

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

DISERTAČNÍ PRÁCE
Magnetická anizotropie Heuslerových slitin především na bázi Ni-Mn-Ga

Praha 2022

Michal Rameš

Bibliografický záznam

Autor	Ing. Michal Rameš České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra inženýrství pevných látek
Název práce	Magnetická anizotropie Heuslerových slitin především na bázi Ni-Mn-Ga
Studijní program	Aplikace přírodních věd
Studijní obor	Fyzikální inženýrství
Školitel	Oleg Heczko, Dr. Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i. České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra inženýrství pevných látek
Školitel specialista	Ing. Ladislav Straka, D.Sc. (Tech.) Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.
Akademický rok	2021/2022
Počet stran	102
Klíčová slova	Magnetická anizotropie Heuslerovy slitiny Martensit

Bibliographic Entry

Author	Ing. Michal Rameš Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Solid State Engineering
Title of Dissertation	Magnetic Anisotropy based predominantly on Heusler alloys Ni-Mn-Ga
Degree Programme	Applications of Natural Sciences
Field of Study	Physical Engineering
Supervisor	Oleg Heczko, Dr. Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Solid State Engineering
Supervisor specialist	FZU - Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences Ing. Ladislav Straka D.Sc. (Tech.) FZU - Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences
Academic year	2021/2022
Number of Pages	102
Keywords	Magnetic anisotropy Heusler alloys Martensite

Abstrakt

Disertační práce se zabývá studiem různých druhů magnetické anizotropie především v Heuslerových slitinách na bázi Ni-Mn-Ga. Jde zejména o magnetokrystalovou anizotropii. Ta je hnací silou jevu magneticky indukované reorientace, která patří do širší třídy jevů magnetické tvarové paměti. Jev je aplikačně atraktivní z důvodu velké deformace indukované magnetickým polem. Zaměřili jsme se zejména na materiály vykazující tento jev, tj. na různé martensity Heuslerových slitin Ni-Mn-Ga. Adekvátní pozornost je rovněž věnována anizotropii tvarové, kterou musíme brát v potaz z toho důvodu, že při analýze magnetokrystalové anizotropie magneticky otevřených vzorků je zásadní korekce na anizotropii tvarovou. Studovali jsme filmy, fólii, polykrystaly i monokrystaly, u nichž jsme analyzovali magnetickou anizotropii měřením magnetizace jako funkce magnetického pole, teploty a složení. Na rozdíl od objemných vzorků filmy téměř nevykazovaly anizotropii. Polykrystaly Ni-Mn-Ga dopovaného Ni, Fe, Co, Cu nám dovolily jen kvalitativní rozbor vlivu dopování na magnetickou anizotropii. Nejpodrobnější studie byla provedena na nedávno objevených nedomulovaných martensitech monokrystalické slitiny Ni-Mn-Ga-Co-Cu, která vykazuje deformaci o velikosti až 12 % indukovanou magnetickým polem.

Abstract

Ph.D. thesis described the studies of various types of magnetic anisotropy predominantly in Heusler alloys based on Ni-Mn-Ga. It deals mainly with the magnetocrystalline anisotropy as the anisotropy is a driving force of the effect of magnetically induced reorientation belonging to wider class of the effects called magnetic shape memory (MSM). The phenomenon is attractive for applications due to large magnetically induced strain. We focused mainly on materials exhibiting the effect, i.e. various martensites of Ni-Mn-Ga Heusler alloys. Adequate stress is also put on shape anisotropy which must be considered in the analysis as it constitutes the critical correction for the determination of the magnetocrystalline anisotropy in magnetically open samples. We studied thin films, foil, polycrystals and single crystals, in which we analyzed magnetic anisotropy by means of magnetization measurement as a function of magnetic field and temperature and composition. In contrast to bulk, thin epitaxial films exhibited almost no anisotropy. Polycrystals of Ni-Mn-Ga doped with Ni, Fe, Co, Cu allowed only qualitative analysis of doping effect on magnetic anisotropy. The most thorough study was done on recently discovered non-modulated martensites of single-crystalline Ni-Mn-Ga-Co-Cu exhibiting up to 12% magnetic field induced strain.

Obsah

1. Úvod s přehledem o současném stavu problematiky	7
1.1 Struktura Heuslerových slitin.....	7
1.2 Jevy magnetické tvarové paměti	10
1.2.1 Martensitická transformace	10
1.2.2 Fázové transformace indukované magnetickým polem	11
1.2.3 Magneticky indukovaná reorientace	12
1.2.3.1 Fenomenologický model jevu MIR.....	13
1.3 Magnetická anizotropie	16
1.3.1 Fenomenologie magnetokrystalové anizotropie (MCA).....	17
1.3.2 Fyzikální původ MCA.....	21
1.3.2.1 Teplotní závislost MCA	23
1.3.3 Experimentální metody zkoumání MCA	25
1.3.3.1 Vibrační a skvidová magnetometrie.....	26
1.3.3.2 Magnetometrie točivého momentu.....	27
1.3.3.3 Feromagnetická rezonance	28
1.3.3.4 Magnetorezistence.....	28
1.3.3.5 Rentgenový magnetický cirkulární dichroismus (XMCD)	29
1.3.3.6 Analýza magnetických domén	30
1.3.3.7 Brillouinův rozptyl	30
1.3.3.8 Nepružný rozptyl neutronů.....	31
1.4 MCA vybraných chemických prvků	31
1.5 MCA Heuslerových slitin.....	31
1.6 Přehled experimentálních hodnot MCA Heuslerových slitin	37
1.6.1 Slitiny Ni-Mn-Ga	37
1.6.2 Slitiny odlišné od Ni-Mn-Ga.....	39
1.7 Tenké filmy Ni-Mn-Ga	40
2. Cíle disertační práce	44
3. Zvolené metody zpracování	45
3.1 Vzorky	45
3.2 Experimentální metody	49
4. Výsledky práce	59
4.1 Nanočástice niklu ve filmech TiO ₂ a jejich magnetické vlastnosti.....	59
4.2 Magnetická anizotropie kobaltových nanovláken.....	60
4.3 Vliv substrátu MgO na magnetickou anizotropii deponovaného Rh ₂ Mn ₅ Bi ₄	61
4.4 Magnetokrystalová anizotropie martensitu a austenitu polykrystalů Co-Ni-Ga	62
4.5 Oligokrystalý Ni-Mn-Ga dopovaného Fe, Co, Ni, Cu	65
4.6 Studium magnetokrystalové anizotropie filmů Ni-Mn-Ga/Cr/MgO.....	69
4.7 Souvislost magnetokrystalové anizotropie a magnetické hystereze v monokrystalech Ni-Mn-Ga(-B) obsahujících antifázové hranice.....	76
4.8 Užití magnetokrystalové anizotropie k určení teplotní závislosti mechanického napětí dvojčatění u modulovaných monokrystalů Ni-Mn-Ga	82
4.9 Magnetokrystalová anizotropie fólie Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₀ Fe ₅	83

4.10 Magnetokrytalová anizotropie nemodulovaných monokrystalických martensitů	
Ni-Mn-Ga-Co-Cu	84
5. Závěr	90
6. Poděkování	91
Seznam literatury a publikací	92

1. ÚVOD S PŘEHLEDEM O SOUČASNÉM STAVU PROBLEMATIKY

1.1 Struktura Heuslerových slitin

Řešená problematika se týká feromagnetických Heuslerových slitin vykazujících jevy magnetické tvarové paměti. Heuslerovy slitiny jsou materiály se složením X_2YZ tvořené chemickými prvky podle obr. 1. Prvky těžší než lawrencium nejsou v obrázku znázorněny, protože Heuslerovy slitiny tvořené těmito prvky neexistují. Prvky na pozici X jsou značeny červeně, Y modře a Z zeleně. Pokud je daný prvek značen dvoubarevně, znamená to, že atom tohoto prvku může obsadit dvě různé pozice. Existuje tak teoreticky více než 1500 Heuslerových slitin X_2YZ . Rovněž byly objeveny „poloviční Heuslerovy slitiny“ (angl. *half-Heusler alloys*) se složením XYZ a „inverzní Heuslerovy slitiny“ (angl. *inverse Heusler alloys*) Y_2XZ . První objevená Heuslerova slitina (r. 1903, F. Heusler) je Cu_2MnAl , která vykazuje feromagnetismus, ačkoliv se skládá z chemických prvků, jež feromagnetické nejsou.

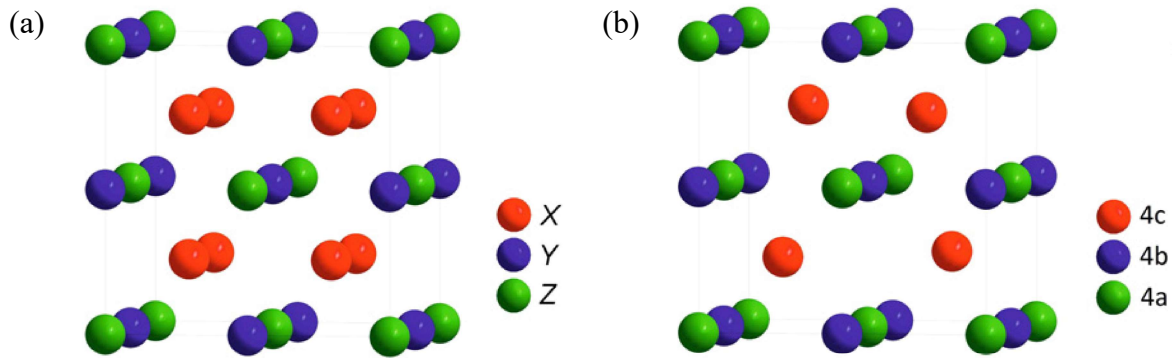
X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Obr. 1 Periodická tabulka chemických prvků. Heuslerovy slitiny lze tvořit z chemických prvků podle uvedených barev [1].

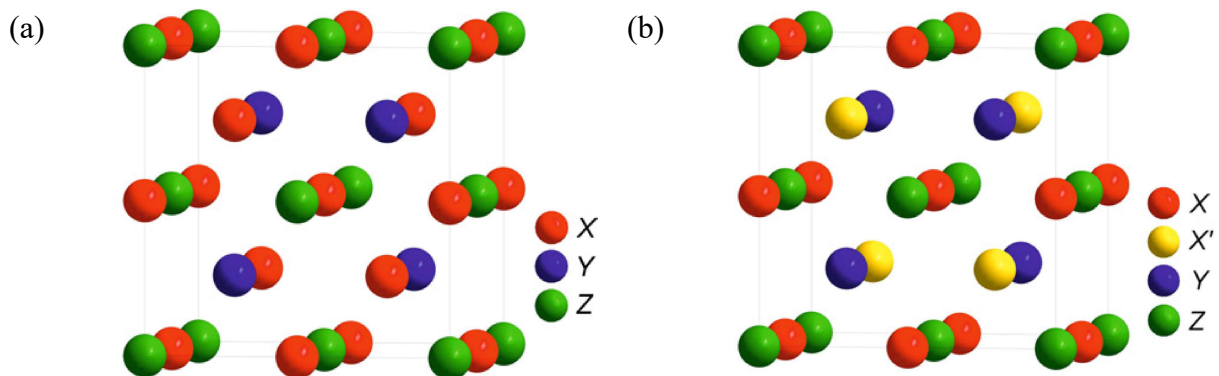
Dokonale uspořádané („úplné“) Heuslerovy slitiny krystalizují v kubické soustavě o strukturním typu $L2_1$ náležejícím do prostorové grupy 225. Wyckoffovy polohy atomů X , Y , Z v tomto případě jsou $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$), $4a$ ($0,0,0$) a $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$) v uvedeném pořadí. Jejich schéma je na obr. 2a.

„Poloviční Heuslerovy slitiny“ patří do kubické soustavy, náležejí do prostorové grupy 216. Wyckoffovy polohy atomů X , Y , Z jsou $4a$ ($0, 0, 0$), $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), a $4c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) v uvedeném pořadí. Jsou znázorněny v obr. 2b.



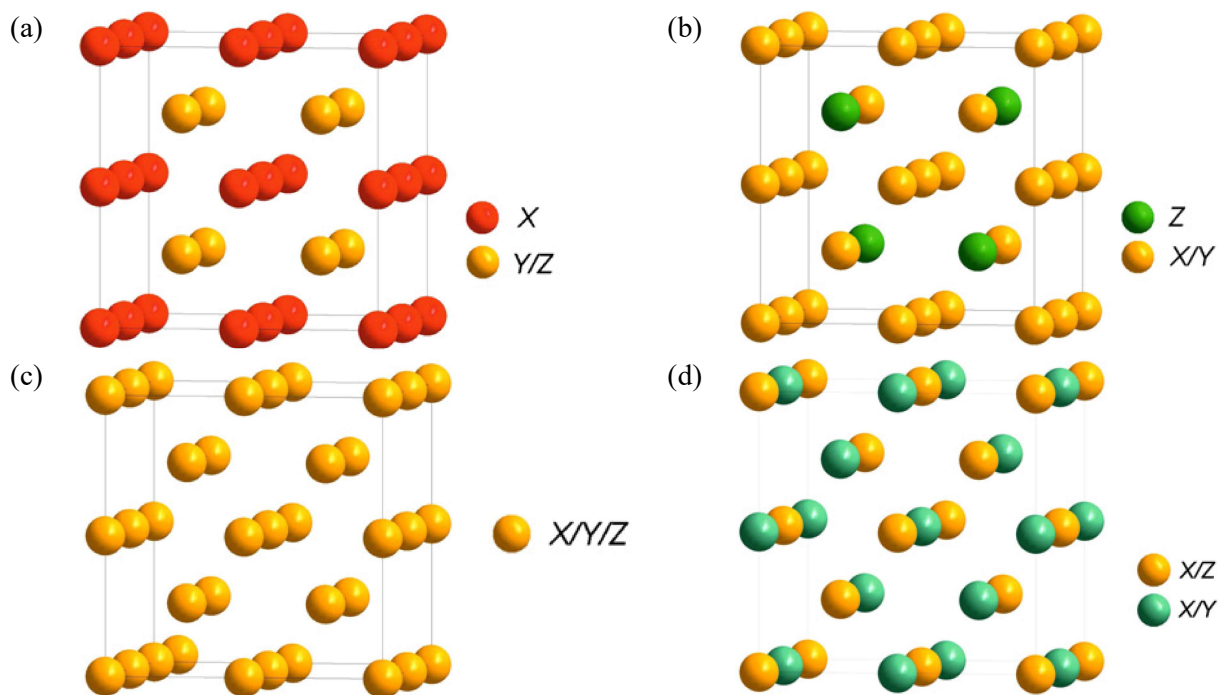
Obr. 2 Schéma struktury „úplné Heuslerovy slitiny“ (a) a „poloviční Heuslerovy slitiny“ (b) [1].

„Inverzní Heuslerovy slitiny“ se mohou pozorovat, pokud atomové číslo prvku Y je větší než atomové číslo prvku X . Wyckoffovy polohy atomů prvku X v těchto strukturách jsou 4a (0,0,0) a 4d (3/4, 3/4, 3/4), atomy Y a Z se nacházejí v polohách 4b (1/2, 1/2, 1/2) a 4c (1/4, 1/4, 1/4) v uvedeném pořadí. Prototypem této struktury je CuHg_2Ti patřící do prostorové grupy 216. Existují také kvaternární „inverzní Heuslerovy slitiny“ $(XY)X'Z$ tvořené čtyřmi chemickými prvky, kde atomy X , X' , Y a Z mají Wyckoffovy polohy 4a, 4d, 4b a 4c v uvedeném pořadí. Tato struktura má prototyp LiMgPdSn . Schéma „inverzních Heuslerových slitin“ je na obr. 3.



Obr. 3 Schéma „inverzní Heuslerovy slitiny“ typu CuHg_2Ti (a) a typu LiMgPdSn (b) [1].

Žádný krystal ovšem není dokonalý, a tedy ani krystaly Heuslerových slitin nejsou výjimkou. Nejjednodušší typy neuspořádanosti v Heuslerových slitinách uvádí obr. 4 a tabulka 1.



Obr. 4 Různé typy neuspořádaných Heuslerových slitin. (a) neuspořádanost typu CsCl (B2), (b) neuspořádanost typu BiF₃ (DO₃), (c) neuspořádanost typu W (A2), (d) neuspořádanost typu NaTl (B32a) [1].

Tab. 1 Obsazení a obecný vzorec pro různá atomová uspořádání v Heuslerových slitinách. Jsou zde uvedeny notace podle databáze ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), Strukturberichte (SB), Pearsonovy databáze a prostorové grupy [1].

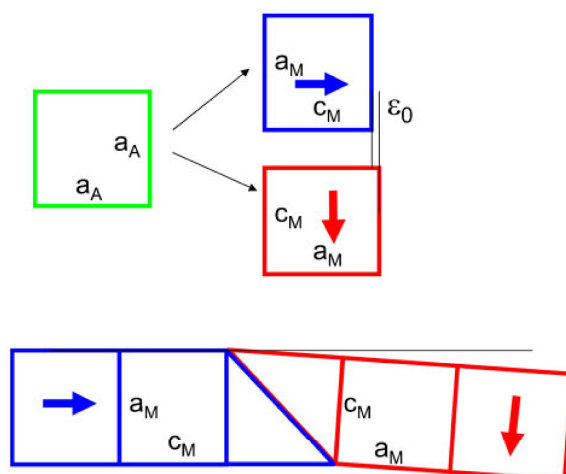
Poloha	Obecný vzorec	Strukturální typ ICSD	SB	Pearson	Prostorová grupa
X, X', Y, Z	$XX'YZ$	LiMgPdSn	Y	$cF16$	$F\bar{4}3m$ (č. 216)
$X = X, Y, Z$	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	$cF16$	$Fm\bar{3}m$ (č. 225)
$X, X'=Y, Z$	$XX_2'Z$	CuHg ₂ Ti	X	$cF16$	$F\bar{4}3m$ (č. 216)
$X = X'=Y, Z$	X_3Z	BiF ₃	D0 ₃	$cF16$	$Fm\bar{3}m$ (č. 225)
$X = X', Y = Z$	X_2Y_2	CsCl	B2	$cP2$	$Pm\bar{3}m$ (č. 221)
$X = Y, X' = Z$	X_2X_2'	NaTl	B32a	$cF16$	$Fd\bar{3}m$ (č. 227)
$X = X' = Y = Z$	X_4	W	A2	$cI2$	$Im\bar{3}m$ (č. 229)

Heuslerovy slitiny mohou navíc vykazovat modulované struktury 10M, 14M, 4O, nemodulované (NM), premartensit 6M nebo také souměřitelné i nesouměřitelné struktury. Výskyt těchto struktur závisí na teplotě a chemickém složení slitiny, ale jejich původ není dosud objasněn. Pro dané složení se dokonce při změnách teploty nebo mechanickým napětím mohou vyskytovat přechody mezi jednotlivými strukturami, např. 10M → 14M → NM. Struktury 10M, 14M, 4O jsou pro případ Ni-Mn-Ga znázorněny na obr. 5.

nízkoteplotní struktura se získá homogenní deformací vysokoteplotní struktury. Existuje mřížková korespondence mezi krystalovými mřížkami obou struktur daná transformační (Bainovou) maticí. Martensitická transformace je termoelastická, pokud je plně vratná a pokud teplotní hystereze není velká.

Z hlediska elektronové struktury je hnací silou martensitické transformace pásový Jahnův-Tellerův jev, tj. k tetragonální distorzi dochází za účelem snížení energie krystalu rozštěpením stavů s vysokou hustotou na Fermiho hladině.

Protože rozdíl mezi austenitem a martensitem je relativně malý, martensitická transformace se dá chápat jako deformace austenitické kubické elementární buňky. Nejjednodušší případ je transformace do tetragonální krystalové mřížky, v níž elementární buňka se v jednom hlavním směru smrští a ve zbylých dvou hlavních směrech se protáhne, aby její objem zůstal zachován. To vede ke třem možným orientacím elementární buňky, popsaným jako tři martensitické varianty. Příklad martensitické transformace v rovině z kubické do tetragonální struktury je znázorněn na obr. 6. K akomodaci tetragonálního martensitu uvnitř kubického austenitu se vytvoří struktura variantů s dvojčatěním. V souvislosti s jevy magnetické tvarové paměti je tu též vyznačen směr magnetizace.



Obr. 6 Schéma martensitické transformace z kubické do tetragonální krystalové mřížky znázorněná ve dvou rozměrech: kubická mřížková konstanta a_A a tetragonální elementární buňka $a_M = b_M$ a c_M . Maximální možná makroskopická deformace MIR je určena deformací elementární buňky $\varepsilon_0 = |(a_M - c_M)/a_M|$. Jsou zde ukázány přilehlé varianty s odlišnými krystalovými orientacemi oddělené hranicí dvojčatění. Šipkou je vyznačen směr vektoru magnetizace [3].

