách, ako sú napríklad mikrodrôty, veľmi náročným experimentálnym problémom. Preto bolo potrebné vytvoriť si vlastnú počítačom automatizovanú aparatúru, ktorá by bola schopná zaznamenávať adiabaticky rýchle zmeny teploty na malom kúsku mikrodrôtu.

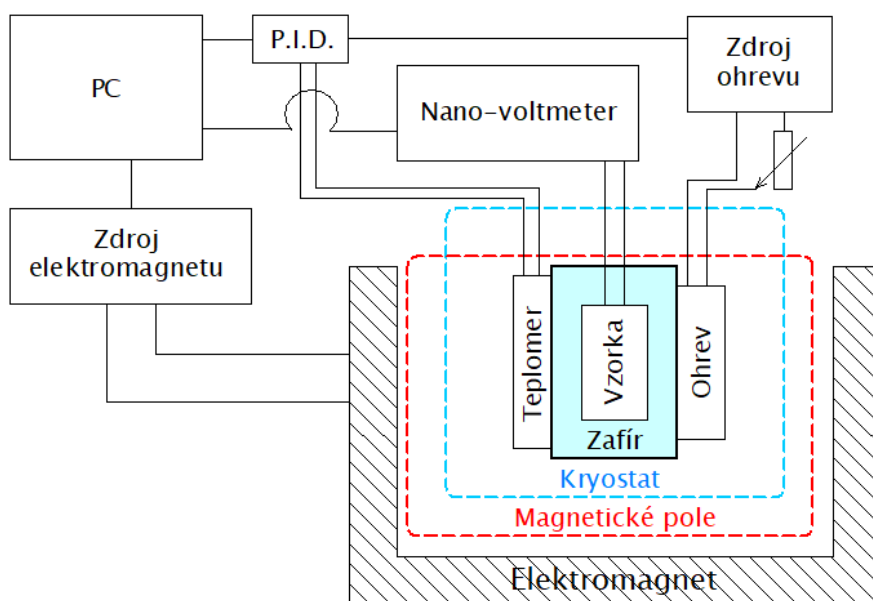
Táto aparatúra pozostáva z Weissovho elektromagnetu, ktorý vytvára adiabatické zmeny magnetického poľa pri zapnutí a vypnutí magnetu. Medzi pólovými nadstavcami elektromagnetu sa nachádza kryostat obsahujúci vzorku. Teplota v kryostate je kontrolovaná pomocou termočlánku typu K a regulovaná P.I.D. regulátorom. Ohrev je realizovaný automaticky pomocou odporového ohrievača a ochladzovanie sa zatiaľ realizuje manuálne dolieváním tekutého dusíka. Adiabatická zmena teploty mikrodrôtu je detegovaná ako zmena napätia, pomocou nano-voltmetra od spoločnosti Keithley, na termočlánku typu E, na ktorom je umiestená aj samotná vzorka. Celý termočlánok je navyše umiestnený na kryštáli zafíru, ktorý poskytuje tepelnú stabilitu vzorky, keďže zafír je elektricky nevodivý a nemagnetický. A preto v ňom nevznikajú vírivé prúdy, ktoré by ohrievali vzorku a tiež má vysokú tepelnú kapacitu.

Nasledujúci Obrázok 6 zobrazuje fotografiu laboratórnej aparatúry na priame meranie magnetokalorického javu aj s popisom jednotlivých častí. Vzorka je odlíšená modrou šípkou a je umiestená v spodnej časti kryostatu, v strede medzi pólovými nástavcami elektromagnetu.

Pre lepšie pochopenie vzájomného prepojenia prístrojov aparatúry na priame meranie magnetokalorického javu predkladáme schému ich zapojenia (Obrázok 7).

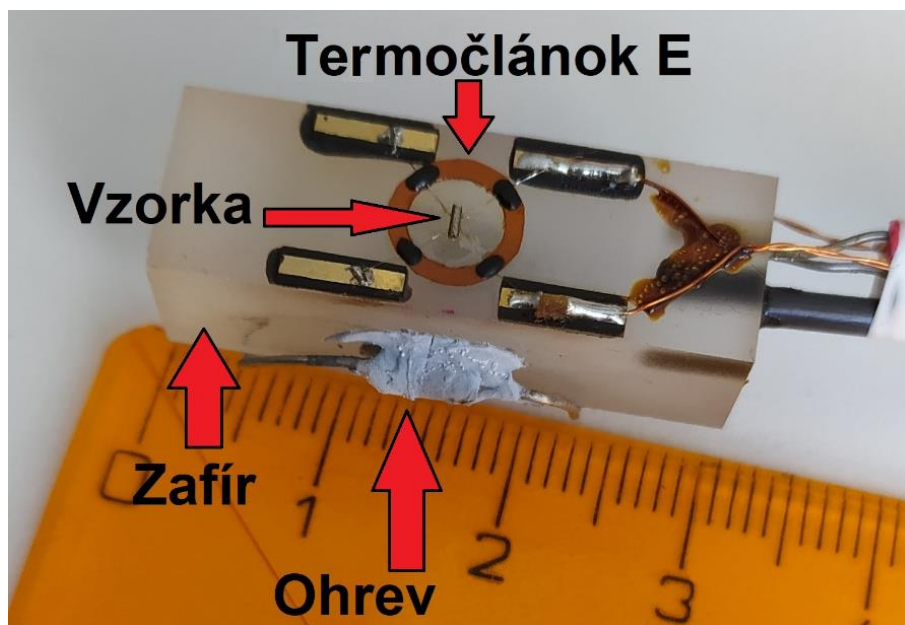


Obrázok 6 Aparatúra na priame meranie magnetokalorického javu



Obrázok 7 Schéma aparatury na priame meranie magnetokalorického javu

Konkrétne pripojenie vzorky na zafírový kryštál spolu so senzormi a stimulátormi, ktoré kontrolujú a ovplyvňujú stav vzorky je zobrazený na nasledujúcej detailnej fotografii. Termočlánok kontrolujúci teplotu kryostatu nie je viditeľný, nakoľko sa nachádza na zadnej strane zafírového kryštálu (Obrázok 8).



Obrázok 8 Detail vzorky pripravenej na priame meranie magnetokalorického javu

3 Výsledky a diskusia

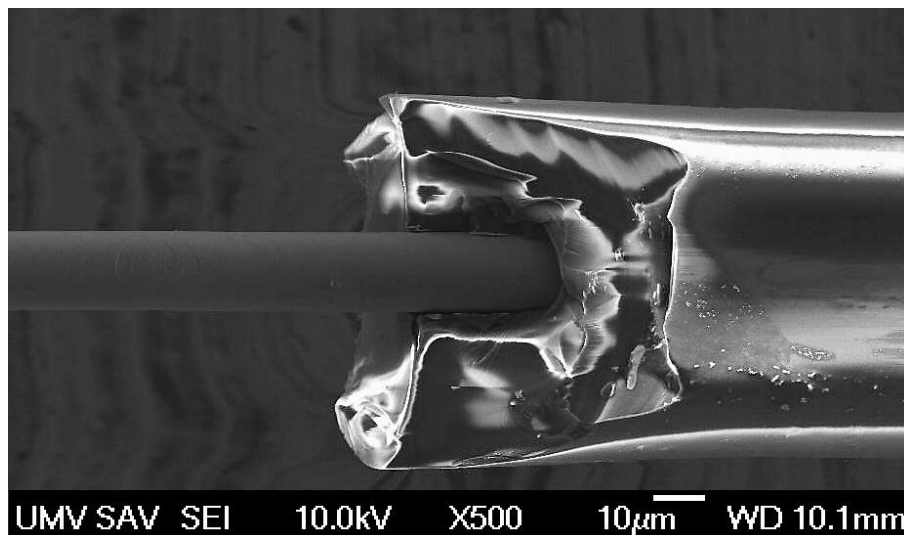
Nasledujúca kapitola sa zameriava na spracovanie a vyhodnotenie experimentálnych dát získaných z experimentov.

V tejto časti si predstavíme dôkladnú analýzu vplyvu chemického zloženia a koncentrácie valenčných elektrónov e/a na teplotu štruktúrnej transformácie a magnetokalorický jav pre zliatiny $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$.

Pre korektné kvantitatívne vyhodnotenie nameraných dát je nutné poznať hmotnosť použitej vzorky. Objem kovového jadra mikrodrotu určíme ľahko ako objem valca. Jeho výškou je dĺžka použitej vzorky, ktorú zmeriame mikrometrickým meradlom a priemer získame pomocou merania SEM. Hustotu kovového jadra mikrodrotu a objemovej vzorky môžeme považovať za totožnú, a preto určením hustoty objemovej vzorky získavame hustotu kovového jadra mikrodrotu, na základe ktorej je možné spočítať hmotnosť meraného kúska mikrodrotu.

3.1 Chemické zloženie a rozmery

Po výrobe boli mikrodroti, analyzované pomocou SEM s funkciou energeticky disperznej röntgenovej spektrometrie, EDX, s cieľom určiť ich rozmery a chemické zloženie.