1.2.2 Fázové transformace indukované magnetickým polem

Deformace indukovaná magnetickým polem může být také způsobena strukturní fázovou transformací, jež je iniciovaná vnějším magnetickým polem. Transformace je řízená rozdílem magnetické energie obou fází (ve stavu magnetického nasycení je tento rozdíl roven rozdílu Zeemanovy energie $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$) [4,5]. Fáze s vyšší saturovanou magnetizací je stabilizovaná v magnetickém poli \mathbf{H} , což vede ke změně teploty fázové transformace, T_M . Tato změna je popsána Clausiovou-Clapeyronovou rovnicí jako

$$dH/dT = -Q/(T_M \Delta M) \quad (1)$$

kde Q je latentní teplo transformace a ΔM je změna saturované magnetizace během transformace. Pokud Q je malé ve srovnání s ΔM , posuv v transformační teplotě může být výrazný [4-6]. Z experimentu plyne, že zapnutí magnetického pole při dané teplotě, která je blízká transformační teplotě, může vést k transformaci z fáze s nízkým magnetickým momentem do fáze s vysokým magnetickým momentem. Taková strukturní transformace vede k deformaci kvůli rozdílným mřížkovým parametrům obou fází. Ve slitině Ni-Mn-Ga-Fe [5,7] je magnetizace tetragonálního martensitu vyšší než u kubického austenitu, martensit může být indukován vnějším magnetickým polem (magneticky indukovaný martensit: MIM). Maximální teoretická deformace ε_0 je dána opět rozdílem mřížkových konstant austenitu (A) a (M) jako

$$\varepsilon_0 = |(a_A - c_M)/a_A| \quad (2)$$

V Ni-Mn-In [6,8] je kubický austenit feromagnetický a má vysokou magnetizaci, kdežto martensit tu má velmi malou magnetizaci. Vnější magnetické pole stabilizuje austenit a martensitická transformace se posouvá do nižších teplot. To se formálně podobá chování u tepelné tvarové paměti. Dvojčatový martensit se dá snadno deformovat vnějším mechanickým napětím prostřednictvím redistribuce dvojčat. V důsledku zapnutí vnějšího magnetického pole materiál prodělá magneticky indukovanou austenitickou transformaci a dojde k zotavení tvaru materiálu. Protože předchozí deformace neexistuje v důsledku pohybu hranic dvojčatění, materiál zaujme původní tvar. V kontrastu k materiálům s tepelnou tvarovou pamětí se toto chování vyskytuje při konstantní teplotě.

Obecně tato transformace může být indukována při jakékoliv teplotě, pokud je magnetické pole dostatečně silné. V praxi je experimentálně dosažitelné magnetické pole omezené, takže nutné podmínky pro tento efekt jsou reverzibilní martensitická transformace a velký rozdíl magnetizace austenitu a martensitu.

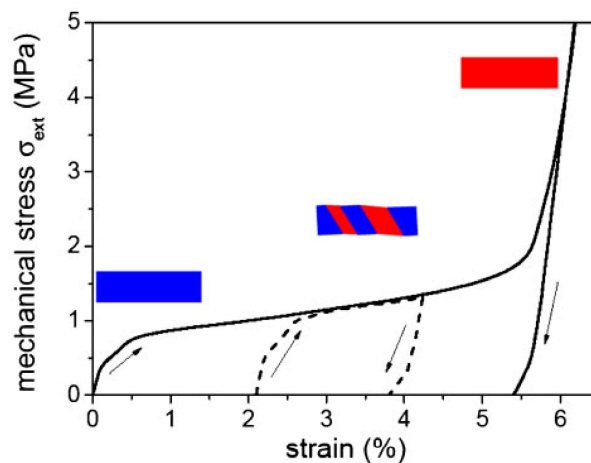
1.2.3 Magneticky indukovaná reorientace

Strukturní reorientace indukovaná magnetickým polem (stručněji: magneticky indukovaná reorientace) se objevuje v jedné fázi (martensitu), bez jakékoliv strukturní fázové transformace. Proto se při ní neuvolňuje ani nespoteřovává latentní či transformační teplo ani nedochází ke změně parametru uspořádání.

Martensit se skládá ze strukturních variantů s nízkou symetrií s různými krystalografickými orientacemi. Tyto varianty jsou od sebe odděleny hranicemi dvojčatění. Působením vnějšího pole (mechanického napětí, magnetického pole, elektrického pole) varianty orientované výhodně vzhledem k tomuto poli mohou růst na úkor ostatních variantů. Tato reorientace krystalové struktury do energeticky výhodné konfigurace probíhá obvykle pohybem hranic dvojčatění, pokud jsou tyto hranice dostatečně pohyblivé. Protože mřížkové parametry se navzájem liší ve fázích s nízkou symetrií, tato strukturní reorientace vede ke změně makroskopických rozměrů, tj. k měřitelné deformaci.

Maximální makroskopická deformace je určena mřížkovou distorzí ε_0 v rovnici (2) a v obr. 6. Lze ji získat pouze z jednovariantního počátečního stavu, tj. bez hranic dvojčatění. Pokud tento jediný variant budeme zatěžovat ve směru nevýhodném pro vnější sílu, pak se zprvu objeví nukleace variantů výhodně orientovaných vůči vnější síle, po čemž následuje

růst těchto variantů pohybem specifických hranic dvojčatění. Pokračování v této zátěži může vést opět k jednovariantnímu stavu materiálu, ale variant pak je orientován výhodně vůči vnější síle. Tento „proces dvojčatění-oddvojčatění“ (angl. *twinning-detwinning process*) je schematicky znázorněn v obr. 7, v němž plató křivky mechanického napětí v závislosti na deformaci značí strukturní reorientaci a příslušná hodnota mechanického napětí udává tzv. *mechanické napětí dvojčatění* (angl. *twinning stress*). To je míra pohyblivosti hranic dvojčatění. Stejné chování se ovšem pozoruje i v magnetickém poli, pokud je mechanické napětí dvojčatění dostatečně nízké. Tomuto jevu se pak říká magneticky indukovaná reorientace (MIR). MIR je spojená se změnou magnetického chování, což se odráží v magnetizační křivce, jež je schematicky znázorněna na obr. 8.



Obr. 7 Závislost mechanického napětí na deformaci. Plató ve středních deformacích určuje „mechanické napětí dvojčatění“ (angl. *twinning stress*). Vložené obrázky ukazují schematicky proces „dvojčatění-oddvojčatění“ (*twinning-detwinning*). Deformace v jednovariantním stavu probíhá jen pseudoelasticky. Pokud počáteční stav vykazuje dvojčatění, pak maximální možná deformace je nižší, jak ukazuje minoritní křivka.

1.2.3.1 Fenomenologický model jevu MIR

Zpočátku je vektor magnetizace M kolmý k magnetickému poli H . Vnější magnetické pole postupně stáčí magnetizaci z osy snadného magnetování do směru tohoto pole. Pokud energie potřebná k rotaci převyšuje energii potřebnou k MIR, mikrostruktura se změní nukleací a růstem těch dvojčatových variantů, které mají nejmenší úhel mezi svou osou snadného magnetování a směrem vnějšího magnetického pole. K růstu dochází pohybem hranic dvojčatění. To vede k makroskopické deformaci. Nástup reorientace je indikován rychlým vzrůstem magnetizace, kterému odpovídá spínací pole H_{SW} . Takto ostrý nárůst magnetizace je velice podobný metamagnetickému přechodu. Ovšem v metamagnetickém přechodu se nepozorují žádné mikrostrukturní změny [9].

Rostoucí magnetické pole vede k další reorientaci dalších částí krystalu a k rotaci magnetizace tam, kde se MIR nevyskytuje. Pokud vnější magnetické pole je silnější než anizotropní pole, magnetizace je zcela souběžná se směrem vnějšího pole a dosahuje se magnetického nasycení. Pokud se dosáhne nasycení, další růst magnetického pole nepovede k růstu hnací síly pro MIR, tedy růst vnějšího pole nepovede ke zvyšování deformace.

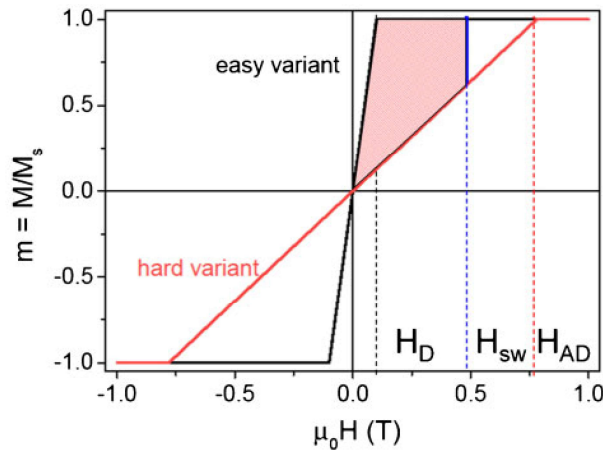
To je podobné magnetostrikci, která je konstantní nad saturačním polem. V důsledku strukturní reorientace je maximální teoretická deformace během MIR určena rozdílem mřížkových parametrů tetragonálního martenzitu podle rovnice (2).

Pokud nepůsobí žádná vratná síla na krystal, zůstává tento krystal v reorientovaném stavu. Měření magnetické hysterezní smyčky podruhé v témž směru vede na smyčku podobnou čtverci, jelikož osa snadného magnetování již leží ve směru vnějšího magnetického pole. MIR vede k hysterezi pouze u smyčky měřené před reorientací, a to pouze v prvním kvadrantu. Plocha mezi panenskou křivkou a sestupnou větví hysterezní smyčky udává energii spotřebovanou během reorientace. Tato hystereze je nutná, ale ne postačující indikací pro MIR. Takovýto druh smyčky může též pocházet od výměnné anizotropie, anizotropní elastické vazby nebo zvláštních doménových struktur. Proto je třeba nezávislé potvrzení mikrostrukturních změn.

Hlavním ohniskem studia MIR jsou aktuální vlastnosti, tj. deformace indukovaná magnetickým polem jako funkce pole H při konstantním vnějším mechanickém napětí σ_{ext} . Ovšem je zde také komplementární jev, který lze nazvat (pseudo)superelasticitou indukovaná magnetickým polem. Zde reorientace a tudíž magnetizace a deformace se mění jako funkce vnějšího mechanického napětí σ_{ext} při konstantním magnetickém poli H . Úplný makroskopický popis MIR je dán mechanickým napětím $\varepsilon = \varepsilon(H, \sigma_{\text{ext}}, T)$ a magnetizací $M = M(H, \sigma_{\text{ext}}, T)$ jako funkcemi tlakového mechanického napětí σ_{ext} , vnějšího magnetického pole H a teploty T . Souběžné měření mechanického napětí a magnetizace dává úplnou charakteristiku jevu MIR.

Existují dva základní požadavky pro existenci MIR. Jedním z nich je přítomnost silné vazby vektoru magnetizace na preferenční krystalografický směr nebo rovinu, tedy magnetokrystalová anizotropie by měla být velká. Druhým požadavkem je existence vysoce pohyblivých hranic dvojčatění. Pohyblivost hranic dvojčatění se dá měřit jako mechanické napětí dvojčatění (nebo „oddvojčatění“) v křivkách závislosti mechanického napětí na deformaci. Navíc k tomu, aby MIR probíhala v rozumně nízkých magnetických polích, je třeba vysoká saturovaná magnetizace. Kvantitativní odhad provedeme později v rámci jednoduchého energetického modelu.

Jev MIR byl pozorován v mnoha feromagnetikách. Pravděpodobně první pozorování jevu MIR bylo publikováno v 60. letech 20. stol., kdy velká deformace indukovaná magnetickým polem byla pozorována v dysprosiu a terbiu [10,11]. Deformace o výši několika procent byla pozorována při teplotách blízkých absolutní nule v silných magnetických polích do 30 T. Pozorovaná změna magnetizační křivky a existence dvojčatové struktury jsou v souladu se současnou znalostí jevu MIR. Z optických pozorování se učinil závěr, že pozorovaná deformace nastane díky přerozdělení dvojčatových variantů, ale nebyla dále studována [10]. Reorientace se vyskytuje v takto silných magnetických polích díky velmi velké magnetokrystalové anizotropii vzácných zemin, jak bude zmíněno později.



Obr. 8 Schematické magnetizační křivky obtížných a snadných variantů, indikující demagnetizační pole H_D , anizotropní pole H_{AD} a spínací pole H_{sw} , při němž reorientace začíná. Oblast nad H_{sw} je ekvivalentní plató křivky mechanického napětí v závislosti na deformaci. Vyplněná plocha mezi křivkami určuje rozdíl magnetické energie [3].

V roce 1996 K. Ullakko se spolupracovníky [12] publikoval první zmínku o deformaci o velikosti asi 0,2% indukované magnetickým polem v monokrystalu Ni-Mn-Ga a popsal mechanismus reorientace martensitické struktury pomocí pohybu hranic dvojčatění. Později byly pozorovány deformace o velikosti 6% indukované magnetickým polem v modulované struktuře martensitu 5M (v současné terminologii 10M) [13,14] a o velikosti 10 % v modulované struktuře martensitu 7M (v současné terminologii 14M) [15,16] monokrystalického Ni-Mn-Ga. Krátce po objevu MIR v Ni-Mn-Ga byl tento jev pozorován též ve slitinách Fe-Pd a Fe-Pt při nízkých teplotách [17-19] a antiferomagnetikách [20]. Rovněž předchozí pozorování údajných metamagnetických přechodů v CuCo_2 , jež byly nazývané jako změny Isingových os, byla přehodnocena jako pozorování jevu MIR [21].

Mnohé jiné materiály jsou považovány za slibné díky výskytu velké deformace indukované magnetickým polem a jsou odvozeny z generického systému Ni-Mn-Ga, jako např. Heuslerovy slitiny Co-Fe-Ga a Ni-Fe-Ga [4,22-28]. Nicméně velká deformace pozorovaná v mnoha těchto slitinách není vyvolána jevem MIR, nýbrž tzv. magneticky indukovaným martenzitem nebo magneticky indukovaným austenitem. Často jsou velké deformace vyvolané jevem MIR demonstrovány v experimentech s asistencí mechanického napětí, což odpovídá pouze zlomku deformace vyvolané jevem MIR bez asistence mechanického napětí (pouze deformace bez asistence mechanického napětí je zajímavá pro aplikace).

Nyní vyložíme energetický model jevu MIR. Budeme uvažovat vzorek obsahující jen dva dvojčatové varianty a jednu hranici dvojčatění. Osy snadného magnetování (osy c) těchto variantů jsou navzájem kolmé a jedna z os c je rovnoběžná se směrem vnějšího magnetického pole. V nulovém magnetickém poli oba varianty mají stejnou energii a žádný pohyb hranic dvojčatění nenastává. Pokud zapneme vnější magnetické pole \mathbf{H} , vznikne rozdíl v magnetické energii obou variantů. Ve variantu s osou snadného magnetování rovnoběžnou s polem odpovídá magnetická energie Zeemanově energii $-\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H}$, kde \mathbf{M}_s je saturační magnetizace. Ve variantu s osou snadného magnetování kolmou k poli je magnetická energie daná vztahem

$-\mathbf{M}\cdot\mathbf{H}+K_1\sin^2\varphi$, která zahrnuje rotaci magnetizace \mathbf{M} v poli \mathbf{H} , tj. magnetokrystalovou anizotropii. Proto magnetické pole indukuje rozdíl energie $\Delta E_{\text{mag}}(H)$ napříč hranicí dvojčatění. Tento rozdíl dá vzniknout hnací síle na hranici dvojčatění za vzrůstu objemové frakce preferenčního variantu s osou snadného magnetování rovnoběžnou s polem [9].

Model pohybu hranice dvojčatění v magnetickém poli je založen na ekvivalenci magnetické a elastické energie variantů. Model předpokládá, že MIR nastává tehdy, když rozdíl magnetické energie mezi varianty je vyšší než elastická energie potřebná k pohybu hranice dvojčatění: $\Delta E_{\text{mag}} > \sigma_{\text{tw}}\varepsilon_0$, kde σ_{tw} je mechanické napětí dvojčatění a ε_0 je tetragonální distorze daná rovnicí (2). To je ekvivalentní pohybu hranice dvojčatění indukovanému mechanickým napětím a uvedená podmínka se dá přepsat ve tvaru ekvivalentního magnetomechanického napětí σ_{mag} , $\sigma_{\text{mag}} = \Delta E_{\text{mag}}/\varepsilon_0 > \sigma_{\text{tw}} + \sigma_{\text{ext}}$, kde σ_{ext} je dodatečné vnější tlakové mechanické napětí ve směru kolmém k magnetickému poli. Tato relace popisuje obvyklé uspořádání aktuátoru. Při magnetickém nasycení je rozdíl magnetické energie dvou martenzitických 5M (v nynější terminologii 10M) variantů roven anizotropní konstantě: $\Delta E_{\text{mag}}^{\text{max}} = K_1$, a tedy $\sigma_{\text{mag}}^{\text{max}} = K_1/\varepsilon_0$. Rozdíl magnetické energie mezi rozdílně orientovanými varianty v magnetickém poli \mathbf{H} je dán vztahem

$$\Delta E_{\text{mag}}(H) = \int_0^H M_{001}(H') dH' - \int_0^H M_{100}(H') dH'. \quad (3)$$

Veličina $\Delta E_{\text{mag}}(H)$, a tedy i σ_{mag} se dají přímo určit z magnetizačních křivek daného variantu měřené podél osy snadného a obtížného magnetování.

Určení σ_{mag} předpokládá, že demagnetizační faktor v obou variantech je týž. Pro materiál s jednoosou anizotropií jako např. 5M martensit (v nynější terminologii je to 10M martensit), ΔE_{mag} se dá jednoduše vypočítat pro osu snadného magnetování rovnoběžnou s polem \mathbf{H} nebo k němu kolmou. Pokud anizotropní pole H_A , demagnetizační pole H_D a saturovaná magnetizace M_s jsou známé, rozdíl energie je [29,30]

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{mag}} &= (M_s H^2/2)[(1/H_D)-(1/H_A)] \text{ pro } 0 < H < H_D \\ \Delta E_{\text{mag}} &= (-M_s H_D/2)+M_s H-[M_s H^2/(2H_A)] \text{ pro } H_D < H < H_A \\ \Delta E_{\text{mag}} &= (M_s/2)(H_A-H_D) \text{ pro } H > H_A \end{aligned} \quad (4)$$

což se v posledním případě rovná anizotropní konstantě K_1 . V tomto výpočtu jsou měřené magnetické hysterezní smyčky podél směru snadného a obtížného magnetování aproximovány lineárními funkcemi. Nepředpokládá se tu žádná interakce mezi varianty. Varianty se chovají nezávisle na sobě v magnetickém poli a hustota magnetické energie závisí na objemové frakci rozdílných variantů, avšak nikoliv na jejich rozdělení ani na jejich velikosti.

1.3 Magnetická anizotropie

Magnetické vlastnosti krystalických materiálů jsou obecně závislé na směru jejich měření, což se vyjadřuje termínem magnetická anizotropie. Ta je buď magnetokrystalová, tvarová, napěťová, indukovaná nebo výměnná [31 - 33]. Magnetokrystalová anizotropie (MCA) vyjadřuje skutečnost, že některé magnetické materiály vyžadují k magnetickému nasycení energii závislou na směru magnetického pole.

Tvarová anizotropie je důsledek tvorby magnetických dipólů na povrchu magnetovaného materiálu, jež generují magnetické pole opačného směru a zeslabují tak

magnetické pole uvnitř magnetovaného materiálu. Tvarovou anizotropii je třeba uvažovat jen u magneticky otevřených vzorků.

Napěťová anizotropie je důsledek mechanického napětí a je prvotně určena magnetostrickí čili magnetoelastickou vazbou.

Indukovaná anizotropie vznikne buď magnetickým žiháním, žiháním pod mechanickým napětím, plastickou deformací nebo ozařováním. Magnetické žihání značí tepelné zpracování v magnetickém poli. To může indukovat anizotropii v určitých slitinách. Výsledek závisí na druhu slitiny. Pro dvoufázové slitiny může být příčinou magnetické anizotropie tvarová anizotropie jedné z fází. U jednofázových slitin záleží na tom, zda je slitina substituční nebo intersticiální.

Žihání pod mechanickým napětím znamená tepelné zpracování materiálu, který je zároveň mechanicky namáhán. Plastická deformace může způsobit anizotropii v pevných směsích a v čistých kovech, ovšem navzájem zcela odlišnými mechanismy. Magnetické ozařování značí ozařování vzorku vysokoenergetickými částicemi v magnetickém poli.

Výměnná anizotropie nastává u materiálů, jež obsahují rozhraní feromagnet-antiferomagnet. To se projeví asymetrií magnetické hysterezní smyčky, konkrétně rozdílným koercitivním polem na její sestupné a vzestupné větvi.

V dalším textu bude řeč již jen o MCA, neboť to je hnací síla jevu magnetické tvarové paměti.

1.3.1 Fenomenologie magnetokystalové anizotropie (MCA)

V celém textu budeme značit v souladu s referencí [34] vektor magnetizace vyjádřený v jednotkách Tesla jako \mathbf{I} , analogicky saturovanou magnetizaci jako \mathbf{I}_s . Z reference [34] budou rovněž přejaté relace (5) - (37). Práce W vztažená na jednotku objemu, která je nutná k magnetování tělesa z jeho odsmagnetovaného stavu do stavu magnetického nasycení pomocí vnějšího magnetického pole \mathbf{H} (A/m) je daná vztahem

$$W = \int_0^{I_s} \mathbf{H} d\mathbf{I} \quad (5)$$

kde I_s je velikost saturované magnetizace a integrace probíhá přes jednotkový objem. Tato energie se částečně využije na překonání ireverzibilních ztrát, jež jsou příčinou magnetické hystereze. Zbylá část práce dané rovnicí (5) je vratně uchována v potenciální energii magnetizace jednotky objemu E . Zaměříme se na tuto potenciální energii.

Pokud je těleso monokrystal, hodnota E závisí na směru magnetizace způsobem, který odpovídá krystalové symetrii. Obecně lze veličinu E rozvinout do řady mocnin směrových kosinů α jako

$$E = \sum_{i=1}^3 c_i \alpha_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 c_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 c_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \dots \quad (6)$$

Ve většině případů hodnota E v daném směru je stejná jako hodnota E v opačném směru, proto v tomto případě se v řadě dané rovnicí (6) vyskytují jen sudé mocniny α . V případě výměnné anizotropie [31 - 33] se v rovnicí (6) mohou objevit i liché mocniny α , tento případ však nebudeme uvažovat.

V důsledku krystalové symetrie nejsou koeficienty c navzájem nezávislé. Pro praxi většinou stačí, omezíme-li se na členy nultého až čtvrtého řádu. V dalším textu budeme uvádět jen členy směrově závislé a nulovou hladinu energie zvolíme pro těleso magnetované podél osy z ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 1$). Pro ortorombické krystaly tak dostáváme

$$E = K_1\alpha_1^2 + K_2\alpha_2^2 + K_3\alpha_3^2 + K_4\alpha_1^2\alpha_2^2 + K_5\alpha_2^4 \quad (7)$$

Pro kubické krystaly máme podobně

$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \quad (8)$$

Pro tetragonální krystal (s výše uvedeným omezením na členy do nejvýše čtvrtého řádu) je energie E vyjádřitelná jako

$$E = K_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_2^*(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) + K_3^*\alpha_1^2\alpha_2^2 \quad (9)$$

Tuto energii pro tetragonální krystal je často vhodné vyjádřit ve sférických souřadnicích jako

$$E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^4\theta\cos 4\varphi, \quad (10)$$

kde K_2 a K_3 v této rovnici souvisí s konstantami K_2^* a K_3^* v rovnici (9) vztahy $K_2 = (6K_2^* + K_3^*)/8, K_3 = (2K_2^* - K_3^*)/8$.

Energie anizotropie hexagonálního krystalu je vyjádřitelná ve sférických souřadnicích jako

$$E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^6\theta + K_4\sin^6\theta\cos 6\varphi \quad (11)$$

V rozvoji (7) – (11) jsme neuvažovali magnetostrikci, což činíme i ve zbytku textu. Anizotropní konstanty při konstantním mechanickém napětí se důsledkem magnetostrikce liší od anizotropních konstant při konstantní deformaci. My se omezíme jen na prvně jmenované anizotropní konstanty. Vliv magnetostrikce na energii anizotropie je diskutován v publikaci [35].

Výše zmíněné energie vykazují maxima a minima. Směry, pro které nabývá energie E minima, mohou odpovídat ose snadného magnetování, nebo ležet v rovině snadného magnetování nebo na plášti kužele snadného magnetování. Výskyt minim bude záviset na koeficientech K .

Pro jednoosé krystaly je magnetizační energie vyjádřitelná jako

$$E = K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta, \quad (12)$$

kde θ je úhel mezi vektorem magnetizace a hlavní krystalovou osou. Ze srovnání rovnice (10) a (11) vyplývá, že takový jednoosý krystal může být tetragonální či hexagonální.

Energie E daná rovnicí (12) nabývá tři extrémy vzhledem k θ pro

$$\sin \theta = 0, \quad (13)$$

$$\cos \theta = 0, \quad (14)$$

$$\sin \theta = [-K_1/(2K_2)]^{1/2} \quad (15)$$

Druhá derivace $d^2E/d\theta^2$ ukazuje, že rovnice (13) odpovídá stabilnímu stavu pro $K_1 > 0$. Potom má krystal osu snadného magnetování pro magnetizaci rovnoběžnou s hlavní osou krystalu, s $E = 0$.

Stav daný rovnicí (14), který reprezentuje rovinu snadného magnetování kolmo k hlavní ose krystalu, je stabilní za podmínky $K_1 < -2K_2$ a odpovídá mu anizotropní energie $E = K_1 + K_2$.

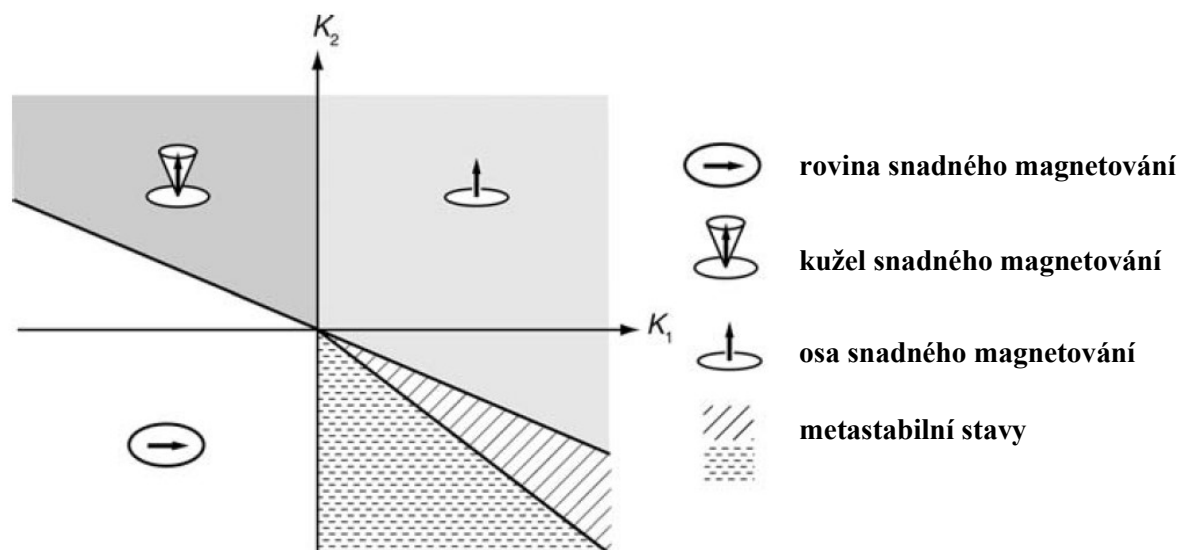
V oblasti, kde $K_1 > 0$ a zároveň $K_1 < -2K_2$, jsou přítomné jak osa snadného magnetování, tak rovina snadného magnetování, a jsou navzájem oddělené potenciálovou

bariérou. Osa snadného magnetování má nejnižší anizotropní energii pro $K_1 > -K_2$ a je metastabilní pro $K_1 < -K_2$.

V oblasti, kde platí

$$K_1 < 0 \text{ a } K_1 > -2K_2 \quad (16)$$

je stabilní stav daný rovnicí (15). V tomto případě magnetizace preferuje plášť kužele s osou symetrie rovnoběžnou s hlavní osou krystalu. Energie tohoto stavu je $E = -K_1^2/(4K_2)$. Schéma pro podmínky výskytu os nebo ploch snadného magnetování jednoosých krystalů je uvedeno na obr. 9.



Obr. 9 Schéma výskytu os a ploch snadného magnetování v závislosti na anizotropních konstantách K_1 a K_2 v jednoosých krystalech [36].

Anizotropní energie kubického krystalu daná vztahem (8) nabývá minima v různých směrech v závislosti na koeficientech K_1 a K_2 . V souladu s krystalografickým značením je osou x značena osa [100], osa y odpovídá ose [010] a osa z je osa [001]. Extrémy energie dané rovnicí (7) se nalézají v osách [100], [110] a [111] a v osách krystalograficky ekvivalentních. Osa [100] je upřednostňovaná, pokud

$$K_1 > 0 \text{ a } K_1 > -K_2/9 \quad (17)$$

a pak anizotropní energie je zvolena jako $E = K_0$.

Osa [110] je preferovaná, pokud

$$0 > K_1 > -4K_2/9 \quad (18)$$

a potom odpovídající anizotropní energie je $E = K_0 + K_1/4$.

Osa [111] je preferovaná, pokud

$$K_1 < -K_2/9 \text{ a zároveň } K_1 < -4K_2/9, \quad (19)$$

čemuž odpovídá energie $E = K_0 + (K_1/3) + (K_2/27)$.

Nyní zavedeme pojem *anizotropní pole*. Minimum potenciální energie, které odpovídá preferované ose, svazuje magnetizaci k této ose s rigiditou rovnající se druhé derivaci této energie.

Uvažme jednoosý krystal, jehož magnetizace je vázána na hlavní osu s energií danou rovnicí (12) s $K_1 > 0$. Rigidita magnetizace proti rotacím vychylujícím krystal z této osy je dána vztahem

$$d^2E/d\theta^2 = 2K_1. \quad (20)$$

Toto srovnáme s rigiditou magnetizačního vektoru \mathbf{I} v magnetickém poli \mathbf{H} . Potenciální energie tohoto systému je

$$E = -HI\cos\theta, \quad (21)$$

kde θ je úhel mezi \mathbf{I} a \mathbf{H} a členy nezávislé na θ jsou vypuštěny. Rigidita vektoru magnetizace v jeho rovnovážné poloze je potom

$$d^2E/d\theta^2 = HI. \quad (22)$$

Nyní uvažme rigiditu popsanou rovnicí (20) jako způsobenou efektivním magnetickým polem působícím podél preferenčního směru. Toto magnetické pole se nazývá anizotropní pole H_A a je rovno

$$H_A = 2K_1/I_s, \quad (23)$$

kde I_s je velikost saturevané magnetizace jednotky objemu krystalu.

Je ale nutno říci, že koncept anizotropního pole je dovolen jen pro infinitezimální odchylky magnetizačního vektoru od jeho preferované osy, jelikož potenciální energie daná rovnicí (12) má jinou symetrii než ve vztahu (21).

Tab. 2 Anizotropní energie E pro různé směry v kubickém krystalu. Předpokládáme, že vektor spontánní magnetizace \mathbf{I}_s leží ve směru $[uvw]$ a že tedy svírá úhly $a_\alpha, b_\beta, c_\gamma$ s krystalovými osami.

$[uvw]$	a_α	b_β	c_γ	α_1	α_2	α_3	E
[100]	0°	90°	90°	1	0	0	K_0
[110]	45°	45°	90°	$2^{-1/2}$	$2^{-1/2}$	0	$K_0+K_1/4$
[111]	54,7°*	54,7°*	54,7°*	$3^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$3^{-1/2}$	$K_0+(K_1/3)+(K_2/27)$

*uvedená hodnota je jen přibližná

Pro $K_1 < 0$ má potenciální energie daná rovnicí (12) maximum podél hlavní krystalové osy a magnetizace upřednostňuje rovinu kolmou k této ose nebo kuželovou plochu s osou symetrie rovnoběžnou s hlavní krystalovou osou. Pak můžeme definovat anizotropní pole jako efektivní magnetické pole, které brzdí rotaci magnetizace z preferenční plochy. Toto pole je dáno rovnicí $H_A^\theta I_s = d^2E/d\theta^2$, která po použití na rovnici (12) přejde na tvar

$$H_A^\theta I_s = 2K_1 - (4K_1 - 12K_2)\sin^2\theta - 16K_2\sin^4\theta, \quad (24)$$

Horní index θ indikuje rigiditu proti variacím úhlu θ .

Pro preferenční kuželovou plochu dosadíme rovnici (15) do rovnice (24) a dostaneme tak

$$H_A^\theta = (-2K_1/I_s)[2+(K_1/K_2)] \quad (25)$$

Pro preferenční rovinu dosadíme do rovnice (24) podmínku $\sin\theta = 1$ a dostaneme

$$H_A^\theta = (-2K_1/I_s)[1+(2K_2/K_1)] \quad (26)$$

Pokud jednoosý krystal je tetragonální, pak se vyskytuje čtyřčetná anizotropie při pohybu vektoru magnetizace po preferenční ploše. Tato anizotropie je určena členem obsahujícím K_3 v rovnici (10) a má následující důsledky: pro $K_3 < 0$ bude vektor magnetizace upřednostňovat průnik preferenční plochy s rovinou xz nebo yz ; pro $K_3 > 0$ pak bude vektor magnetizace upřednostňovat průnik preferenční plochy s rovinami $x = \pm y$.

Anizotropní pole H_A^φ , které brzdí variace φ , je dáno vztahem

$$H_A^\varphi I_s = (\partial^2 E / \partial \varphi^2)_\theta, \quad (27)$$

keré je v tomto případě rovno

$$H_A^{\circ} I_s = -16K_3 \sin^4 \theta \cos 4\varphi \quad (28)$$

Pro pohyb vektoru magnetizace po preferenční kuželové ploše dostáváme s použitím rovnice (15) anizotropní pole

$$H_A^{\circ} = |4K_1^2 K_3 / (K_2^2 I_s)|, \quad (29)$$

kde absolutní hodnota umožňuje tento vztah použít pro kladné i záporné hodnoty K_3 .

V případě preferované roviny najdeme anizotropní pole pomocí substituce $\sin \theta = 1$ v rovnici (28)

$$H_A^{\circ} = |16K_3 / I_s| \quad (30)$$

pro nenulové K_3 .

Pokud jednoosý krystal je hexagonální, pak šestičetná anizotropie podél preferované plochy je určena členem K_4 v rovnici (11). Tři preferenční osy jsou dány průniky preferenční plochy se třemi rovinami procházejícími osou z a svírajícími navzájem úhel $2\pi/3$. Jedna z těchto rovin je rovina xz pro $K_4 < 0$ nebo rovina yz pro $K_4 > 0$.

Anizotropní pole H_A , které poskytuje točivý moment působící proti pohybu vektoru magnetizace podél preferované plochy, se získá použitím rovnice (22) na rovnici (11), a to ve formě

$$H_A^{\circ} I_s = -36K_4 \sin^6 \theta \cos 6\varphi. \quad (31)$$

V případě pohybu po preferované kuželové ploše dostaneme použitím rovnice (15) vztah

$$H_A^{\circ} = |9K_1^3 K_4 / (2K_2^3 I_s)| \quad (32)$$

a pro pohyb v preferované rovině

$$H_A^{\circ} = |36K_4 / I_s| \quad (33)$$

Podobně pro kubické krystaly nalézáme anizotropní pole

$$H_A = 2K_1 / I_s \text{ pro preferovanou osu } [100] \quad (34)$$

$$H_A = -2K_1 / I_s \text{ pro preferovaný směr } [110] \text{ a magnetizaci rotující v rovině } (001) \quad (35)$$

$$H_A = (K_1 + K_2) / I_s \text{ pro preferovaný směr } [110] \text{ a magnetizaci rotující v rovině } (\bar{1}10) \quad (36)$$

$$H_A = (-4/9)(3K_1 + K_2) / I_s \text{ pro preferovaný směr } [111] \quad (37)$$

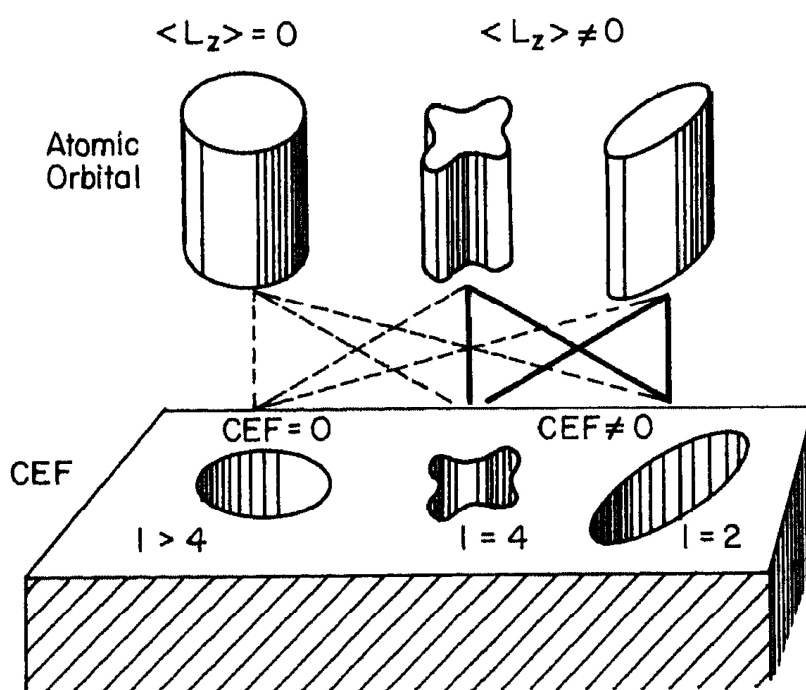
1.3.2 Fyzikální původ MCA

Nyní přejdeme k výkladu, odkud pochází MCA, a sice podle učebnice [37]. Dipól-dipólová interakce nemůže tento typ anizotropie vysvětlit, protože jakákoliv interakce se symetrií dipólu vymizí, pokud se počítá přes atomy v mřížce kubických krystalů (např. niklu, který ovšem vykazuje MCA).

Původ MCA spočívá ve spinově-orbitální vazbě. Tedy ve vazbě spinového magnetického momentu na tvar a orientaci elektronových orbitalů a v chemických vazbách orbitalů daného atomu s jejich lokálním prostředím (krystalové pole). Pokud lokální krystalové pole pocíťované atomem má nízkou symetrii a pokud valenční elektrony tohoto atomu mají asymetrické rozdělení elektrického náboje, potom orbitaly tohoto atomu interagují anizotropně s krystalovým polem. Jinými slovy, určité orientace pro molekulární orbitaly nebo nábojové rozdělení valenčních elektronů jsou energeticky výhodné. Pro MCA je důležitý směrový charakter vazeb.

Jednoduché schéma původu MCA je vidět na obr. 10. Tři tvary v horní části obrázku reprezentují dvojrozměrně symetrii atomových nebo iontových vlnových funkcí; tři otvory v bloku ve spodní části obrázku reprezentují symetrii krystalového elektrického pole. Pokud atomový orbital má nulový orbitální moment (kulové rozdělení elektrického náboje), pak nezáleží na symetrii krystalového pole; orbital může být orientován v krystalu libovolně. Dále, pokud neexistuje vazba mezi směrem spinového a orbitálního magnetického momentu v daném atomu (tedy $\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = 0$), pak směr spinového magnetického momentu v prostoru může být libovolný, pokud ovšem nejsou přítomné další faktory jako např. vnější magnetické pole.

Pokud orbitaly mají nenulové $\langle L_z \rangle$, pak mohou být orientovány libovolně ve sféricky symetrickém krystalovém poli, ale jen určité orientace budou preferované v krystalovém poli se symetrií nižší než sférickou. Dále, pokud $\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ je různé od nuly, spin bude upřednostňovat specifickou orientaci vůči L .



Obr. 10 Jednoduchá reprezentace role střední hodnoty z -ové složky orbitálního magnetického momentu $\langle L_z \rangle$ a krystalového elektrického pole CEF v magnetokrystalové anizotropii. Oboje musí mít symetrii nižší než sférickou, aby orbitaly preferovaly určitou orientaci. Dále, pokud je nezanedbatelný skalární součin $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, pak spin bude také preferovat určité krystalografické směry. Plné (přerušované) čáry odpovídají vysoké (nízké) magnetokrystalové anizotropii [37].

Pokud je přítomná magnetokrystalová anizotropie, pak vnější magnetické pole zapůsobí točivým momentem na spinový magnetický moment μ_s , ale \mathbf{S} může být vázáno na L . Dva mezní případy mohou nastat podle toho, co je silnější: (1) energie krystalového pole D (vazba L na krystalovou mřížku) nebo (2) spinově-orbitální interakce (vazba L na \mathbf{S}).