Obrázok 9 SEM fotografia kovového jadra mikrodrotu po odstránení skleneného obalu

Typický prierez mikrodrotu vyfotografovaný pomocou SEM je zobrazený na Obrázku 9. Z obrázku je možné vyčítať, že aj napriek mechanicky odstránenému sklenenému obalu má daný mikrodrot dostatočne pevné kovové jadro, čo nám umožní neskôr vytvoriť

elektrické kontakty na mikrodrôte a zmerať teplotnú závislosť elektrického odporu. Zobrazený mikrodrôt má priemer 30 μm a priemer kovového jadra je približne 10 μm . Priemery mikrodrôtov spolu so skleneným obalom sa štandardne pohybujú v intervale 25 až 200 μm a kovové jadro bez skla má zvyčajne priemer 5 až 75 μm .

Chemické zloženia pripravených mikrodrôtov analyzované pomocou EDX sú zhrnuté v nasledujúcej Tabuľke 1. Zloženia určené pomocou EDX sa od požadovaného líšia len málo, v rámci chyby merania EDX, ktorá je približne 2%. Z nameraných údajov môžeme usúdiť, že substitúciou mangánu za železo v zliatine Ni_2MnGa sme dosiahli zliatiny, pri výrobe ktorých nedochádza k vyparovaniu prvkov. Tabuľka obsahuje aj parameter e/a prislúchajúci požadovanému zloženiu zliatiny.

Tabuľka 1 Zloženie mikrodrôtov podľa EDX a parameter e/a

Požadované zloženie	Zloženie podľa EDX	Parameter e/a
$\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$	$\text{Ni}_{51.9}\text{Fe}_{20.4}\text{Ga}_{27.7}$	7.67
$\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{20}\text{Ga}_{27}$	$\text{Ni}_{53.4}\text{Fe}_{19.4}\text{Ga}_{27.2}$	7.71
$\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$	$\text{Ni}_{54.0}\text{Fe}_{19.6}\text{Ga}_{26.4}$	7.73
$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}$	$\text{Ni}_{55.7}\text{Fe}_{17.0}\text{Ga}_{27.3}$	7.75

3.2 Magnetické merania, izotermické merania a teoretický model

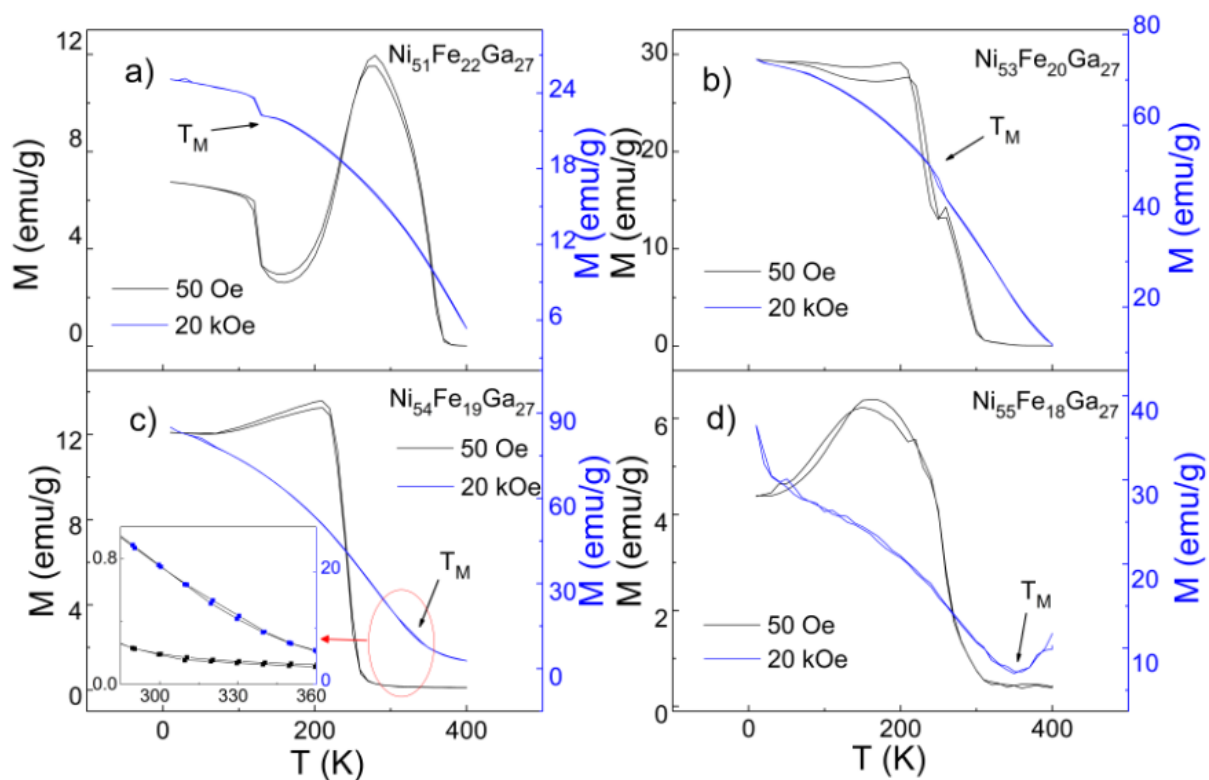
Magnetické merania sú veľmi dôležitým prvým náhľadom na magnetické, a teda aj magnetokalorické správanie skúmanej vzorky. Z nameraných závislostí magnetizácie, ako funkcie teploty pri konštantnej hodnote magnetického poľa, vieme vyčítať Curieho teplotu ako aj pravdepodobnú existenciu štruktúrnych transformácií. Výskyt náhlych a nespojitých zmien magnetizácie je veľmi dobrým indikátorom fázových prechodov prvého druhu. Obrázok 10 zobrazuje závislosti magnetizácie od teploty pre všetky vzorky z pripravenej série. Pri meraniach boli použité vonkajšie magnetické polia s intenzitou 50 Oe a 20 kOe. Cieľom je demonštrovať odlišné správanie sa magnetizácie pri použití magnetického poľa s rozdielnou intenzitou.

Na základe týchto meraní je možné odhadnúť výskyt fázových prechodov prvého druhu a určiť približný interval, v ktorom dochádza k martenzitickej transformácii [51]. Neskôr sa meraním magnetizácie ako funkcie vonkajšieho magnetického poľa pri danej teplote podarilo tieto teplotné intervaly potvrdiť.

Pri zliatine $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$ pozorujeme typické feromagnetické správanie. V okolí teploty 127 K dochádza k náhlemu poklesu magnetizácie, s malou teplotnou hysteréziou, ktorý môže byť spôsobený práve štruktúrnou transformáciou [20, 35]. Nad touto teplotou je v magnetickom poli 50 Oe viditeľné výrazné maximum, ktoré pravdepodobne prislúcha Hopkinsonovmu javu [11, 12, 36]. Prejav štruktúrneho prechodu je dobre viditeľný aj v prípade mikrodrôtu so zložením $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$, pri teplote približne 250 K Obrázok 10 b).

Predchádzajúce závislosti sa vyznačovali tým, že štruktúrny prechod nastával pri teplote nižšej ako je Curieho teplota martenzitickej fázy. Opačným prípadom sú zliatiny $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ a $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ (Obrázok 10 c) a d)). $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ vykazuje hysteréziu v okolí Curieho teploty, čo naznačuje výskyt štruktúrnej transformácie. Posledná zliatina $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ zo série $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$ vykazuje v nízkom magnetickom poli 50 Oe Hopkinsonovo maximum. Prejav štruktúrnej transformácie v magnetickom poli s intenzitou 50 Oe nie je dobre viditeľný. Aplikovaním vonkajšieho magnetického poľa, s intenzitou 20 kOe, pozorujeme nárast magnetizácie pri teplote 375 K, čo by mohlo prislúchať fázovému prechodu prvého druhu.

Všetky tieto predpoklady o výskyte martenzitickej transformácie musia byť potvrdené ďalšími meraniami.