V případě (1) $D > \xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ (což je obecně případ $3d$ tranzitivních kovů a slitin), spinový magnetický moment μ_s bude vykazovat slabě anizotropní odezvu na vnější magnetické pole,

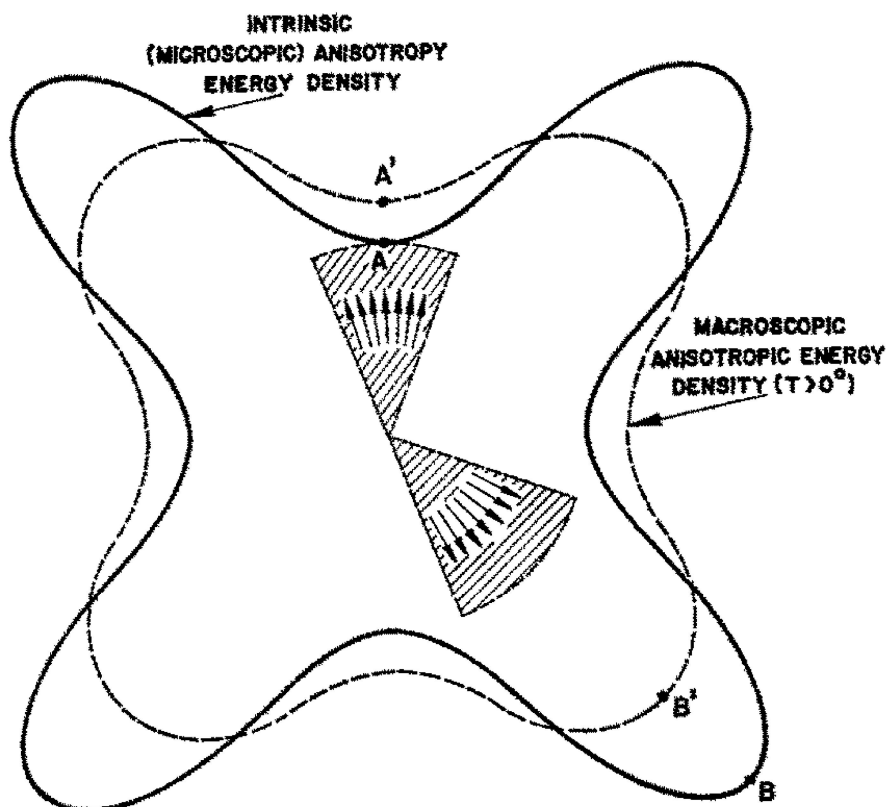
zatímco orbitální magnetický moment μ_L je většinou uzamčen ve fixním směru krystalovým polem o energii D .

V případě (2) platí $\xi L \cdot S > D$, což je typické pro materiály obsahující vzácné zeminy. Zde celkový magnetický moment $\mu_J = \mu_L + \mu_S$ bude reagovat na vnější magnetické pole, ale působení krystalového pole v určitých směrech může být silné v případě nízké symetrie tohoto pole. Tehdy je MCA velká a při rotaci magnetického momentu vůči krystalu (v dosti silných magnetických polích) vede rotace anizotropního orbitálního nábojového rozdělení k velké anizotropní deformaci.

Síla anizotropie krystalového elektrického pole určuje sílu MCA, kterou iont v tomto krystalovém poli může jevit. Tomuto typu interakce se říká *jednoiontová anizotropie*, protože magnetický iont může jevit MCA i v nemagnetickém prostředí.

1.3.2.1 Teplotní závislost MCA

Původ MCA se dá zjistit z její teplotní závislosti. Vyjde se z energie anizotropie uvažované jako rozdíl energie mezi směrem obtížného a snadného magnetování. Pokud se teplotní závislost chápe jako disperzní vzorkování plochy energie anizotropie, pak energie anizotropie klesá tím rychleji s rostoucí teplotou, čím větší křivost má plocha energie anizotropie. Ilustruje to obr. 11.



Obr. 11 Teplotní a směrová závislost anizotropní energie [38].

Pokud magnetizace vzorku probíhá podél osy snadného magnetování, pak anizotropní energie je vystředována přes fluktuaace směru spinu, jak je vidět v obrázku; tato průměrná

hodnota je znázorněna bodem A'. Energie v bodě A' je vyšší než hodnota v bodě A odpovídající teplotě absolutní nuly. Podél osy obtížného magnetování je anizotropní energie podobně snížena z bodu B do bodu B'. Tečkovně znázorněná anizotropní křivka pro nenulovou teplotu ($T > 0$ K) se více podobá izotropní křivce než plně znázorněná křivka pro teplotu absolutní nuly ($T = 0$ K). To implikuje pokles anizotropní konstanty s rostoucí teplotou, nebo klesající magnetizaci [38].

Za účelem studia původu MCA je třeba anizotropní energii vyjádřit pomocí kulových funkcí a krystalově-polních koeficientů. V případě kubických a jednoosých krystalů bude (v příslušné aproximaci) toto vyjádření vypadat jako [36]

$$E = \sum_l \sum_{m=-l}^l \kappa_l^m A_l^m Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (38)$$

Zde κ_l^m jsou anizotropní konstanty, A_l^m jsou krystalově-polní koeficienty a symbol Y_l^m značí kulové funkce. Pro jednoosý krystal dostáváme rozvoj

$$E = \kappa_0 + \kappa_2^0 [\alpha^2 - (1/3)] + \kappa_4^0 [\alpha^4 - (6\alpha^2/7) + (3/35)] + \dots, \quad (39)$$

kde $\alpha = \cos\theta$.

Pro kubický krystal je anizotropní energie dána vztahem

$$E = \kappa_0 + \kappa_4^4 [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 - (1/5)] + \kappa_6^4 \{ \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 - (1/11) [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 - (1/5)] - (1/105) \} + \dots \quad (40)$$

Je odtud vidět, že anizotropní konstanta K_1 je konstantou druhého (čtvrtého) řádu pro jednoosý (kubický) krystal. Podobně anizotropní konstanta K_2 je konstantou čtvrtého (šestého) řádu pro jednoosý (kubický) krystal.

V případě jednoiontového původu MCA se zjistilo [38], že pokud anizotropní konstanta K_1 je l -tého řádu v rozvoji (38), pak je pro nízké teploty ($< 0,6T_C$, kde T_C je Curieova teplota) závislá na teplotě jako

$$K_1(T)/K_1(0) = [m(T)]^{l(l+1)/2} \quad (41)$$

kde $m(T)$ je spontánní magnetizace při teplotě T vyjádřená v násobcích její hodnoty při teplotě absolutní nuly.

Pro ostatní teploty přechází pak tato závislost na tvar

$$K_1(T)/K_1(0) = [m(T)]^l \quad (42)$$

Pro kubickou anizotropii za nízkých teplot platí ($l = 4$)

$$K_1(T)/K_1(0) = [m(T)]^{10}, \quad (43)$$

Pro jednoosé krystaly máme za nízkých teplot ($l = 2$)

$$K_1(T)/K_1(0) = [m(T)]^3, \quad (44)$$

Pro vyšší teploty ($> 0,6T_C$) se teplotní závislosti změní podle tabulky 3.

Tab. 3 Přibližné teplotní mocninné závislosti jednoiontové magnetizace pro jednoosé ($l = 2$) a kubické ($l = 4$) krystaly

$K_1(T)/K_1(0)$		$l = 2$	$l = 4$
nízké T	$\sim m^{l(l+1)/2}$	m^3	m^{10}
vysoké T	$\sim m^l$	m^2	m^4

Publikace [38] uvažovala rovněž víceiontový původ MCA, který za nízkých teplot vede v jednoosých krystalech k závislosti $K_1(T)/K_1(0) = [m(T)]^p$, kde $p \approx 2$.

1.3.3 Experimentální metody zkoumání MCA

Nyní uvedeme, jak se určí anizotropní konstanty z naměřené magnetické hysterezní smyčky. Znovu zdůrazňujeme, že naměřená hysterezní smyčka se pro magneticky otevřený vzorek musí nejprve korigovat na demagnetizační pole. Dále je třeba vyloučit magnetickou hysterezi tím, že se vypočte aritmetický průměr magnetizace I na sestupné větvi a vzestupné větvi magnetické hysterezní smyčky pro dané vnitřní magnetické pole H_i . Potom se integruje podle vztahu (5), kde I je výše uvedeným způsobem zprůměrovaná magnetizace.

Pro kubické krystaly se jejich anizotropní konstanty K_1 , K_2 a K_3 určí měřením hysterezních smyček v magnetickém poli orientovaném podél krystalografických směrů [100], [110] a [111] a jejich integrováním podle rovnice (5) se určí energie E_{100} , E_{110} a E_{111} . Pro ně platí vztahy uvedené v tabulce 2, z nichž dostaneme

$$K_1 = 4(E_{110} - E_{100}) \quad (45)$$

$$K_2 = 27E_{111} + 9E_{100} - 36E_{110} \quad (46)$$

Pro krystal s osou snadného magnetování a pro který platí rovnice (12), se jeho anizotropní konstanty K_1 a K_2 najdou lineární regresí závislosti H/I jako funkce I^2 a je tu řeč o Sucksmithově-Thompsonově metodě [39].

K odvození této metody uvažujeme celkovou potenciální energii E_{tot} vektoru saturevané magnetizace I_s , pokud magnetické pole míří kolmo k ose snadného magnetování:

$$E_{\text{tot}} = K_1 \cos^2 \Phi + K_2 \cos^4 \Phi - H_i I_s \cos \Phi, \quad (47)$$

kde Φ je úhel mezi I_s a H_i . Vnitřní magnetické pole H_i se určí korekcí na demagnetizační pole z důvodu tvarové anizotropie diskutované výše. Rovnovážná poloha I_s se najde minimalizací rovnice (47), která vede na identitu

$$2K_1 \cos \Phi + 4K_2 \cos^3 \Phi - H_i I_s = 0. \quad (48)$$

Ta dává stabilní řešení pro Φ , pokud $K_1 + 6K_2 \cos^2 \Phi > 0$. Velikost magnetizace I měřené podél směru H_i souvisí s I_s vztahem

$$I = I_s \cos \Phi \quad (49)$$

Eliminace $\cos \Phi$ z rovnic (48) a (49) dává rovnost

$$H_i/I = (2K_1/I_s^2) + (4K_2/I_s^4)I^2 \quad (50)$$

Graf H_i/I jako funkce I^2 potom dává na základě znalosti I_s hodnoty konstant anizotropie K_1 a K_2 .

Tato metoda funguje pro $K_1 > 0$, jen pokud směr měření magnetizace je kolmý na osu snadného magnetování. Pro záporné K_1 (rovina snadného magnetování, kuželová plocha snadného magnetování) musí však být vnější magnetické pole naopak rovnoběžné s hlavní osou krystalu. Dostáváme pak rovnici

$$H_i/I = -[(2K_1 + 4K_2)/I_s^2] + (4K_2/I_s^4)I^2 \quad (51)$$

Nevýhoda této metody je její nepoužitelnost pro neorientované vzorky, např. práškové. Tuto vadu se pokusili korigovat Ram a Gaunt [40] závislostí $H/[\alpha(I - I_r)]$ na veličině $\alpha^4(I - I_r)^4$, kde I_r je velikost remanentní magnetizace v ose obtížného magnetování a kde faktor $\alpha = (I_s - I_r)/I_s$ byl zaveden za účelem simulace dokonalého magnetického uspořádání částic prášku.

K určení pole anizotropie polykrystalů se užívá i postup navržený Astim a Rinaldim [41], který se nazývá detekce bodu singularity. Předpokládá se v něm naměření magnetické

hysterezní smyčky a její následná oprava na demagnetizaci, a že skok v první derivaci dI/dH_i (potažmo lokální minimum druhé derivace d^2I/dH_i^2) nastává právě v anizotropním poli. Metoda ztrácí použitelnost, pokud veličina d^2I/dH_i^2 vykazuje více než jedno nebo žádné lokální minimum (s výjimkou krajních bodů naměřeného intervalu magnetických polí).

Anizotropní konstanty polykrystalů s nahodilým rozdělením zrn se určují také použitím pravidla přiblížení k magnetickému nasycení (angl. *law of approach to saturation*). Využívá se regrese naměřené hysterezní smyčky v dostatečně silných magnetických polích na základě často uváděného vztahu

$$I = I_s[1 - (a_{-1}/H_i) - (a_{-2}/H_i^2) - (a_{-1/2}/H_i^{1/2}) - \dots] + \chi_{\text{para}}H_i \quad (52)$$

Člen $\chi_{\text{para}}H_i$ tu odpovídá příspěvku paraprocesu k magnetizaci a dominuje v nejsilnějších magnetických polích. Příspěvek a_{-1}/H_i se přisuzuje vlivu dislokací, nemagnetických inkluzí nebo dutin (obecně vlivu nehomogenity materiálu) na proces magnetování. Člen $a_{-1/2}/H_i^{1/2}$ se přisuzuje vlivu „antifázových hranic“ (angl. *anti-phase boundaries*) s antiferomagnetickou interakcí [42]. Konečně člen a_{-2}/H_i^2 pochází od MCA. Z koeficientu a_{-2} lze vypočítat anizotropní konstantu K_1 v závislosti na tom, jakou krystalovou symetrii vykazují zrna v daném polykrystalu. Platí vztah [43]

$$a_{-2} = C^2/(2I_s^2), \quad (53)$$

kde pro kubickou symetrii máme $C^2 = 4K_1^2[(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) - (\alpha_1^8 + \alpha_2^8 + \alpha_3^8) - 2(\alpha_1^4\alpha_2^4 + \alpha_2^4\alpha_3^4 + \alpha_3^4\alpha_1^4)]$. U kubických zrn platí $C^2 = (16/105)K_1^2$. Ze vztahu (53) tedy dostaneme anizotropní konstantu K_1 , [43]

$$K_1 = (105a_{-2}I_s^2/8)^{1/2} \quad (54)$$

Zde jsme zanedbali anizotropní konstantu K_2 . Pokud ji však vezmeme v potaz s tím, že zanedbáme anizotropní konstanty vyšších řádů počínaje K_3 , pak přibližný vztah pro koeficient a_{-2} u kubických zrn bude mít tvar [34]

$$a_{-2} = (0,0762K_1^2 + 0,0139K_1K_2 + 0,0016K_2^2)/I_s^2 \quad (55)$$

Pro jednoosá nahodile orientovaná zrna byl odvozen přibližný vztah [34,44]

$$a_{-2} = (0,267K_1^2 + 0,711K_1K_2 + 0,407K_2^2)/I_s^2 \quad (56)$$

Nevýhodou určení anizotropní konstanty K_1 regresí naměřené závislosti $I(H_i)$ podle rovnice (52) je závislost regresních parametrů na intervalu magnetických polí, v němž se regrese provádí. Rovněž člen $\chi_{\text{para}}H_i$ ve vztahu (52) se občas nahrazuje výrazem $a_{1/2}H_i^{1/2}$ plynoucím z teorie spinových vln [45].

V praxi jsme schopni z hysterezních smyček jednoosých krystalů měřených ve směru obtížného magnetování určit nejspolehlivěji anizotropní konstantu K_1 . Konstanty vyšších řádů můžeme v tomto případě pouze odhadovat (K_2) nebo jsou touto metodou nedostupné (K_3, K_4 , atd.). Pokud je ovšem anizotropní pole slabé, pak nezbytná oprava naměřené smyčky na demagnetizaci zcela znemožní určení jakékoliv anizotropní konstanty na magneticky otevřených vzorcích.

1.3.3.1 Vibrační a skvidová magnetometrie

Dosud jsme předpokládali pro určení MCA, že máme naměřenou hysterezní smyčku, tedy závislost magnetizace na magnetickém poli pro danou teplotu. Hysterezní smyčky se měří nejčastěji vibračním nebo skvidovým magnetometrem.

Vibrační magnetometr (angl. *vibrating sample magnetometer*, zkr. VSM) využívá oscilací vzorku ve snímacích cívkách. Oscilacemi je v nich indukováno elektrické napětí, které je přímo úměrné velikosti měřeného magnetického momentu vzorku.

Skvidový magnetometr využívá Josephsonova jevu mezi dvěma supravodiči oddělenými nesupravodivým materiálem. Skvid (angl. SQUID = *superconducting quantum interference device*, česky supravodivý kvantově-interferenční detektor) je vysoce citlivý převodník magnetického indukčního toku na elektrické napětí. Měří se vždy citlivost skvidu v několika bodech trajektorie, podél níž se vzorek při měření pohybuje, a z té se určí magnetický moment vzorku.

K spolehlivému magnetometrickému určení anizotropních konstant martensitu (zejména K_1) je zapotřebí monokrystal. Pro martensit je navíc nutné, aby se jeho mikrostruktura co nejvíce blížila jednomu variantu (jedné krystalové orientaci). Té se dosáhne mechanickou reorientací martensitu tlakem nebo tahem. Dále je třeba určit demagnetizační faktor v případě magneticky otevřeného vzorku, což pro tato měření je vždy, a naměřenou magnetickou hysterezní smyčku korigovat.

1.3.3.2 Magnetometrie točivého momentu

Jednou z nejpřesnějších metod studia MCA je magnetometrie točivého momentu (angl. *torque magnetometry*) [43]. Feromagnetikum tvaru disku nebo koule se tu umístí do dostatečně silného magnetického pole, kdy je vzorek magneticky nasycen. Pokud osa snadného magnetování svírá malý úhel s vnějším magnetickým polem, MCA má tendenci otáčet vzorek tak, aby osa snadného magnetování byla rovnoběžná se směrem vnějšího magnetického pole a působit tak točivým momentem na vzorek. Z měření točivého momentu v závislosti na úhlu rotace kolem dané osy se pak určí anizotropní konstanty.

Předpokládejme, že anizotropní energie vzroste infinitezimálně o $\delta E(\theta)$, když magnetizace I se otočí o malý úhel $\delta\theta$. Pak točivý moment o velikosti $L(\theta)$ musí působit na jednotku objemu vzorku tak, aby úhel θ klesal. Práce vykonaná točivým momentem se musí rovnat poklesu anizotropní energie, takže $(-L(\theta)\delta\theta) = \delta E(\theta)$, neboli

$$L(\theta) = -\partial E(\theta)/\partial\theta \quad (57)$$

Konkrétně anizotropní energii jednoosého krystalu danou vztahem (12) můžeme s použitím vztahů $\sin^2\theta = [1 - \cos(2\theta)]/2$, $\cos^2\theta = [1 + \cos(2\theta)]/2$ vyjádřit jako

$$E = A_2\cos(2\theta) + A_4\cos(4\theta) \quad (58)$$

kde

$$A_2 = (-K_1/2) - (K_2/2), \quad (59)$$

$$A_4 = K_2/8 \quad (60)$$

Do vztahu (57) tedy dosadíme energii ve tvaru (58) a dostaneme tak velikost točivého momentu jednoosého krystalu

$$L(\theta) = 2A_2\sin(2\theta) + 4A_4\sin(4\theta). \quad (61)$$

Regresí naměřené závislosti velikosti točivého momentu $L(\theta)$ pomocí rovnice (61) lze tedy určit anizotropní konstanty K_1 a K_2 .

Pokud magnetické pole není dostatečně silné na to, aby magnetizace byla rovnoběžná se směrem vnějšího magnetického pole, pak jednoosá anizotropie vede k vzniku anizotropie

čtvrtého řádu. To lze zdůvodnit Zeemanovým příspěvkem k anizotropní energii. Naměřená křivka se pak koriguje odečtením jistého úhlu od naměřeného úhlu.

Pokud magnetické pole je natolik slabé, že magnetizace nemůže rotovat vratně s magnetickým polem, potom křivka velikosti točivého momentu vykazuje tzv. rotační hysterezi. Pokud při rotaci magnetizace dochází ke ztrátě energie, rotační hystereze se objeví i tehdy, když je magnetické pole dost silné na to, aby vratně otáčelo magnetizaci.

Také se může objevit převrácení točivého momentu (angl. *torque reversal*), jež má naopak původ v příliš slabém magnetickém poli neschopném vratně otáčet magnetizaci.

Magnetometrie točivého momentu byla pro výzkum MCA Heuslerových slitin použita v pracích [46] pro Cu-Mn-Al, v [47] a [48] pro Ni-Mn-Ga.

1.3.3.3 Feromagnetická rezonance (FMR)

MCA se dá měřit také pomocí feromagnetické rezonance. V tom případě spontánní magnetizace koná precesi kolem vnějšího magnetického pole s frekvencí, která je přímo úměrná tomuto poli. Na vzorek při tomto experimentu dopadají mikrovlny, a pokud se jejich frekvence shoduje nebo blíží rezonanční frekvenci, část výkonu mikrovln je absorbovaná k excitaci precese.

Pokud je magnetické pole rovnoběžné s osou snadného magnetování, MCA ovlivňuje rezonanční pole, protože anizotropie dodává točivý moment spontánní magnetizaci k její rotaci směrem k ose snadného magnetování. Tento jev je ekvivalentní přítomnosti anizotropního pole.

Rezonanční frekvence je pak dána vztahem

$$\omega = \nu(H + H_A), \quad (62)$$

kde veličina ν je gyromagnetická konstanta daná vztahem $\nu = 1,105 \times 10^5 g$, přičemž g je faktor spektroskopického rozštěpení. Proto se feromagnetická rezonance očekává v magnetickém poli, které je nižší o hodnotu H_A než v nepřítomnosti MCA.