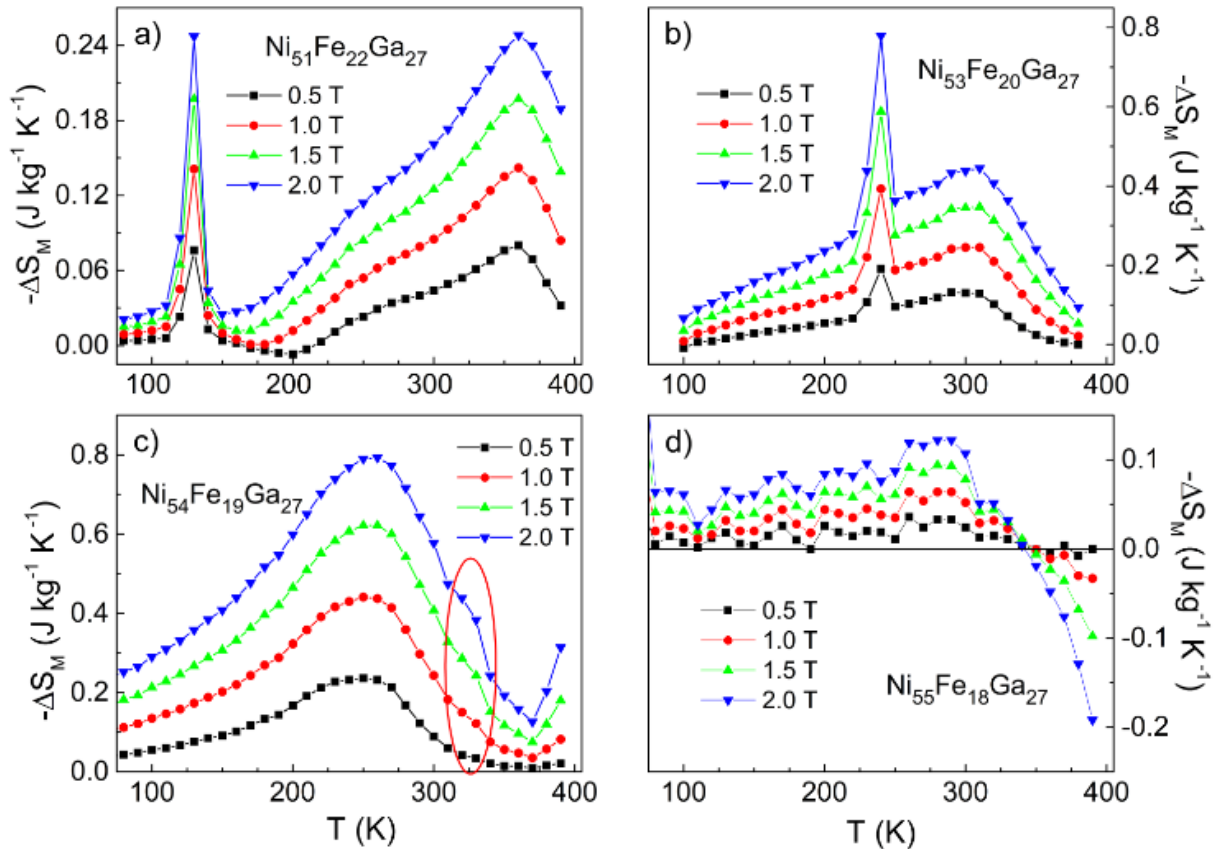
Obrázok 10 Magnetické merania pre sériu mikrodrôtov $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$ v magnetickom poli 50 Oe a 20 kOe [51]

Ako už bolo spomenuté v predošlom texte, jeden z najdôležitejších parametrov charakterizujúcich magnetokalorický materiál je zmena magnetickej entropie ΔS_M . Jej teplotnú závislosť určujeme výpočtom podľa nasledujúceho vzťahu, ktorý je odvodený z Maxwellových relácií [37]:

$$\Delta S_M = \int_{H_0}^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

Pred samotným výpočtom zmeny entropie je však z izotermických závislostí magnetizácie od vonkajšieho magnetického poľa nutné odčítať diamagnetický príspevok skla.

Manuálny výpočet ΔS_M môže byť veľmi zdĺhavý, preto na výpočet používame vlastný program napísaný v programovacom jazyku *Python*. Jeho štruktúra je však mimo rozsah predloženej práce, preto sa ňou nebudeme zaoberať.



Obrázok 11 Teplotná závislosť zmeny entropie pre sériu mikrodrôtov $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$

Výpočtom magnetokalorického javu vo forme teplotnej závislosti zmeny magnetickej entropie a jej vyhodnotením boli získané nasledovné závery.

V prípade zliatin $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$ a $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ pozorujeme dve oddelené maximá. Pre $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$, Obrázok 11 a), uvažujúc predošlú štúdiu [28], môžeme povedať, že úzke maximum pri teplote 130 K odpovedá štruktúrnemu prechodu a širšie maximum v okolí Curieho teploty prislúcha magnetickej transformácii. Vieme, že výskyt oboch fázových

prechodov môže významne vylepšiť magnetokalorické vlastnosti materiálu [28], nakoľko sú v tomto prípade oba prechody navzájom úplne oddelené k ich vylepšeniu nedochádza.

Čiastočné vylepšenie pozorujeme v prípade mikrodrôtu so zložením $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$, v ktorom dochádza k magneto-štruktúrnej transformácii pri teplote 240 K. Zmena magnetickej entropie je zvýšená z dôvodu prekrytia oboch maxím (štruktúrneho a magnetického prechodu), a to približne trojnásobne oproti $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$.

Pre zliatinu $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ Obrázok 11 c) zobrazuje jedno široké maximum odpovedajúce magnetickému prechodu. Pri dôkladnej analýze závislostí si môžeme všimnúť malý nárast pri teplotách nad 300 K (Obrázok 11 c) červená elipsa). Daný nárast by mal byť prejavom štruktúrnej transformácie pri teplote okolo 325 K, ktorú sme predpovedali z magnetických meraní. Maximum nie je výrazné, nakoľko je pohltené širším maximom magnetickej transformácie, to však vedie k jednému vysokému a širokému maximu zmeny magnetickej entropie. Týmto sa potvrdil predpoklad o zvýšení hodnoty zmeny magnetickej entropie a bolo dosiahnuté vylepšenie magnetokalorického javu správnym nastavením teploty martenzitickej transformácie. Dosiahli sme zmenu magnetickej entropie z 0,5 J/(kg · K) pre $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ na 0,8 J/(kg · K) pre $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$.

V prípade zliatiny $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$, je teplota štruktúrneho prechodu o niečo vyššia ako Curieho teplota a k štruktúrnej transformácii dochádza až v paramagnetickom stave martenzitu na feromagnetický austenit. Aj to je dôvodom, prečo sme v magnetických meraniach pozorovali nárast magnetizácie v okolí teploty 375 K. Aplikovaním vzťahu (1) na materiál vykazujúci takéto správanie získame kladné hodnoty zmeny magnetickej entropie z dôvodu nárastu magnetizácie.

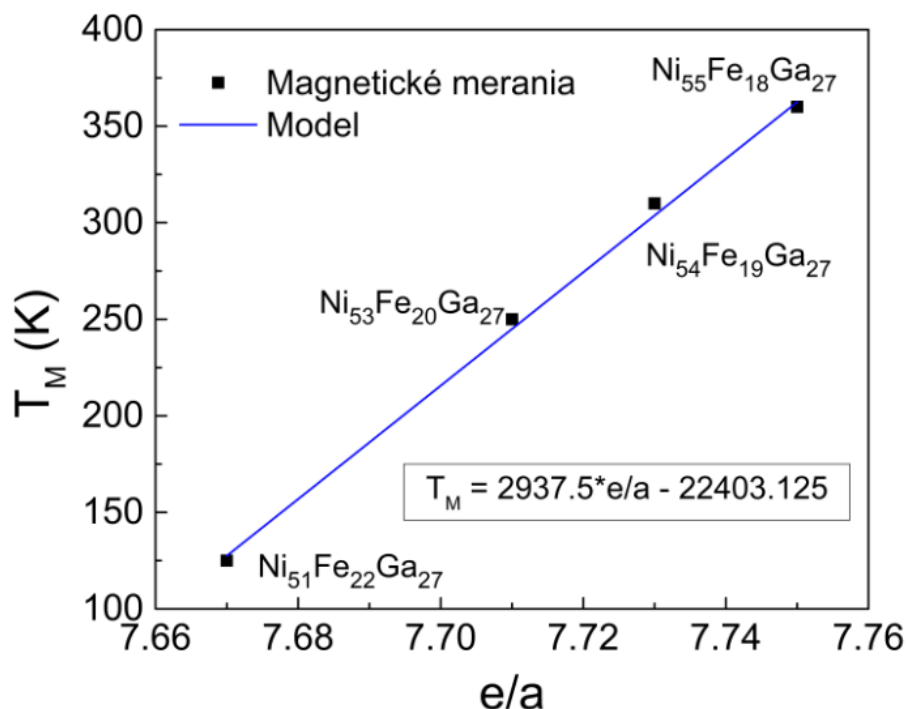
Na základe týchto záverov, pre magnetické merania a závislosti zmeny magnetickej entropie od teploty, bol vytvorený model dávajúci do súvisu teplotu štruktúrneho prechodu a parameter e/a [38], (Obrázok 12).

Parameter e/a predstavuje pomer počtu valenčných elektrónov k počtu stechiometrických elektrónov v zliatine. Použitím tohto modelu je možné vytvoriť sklom potiahnuté mikrodrôty na vopred určené aplikácie v danej teplotnej oblasti.

Týmto spôsobom bola pripravená aj zliatina $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$, kedy sme najskôr zadefinovali teplotu prechodu, ktorú chceme dosiahnuť, a až následne pomocou prezentovaného modelu bolo vypočítané zloženie zliatiny [38].

Pozorovanie a správne určenie teploty štruktúrnej transformácie pre dva posledné zmienené mikrodrôty $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ a $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ môže byť komplikované, z dôvodu

vzájomného prekrytia Curieho teploty a teploty martenzitickej transformácie. Preto na podporenie záverov o teplote štruktúrneho prechodu boli vykonané ďalšie merania a analýzy.



Obrázok 12 Model popisujúci súvis teploty štruktúrneho prechodu a parametra e/a

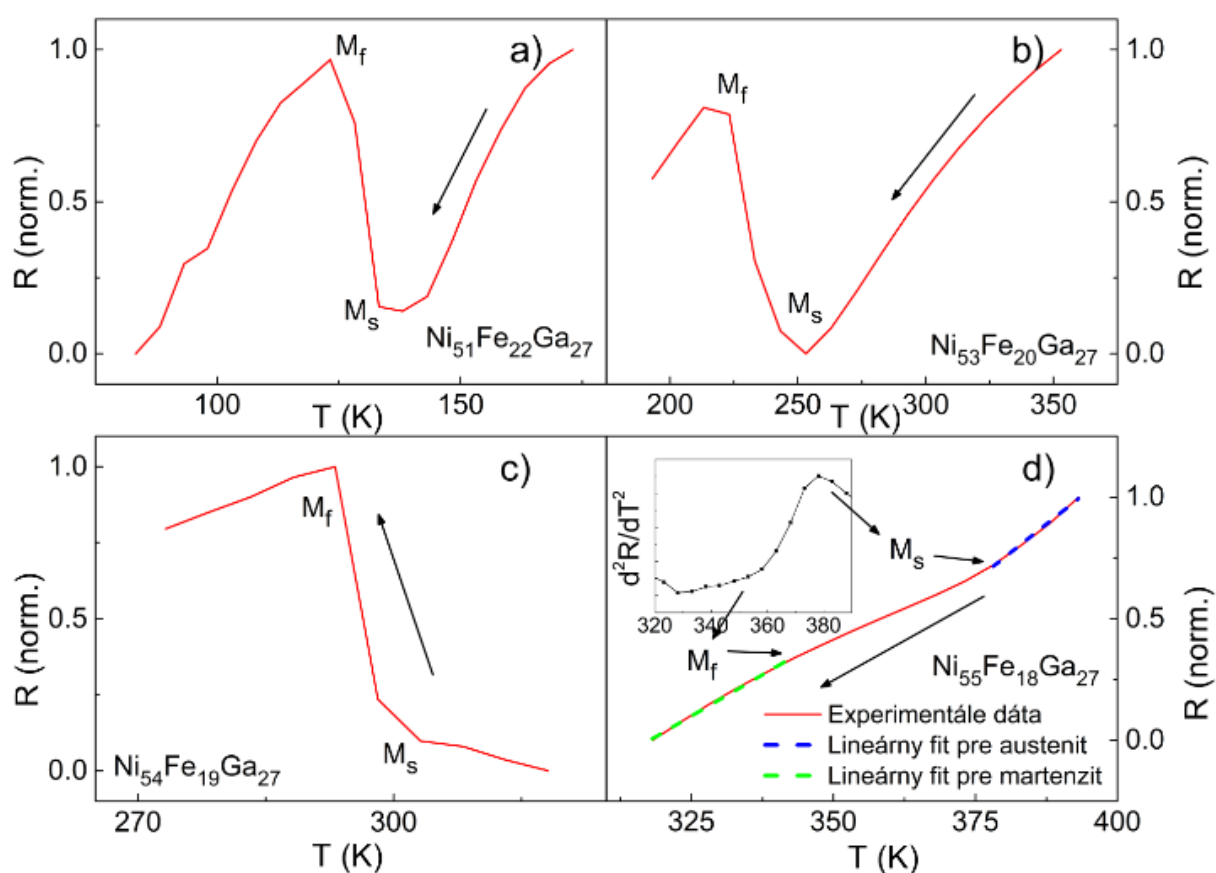
3.3 Transportné merania

Teplotná závislosť odporu kovov v rozumných teplotných intervaloch narastá a vykazuje lineárny charakter. Zmenou štruktúry materiálu, preusporiadaním kryštálovej mriežky, dochádza k zmene lineárneho správania sa odporu ako funkcie teploty. Keďže magnetické merania nemusia byť považované za dostatočný dôkaz štruktúrnej transformácie, boli na mikrodrôtoch jednotlivých zložení vykonané odporové merania, ktoré priamejšie poukazujú na zmenu štruktúry materiálu [39]. Odporové merania sa vyznačujú vyššou citlivosťou, ktorá umožňuje zaznamenať lokálne zmeny v pozíciách atómov kryštálovej mriežky, a to už v malých objemoch materiálu [40].

Teplotné závislosti odporu, merané na aparátúre spomínanej v kapitole 2, pre sériu mikrodrôtov $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$ sú zobrazené na Obrázku 13 [51]. Všetky namerané závislosti vykazujú takmer lineárne správanie pred a taktiež aj po teplote štruktúrneho prechodu. Nezvyčajný pokles odporu je viditeľný pre vzorky na Obrázku 13 a), b) a c) a poukazuje na martenzitickú transformáciu vzorky [39].

V prípade mikrodrôtu $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ nepozorujeme náhly pokles odporu. Avšak zmena sklonu lineárnej závislosti $R(T)$ pod 325 K a nad 375 K je dobre viditeľná, čo by mohlo byť znakom možnej štruktúrnej transformácie, keďže došlo k zmene teplotného súčiniteľa odporu. Teplotu, pri ktorej začína martenzitická transformácia, označujeme M_s – martenzit štart, a pri ktorej končí, označujeme M_f – martenzit koniec. M_s a M_f boli určené tak, ako pre ostatné vzorky pomocou vyhodnotenia druhej derivácie nameranej závislosti, ako môžete vidieť na vloženom grafe v Obrázku 13 d).

Meranie teplotnej závislosti odporu je pre mikrodrôty $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$, komplikované, pretože tieto zliatiny sú nielen materiálmi, ktoré vykazujú magnetokalorický jav, ale disponujú aj javom tvárovej pamäte.



Obrázok 13 Teplotná závislosť odporu pre sériu mikrodrôtov $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$ [51]

Teploty prechodov sklom potiahnutých mikrodrôtov sú v dobrej zhode s výsledkami magnetických meraní a závislosťami zmeny magnetickej entropie.

Rovnako sú v dobrej zhode s výsledkami pre podobné zliatiny pripravené v rôznych formách (objemové vzorky, pásy), vid' Tabuľku 2., ktoré boli publikované v nasledujúcich vedeckých prácach [41-44] Malé odchýlky v teplote môžu byť spôsobené napríklad vnútornými pnutiami, ktoré sú prítomné v sklom potiahnutých mikrodrôtoch.

Tabuľka 2 Porovnanie získaných teplôt štruktúrnej transformácie z magnetických $M(T)$ a odporových $R(T)$ meraní s inými štúdiami, (* $\rightarrow$ táto práca, $M_S/M_i/M_f \rightarrow$ začiatok martenzitickej transformácie / inflexný bod martenzitickej transformácie / koniec martenzitickej transformácie) [51]

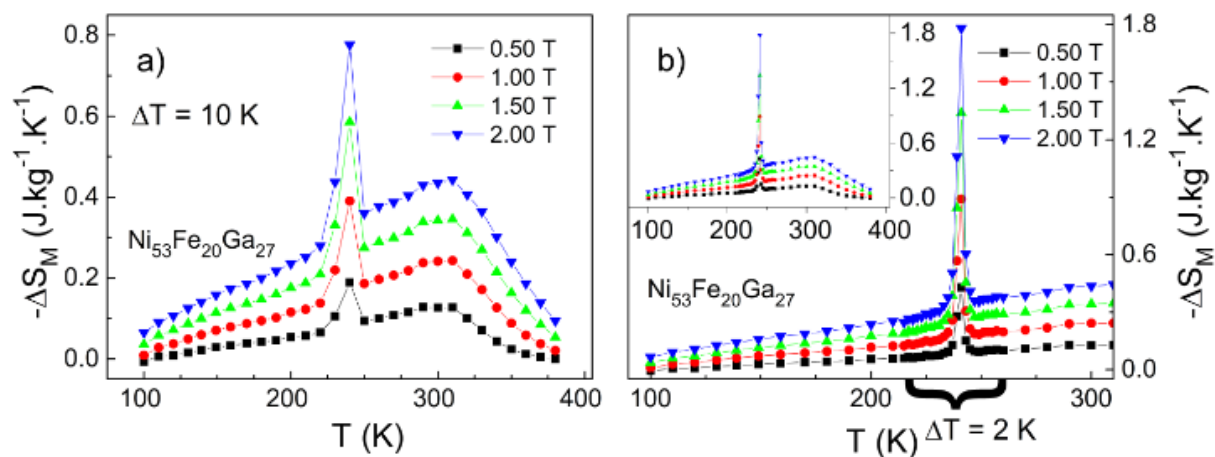
	$Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$	$Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$	$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$	$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$
$M(T)^* M_i$	127,5	250	325	375
$R(T)^* M_S/M_i/M_f$	135 / - / 125	250 / - / 220	300 / - / 290	375 / - / 325
[41] $M_S/M_i/M_f$		256 / - / 232	276 / - / 268	327 / - / 300
[42] $M_S/M_i/M_f$	- / 132 / -	- / 228 / -		
[43] $M_S/M_i/M_f$	- / 141 / -			
[44] $M_S/M_i/M_f$			277 / - / 267	

3.4 Detailné meranie izotermických závislostí mikrodrôtu $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$

Teploty štruktúrnej transformácie v študovaných mikrodrôtoch sa podarilo potvrdiť už tromi spôsobmi: magnetickými meraniami, výpočtom zmeny magnetickej entropie z izotermických meraní a transportnými meraniami. Túto teplotu by bolo vhodné poznať čo najpresnejšie, aby bolo možné adekvátne upraviť model dávajúci do súvisu teplotu štruktúrneho prechodu a parameter e/a . Jedným zo spôsobov je meranie závislosti magnetizácie ako funkcie vonkajšieho magnetického poľa pri danej teplote s menším teplotným krokom.