Je třeba podotknout, že magnetometrie točivého momentu měří první derivaci anizotropní energie vzhledem k úhlu rotace, kdežto FMR měří druhou derivaci anizotropní energie vzhledem k tomuto úhlu. Pokud je navíc nehomogenní vzorek s prostorově závislou anizotropií, pak magnetometrie točivého momentu měří jen průměrnou anizotropii, kdežto FMR dává různé absorpční píky odpovídající lokálním anizotropiím. Dále je důležité mít na zřeteli omezenou pronikavost mikrovln do feromagnetik z důvodu jejich vysoké elektrické vodivosti (skin efekt).

FMR se použila ke studiu MCA Ni-Mn-Ga např. v publikaci [49,50]. Většina experimentů s FMR se ale prováděla v tzv. pásmu X frekvencí mikrovln (tj. mezi 8 GHz a 12 GHz). V tomto pásmu je však nízká velikost rezonančního magnetického pole, a tedy vzorky nebyly často plně magneticky nasycené, což obecně může vést k určitým chybám v interpretaci experimentů s FMR.

1.3.3.4 Magnetorezistence

Zde se využívá závislosti elektrické rezistivity na magnetickém poli. Pro různé vzájemné konfigurace elektrického proudu tekoucího vzorkem a magnetizace se tato závislost

může v důsledku MCA vzorku lišit. Úhlová závislost saturované anizotropní magnetorezistence je vyjádřitelná vztahem [36]

$$\rho(\varphi) = \rho^\perp + (\rho^\parallel - \rho^\perp)\cos^2\varphi, \quad (63)$$

kde φ je úhel mezi proudovou hustotou \mathbf{j} a saturovanou magnetizací \mathbf{I}_s . Pokud elektrický proud teče podél osy x , jež je osou snadného magnetování, anizotropní konstanta je K_1 a magnetické pole je kolmé na osu x , potom úhel φ se určí minimalizací funkce

$$E = I_s H \sin\varphi + K_1 \cos^2\varphi \quad (64)$$

vzhledem k φ , což dává $\sin\varphi = I_s H / (2K_1)$. Proto ze vztahu (62) plyne [36]

$$\rho(H) = \rho^\perp \{1 + (\Delta\rho/\rho^\perp)[1 - (I_s^2 H^2 / (4K_1^2))]\} \quad (65)$$

Uvedený vztah platí pro anihysterezní rotaci magnetizace. Magnetizační procesy, kterých se účastní pouze pohyb doménových stěn ve směru kolmém k ose snadného magnetování, nemají žádný efekt na magnetorezistenci nezávisle na úhlu mezi elektrickým proudem a vnějším magnetickým polem. Uvedená metoda ovšem vyžaduje montáž elektrických kontaktů na zkoumaný vzorek, což bývá častým zdrojem chyb.

Příkladem studia MCA u filmů Co_2MnGa měřením jejich magnetorezistence je publikace [51].

1.3.3.5 Rentgenový magnetický cirkulární dichroismus (XMCD)

Nyní obrátíme pozornost k metodě, kterou lze určit orbitální magnetický moment atomu daného chemického prvku ve zkoumané látce, a sice k rentgenovému magnetickému cirkulárnímu dichroismu (angl. *X-ray magnetic circular dichroism*, zkr. XMCD) [52]. Využívá se tu závislost absorpce rentgenového záření na jeho polarizaci. Spektrum XMCD se dostane jako rozdíl mezi dvěma spektry XAS (rentgenová absorpční spektroskopie, angl. *X-ray absorption spectroscopy*) s vektorem kruhové polarizace paralelně a antiparalelně vůči vnějšímu magnetickému poli. To se podobá magnetooptickým jevům ve viditelné oblasti elektromagnetického vlnění. Na rozdíl od těchto jevů XMCD pochází od excitace vnitřních elektronů, nikoliv valenčních, do neobsazených stavů ve vodivostním pásu. XMCD pochází z elektrických dipólových (nebo kvadrupólových) přechodů, nikoliv z magnetických dipólových přechodů (ty se projevují podstatně slaběji než elektrické dipólové přechody). Až na K -hrany je XMCD silný v důsledku silné spinově-orbitální vazby uvnitř elektronového obalu.

Zjednodušeně lze XMCD chápat jako složený ze dvou kroků. Stav $2p$ vnitřní slupky $3d$ kovu se rozštěpí na hladinu $j = 3/2$ (L_3 hrana) a hladinu $j = 1/2$ (L_2 hrana), kde spin a orbita jsou vázány paralelně a antiparalelně v uvedeném pořadí. V prvním kroku emise s vektorem helicity světla paralelní (antiparalelní) k $2p$ orbitálnímu momentu vede k excitovaným elektronům s preferovaným spinem nahoru (dolů). V dalším kroku tento excitovaný elektron musí najít prázdný stav v neobsazeném valenčním $3d$ pásu, a pokud je tam méně děr se spinem nahoru než děr se spinem dolů, spektrum XMCD má celkový záporný L_3 pík a kladný L_2 pík.

Příkladem aplikace XMCD na film Ni-Mn-Ga deponovaný na MgO je publikace [53]. Spektra XMCD se tu lišila výrazně pro magnetizaci orientovanou rovnoběžně s filmem od magnetizace orientované kolmo k filmu. Tyto rozdíly odrážejí anizotropii orbitálního

magnetického momentu. Spektrální variace rentgenové absorpce pochází od změn ve spinově polarizované hustotě stavů vyvolaných rotací vektoru magnetizace ze směru osy snadného magnetování do směru osy obtížného magnetování. Minoritní stavy iontů niklu se symetrií d_{3z-r}^2 blízké Fermiho energii tvoří široký zcela zaplněný pás pro magnetizaci podél osy snadného magnetování. Když se magnetizace otočí do směru osy obtížného magnetování, uvedený pás stavů se zúží, což vede k nárůstu střední kinetické energie elektronů. Opačné chování téměř neobsazených stavů iontů niklu se symetrií d_{xy} vede k růstu minoritního orbitálního momentu pro magnetizaci podél osy obtížného magnetování.

1.3.3.6 Analýza magnetických domén

Další způsob získání informací o MCA je pozorování magnetických domén. Počet magnetických domén je v nejjednodušším přiblížení dán minimem součtu příspěvku MCA a výměnného příspěvku. Prvně jmenovaný příspěvek roste s rostoucím počtem magnetických domén jako $c_{an}N$ ($c_{an} > 0$), kde N je počet domén, kdežto druhý klesá jako b_{ex}/N ($b_{ex} > 0$). Proto existuje optimální počet magnetických domén pro $N_0 = (b_{ex}/c_{an})^{1/2}$. Šířka doménové stěny je pak řádově $(A/K_1)^{1/2}$. Zde A je výměnná konstanta (angl. *exchange stiffness constant*), řádově činicí 10^{-11} J/m. V případě tenkých feromagnetických vrstev se uplatňuje vliv substrátu a je třeba uvážit tloušťku filmu. Šířka domény (nikoliv doménové stěny) je pak přímo úměrná $(d_{film}\delta_{dw})^{1/2}$, kde d_{film} je tloušťka filmu, δ_{dw} je šířka doménové stěny [37].

Magnetické domény se studují Bitterovou dekorací, skenovací elektronovou mikroskopií, magnetooptickými metodami (magnetooptický Kerrův jev – MOKE; existuje i varianta MOKE s časovým rozlišením TR-MOKE [54] anebo kombinace MOKE a měření točivého momentu ROT-MOKE [55]), MFM (mikroskopie magnetických sil), ICC (interference-contrast-colloid), a Lorentzovou transmisní elektronovou mikroskopií (TEM).

1.3.3.7 Brillouinův rozptyl

Ke studiu MCA se využívá i nepružný rozptyl světla na stojatých spinových vlnách (Brillouinův rozptyl) v tenkých vrstvách [56]. Nevýhodou může být malá pronikavost dopadajícího světla do zkoumaného materiálu. V uspořádání magnetostatického povrchového módu je vnější magnetické pole rovnoběžné se vzorkem a kolmé k rovině dopadu světla, tedy kolmé k vlnovému vektoru detekovaných magnonů. Spektra Brillouinova rozptylu se měří pro různé velikosti magnetického pole a pro různé úhly dopadu testovacího světelného svazku φ , tedy úhly mezi směrem dopadajícího světla a kolmicí k vzorku. Prvně jmenovaná věc se provádí pro ověření magnonového původu spektrálních píků, druhá jmenovaná věc pak umožní detekci spinových vln s různými vlnovými vektory $q_{\parallel} = 4\pi(\lambda\sin\varphi)$. Měření závislá na q_{\parallel} jsou potřebná pro separaci Damonova-Eshbachova (DE) módu [57] (dipólově dominantní magnetostatická povrchová vlna) od perpendikulárních stojatých spinových vln [56] (PSSW, z angl. zkr. *perpendicular standing spin wave*), jimž dominuje výměnná interakce. DE mód je charakterizován jednak exponenciálním poklesem amplitudy dynamické magnetizace (tj. rozdílu okamžité magnetizace a statické

magnetizace) s hloubkou uvnitř vzorku, jednak nereciprokým chováním (tj. převrácení směru šíření spinové vlny má za následek převrácení maximální amplitudy dynamické magnetizace na opačné rozhraní zkoumaného filmu). Amplituda dynamické magnetizace PPSW módu přes tloušťku filmu z_{film} je úměrná $\cos(m\pi z_{\text{film}}/t)$, kde přirozené číslo m je kvantové číslo stojaté spinové vlny. Naměřené spin-vlnové frekvence modelově závisí na výměnné konstantě A , g -faktoru, saturevané magnetizaci a anizotropních konstantách.

Uvedená metoda studia MCA u filmů Co_2MnSi byla využita např. v publikaci [58].

1.3.3.8 Nepružný rozptyl neutronů

Zde se využívá opět existence spinových vln a jejich disperzní závislosti pro dlouhovlnnou limitu $\hbar\omega(q) = \Delta + Aq^2$, kde $\hbar\omega(q)$ je energie spinové vlny, q je velikost jejího vlnového vektoru, Δ je šířka energetické mezery v disperzní závislosti uprostřed Brillouinovy zóny ($q = 0$), A je výměnná konstanta. Veličina Δ je daná energií magnetokrytalové anizotropie. Pro Ni-Mn-Ga byla tato metoda použita v článku Runova a Stuhra [59].

1.4 MCA vybraných chemických prvků

Než přejdeme k přehledu dosavadních poznatků o MCA Heuslerových slitin, zmíníme se o MCA vybraných chemických prvků. Na obr. 12 vidíme schéma elementární buňky železa, kobaltu a niklu s vyznačením os snadného a obtížného magnetování [37]. V dolní části obrázku pak jsou znázorněny části naměřených magnetických hysterezních smyček. Je odtud vidět, že osa snadného magnetování odpovídá krystalografickému směru [100], [111] a [0001] u železa, niklu a kobaltu v uvedeném pořadí. Osa obtížného magnetování je pak [111], [100] a [1000] v uvedeném pořadí.

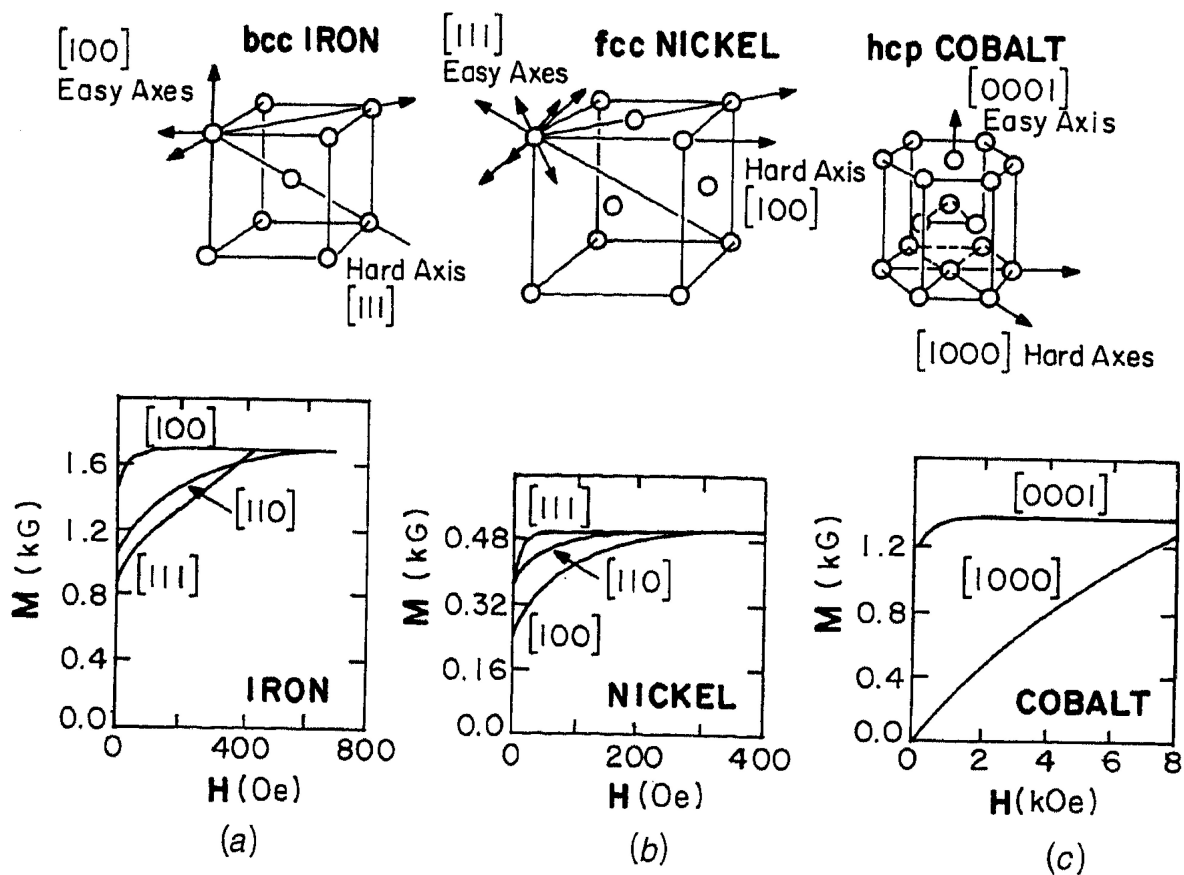
Energii anizotropie pro železo, nikl a kobalt znázorněnou schematicky jako plochu ve třech rozměrech vidíme na obr. 13.

Teplotní závislost anizotropních konstant železa, niklu a kobaltu je znázorněna na obrázku 14. Je vidět, že s rostoucí teplotou klesá absolutní hodnota konstanty K_1 . Za pozornost též stojí změna znaménka anizotropní konstanty K_2 s teplotou u niklu.

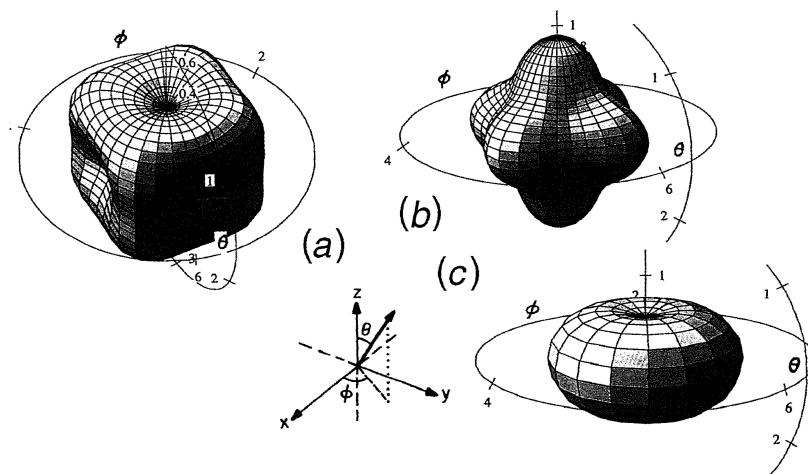
Hodnoty anizotropních konstant vybraných chemických prvků obsahuje tab. 4.

1.5 MCA Heuslerových slitin

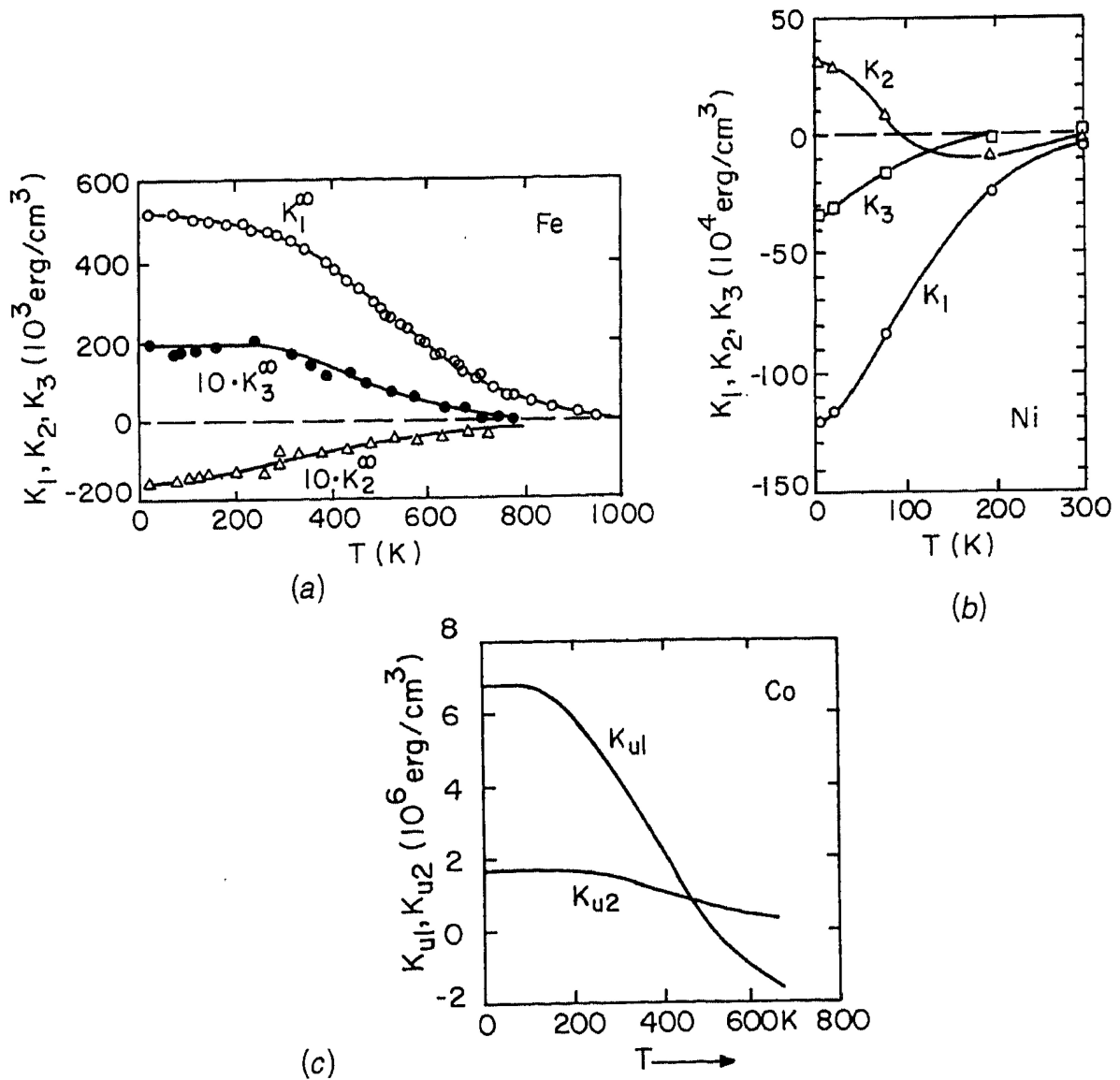
Kromě experimentálních metod určení MCA se používají i kvantově-mechanické výpočetní metody platné pro základní stav studované slitiny, tj. při teplotě absolutní nuly. Zejména je to metoda funkcionálu hustoty, která problém MCA řeší jako Diracovu rovnici. Spin-orbitální vazba jakožto zdroj MCA má relativistický původ. Je ovšem třeba vysoká přesnost výpočtu, neboť energie MCA se v těchto výpočtech dostane jako rozdíl energií ve směru obtížného a snadného magnetování, což je rozdíl dvou velmi velkých čísel.



Obr. 12 Schéma elementární buňky (a) železa, (b) niklu a (c) kobaltu s vyznačením os snadného a obtížného magnetování. Ve spodní části obrázku jsou znázorněny části naměřených magnetických hysterezních smyček [37].



Obr. 13 Plochy energie anizotropie pro železo (a), nikl (b) a kobalt (c). Schéma souřadného systému je přiloženo. Délka rádiusvektoru mířícího do daného bodu plochy udává energii anizotropie v příslušném směru [37].



Obr. 14 Teplotní závislost anizotropních konstant (a) železa, (b) niklu, (c) kobaltu [37]. Dolní index u ve značení anizotropních konstant v obrázku (c) značí jednoosou anizotropii. Platí rovnost $1 \text{ erg/cm}^3 = 0,1 \text{ J/m}^3$.