Z predošlých meraní poznáme teplotu štruktúrneho prechodu a môžeme sa pri meraní sústrediť len na úzky interval, práve v okolí tejto teploty. Znížením teplotného kroku zabezpečíme dôkladnejšie premeranie maxima zmeny magnetickej entropie, ktoré môže byť omnoho vyššie ako bolo možné zaznamenať v predchádzajúcich meraniach.

Pre overenie tejto hypotézy bola vybraná vzorka $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$, s dobre definovanou teplotou štruktúrneho prechodu v intervale od 220 po 250 K. Na opätovné premeranie bol zvolený interval 215 až 257 K s teplotným krokom $\Delta T = 2$ K.



Obrázok 14 Porovnanie zmeny magnetickej entropie pre $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ s rôznym teplotným krokom

Ukazuje sa, že teplotu štruktúrneho prechodu vieme určiť s vyššou presnosťou (Obrázok 14). Dôkladnejším premeraním sa maximálna zmena magnetickej entropie viac než zdvojnásobila. To znamená, že aj chladiaca kapacita daného mikrodrôtu je pravdepodobne väčšia ako predpokladáme.

Na základe posledných zistení by bolo vhodné premerať všetky pripravené mikrodrôty v teplotnej oblasti, v ktorej sa vyskytuje štruktúrny prechod a pomocou zistených údajov upraviť model pre teploty štruktúrneho prechodu.

3.5 Analýza izotermických meraní

Izotermické merania magnetizácie ako funkcie vonkajšieho magnetického poľa poskytujú viac informácií ako iba zmenu magnetickej entropie. V podkapitole 3.2 sme si ukázali spôsob jej výpočtu pomocou Maxwellových relácií (1). ΔS_M nám poskytuje vhodné dáta na porovnávanie magnetokalorického výkonu jednotlivých materiálov a charakterizovanie typu a teploty fázových prechodov.

Ďalšou možnosťou, ktorú izotermické merania magnetizácie poskytujú je výpočet Arrottovho grafu [45]. Arrottov graf vypočítame z izotermických kriviek ako závislosť štvorca magnetizácie (M^2) od prevrátenej hodnoty susceptibility (H/M) pri konštantnej teplote. Slúži na určenie teploty magnetických prechodov ako aj na identifikáciu fázových prechodov prvého druhu. Magnetické prechody identifikujeme v oblasti zmeny kriviek z konvexného tvaru na konkávny a kritická teplota prislúcha krivke vykazujúcej lineárne správanie.

Identifikácia štruktúrnych prechodov je o niečo komplikovanejšia. V mnohých prípadoch sa prejavujú ako tzv. „S-tvar“ kriviek [46]. Tento predpoklad je len postačujúcou podmienkou identifikácie štruktúrnej transformácie, z tohto dôvodu bol zavedený ďalší spôsob identifikácie – hľadanie výrazného rozdielu dvoch po sebe nasledujúcich Arrottových kriviek, ΔM^2 ako funkcia H/M .

Alternatívnym spôsobom určenia fázových prechodov, pre magnetokalorické materiály, je využitie n koeficientu. Vieme, že zmena magnetickej entropie je úmerná mocnine aplikovaného magnetického poľa, $\Delta S_M \propto H^n$, a práve hodnota exponentu n hovorí o polohe a type fázového prechodu. Výpočet n koeficientu, z izotermických meraní, je nasledovný [28]:

$$n(T, H) = \frac{d(\ln|\Delta S_M|)}{d(\ln H)}. \quad (3)$$

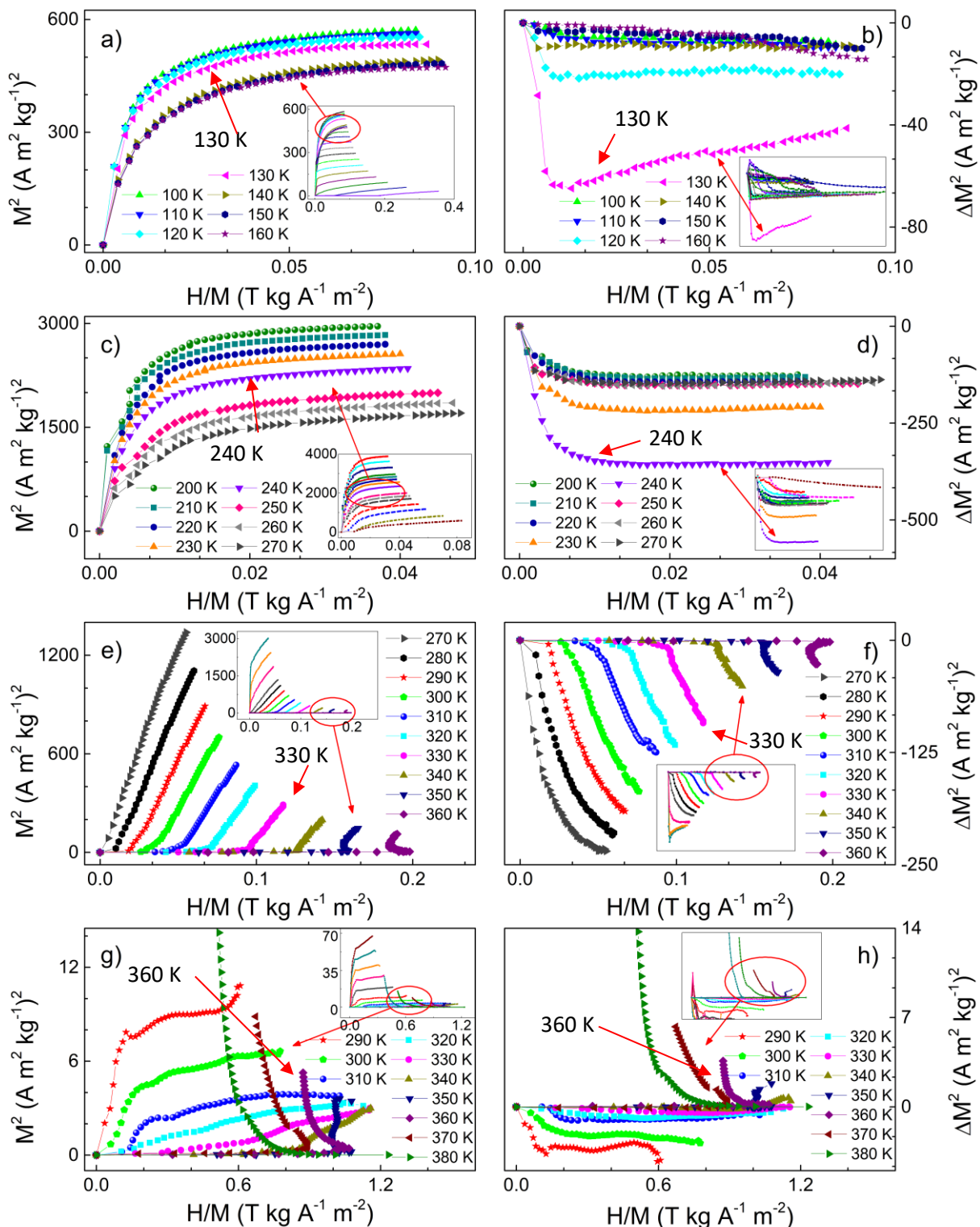
Pri teplotách dostatočne pod teplotou fázového prechodu druhého druhu, konverguje n k hodnote 1 a nad týmto prechodom k hodnote 2. Fázový prechod prvého druhu sa prejavuje presiahnutím hodnoty $n = 2$ [28].

V predošlých odstavcoch sme poukázali na viaceré možnosti analýzy fázových prechodov z izotermických meraní. Všetky tieto analýzy nám vedú poskytnúť relevantné dáta no ich výpočet je časovo veľmi náročný. Z tohto dôvodu sme vytvorili vlastný program v programovacom jazyku *Python*, ktorý významne skracuje čas výpočtu. Program vypočíta všetky spomínané charakteristiky: zmenu magnetickej entropie, Arrottov grafy a rozdiely ich kriviek ΔM^2 ako aj exponent n .

V prípade Arrottových grafov (Obrázok 15) môžeme pozorovať, tak ako v predošlých analýzach, že zliatiny $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$ a $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ vykazujú analogické správanie v okolí štruktúrneho prechodu (Obrázky 15 a), b), c), d)). V oboch prípadoch je pozorovaný výrazný skok medzi krivkami v teplotnej oblasti štruktúrneho prechodu, tak ako aj v predošlých štúdiách [35, 47]. Vložené obrázky zobrazujú širší teplotný interval a poukazujú na fakt, že výrazný skok medzi vypočítanými závislosťami je pozorovaný len v tom prípade, keď dochádza k štruktúrnemu prechodu. Grafy rozdielov kriviek, ΔM^2 , zobrazujú tento skok ešte výraznejšie ako samotné Arrottové grafy a potvrdzujú teploty štruktúrnych prechodov, približne 130 K pre $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$ a 240 K pre $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$.

Pre zliatiny $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ a $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ (Obrázky 15 e), f), g), h)) je pozorované odlišné správanie. Namiesto skoku pozorujeme „S-tvar“ kriviek v okolí teploty štruktúrnej transformácie. „S-tvar“ je typický pre fázové prechody prvého druhu [46]. ΔM^2 pre $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ taktiež vykazuje „S-tvar“ a všetky hodnoty ΔM^2 sú tak ako v predošlých prípadoch záporné, pretože magnetizácia je klesajúcou funkciou teploty. To, však neplatí pre zliatinu $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$, pre ktorú ΔM^2 nadobúda aj kladné hodnoty. Odlišné správanie je spôsobené tým, že tieto kladné závislosti prislúchajú práve teplotám, pri ktorých magnetizácia mikrodrôtu s teplotou narastá (viď Obrázok 10 d)).

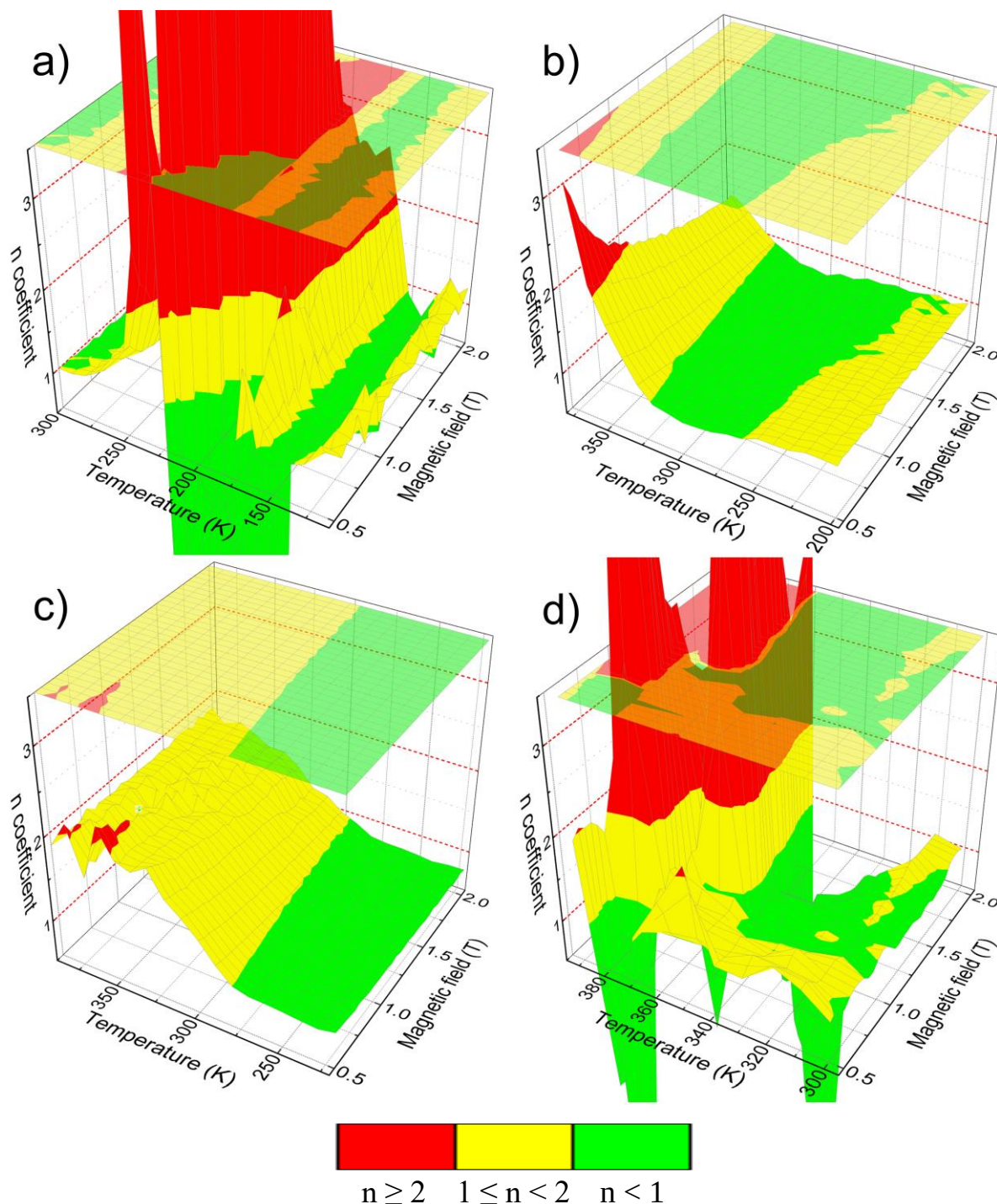
Rozdielne správanie medzi dvojicami vzoriek $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$, $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ a $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$, $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ je pravdepodobne spôsobené polohou teploty štruktúrneho prechodu vzhľadom na Curieho teplotu. Skok pozorujeme v prípade, že štruktúrny prechod predchádza magnetický a naopak „S-tvar“ pozorujeme v prípade, že magnetický prechod nastáva v nižšej teplote ako štruktúrny.



Obrázok 15 Arrottove grafy (vľavo) a rozdiely kriviek Arrottových grafov (vpravo) pre sériu mikrodrôtov: a), b) $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$; c), d) $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$; e), f) $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$; g), h) $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$

Nasledujúcou analýzou, ktorá by mala taktiež potvrdiť teploty fázových prechodov je n koeficient. Príslušné závislosti exponentu n , ako funkcie aplikovaného magnetického poľa pri danej teplote, sú zobrazené na Obrázku 16. Vo vykreslených závislostiach pre pripravené

mikrodrôty je možné pozorovať magnetické prechody ako nárast hodnoty n koeficientu z hodnoty 1 na hodnotu 2 (prechod od zelenej farby k žltej). Rozpoznanie fázových prechodov prvého druhu je tiež možné. Prejavuje sa ako nárast hodnoty n koeficientu nad hodnotu 2 (prechod od žltej farby k červenej).



Obrázok 16 n koeficient pre: a) $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$; b) $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$; c) $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$; d) $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$

Magnetické fázové prechody je možné detegovať aj analýzou n koeficientu. Nakoľko sa magnetický prechod prejavuje postupnou zmenou hodnoty n , z 1 (zelená) na 2 (žltá), v rámci

širšieho intervalu teplôt, tak Obrázok 16 túto oblasť nezobrazuje. Obrázok 16 vykresľuje teplotnú oblasť výskytu štruktúrnej transformácie.

Zliatiny $Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$ a $Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$ vykazujú náhly a výrazný nárast hodnoty n nad 2 v teplotnom intervale štruktúrneho prechodu v celom intervale magnetických polí (Obrázok 16 a), d)).

V prípade mikrodrôtov $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ a $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ nepozorujeme žiadnu náhlu zmenu v hodnote n koeficientu v teplotnej oblasti, ktorú jednoznačne predpovedali ostatné metódy. Dôvodom by mohol byť nedostatočný počet meracích bodov a/alebo vysoká citlivosť n koeficientu na malé odchýlky v zmene magnetickej entropie s vonkajším magnetickým poľom, čo mohlo na prudký nárast n nad 2 pôsobiť deštruktívne.

V Tabuľke 3 je uvedené zhrnutie teplôt magnetických a štruktúrnych transformácií jednotlivých zliatin získaných pomocou rôznych experimentálnych metód a analýz, ale aj teoretického modelu na základe parametra e/a .