Často se anizotropní konstanta K_1 nejen v těchto výpočtech uvádí nikoliv v J/m^3 , jak bychom očekávali, ale v meV/f.u. (zde f.u. je zkratka anglického výrazu pro vzorcovou jednotku, tj. *formula unit*). Uvedeme proto převodní vztah mezi oběma jednotkami. Uvažujme stechiometrickou Heuslerovu slitinu X_2YZ s kubickou krystalovou strukturou, jež má mřížkový parametr a_A . Ta má čtyři vzorcové jednotky v elementární buňce. U té předpokládejme, že její mřížkový parametr má číselnou hodnotu $\{a_A\}$ vyjádřenou v Å , kde $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$. Předpokládáme, že každá vzorcová jednotka zaujímá jednu čtvrtinu objemu elementární buňky. Ještě využijeme identity $1 \text{ eV} = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Dostaneme tak

$$1 \text{ J/m}^3 = 0,1560377 \cdot 10^{-8} \{a_A\}^3 \text{ meV/f.u.}, \quad (66)$$

Vydělíme-li pravou stranu této rovnice čtyřmi (protože v každé vzorcové jednotce jsou obsaženy čtyři atomy), dostaneme též vyjádření 1 J/m^3 v meV/atom , což se též často vyskytuje.

Tedy

$$1 \text{ J/m}^3 = 0,0390094 \cdot 10^{-8} \{a_A\}^3 \text{ meV/atom} \quad (67)$$

Přejdeme nyní ke konkrétním výpočtům MCA. Pro prototyp Heuslerových slitin Ni-Mn-Ga vykazujících magnetickou tvarovou paměť počítal Enkovaara a kol. [60] MCA pro Ni₂MnGa v závislosti na tetragonalitě c/a a na počtu valenčních elektronů n_v . Zjistil, že energie MCA je klesající funkcí poměru c/a , přičemž pro $c/a < 1$ je tato energie kladná, pro $c/a = 1$ (kubický krystal) je nulová, pro $c > a$ je záporná. To je kvalitativně ve shodě s experimentem. Pro poměr tetragonality $c/a \approx 0,93$ vyšla MCA cca 180 $\mu\text{eV/f.u.}$ [60], ačkoliv se v této práci uvádí jednotka MCA nesprávně v jednotkách μeV . Tato hodnota odpovídá pro experimentálně určený mřížkový parametr kubického austenitu $a_A = 5,835 \text{ \AA}$ [61] cca hodnotě $5,81 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. V závislosti anizotropní energie na n_v bylo zjištěno maximum pro $n_v = 30$. Ionty niklu byly v uvedené práci shledány jako dominující příspěvek MCA (z anizotropie orbitálního momentu se tu ukázalo, že jde asi o 80% celkové anizotropie; současně magnetický moment je naopak dominantní u iontů manganu), role galia je nepatrná.

Tab. 4 Anizotropní konstanty K_1 a K_2 vybraných chemických prvků [37]

Chemický prvek	T (K)	K_1 (10^5 J/m^3)	K_2 (10^5 J/m^3)
3d prvky			
Co	4,2	7,0	1,8
	≈ 300	4,1	1,5
Fe	4,2	0,52	-0,18
	≈ 300	0,48	-0,10
Ni	4,2	-1,2	0,3
	≈ 300	-0,045	-0,023
4f prvky			
Dy	4,2	-550	-54
Er	4,2	120	-39
Gd	4,2	-1,20	0,8
	≈ 300	0,130	
Tb	4,2	-565	-46

V dalším článku Enkovaara a kol. [62] studovali vliv manganu na MCA v nestechiometrickém Ni-Mn-Ga. Zjistili, že nadbytek atomů Mn vede k jejich antiferomagnetickému uspořádání vůči ostatním magnetickým momentům. Antiferomagnetismus tu vede k výrazně nižší energii MCA ($100 \mu\text{eV/f.u.}$, což odpovídá pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ hodnotě $3,23 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$) než pro feromagnetické uspořádání ($150 \mu\text{eV/f.u.}$, což odpovídá pro výše uvedený objem elementární buňky hodnotě $4,84 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$). Prvně jmenovaná energie se podle [62] dobře shodovala s experimentálně získanou hodnotou [63] vyjádřenou v [62] jako $90 \mu\text{eV/f.u.}$, která pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ dává hodnotu $2,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Experimentální hodnota [63] činí $2,30 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

Závislost energie MCA na veličině $\varepsilon = (2/3)[(c/a) - 1]$ s tetragonalitou c/a byla počítaná i pro Ni-Fe-Ga-Co [64][65], kde pro Ni₂FeGa byla zjištěna nemonotónní závislost této energie s rostoucí tetragonalitou. V případě dopování kobaltem zaujímají ionty kobaltu

pozice iontů niklu. Navíc se pro velké tetragonální distorze změny tímto dopováním charakter MCA – v čistém Ni-Fe-Ga je predikovaná osa snadného magnetování ($K_1 > 0$, $K_1 \approx +3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$), kdežto v dopovaném Ni-Co-Fe-Ga je to rovina snadného magnetování ($K_1 < 0$, $K_1 \approx -2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$).

Další systém podrobený výpočtům energie MCA je $\text{Ni}_{2-x}\text{Pt}_x\text{MnGa}$ [66]. Byla zjištěna klesající závislost energie MCA s rostoucí koncentrací Pt. Analyzoval se tu zvláště vliv chemického složení a elastický vliv tetragonální distorze. Prvně jmenovaná analýza ukázala rostoucí energii MCA s rostoucí koncentrací platiny. S rostoucí koncentrací platiny tu roste tetragonalita, ovšem s rostoucí tetragonalitou byl zjištěn pokles energie MCA. Soupeření elastického a chemického vlivu s dominantním elastickým vlivem vyústilo v celkový pokles energie MCA s rostoucí koncentrací Pt.

U systému $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ [67] byl zjištěn výrazný pokles energie MCA s rostoucí koncentrací Fe (z 0,155 meV/f.u. pro $x = 0$ na 0,020 meV/f.u. pro $x = 1$, tzn. pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ jde o pokles z $5,00 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ na $0,65 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$), přičemž byla uvažována modulovaná struktura 5M v současnosti označovaná 10M.

Analýza Ni_2YZ ($Y = \text{Mn, Fe, Co, Z = B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$) byla provedena v článku [68]. Výpočet energie MCA je zde rozdílem energií $E_{100} - E_{001}$, kde E je energie ve směrech [100] resp. [001]. To je odlišné vůči postupu Enkovaary [60] vycházejícímu z energetického rozdílu $E_{110} - E_{001}$, kde E_{110} je energie ve směru [110]. V případě Ni_2CoZ bylo zjištěno, že energie MCA se dá zvýšit použitím kvaternárních systémů s prvky III. a IV. skupiny periodické soustavy na podmřížce Z, zatímco substituce železem v podmřížce Y nevede k růstu energie MCA. Pro většinu systémů analyzovaných v práci [68] energie MCA vykazuje kvazilineární závislost na poměru tetragonality krystalové mřížky a mění své znaménko kolem $c/a = 1$. Ovšem pro Ni_2FeGe zůstává energie MCA kladná pro poměr c/a mezi 0,85 a 1,45. V této sloučenině vede malá odchylka od $c/a = 1$ k vzrůstu energie MCA z $10 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ na $20 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Výsledky analýzy [68] shrnuje tabulka 3.

Tab. 5 Vypočtená energie MCA v MJ/m^3 v sloučeninách Ni_2YZ ($Y = \text{Mn, Fe, Co, Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$) [68]. Kladné hodnoty energie odpovídají existenci osy snadného magnetování, záporné pak implikují existenci roviny nebo kužele snadného magnetování. Výpočet je rozdílem energií $E_{100} - E_{001}$, kde E je energie ve směrech [100] resp. [001].

	Z					
Y	Al	Ga	In	Si	Ge	Sn
Mn		-0,967				
Fe	0,412	0,318		0,574	0,951	0,064
Co	-1,013	-1,305	-1,26	0,682	0,418	

Pro 286 Heuslerových slitin byla studována strukturní stabilita vůči tetragonální distorzi v práci [69]. Z toho u 116 slitin byla identifikovaná stabilní tetragonální krystalová mřížka, tedy je u nich predikovaná martensitická transformace. U těchto slitin je vypočtena energie MCA.

Pro Ni-Mn-Ga-Zn a Ni-Mn-Ga-Cu byla vypočtena anizotropní konstanta K_1 v publikaci [70]. Opět vyšla v absolutní hodnotě nejvyšší u stechiometrického Ni_2MnGa (-0,074 meV/atom, což odpovídá pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ anizotropní

konstantě K_1 o hodnotě $-9,55 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$). Pokud se nahrazovaly ionty manganu ionty dopantů, došlo k srovnatelnému poklesu MCA vůči anizotropii stechiometrické slitiny Ni_2MnGa pro obě uvedená dopování (K_1 dosáhla hodnoty $-0,032 \text{ meV/atom}$ pro dopování zinkem a $-0,037 \text{ meV/atom}$ pro dopování mědi; pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ jde v uvedeném pořadí o hodnoty $-4,13 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ a $-4,77 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$). Ovšem v případě substituce atomů galia dopanty byl pokles MCA vůči stechiometrickému Ni_2MnGa v případě dopování mědi mnohem výraznější než v případě dopování zinkem (K_1 dosáhla hodnoty $-0,054 \text{ meV/atom}$ pro dopování zinkem a $-0,028 \text{ meV/atom}$ pro dopování mědi; pro objem elementární buňky $198,67 \text{ \AA}^3$ jde v uvedeném pořadí o hodnoty $-6,97 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ a $-3,61 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$).

Pro Co-Ni-Z ($Z = \text{Al, Ga}$) byla vypočtena MCA v práci [71]. Pro stabilní sloučeniny Co_2NiGa a Co_2NiAl , v nichž existuje tetragonální struktura se střídajícími se rovinami kobaltu a niklu, byla energie MCA zhruba $-20,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, tedy existuje tu rovina snadného magnetování. Konkrétně pro slitinu Co_2NiAl vyšla energie MCA $-22,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, pro slitinu $\text{Co}_2\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}$ ($\text{Co}_2\text{Ni}_{1,5}\text{Al}_{0,5}$) dal výpočet energie MCA hodnotu $-11,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ ($-12,4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$). Pro inverzní Heuslerovu slitinu Ni_2CoAl vyšla energie MCA téměř stejně jako u Co_2NiAl , tedy $-22,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Dále v případě stechiometrické slitiny Co_2NiGa byla získána energie MCA $-22,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, pro nestechiometrickou slitinu $\text{Co}_2\text{Ni}_{1,25}\text{Ga}_{0,75}$ se dospělo k energii MCA $-13,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. U inverzní Heuslerovy slitiny Ni_2CoGa pak byla získána energie MCA $-24,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$.

MCA u tetragonálních Heuslerových slitin Fe_2YZ s $Y = (\text{Ni, Co, Pt})$ a $Z = (\text{Al, Ga, Ge, In, Sn})$ a Co_2YZ s $Y = (\text{Ni, Fe, Pt})$ byla zkoumána v článku [72]. Mezi těmito třiceti vyšetřovanými slitinami je stabilní kubická struktura jen u patnácti z nich. Tetragonální struktura převažuje u Co_2NiZ , Co_2PtZ , Fe_2PtZ , Fe_2NiGe a Fe_2NiSn . Pro 15 tetragonálních struktur se energie MCA pohybuje od $-120 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ u Co_2PtAl (zde tedy existuje rovina snadného magnetování) do $+51,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ u Fe_2PtGe (tedy s osou snadného magnetování). Ve sloučeninách bez platiny jsou hodnoty energie MCA podstatně nižší, a to od $-23,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (tj. s rovinou snadného magnetování) pro Co_2NiGa do $+10,9 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ u Fe_2NiSn (s osou snadného magnetování). Autoři ukázali, že mezi studovanými sloučeninami je energie MCA kladná, pokud prvek Z je germanium nebo cín. Uvedená studie uvažovala regulární $L2_1$ a inverzní Heuslerovy slitiny.

MCA u $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ byla studována v článku [73]. Pro austenitickou fázi Fe_2NiAl byly navrženy struktury značené jako T^c , $T^\#$ a T^p s energií nižší než dosud v literatuře uvažované regulární a inverzní struktury. Struktura základního stavu T^p se skládá ze střídajících se vrstev tvořených čistě atomy Fe a čistě atomy Ni a mezilehlými vrstvami tvořenými atomy Fe smíšenými s atomy Al a s iontovou koordinací typu bcc. Tato struktura měla nejvyšší kladnou energii MCA v uvedené studii v důsledku vlastního nekubického uspořádání chemických prvků v elementární buňce. Tato struktura má skoro dvakrát vyšší energii MCA než tetragonální $L1_0\text{-FeNi}$, a sice přibližně $+10,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ (tedy s osou snadného magnetování). V této struktuře T^p vede částečná substituce atomů Al atomy Ni k postupnému poklesu energie MCA, která je téměř nulová pro $\text{Fe}_2\text{Ni}_{1,25}\text{Al}_{0,75}$. Další odchylování se od stechiometrického uspořádání vede k přechodu strukturálních motivů a při vysoké koncentraci niklu se konečně objeví tetragonální uspořádání $L1_0$. V případě binárního FeNi

má struktura T^c rovinu snadného magnetování, absolutní hodnota energie MCA je jen asi polovina absolutní hodnoty této energie u $L1_0$ -FeNi.

Vliv intersticiálních atomů (vodíku, bóru, uhlíku a dusíku) na energii MCA u Heuslerových slitin na bázi Fe, Ni, Co, Rh, Au a Mn byl analyzován v článku [74]. Mezi tetragonálními strukturami bylo nalezeno 32 sloučenin s vysokou jednoosou anizotropií (přesahující $4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$) a 10 sloučenin s rovinou snadného magnetování. Bylo zjištěno, že přidáním vodíkových atomů v intersticiálních polohách vede k vysokým hodnotám energie MCA ($15 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$). Pro Ni_2FeGa také roste energie MCA z $2,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ na $14,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, $9,4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ a $5,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ přidáním intersticiálních atomů dusíku, uhlíku a vodíku v uvedeném pořadí. Naproti tomu energie MCA klesá po přidání intersticiálních atomů ve slitině Fe_2CoGa .

1.6 Přehled experimentálních hodnot MCA Heuslerových slitin

1.6.1 Slitiny Ni-Mn-Ga

Měření MCA Ni-Mn-Ga se věnovala řada autorů [47 - 49], [75 - 91]. Z toho reference [49] se věnuje feromagnetické rezonanci, článek [53] se týká XMCD, autoři [47] a [48] použili magnetometrii točivého momentu (byť jen kvalitativně), v ostatních publikacích pak jde o měření magnetických hysterezních smyček.

Zjistilo se, že typ MCA závisí na tom, zda martensit Ni-Mn-Ga má modulovanou (10M nebo 14M) nebo nemodulovanou strukturu. V (tetragonálních) nemodulovaných strukturách s mřížkovým parametrem a a c je $c > a$, osa c je osa obtížného magnetování, přičemž kolmo k ní leží rovina snadného magnetování ($K_1 < 0$). V modulovaných strukturách 10M jde o jednoosou anizotropii ($K_1 > 0$), pro mřížkové parametry a a c platí $c < a$, přičemž osa c je osa snadného magnetování (10M struktura se též modeluje tetragonální strukturou).

Modulovaná struktura 14M (ve starší notaci 7M) se uvažuje jako ortorombická. Navíc byl zaveden koncept adaptivního martensitu [91,92], který chápe tyto struktury jako nerovnovážné, metastabilní adaptivní fáze složené ze stabilních *nanodvojčatových variantů* s nemodulovanou strukturou. Modulované fáze se adaptují v rámci tohoto modelu na vnější síly a pole redistribucí hranic *nanodvojčatění*. Koncept modeluje MCA ve 14M váženým průměrem MCA odlišně uspořádaných NM variantů, protože tloušťka nanodvojčatových variantů je podstatně nižší než dosah výměnné interakce. Pracuje se tu se dvěma anizotropními konstantami K_a a K_b , kde na základě měření MCA v NM struktuře bylo vypočteno $K_a^{14M} = (-5/7)K_1^{NM} = 1,63 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_b^{NM} = (-2/7)K_1^{NM} = 0,65 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ při teplotě 300 K, kde $K_1^{NM} = -2,28 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [91,92]. Tyto výsledky výpočtu korespondovaly s naměřenými hodnotami $K_a^{14M} = 1,72 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, $K_b^{14M} = 0,83 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Osa obtížného magnetování ve 14M struktuře se v práci [91] pozorovala pod úhlem 45° vůči rovinám dvojčatění NM nanodvojčat.

MCA ve struktuře 14M u $\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{29,4}\text{Ga}_{20,1}$ byla zkoumána rovněž v publikaci [88] při teplotách mezi 270 a 345 K. Byla zjištěna mocninná závislost $K_1(T)$ a $K_2(T)$ na saturované magnetizaci $M_s(T)$ ve tvaru $K_i(T) \sim [M_s(T)]^\alpha$ ($i = 1, 2$) kde exponent α se pohyboval mezi 2 a 3. To naznačuje jednoiontový původ MCA. V uvedeném intervalu hodnot

se exponent α pohybuje často, a to jak kvůli nejistotě v určení saturované magnetizace M_S , tak kvůli pouze přibližně jednovariantní mikrostruktuře martensitu. Svou roli hraje i existence mozaikových bloků v monokrystalech Ni-Mn-Ga.

Experiment s monokrystalem $\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{30,4}\text{Ga}_{19,1}$ s NM strukturou martensitu ukázal, že anizotropní konstanta $|K_1| = 2,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ při 300 K vzrostla v absolutní hodnotě na $|K_1| = 5,0 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ při 10 K [80]. Nepotvrdily se tu výpočty [60], které předvídají škálování K_1 s tetragonalitou c/a . Rovněž anizotropní konstanta K_2 tu byla zanedbatelná oproti dříve publikované práci [63], kde vzorky měly vícevariantní mikrostrukturu.

Teplotní závislost $K_1(T)$ v martensitu $\text{Ni}_{49,7}\text{Mn}_{29,1}\text{Ga}_{21,2}$ s 10M strukturou, dříve označovanou 5M, ukázala jednoiontový původ MCA, $K_1(T) \sim [M_s(T)]^3$ [63].

MCA byla zkoumaná rovněž jako funkce chemického složení v polykrystalech $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1+z}$ ($x + y + z = 0$) při teplotách 77 až 300 K [77]. Tam se ukázalo, že v $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$, tedy pro fixní koncentraci galia ($z = 0$) a současně rostoucí koncentraci manganu na úkor niklu roste $|K_1|$ z cca $1,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pro $x = 0,15$ na $3,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pro $x = 0$. V $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+y}\text{Ga}_{1-y}$, tedy pro fixní koncentraci niklu ($x = 0$) a rostoucí koncentraci manganu na úkor galia klesá K_1 z $3,6 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pro $y = 0$ na $2,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ pro $y = 0,1$. Nedostatkem práce [77] byla neznámá struktura studovaných vzorků a u Ni_2MnGa byla udaná příliš vysoká teplota martensitické transformace $T_M \approx 250 \text{ K}$. Ve stechiometrickém Ni_2MnGa by teplota T_M dosahovala hodnoty pouze $T_M = 202 \text{ K}$ [4].

Struktura byla naopak známá v publikaci [87], kde se studovala rovněž závislost MCA na chemickém složení pro 10M $\text{Ni}_{54-x}\text{Mn}_{25+x}\text{Ga}_{21}$. Zjistil se nárůst anizotropní konstanty K_1 s rostoucí koncentrací manganu při konstantní koncentraci galia (a tedy při klesající koncentraci niklu). To se vysvětlilo v souladu s výpočty [60,62] jako lokální modifikace krystalového pole u niklových atomů kvůli přítomnosti antiferomagneticky uspořádaných atomů manganu.

Závislost MCA u polykrystalického Ni-Mn-Ga dopovaného Gd a Ti byla studována metodou pravidla přiblížení k magnetickému nasycení (rovnice (52)) v článku [93]. Potvrdil se závěr Albertini a kol. [77], že substituce atomů galia za atomy dopantů vede k poklesu MCA. Nebyl ovšem testován zásadní předpoklad nahodilé orientace krystalitů ve zkoumaných vzorcích, který zvolená metoda určení K_1 vyžaduje.

Byla též studována MCA u polykrystalického Ni-Mn-Ga dopovaného chromem, kterým byly nahrazeny atomy manganu [94]. Autoři dospěli k závěru, že stechiometrická sloučenina Ni_2MnGa má za nízkých teplot vyšší MCA než dopované $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Ga}$, podobně jako Albertini a kol. [77].

Vybrané absolutní hodnoty K_1 pro Ni-Mn-Ga jsou uvedeny v tabulce 6. Pro srovnání ještě uvádíme v tabulce 4 hodnoty K_1 pro některé chemické prvky [37].

Tab. 6 Absolutní hodnota anizotropní konstanty K_1 pro slitiny Ni-Mn-Ga. Složení slitin je uvedeno v at. %.

Slitina	T (K)	$ K_1 $ (10^5 J/m ³)	Reference
nízké teploty			
Ni _{49,0} Mn _{23,5} Ga _{27,5}	5	3,24	[79]
Ni _{49,7} Mn _{29,1} Ga _{21,2}	10	3,0	[63]
Ni _{50,0} Mn _{25,0} Ga _{25,0}	4,2	4,3	[89]
Ni _{50,0} Mn _{25,0} Ga _{25,0}	78	3,6	[78]
Ni _{50,0} Mn _{27,5} Ga _{22,5}	77	2,6	[77]
Ni _{50,5} Mn _{30,4} Ga _{19,1}	10	5,0	[80]
Ni _{53,5} Mn _{23,0} Ga _{23,5}	4,2	6,0	[89]
Ni _{53,75} Mn _{21,25} Ga _{25,0}	77	1,8	[77]
vysoké teploty			
Ni _{48,0} Mn _{31,0} Ga _{21,0}	293	1,7	[86]
Ni _{48,7} Mn _{29,1} Ga _{22,2}	300	1,6	[95]
Ni _{48,7} Mn _{29,1} Ga _{22,2}	218 < T < 251	2,1	[95]
Ni _{48,8} Mn _{28,6} Ga _{22,6}	283	2,0	[82]
Ni _{48,8} Mn _{28,6} Ga _{22,6}	130	2,65	[82]
Ni _{49,7} Mn _{29,1} Ga _{21,2}	300	1,65	[63]
Ni _{49,8} Mn _{28,5} Ga _{21,7}	300	1,5	[75]
Ni _{50,0} Mn _{25,0} Ga _{25,0}	<200	2,0	[81]
Ni _{50,0} Mn _{28,5} Ga _{21,5}	300	1,55	[87]
Ni _{50,0} Mn _{31,5} Ga _{18,5}	300	1,8	[87]
Ni _{50,5} Mn _{29,4} Ga _{20,1}	300	1,7 (K_a)	[88]
Ni _{50,5} Mn _{29,4} Ga _{20,1}	300	0,9 (K_b)	[88]
Ni _{50,5} Mn _{30,4} Ga _{19,1}	300	2,6	[80]
Ni _{50,5} Mn _{30,4} Ga _{19,1}	300	1,44	[85]
Ni _{50,7} Mn _{28,4} Ga _{20,9}	300	1,67	[85]
Ni _{51,3} Mn _{24,0} Ga _{24,7}	256	2,45	[76]

1.6.2 Slitiny odlišné od Ni-Mn-Ga

MCA se studovala i u dalších Heuslerových slitin a slitin vykazujících jev magnetické tvarové paměti. Systém Ni-Fe-Ga studovali autoři [96,97] a příslušné hodnoty K_1 jsou uvedeny spolu s údaji o dalších (především Heuslerových) slitinách v tabulce 7. Pro systém Ni_{55-x}Fe₁₈Ga₂₇Co_x ($x = 1 - 6$) [98] se tvrdí pro $x = 2$, že K_1 mění znaménko kolem 100 K, což naznačuje, že systém byl směsí NM a 10M nebo NM a 14M martensitu. Také při teplotě 4,2 K byla detekovaná změna charakteru MCA z jednoosé na planární při změně koncentrace kobaltu ze 2 na 3 at.%. V práci [98] však chybí určení struktury zkoumaných slitin.

Tab. 7 Absolutní hodnota anizotropní konstanty K_1 pro vybrané slitiny vykazující jev magnetické tvarové paměti. Složení je uvedeno v at.%. V práci [46] byla anizotropní konstanta K_1 určena měřením točivého momentu, [54] a [55] využívají TR-MOKE. V práci [55] se pozorovala změna K_1 z kladných do záporných hodnot pro rostoucí tloušťku filmu, což odpovídá změně směru osy snadného magnetování při změně tloušťky filmu.

Slitina	T (K)	$ K_1 $ (10^5 J/m ³)	Reference
nízké teploty			
Fe _{68,8} Pd _{31,2}	10	2,0	[90]
Fe ₇₅ Pt ₂₅	4,2	3,8	[99] ^a
Cu _{50,0} Al _{25,0} Mn _{25,0}	5	0,05	[46]
Co ₃₇ Ni ₃₄ Al ₂₉	10	3,9	[100] ^b
Co ₄₁ Ni ₃₂ Al ₂₇	5	3,2	[101]
Co ₄₁ Ni ₃₂ Al ₂₇	10	3,3	[102]
Co _{47,5} Ni _{22,5} Ga _{30,0}	4,2	1,11	[103]
Ni ₄₉ Fe ₁₈ Ga ₂₇ Co ₆	10	2,2	[98]
Ni _{50,0} Mn _{37,5} Sn _{12,5}	10	0,7	[104]
Ni _{51,5} Fe _{22,0} Ga _{26,5}	10	1,3	[97]
Ni _{54,2} Fe _{19,3} Ga _{26,5}	5	1,8	[25]
vysoké teploty			
Mn _{2,6} Co _{0,3} Ga _{1,1}	300	8,1	[54]
Fe ₄₄ Mn ₂₈ Ga ₂₈	300	7,6	[105]
Fe _{50,0} Cr _{25,0} Si _{25,0}	300	0,027	[106]
Fe ₇₀ Pd ₃₀	300	1,6	[107]
Fe ₇₀ Pd ₂₇ Cu ₃	300	2,4	[107]
Cu _{72,0} Al _{22,9} Mn _{5,1}	173	0,8	[108]
Co _{36,9} Ni _{32,8} Al _{27,1} Fe _{3,3}	300	3,47	[109]
Co _{50,0} Mn _{25,0} Al _{25,0}	300	0,041	[55]
Co _{50,0} Mn _{25,0} Ge _{25,0}	300	0,041	[110]
Ni _{49,5} Fe _{14,5} Mn _{4,0} Ga _{26,0} Co _{6,0}	300	1,5	[111]

^aPoužita hodnota pro fct martensit s mřížkovými parametry $c < a$ [99]

^bZde je možný vliv indukované anizotropie [100].

1.7 Tenké filmy Ni-Mn-Ga

Existují v zásadě dvě možnosti přípravy tenkých vrstev Ni-Mn-Ga. Jedna možnost je vyřiznutí tenkých plátků z monokrystalů Ni-Mn-Ga s následným mechanickým a chemicko-mechanickým leštěním nebo broušením a elektrochemickým leštěním. Vzniklé fólie jsou stále monokrystaly. Ovšem takto připravené fólie jsou minimálně asi 60 μ m tlusté. Navíc ztenčování monokrystalu je spojené s velkými ztrátami materiálu, a proto je neekonomické. Jiná alternativa je depozice tenkých vrstev na substrát naprašováním. Vzniklá struktura filmu závisí na různých parametrech, např. na teplotě substrátu. V případě Ni-Mn-Ga deponovaného magnetronovým naprašováním na substrát MgO je pro teplotu substrátu 573 K dosažena austenitická fáze, pro teplotu 623 K dostáváme směs 14M a NM martensitu, pro 673 K obdržíme modulovaný martensit 14M. Pro 873 K se získá vícefázový materiál, kde jednou z fází je Ni₃Ga, ale žádná z fází neodpovídá požadované martensitické struktuře.

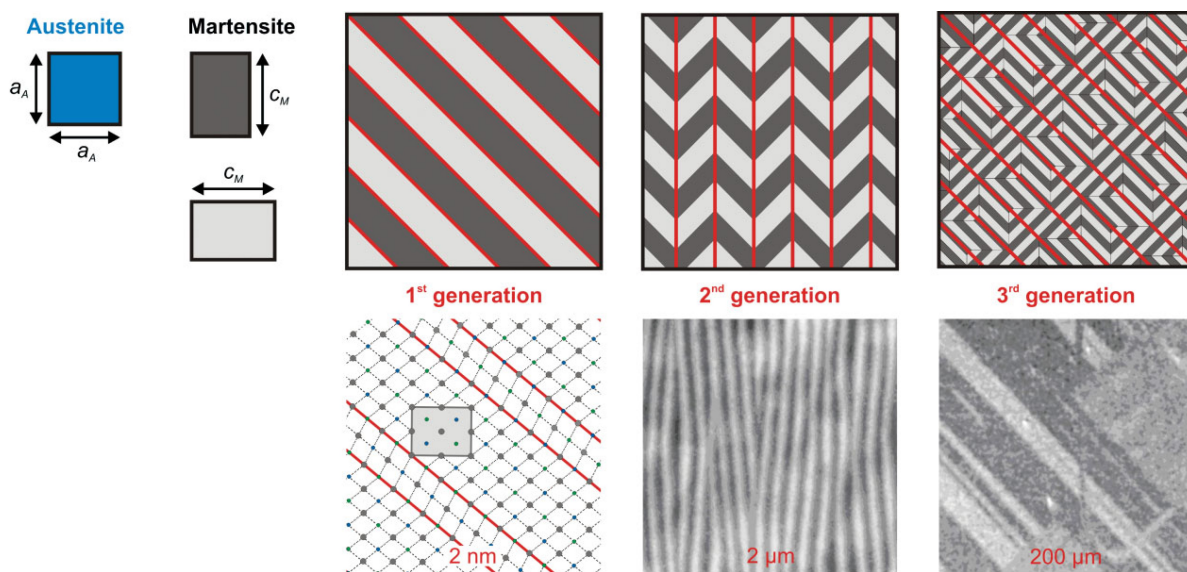
Filmy mohou vykazovat polykrystalickou strukturu, vláknitou texturu, nebo epitaxní relaci k substrátu. Protože filmy Ni-Mn-Ga jsou obvykle deponovány při vysokých teplotách ve fázi kubického austenitu, monokrystalické substráty s kubickými elementárními buňkami jsou nejvhodnější pro epitaxní růst. Příkladem je GaAs(001), Al₂O₃(110), SrTiO₃(100) a MgO(100). V disertaci jsme používali monokrystaly MgO(100). Pokud by krystalová mřížka austenitu Ni-Mn-Ga při růstu nebyla pootočená vůči krystalové mřížce MgO, došlo by k velkému mřížkovému nesouladu $(a_{\text{MgO}} - a_{\text{A}})/a_{\text{A}}$ o výši -27,6% (mřížkový parametr MgO je $a_{\text{MgO}} = 0,4213$ nm, mřížkový parametr austenitu Ni₂MnGa je $a_{\text{A}} = 0,5821$ nm). Pokud je ale elementární buňka Ni-Mn-Ga otočená o 45° kolem krystalografického směru MgO(001), je mřížkový nesoulad pouze $(a_{\text{MgO}}2^{1/2} - a_{\text{A}})/a_{\text{A}} = +2,4\%$. Tento epitaxní vztah je pozorován experimentálně a uvádí se ve tvaru MgO(100)[001]||Ni-Mn-Ga(100)[011]. Rozdílný součinitel teplotní délkové roztažnosti substrátu a filmu může vést k dvojsoému mechanickému napětí. Protože mechanické napětí může indukovat martensitickou transformaci, je transformační teplota filmu deponovaného na substrátu (a tedy mechanicky napjatého) podstatně vyšší než u volně stojícího filmu.

Jak bylo výše uvedeno, během depozice je Ni-Mn-Ga ve fázi austenitu z důvodu vysokých teplot používaných při depozici. Během následného ochlazení film transformuje do martensitu. Rovina habitu mezi austenitem a martensitem je blízká krystalografické rovině (101). Protože orientace austenitu je fixovaná substrátem, musí se tetragonální a ortorombické martensity adaptovat na tuto orientaci. To má za následek, že na rozhraní substrátu je transformace brzděná rigidním substrátem, což vede k malému množství reziduálního austenitu v tenkých filmech. Dalším důsledkem je, že elementární buňky martensitu jsou nakloněny vůči substrátu cca o 10°, a proto filmy se musí při rentgenové difrakci naklonit za účelem pozorování martensitických variantů.

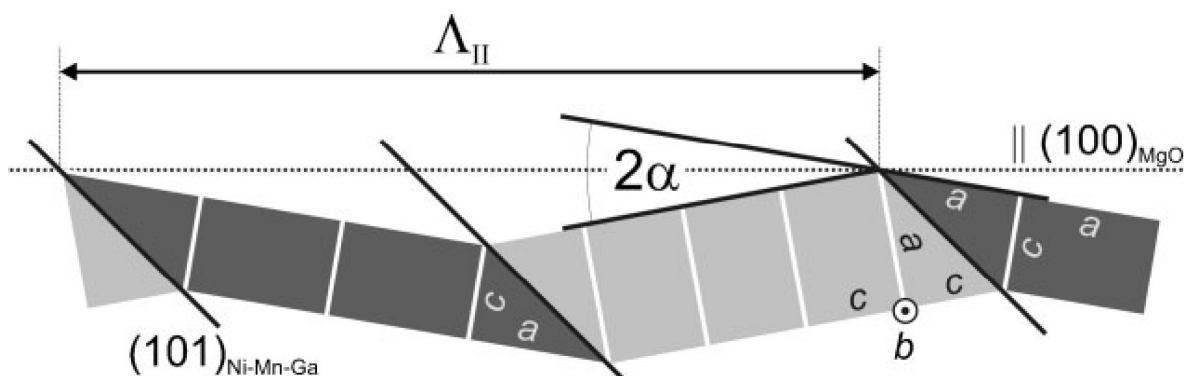
Nyní se zaměříme na dvojčatovou strukturu filmů Ni-Mn-Ga. Tu vidíme na obr. 15. Je tu řeč o třech generacích hranic dvojčatění. První generace odpovídá 14M martensitu, v němž hranice dvojčatění jsou v souladu s konceptem adaptivního martensitu (kapitola 1.6.1, reference [91,92]) uvedeny po pěti a dvou NM stavebních blocích v uvedeném pořadí. Podle Roytburda [112] tato první generace hranic dvojčatění nestačí k minimalizaci celkové energie. Druhá generace hranic dvojčatění spojuje odlišně orientované 14M varianty. Skenovací elektronová mikroskopie a mikroskopie atomárních sil ukazují dvojčatění na mnohem rozlehlejší škále délek. K rozlišení tohoto druhu dvojčatění od adaptivních nanodvojčat mluvíme o druhé generaci dvojčatění jako o mezoskopických hranicích dvojčatění. Ve srovnání s periodou dvojčatění nanodvojčatového adaptivního martensitu $A_{\text{I}} = 1,47$ nm je perioda dvojčatění A_{II} u mezoskopických hranic dvojčatění mezi desítkami až stovkami nm v závislosti na tloušťce filmu [112]. Druhá generace hranic dvojčatění vytváří povrchový profil, který je schematicky znázorněn na obr. 16. Zde prostřední osa b je umístěna v rovině, jelikož osa b u 14M mikrostruktury je téměř identická s mřížkovou konstantou austenitu a_{A} . S úhlem dvojčatění α lze odhadnout tetragonální distorzi struktury podle vztahu $c/a = \text{tg}(45^\circ - \alpha)$. Odhaduje se [112], že energie hranic dvojčatění druhé generace je o dva řády vyšší než u hranic dvojčatění první generace. Mechanické napětí dvojčatění (angl. *twinning stress*) u druhé generace může být asi o dva řády nižší než u první generace, což vysvětluje, proč magneticky indukovaná reorientace (MIR) je v tenkých vrstvách pozorovaná jen u modulovaného martensitu. Pokud opakujeme tuto proceduru na ještě rozlehlejších

délkových škálách, dostáváme typickou sobě podobnou mikrostrukturu „dvojčat uvnitř dvojčat“, kde každá generace hranic dvojčatění je otočena o úhel 45° vůči předchozí a kde se projevují fundamentálně odlišné vlastnosti [112]. Byl rozšířen koncept hierarchického martensitu až na pět různých úrovní hierarchie [113], kde základním stavebním blokem je tetragonální buňka.

Aby se dal případně Ni-Mn-Ga film oddělit od substrátu, lze užít mezivrstvy chromu mezi substrátem a Ni-Mn-Ga a vrstvu chromu pak odleptat. Mezivrstva slouží k vyrovnávání mřížkového nesouladu mezi Ni-Mn-Ga a MgO. Chrom roste epitaxně na monokrystalech MgO s orientací (100). Elementární buňka chromu je otočena o úhel 45° vůči elementární buňce MgO, což se vyjadřuje epitaxní relací $\text{MgO}(100)[001] \parallel \text{Cr}(100)[011]$. Protože elementární buňka MgO je rovněž otočena o úhel 45° vůči elementární buňce austenitu Ni-Mn-Ga, je možné představit si každou elementární buňku Ni-Mn-Ga rostlou epitaxně jako spočívající na čtyřech elementárních buňkách chromu bez vzájemných rotací mřížek Ni-Mn-Ga a chromu. Pro mřížkový parametr chromu ($a_{\text{Cr}} = 0,28839 \text{ nm}$) dostáváme mřížkový nesoulad $(2a_{\text{Cr}} - a_{\text{A}})/a_{\text{A}} = -0,9\%$ a epitaxní relaci $\text{Ni-Mn-Ga}(100)[001] \parallel \text{Cr}(100)[001]$. Dalším splněným požadavkem (testovaným např. Augerovou elektronovou spektroskopií) je minimalizace difúze chromu do Ni-Mn-Ga.



Obr. 15 Tvorba hierarchické dvojčatové mikrostruktury (koncept Roytburda [112]) od první do třetí generace dvojčat je znázorněna v horním řádku. V dolním řádku vidíme experimentální data na tenkých filmech Ni-Mn-Ga [112] pro různé generace dvojčat.



Obr. 16 Geometrický model epitaxně rostlého *c-a*-zdvojitěného 14M martensitu Ni-Mn-Ga s in-plane orientací osy *b* na MgO(100) substrátu. Rozdílné orientace variantů jsou spojené hranicemi dvojčatění $(101)_{14M}$. Λ_{II} značí periodu dvojčatění a α je úhel dvojčatění mezi dvěma odlišně orientovanými varianty [112].

V následujícím odstavci se zmíníme o magnetokrytalové anizotropii filmů a jejím rozdílu oproti objemným vzorkům. Zjistíme-li MCA filmů na základě naměřených magnetických hysterezních smyček vibračním magnetometrem, což je případ této disertace, jde opět o měření na magneticky otevřených vzorcích. Naměřené hysterezní smyčky je tedy třeba napřed korigovat na demagnetizaci. Tu lze považovat v dobré aproximaci za nulovou tehdy, pokud je směr vnějšího magnetického pole použitého při měření hysterezních smyček rovnoběžný s filmem. Mnohem obtížnější, ne-li zcela nemožné, je však korigování naměřených hysterezních smyček v poli kolmém k filmu. Důvod je v tom, že demagnetizační pole je, jak známo, (-1)-násobek součinu demagnetizačního faktoru (který lze v této konfiguraci považovat za jedničku) a magnetizace (tj. magnetický moment jednotky objemu). Ovšem určit objem filmu vyžaduje měření tloušťky filmu, která často nebývá homogenní a nejistota v určení objemu vrstvy (a tedy i její magnetizace) může být obrovská. Tedy i demagnetizační pole může být zatíženo obrovskou nejistotou a korigovaná hysterezní smyčka pak nemusí ani dávat fyzikální smysl. To si nejspíše neuvědomili autoři práce [53], kteří měřili hysterezní smyčky v poli kolmém k filmu. Považovali demagnetizační faktor pro měření v poli kolmém k filmu za jednotkový, což lze akceptovat. Ovšem značně podhodnotili (nadhodnotili) objem (magnetizaci) filmu, a tedy nadhodnotili i demagnetizační pole. To jim pro první kvadrant hysterezní smyčky vyšlo pro magnetizaci v saturaci záporně, což je nesmysl, neboť může vyjít pouze nezáporně v tomto kvadrantu.

Další aspekt je dvojčatová struktura a její vztah k MCA filmů. Tam je třeba vzít v potaz, jak byl film vyroben. Pokud byl mechanicky a elektrochemicky ztenčován z objemného monokrystalu, tak výsledný film může být stále dostatečně tlustý na to, aby se projevovala MCA stejně jako v objemném materiálu. To dokládáme v námi provedených experimentech. Pokud byl však film deponován např. magnetronovým naprašováním na vhodný substrát, tak se může vytvořit natolik jemná dvojčatová struktura martensitu, která činí MCA martensitu zanedbatelně malou, což rovněž dokládáme v našich experimentech. Malost MCA v tomto případě nastává asi buď díky zprůměrování MCA přes všechny dvojčatové varianty na zanedbatelnou úroveň nebo dokonce možná úplně vymizí i v jednotlivých dvojčatových variantech.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertace je přispět k objasnění jednotlivých vybraných typů magnetické anizotropie v Heuslerových slitinách především na bázi Ni-Mn-Ga. Důraz bude kladen zejména na magnetokrystalovou anizotropii, která je hnací silou jevu magnetické tvarové paměti vedoucí k aplikačně atraktivním vysokým deformacím indukovaným magnetickým polem. Úkolem disertace je experimentálně studovat MCA na různých formách vzorků (vlákna, nanočástice, filmy, polykrystaly, monokrystaly) a kriticky zhodnotit dosažené výsledky s ohledem na dosavadní stav poznání a na vliv formy zkoumaných vzorků. Během plnění uvedených cílů je též úkolem nadále prohlubovat svou dosavadní experimentální zkušenost s měřením ve Společné laboratoři pro magnetická studia. Výsledky jsou prezentované jednak v recenzovaných impaktovaných časopisech vydávaných v zahraničí, jednak na dedikovaných mezinárodních konferencích.