Tabuľka 3 Zhrnutie teplôt fázových prechodov pre jednotlivé mikrodrôty pri použití rôznych metód

Mikrodrôt	Prechod	R (K)	MvsT (K)	ΔS_M (K)	Arrott (K)	n (K)	model (K)
$Ni_{51}Fe_{22}Ga_{27}$	Štruktúrny	130	127,5	130	135	150	128
	Magnetický		370	360	370	375	
$Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$	Štruktúrny	235	250	240	245	neurčené	246
	Magnetický		300	310	300	320	
$Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$	Štruktúrny	295	325	325	345	335	306
	Magnetický		250	260	270	275	
$Ni_{55}Fe_{18}Ga_{27}$	Štruktúrny	350	375	360	360	350	366
	Magnetický		285	290	270	neurčené	

R – teploty určené pomocou odporových meraní

$MvsT$ – teploty určené pomocou magnetických meraní

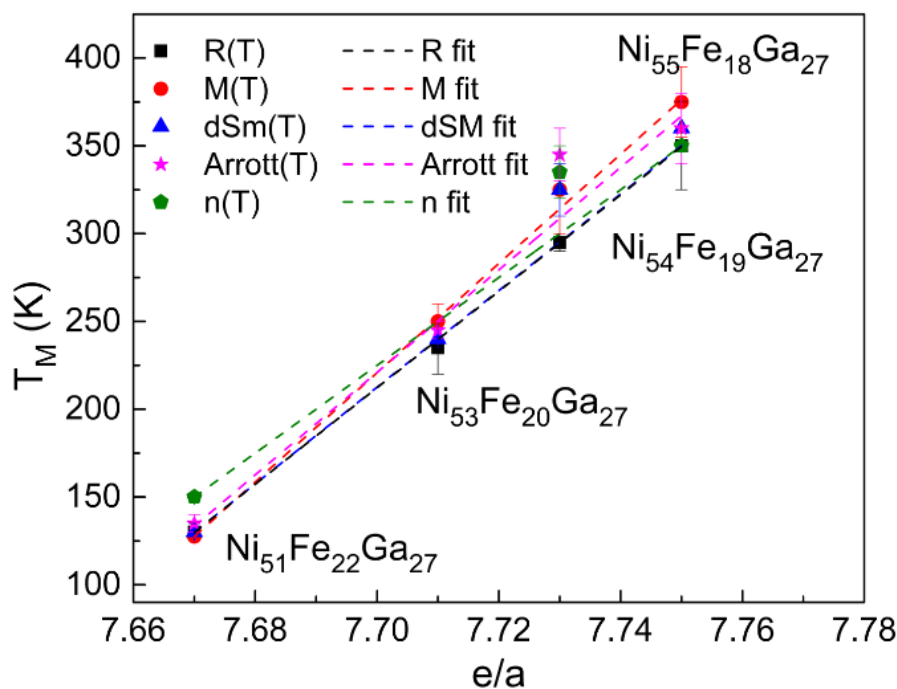
ΔS_M – teploty určené pomocou závislosti zmeny magnetickej entropie

Arrott – teploty určené pomocou Arrottových grafov

n – teploty určené pomocou n koeficientu

Model – teploty určené pomocou teoretického modelu

Všetky získané výsledky sú ešte raz zhrnuté v nasledujúcom grafe spolu s chybovými úsečkami. Z grafu jasne vidieť lineárny trend v správaní sa teploty štruktúrneho prechodu v závislosti od parametra e/a .



Obrázok 17 Grafické zhrnutie získaných výsledkov

3.6 Priame meranie magnetokalorického javu

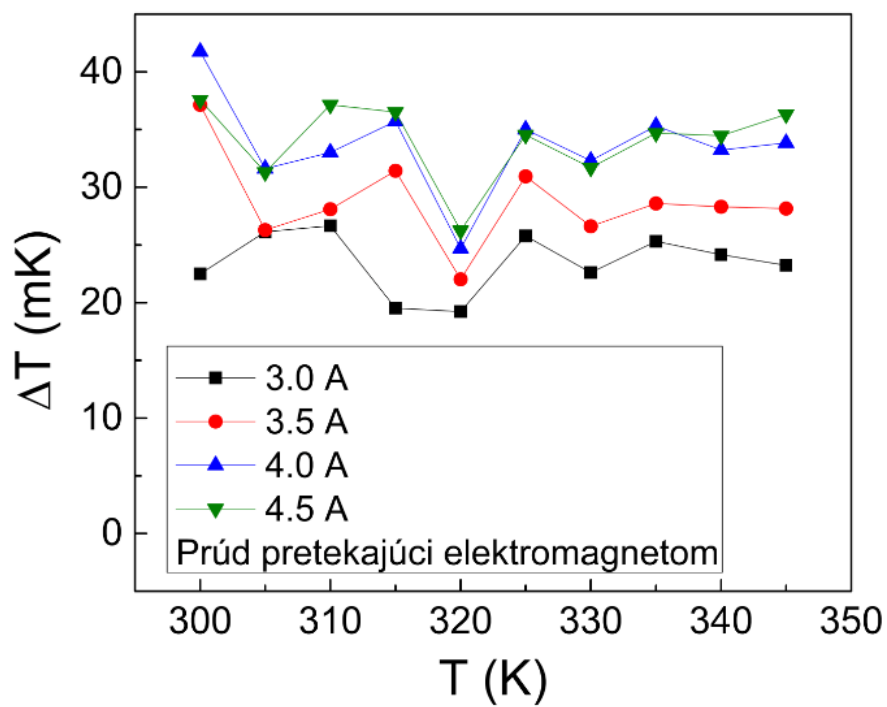
V kapitole 1.3 bolo vysvetlené, že dvoma najdôležitejšími parametrami, ktoré charakterizujú magnetokalorický jav sú zmena magnetickej entropie, ΔS_M , a adiabatická zmena teploty, ΔT_{ad} . Doposiaľ sa táto práca venovala len prvému zo zmienených parametrov. Adiabatickú zmenu teploty je možné určiť nepriamo, no najskôr je potrebné vykonať meranie tepelnej kapacity ako funkcie teploty pri danom vonkajšom magnetickom poli. ΔT_{ad} je však možné zmerať aj priamo, a to pomocou aparatury popísanej v závere podkapitoly 2.2 s využitím magnetokalorického cyklu z podkapitoly 1.1.

Merania boli vykonané na vzorke mikrodrôtu so zložením Ni_2MnGa . Nasledujúci obrázok zobrazuje zmenu magnetickej entropie pre danú vzorku [20].

Pri priamom meraní magnetokalorického javu bolo použité vonkajšie magnetické pole s intenzitou najviac 5 kOe, čo podľa práce [20] odpovedá zmene magnetickej entropie nanajvyš $-0,75 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$. Podobné hodnoty ΔS_M dosahujú aj naše materiály, $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$, a preto môžeme predpokladať obdobné výsledky pre ΔT_{ad} .

Vyhodnotením získaných údajov sa zistilo, že v teplotnom intervale od 300 do 350 K sa pri vypnutí magnetického poľa materiál ochladí približne o 35 mK (Obrázok 18). Táto adiabatická zmena teploty sa môže zdať zanedbateľná, no použitím vhodnej technickej realizácie chladiaceho zariadenia na princípe magnetokalorického javu je možné získať

dostatočný chladiaci výkon. Napríklad použitím frekvencie opakovania magnetokalorického chladenia 10 Hz získavame zmenu teploty o tretinu stupňa [49, 50].



Obrázok 18 Závislosť zmeny napätia na termočlánku pri adiabatickom demagnetovaní vzorky Ni_2MnGa

Záver

Predložená práca sa venuje analýze magnetokalorického javu sklom potiahnutých mikrodrôtov na báze Heuslerových zliatin Ni_2FeGa s využitím fázových prechodov. Vzorky $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$ boli pripravené so zreteľom na ladenie efektivity magnetokalorického javu pomocou parametra e/a . Vhodnou voľbou chemického zloženia a uvedeného parametra je možné dosiahnuť prekrytie magnetického a štruktúrneho prechodu a tak zefektívniť magnetokalorické chladenie. Navyiac tieto materiály vykazujú aj ďalšie vlastnosti, ktoré ich predurčujú na využitie v multikalorickom chladení.

V úvodnej časti práce bola predstavená myšlienka magnetokalorického chladenia ako nástupcu dnes rozšíreného chladenia na základe kompresie plynov. Výhody, ktoré poskytuje forma mikrodrôtov poukazujú na možné použitie týchto materiálov v mikrochladení. Napríklad ich veľký povrch v porovnaní s objemom zabezpečuje rýchly prenos tepla, $\approx 10 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ [48]

Experimentálna časť sa zaoberala potvrdením predpokladu, že výskyt fázového prechodu prvého a druhého druhu v úzkom intervale teplôt môže významným spôsobom vylepšiť magnetokalorické vlastnosti materiálu. Z tohto dôvodu bola vypracovaná dôkladná analýza výskytu fázových prechodov s použitím vlastného programu v programovacom jazyku *Python*.

Vyhodnotením získaných údajov bol potvrdený model dávajúci do súvisu teplotu štruktúrnej transformácie a koncentráciu valenčných elektrónov. Na potvrdenie bola využitá analýza magnetických meraní, zmeny magnetickej entropie, Arrottových grafov, n koeficientu a v neposlednom rade aj transportných meraní. Výsledky všetkých spomenutých metodík sa navzájom pomerne dobre zhodujú a sú zhrnuté v Tabuľke 3 a Obrázku 17.

Detailným meraním závislosti magnetizácie od vonkajšieho magnetického poľa pri konštantnej teplote s teplotným krokom 2 K pre zliatinu $Ni_{53}Fe_{20}Ga_{27}$ bola zistená možnosť presnejšieho určenia teploty štruktúrnej transformácie na základe závislosti zmeny magnetickej entropie. Ukazuje sa, že maximum zmeny magnetickej entropie dosahuje viac než dvojnásobné hodnoty oproti predošlému meraniu. Z tohto dôvodu, by bolo vhodné premerať všetky pripravené mikrodrôty v teplotnej oblasti štruktúrneho prechodu a pomocou zistených údajov upraviť model pre teploty štruktúrneho prechodu.

V neposlednom rade sme poukázali na možnosť priameho merania adiabatckej zmeny teploty pomocou „home-made“ aparatury. Získané výsledky na vzorke mikrodrôtu so zložením Ni_2MnGa predpovedajú zmenu teploty o 35 mK pri jedinom adiabatckom demagnetovaní, a to

pri obdobných hodnotách zmeny magnetickej entropie ako v prípade mikrodrôtov zo série $Ni_{51+x}Fe_{22-x}Ga_{27}$; $x = 0, 2, 3, 4$. Uvedené zmeny teploty sú pomerne nízke, ale nie zanedbateľné.

Z tohto dôvodu možnosť ladenia teplôt štruktúrneho a magnetického prechodu na základe parametra e/a ponúka nové možnosti v oblastiach mikrochladenia.

Referencie

- [1] E. Warburg, *Annalen Der Physik*, 249(5), 141 (1881).
- [2] A. Kitanovski, P. W. Egolf and O. Sari, “Method and device for continuous generation of cold and heat by means of the magneto-calorific effect,” Patent US7481064 (B2), (2019).
- [3] U. Tomc, B. Jelenc and A. Kitanovski, “Micro-magnetocaloric device,” Patent EP 3 106 781 A1, (2019).
- [4] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde, *Progress in Materials Science* 93, 112 (2018).
- [5] A. Maiorino, M. G. Del Duca, J. Tušek, U. Tomc, A. Kitanovski, C. Aprea, *Energies* 12(10), 1871 (2019).
- [6] A. Waske, M. E. Gruner, T. Gottschall and O. Gutfleisch, *MRS Bulletin*, 43(04), 269 (2018).
- [7] T. Gottschall, A. G. Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Mañosa, A. Planes, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, *Nature Materials* 17, 929 (2018).
- [8] M. Qian, X. Zhang, L. Wei, P. Martin, J. Sun, L. Geng, T. Bligh Scott, H.-X. Peng, *Scientific Reports* 8(1), 16574 (2018).
- [9] Y. Liu, L. Luo, X. Zhang, H. Shen, J. Liu, J. Sun, N. Zu, *Intermetallics* 112, 106538 (2019).
- [10] H. Shen, L. Luo, D. Xing, S. Jiang, J. Liu, Y. Huang, S. Guo, H. Sun, Y. Liu, J. Sun, M.-H. Phan, *Physica Status Solidi A* 216(16), 1900090 (2019).
- [11] A. Zhukov, V. Rodionova, M. Ilyn, A. M. Aliev, R. Varga, S. Michalik, A. Aronin, G. Abrosimova, A. Kiselev, M. Ipatov, V. Zhukova, *J. Alloy. Compd.* 575, 73-79, (2013)
- [12] V. Zhukova, A.M. Aliev, R. Varga, A. Aronin, G. Abrosimova, A. Kiselev, A. Zhukov, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26(4), 1415-1419, (2012).
- [13] R. Jurc, L. Frolova, D. Kozejova, L. Fecova, M. Hennel, L. Galdun, K. Richter, J. Gamcova, P. Ibarra, R. Hudak, I. Sulla, D. Mudronova, J. Galik, R. Sabol, T. Ryba, L. Hvizdos, P. Klein, Z. Vargova, R. Varga, *Sensoric application of glass-coated magnetic microwires, Magnetic Nano- and Microwires, Second edition*, In ed. by M. Vázquez, Woodhead Publishing, ISBN: 9780081028322, (2020).
- [14] L.S. Paixão, G. Rangel, E.O. Usuda, W. Imamura, J.C.G. Tedesco, J.C. Patiño, A.M. Gomes, C.S. Alves, A.M.G. Carvalho, *Journal of Magn. and Mag. Mat.* 493, 16569 (2019).
- [15] H. Omote, S. Watanabe, K. Matsumoto, I. Gilmutdinov, A. Kiiamov and D. Tayurskii, *Cryogenics* 101, 58 (2019).

- [16] S.M. Harstad, A.A. El-Gendy, S. Gupta, V.K. Pecharsky, R.L. Hadimani, *The Minerals, Metals & Materials Society* 71(9), 3159 (2019).
- [17] E. Stern-Taulats, A. Planes, P Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, C. Frontera, L. Mañosa., *Physical Review B*, 89(21), 214105 (2014).
- [18] A. Gracia-Condal, E. Stern-Taulats, A. Planes, L. Mañosa, *Phys. Rev. Materials*, 2(8), 4413 (2018).
- [19] P. Devi, M. Ghorbani Zavareh, C. Salazar Mejía, K. Hofmann, B. Albert, C. Felser, M. Nicklas, S. Singh, *Phys. Rev. Materials* 2(12),2401 (2018).
- [20] P.J. Ibarra-Gaytán, L. Frolova, L. Galdun, T. Ryba, Pavel Diko, Viktor Kavecansky, J.L. Sánchez Llamazares, Z. Vargova and R. Varga, *Journal of Alloys and Compounds* 786, 65 (2019).
- [21] I. Radelytskyi, M. Pękała, R. Szymczak, D.J. Gawryluk, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, R. Diduszko, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Journal of Magn. and Mag. Mat.* 430, 16 (2017).
- [22] V.V. Khovaylo, V.V. Rodionova, S.N. Shevyrtalov, V. Novosad, *Phys. Status Solidi B* 251(10), 2104-2113, (2014).
- [23] R. A. A. Khan, R. Ghomashchi, Z. Xie and L. Chen, *Materials* 11(6), 988 (2018).
- [24] S. Shevyrtalov, A. Zhukov et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 217-221, (2018).
- [25] T. Gottschall, K. P. Skokov, R. Burriel, O. Gutfleisch, *Acta Materialia*, 107 (2016).
- [26] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, “Phase Transformations“, volume 12, 1st Edition, 4.1 Introduction, in *Pergamon Materials Series*, ISBN: 9780080421452, (2007).
- [27] R. Coll, L. Escoda, J. Saurina, J. L. Sánchez-Llamazares, B. Hernando, J.J. Suñol, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(3), 905–909, (2009).
- [28] J. Y. Law, V. Franco, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde, D. Y. Karpenkov, I. Radulov, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, *Nature Communications* 9, 2680 (2018).
- [29] G. Yang, L. Zhao, L. Sheng, *J. Appl. Phys.* 126(8), 085103, (2019).
- [30] V. Sampath, S. V. Gayathri, R. Srinithi, *Bull. Mater. Sci.*, 42(5), 229 (2019).
- [31] K. Yamaguchi, S. Ishida, S. Asano, *Materials Transactions*, 44(1), 204 (2003).
- [32] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch, *Acta Materialia*, 6(13), 3177 (2008).
- [33] L. Galdun, *Heuslerove zliatiny - príprava, spracovanie, charakterizácia a štúdium fyzikálno-chemických vlastností*, Dizertačná práca, (2018).
- [34] S. A. Baranov, V. S. Larin, A. V. Torcunov, *Crystals*, 7(6), 136 (2017).
- [35] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 81(27), 5201-5203, (2002).

- [36] T. Ryba, Z. Vargova, R. Varga, V. Zhukova, A. Zhukov, IEEE T. Magn. 49(1), 54-57, (2013).
- [37] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr, Jour. of Magn. and Magn. Mat. 200,44 (1999).
- [38] M. Hennel, Magnetokalorický jav materiálov na báze Heuslerových zliatin, Bakalárska práca, (2019).
- [39] O.N. Mohanty, A.N. Bhagat, Mat. Werk. 34(1), 96-101, (2003).
- [40] R. Vidyasagar, L. Galdun, T. Ryba, G. Sucik, M. Reiffers, J. Kovac, Z. Vargova, R. Varga, J. of Alloys and Comp., Journal Pre-proof, DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155346, (2020).
- [41] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, J. Dutkiewicz, Scripta Mater. 54, 1985-1989, (2006).
- [42] D Pal, K Mandal, J. Phys. D Appl. Phys. 43(45), 455002, (2010).
- [43] Y. Murakami, T. Yano, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, J. Appl. Phys. 107(4), 043904, (2010).
- [44] Z.H. Liu, G.H. Wu, Y. Liu, Intermetallics 14, 1493-1500, (2006).
- [45] R.L. Hadimani, Y. Melikhov, J.E. Snyder, D.C. Jiles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 e696–e698, (2008).
- [46] K. Singh, D. Kaur, Sensors and Actuators A: Physical, 236, 247 (2015).
- [47] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati, J. M. D. Coey, Jour. of Magn. and Magn. Mat. 323(16), 2214 (2011).
- [48] R. Fuente, S. Rodríguez, A. Mendioroz, A. Salazar, A. Zhukov, V. Zhukova, International Jour. of Thermophysics, 36(5-6), 1137–1141, (2014).
- [49] A.A. Amirov, D.M. Yusupov, A.M. Mukhuchev, A. Zhukov, V. Zhukova, V.V. Rodionova, A.M. Aliev, Jour. of Mag. and Magn. Mat., 166884., (2020).
- [50] A. Zhukov, V. Rodionova, M. Ilyn, A.M. Aliev, R. Varga, S. Michalik, A. Aronin, G. Abrosimova, A. Kiselev, M. Ipatov, V. Zhukova, Jour. of Alloys and Comp. 575, 73-79, (2013).
- [51] M. Hennel, L. Galdun, T. Ryba, R. Varga, Jour. of Mag. and Magn. Mat., Accepted Manuscript no. MAGMA_2019_3128_R1