3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

3.1 Vzorky

V disertaci byly analyzovány (i) monokrystaly Ni-Mn-Ga-Co-Cu, (ii) monokrystaly $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$, (iii) polykrystaly Ni-Mn-Ga dopované Ni, Fe, Co, Cu, (iv) filmy $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{29}$, (v) film $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$. (vi) monokrystaly Ni-Mn-Ga(-B) s řízenou koercivitou, (vii) filmy $\text{Rh}_2\text{Mn}_5\text{Bi}_4$, (viii) extrudované slitiny Co-Ni-Ga, (ix) nanočástice Ni-TiO₂, (x) nanovlákná Co. Vzorky jsem sice nevyrobil, ale aspoň stručná zmínka o této výrobě je na místě. Podrobné informace pak lze najít v publikacích, jichž jsem spoluautorem.

Monokrystaly Ni-Mn-Ga-Co-Cu s nominálním chemickým složením $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Co}_3\text{Cu}_3$, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$, $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}\text{Co}_5\text{Cu}_5$, $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{22,5}\text{Ga}_{23}\text{Co}_5\text{Cu}_{3,5}$, byly vyrobeny ve firmě AdaptaMat Ltd. metodou usměrněného tuhnutí (angl. *directional solidification*) užitím zárodečného krystalu s krystalografickou orientací [001]. Poté vždy následovalo tepelné zpracování za účelem homogenizace materiálu. V případě $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ byla tato slitina udržována na teplotě 1300 K po dobu 4 dnů. Aby byla zaručena struktura Heuslerovy slitiny a aby se zamezilo výskytu trhlin, byl ingot pomalu chlazen rychlostí 50 K/h na pokojovou teplotu [114].

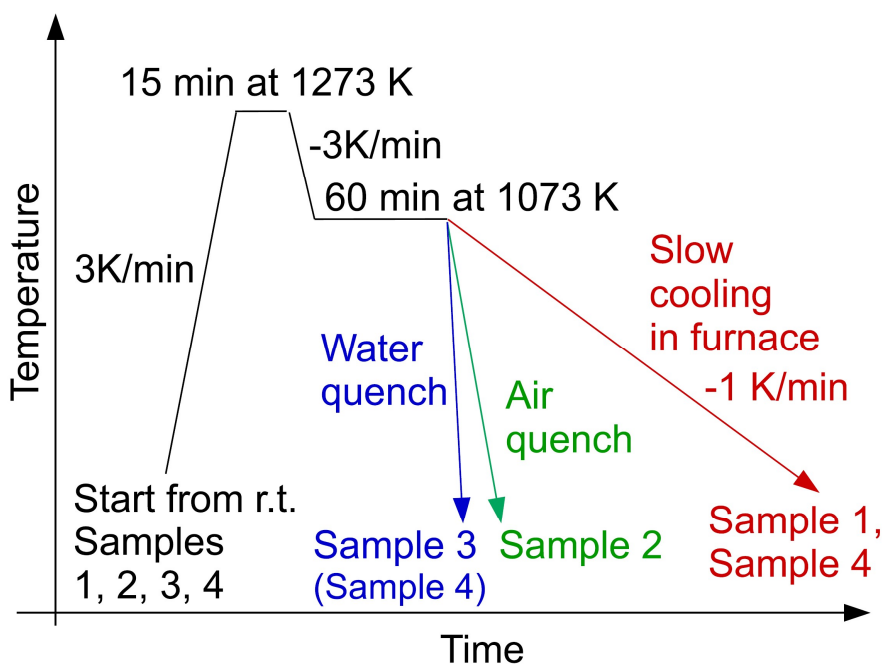
Dále jsme studovali monokrystaly s nominálním chemickým složením $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ [115]. Nesly pracovní označení CU, BSU, FZU a GF podle místa výroby. Tyto monokrystaly byly vyrobeny v laboratoři MGML na Univerzitě Karlově (krystal CU), na Boise State University v USA (krystal BSU), ve Fyzikálním ústavu AV ČR (krystal FZU) a jeden monokrystal byl vyroben ve firmě Goodfellow Cambridge Ltd. (krystal GF). Byly přitom použity nejméně dvě růstové metody, a to modifikovaná optická letmá zóna (krystaly CU a FZU), a modifikovaná Bridgemanova metoda (krystal BSU; viz [115] a reference tam uvedené). Krystaly CU ani FZU nebyly tepelně upravované, krystal BSU byl homogenizován při teplotě 1223 K po dobu 48 h, po kterém následovalo chlazení na teplotu 1023 K a udržování na ní po dobu 12 h za účelem změny uspořádání struktury z B2 na L_{21} . U krystalu GF nebyl dodavatelem uveden postup jeho výroby. Nejpravděpodobnější metoda je Bridgeman, neboť výrobce je nejspíše Eto Magnetics.

Dále byly připraveny dvě sady dopovaných Heuslerových slitin na bázi Ni-Mn-Ga. První sada sestávala z celkového počtu devíti slitin s nominálním složením $(\text{Ni}_{45}\text{X}_5)\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$, $\text{Ni}_{50}(\text{Mn}_{20}\text{X}_5)\text{Ga}_{25}$ a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}(\text{Ga}_{20}\text{X}_5)$, kde X = Ni, Co, Fe [116]. Druhá sada obsahovala dvanáct slitin Ni-Mn-Ga-Fe-Cu se složením blízkým $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ [117]. Všechny slitiny byly připraveny tavením čistých kovů elektrickým obloukem v obloukové peci Edmund Bühler MAM-1 s atmosférou argonu pod tlakem 4×10^{-4} mbar, a to v měděném kelímku chlazeném vodou. Za účelem zlepšení homogenity byly ingoty aspoň třikrát roztaveny. Několik vzorků bylo žiháno v kelímku Al₂O₃ v trubkové peci v proudícím plynném argonu při teplotě 1273 K po dobu 72 h. Poté následovalo chlazení na teplotu 1073 K, na které byly vzorky udržovány po dobu 24 h za účelem uspořádání struktury. Nakonec byly vzorky ponechány v peci, aby pomalu vychladly na pokojovou teplotu. Takovýto postup vedl ke ztrátě manganu ve výši 3,0 at. % ve srovnání s nominálním složením. S cílem snížit tuto ztrátu byla většina vzorků žihána v křemenných ampulích naplněných argonem. To vedlo ke ztrátě manganu menší než 0,5 at. %.

Filmy $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{29}$ byly rovněž připraveny magnetronovým naprašováním v aparatuře „Megatron“ vyrobené na míru firmou Bestec. Na substrát MgO od firmy MaTecK byla pokaždé naprašena vrstva Ni-Mn-Ga s očekávanou tloušťkou 100 nm a na vzorky s označením J006 – J010 také mezivrstva chromu s očekávanou tloušťkou 20 nm. Terč Ni_2MnGa byl v aparatuře umístěn 10 mm od středu depozice, mezivrstva chromu se naprašovala z bočního chromového terče. Oba terče měly průměr 52 mm a vyrobila je firma Kurt Lesker. Při naprašování byla v aparatuře argonová atmosféra s průtokem $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ a tlakem 0,5 Pa. Substrát byl při naprašování zahříván a za účelem zajištění homogenity filmu rotoval rychlostí 10 otáček za minutu. Potom chladl rychlostí 10 K/min. Podmínky naprašování se pro jednotlivé vzorky navzájem lišily [118].

Dále byla vyrobena fólie z monokrystalu s nominálním složením $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ vyrobeného firmou AdaptaMat Ltd. Z disku o průměru 3 mm a tloušťky 0,3 mm byly vybroušeny vzorky o tloušťce cca 100 μm pomocí brusného papíru, jež byly dále ztenčeny dvousvazkovým elektroštěním v roztoku 25% kyseliny dusičné a etanolu při teplotě 243 K [119].

Monokrystaly Ni-Mn-Ga s řízenou koercivitou byly získány následovně [120]: Monokrystaly se stěnami {100} o rozměrech 0,9 mm \times 2,4 mm \times 20 mm byly získány od firmy Adaptamat Ltd. Nominální složení bylo $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ (nedopovaná slitina) a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{B}_{100\text{ppm}}$ (slitina dopovaná bórem). Krystaly byly zpočátku elektroštěněny zařízením Lectropol-5 firmy Struers a vyšetřovány mikroskopií magnetických sil MFM. Potom byly rozřezány na části o rozměrech cca 0,9 mm \times 2,4 mm \times 6 mm charakterizované následně vibračním magnetometrem. Pak došlo k tepelnému zpracování, po němž došlo k broušení, elektroštěnění, pozorování MFM a k magnetometrii. Schéma teploty jako funkce času pro různá tepelná zpracování je znázorněno na obr. 17 [120].



Obr. 17 Schéma různých tepelných zpracování vzorků Ni-Mn-Ga [120].

Protože homogenizace byla provedena už výrobcem (při teplotě 1273 K po dobu 48 h), zaměřili jsme se jen na uspořádání. Vzorky byly zpracovány v křemenných ampulích naplněných argonem. Ty byly zahřáty a udržovány na teplotě 1273 K po dobu 15 minut a pak na teplotě 1073 K po dobu 60 minut za účelem odstranění uspořádání $L2_1$ a všech možných defektů a za účelem tvorby uspořádání $B2'$. Difúzní doby jsou kratší než jedna sekunda při takovýchto teplotách, a proto při aspoň jednu hodinu dlouhém tepelném zpracování je toto $B2'$ uspořádání zajištěno s velkou rezervou [120]. Teplota přechodu $B2' \rightarrow L2_1$ byla odhadnuta na 1053 K [120]. Cílem bylo získání různých koncentrací antifázových hranic pomocí přechodu $B2' \rightarrow L2_1$ při různých rychlostech změny teploty. Vzorek S3 byl rychle ochlazen ve vodě v křemenné ampuli, vzorek S2 byl rychle ochlazen ve vzduchu v křemenné ampuli, vzorky S1 a S4 byly pomalu chlazeny v peci (~ 1 K/min). V dalším kole měření byl vzorek S4 rychle ochlazen ve vodě.

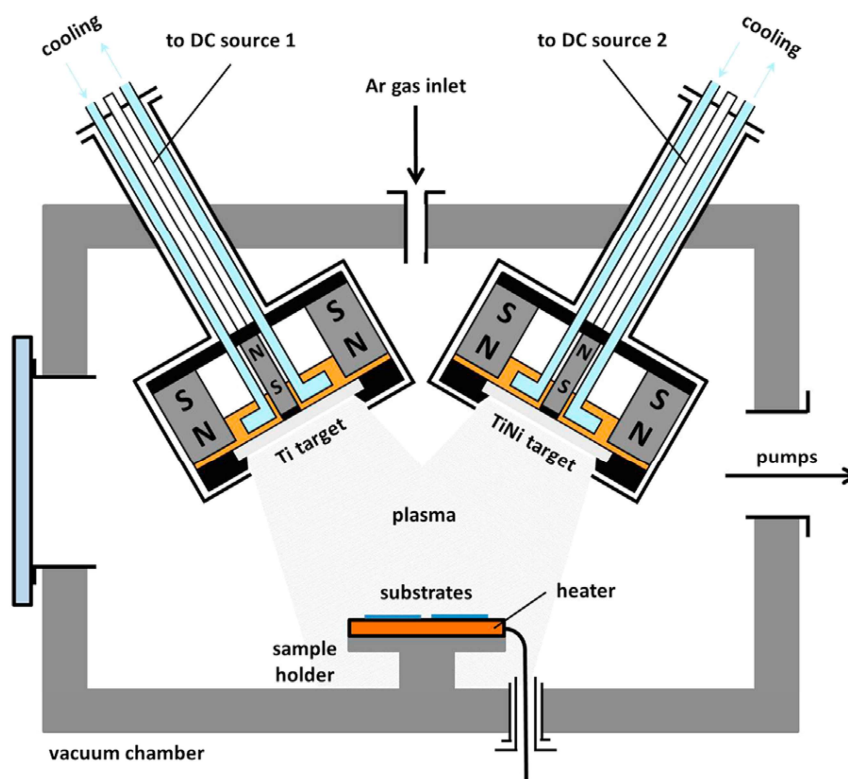
Filmy $Rh_2Mn_5Bi_4$ byly pěstované metodou epitaxního růstu na dielektrických substrátech MgO nebo SiO_2 . Substrát byl během depozice ohříván na teplotě 500 °C, přičemž depozice byla provedena v argonovém plazmatu magnetronovým naprašováním ze tří separátně kontrolovaných terčů vyrobených z čistých kovů [121].

Slitina Co-Ni-Ga měla nominální složení $Co_{49}Ni_{21}Ga_{30}$, byla získaná v polykrystalové formě od firmy Sophisticated Alloys z USA. Z původního materiálu byl vyříznut válec o délce 80 mm a počátečním průměru 8 mm za účelem horkého extrudování. Válec byl uzavřen v trubce z oceli C45, na počátku ohřát na 1473 K v konvenční peci a pak dopraven do extruzního lisu. Horký zapouzdřený ingot byl pokryt skleněnými střepy za účelem zajištění dostatečné lubrikace během zpracování. Skutečná extruzní teplota slitiny Co-Ni-Ga mohla být udržována v důsledku tepelných ztrát na 1173 K. Extruzní rychlost byla nastavena na 5 mm/s. Po extruzi byl válec Co-Ni-Ga chlazen vzduchem. Během extruze se průměr válce snížil z původních 8 mm na polovinu, tedy na 4 mm. Po ochlazení byly uříznuty dva válcové vzorky, každý o průměru 4 mm a délce 15 mm. Za účelem indukce kujné γ fáze v mikrostruktuře byl jeden vzorek žhán při 1433 K po dobu 24 h s rychlostí ohřevu 3 K/s. Následně vzorek byl ochlazen na 1133 K a držen na této teplotě po dobu 4 h. Pro postextruzní tepelné zpracování byl vzorek zapouzdřen do křemenné trubice s argonovou atmosférou. Vzorek extrudovaný bez dalšího tepelného zpracování budeme značit písmenem A, vzorek extrudovaný s následným tepelným zpracováním pak značíme písmenem B.

Ni-TiO₂ nanočástice [122] byly připraveny depozicí amorfních Ni ~ 50 at.% filmů na substráty Si/SiO₂ pomocí magnetronového naprašování ve stejnosměrném módu. Naprašovací zdroje byly umístěny nad držákem substrátu tak, že jejich osy se protínaly uprostřed držáku substrátu. Vzdálenost substrátu a zdroje byla asi 6 cm v uvedeném uspořádání. Schéma aparatury je znázorněno na obr. 18.

Použili jsme dvojici terčů s průměrem dva palce o složení Ni-50 at% Ti (výkon 100 W) a Ti (výkon 10 W). Bazální vakuum bylo 10^{-4} Pa. Čistota argonového plynu, tlak a průtok během depozice byly 99,995%, 1 Pa a 20 cm³/min v uvedeném pořadí. Předběžné naprašování obou terčů trvalo 30 minut. Depoziční rychlost byla 12 nm/min. Substráty vložené do depoziční komory nebyly ohřáté. Důvodem pro použití dvou terčů bylo nastavení chemického složení filmů NiTi. Filmy NiTi naprašované z jediného ekvatomárního terče mají obvykle sníženou koncentraci titanu. Jako substrát byly použity destičky Si(100) o rozměrech 10 mm \times 10 mm s tenkou tepelně rostlou vrstvou SiO₂ (asi 50 nm tlustou)

sloužící jako difuzní bariéra. Takto naprašené filmy byly dále žíhány jednak ve vakuové peci, jednak v autoklávu. Hlavní rozdíl v žíhání byl v teplotě (773 K a 723 K) a atmosféře ($N_2 + 3\%H_2$ a Ar).



Obr. 18 Schéma depoziční komory během naprašování [122].

Kobaltová nanovlákná [123] byla připravena za použití anodového porézního Al_2O_3 . Filmy porézního Al_2O_3 byly připraveny anodovou oxidací hliníkového disku 0,5 mm tlustého a 2,5 cm průměru o vysoké čistotě (99,995%). Dvojkrokový anodizační proces v 0,3M kyselině šťavelové byl použit za zisku hexagonálního pole pórů s průměrem asi 40 nm a vzdálenostmi mezi póry byla cca 105 nm. Před anodizací byl hliníkový terč elektroštěn po dobu dvou minut pod elektrickým napětím 20 V a teplotě asi 10°C v roztoku kyseliny chloristé a etanolu v objemovém poměru 1:4. Anodizace byla provedena pod konstantním elektrickým napětím 40 V při teplotě 2,5 °C. Po prvních 24 hodinách anodizace byl odstraněn oxid hlinitý leptáním po dobu 4 h při teplotě 60 °C ve vodném roztoku kyseliny fosforečné a kyseliny chromové. Další anodizace byla provedena za týchž podmínek po dobu čtyř hodin za zisku filmu nanoporézního Al_2O_3 o tloušťce asi 10 μm . Za účelem ztenčení bariéry na dně pórů bylo na konci druhé anodizace elektrické napětí sníženo sekvenčně faktorem $2^{-1/2}$ ze 40 na 5 V v šesti krocích po cca šesti minutách. Konečně póry byly mírně rozšířeny leptáním po dobu 5 min v 5% vodném roztoku H_3PO_4 při teplotě 35 °C. Elektrodepozice kobaltových nanovláken byla provedena v elektrolytu Wattsova typu za pulzních podmínek. Elektrolyt měl složení 250 g/l $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ a 40 g/l H_3BO_3 v H_2O . pH roztoku bylo 3,6. Byla použita depoziční cela s hliníkovým diskem sloužícím jako katoda a sítí platinových vláken sloužící jako anoda. Napěťové obdélníkové pulzy byly zajišťovány zdrojem Keithley 2400C SourceMeter. K naplnění pórů kobaltem zhruba do poloviny

bylo třeba 8000 pulzů. Teplota elektrolytu vzrostla během depozice o 2 °C z počátečních 30 °C.

3.2 Experimentální metody

K získání informací o magnetické (magnetokrystalové) anizotropii zkoumaných vzorků jsme měřili magnetické hysterezní smyčky vibračním magnetometrem. Jeho princip je vyložen v kapitole 1.3.2.1. Byl přitom zejména použit komerční vibrační magnetometr, který je součástí systému pro měření fyzikálních vlastností PPMS (Physical Property Measurement System) vyvinutého firmou Quantum Design z USA. Tento systém umožňuje vedle měření magnetického momentu většího než 10^{-6} emu (platí vztah $1 \text{ emu} = 1 \text{ mA}\cdot\text{m}^2$) uvedenou metodou mnoho dalších experimentů, jako jsou měření střídavé magnetické susceptibility, elektrického odporu, Hallova napětí, měrného tepla, tepelné vodivosti, točivého momentu, a sice v širokém oboru teplot (od mK do 1000 K), magnetických polí (do 14 T) a hydrostatických tlaků (do 6 GPa). Magnetické pole je v systému PPMS buzeno supravodivým solenoidem vyrobeným ze slitiny Nb-Ti (9-T magnet v PPMS 9) nebo Nb₃Sn (14-T magnet v PPMS 14), a proto je k jeho provozu zapotřebí kapalné hélium.

Nyní popíšeme postup měření s vibračním magnetometrem PPMS. Do značné míry je toto měření ovládáno softwarem PPMS MultiVu. Předpokládejme, že žádný experiment není aktivní na počátku, že systém je udržován na pokojové teplotě 300 K, magnetické pole uvnitř aparatury je nulové a že tlak v aparatuře je roven atmosférickému tlaku. Nejprve uvolníme a sejmemé vázání obepínající uzávěr vzorkové komory s gumovým těsnicím kroužkem a uzávěr s kroužkem odebereme. Pak vezmeme tyčový držák s fixační pružinou ovládanou vrchní páčkou. Tento držák se v PPMS používá k uchopení a přenášení inzertů, což jsou nosiče vzorku vybavené k měření měrného tepla, tepelné nebo elektrické vodivosti. Do spodní části tohoto držáku vsuneme detekční cívky mající konfiguraci gradiometru, mezi kterými vzorek vibruje během měření magnetického momentu. Cívky zafixujeme v držáku pružinou sklopením jeho vrchní páčky do vodorovné polohy a vsuneme do vzorkové komory. Následovně vsuneme do vzorkové komory vzorkovou tyč se stíněním opatřenou gumovým těsnicím kroužkem. Na vzorkovou tyč pak nasadíme motor VSM, připevníme jej vázáním a připojíme jej k řídicí elektronice. Do šedého LEMO konektoru v zadní části aparatury pak připojíme předzesilovač. Pokud chceme měřit mezi 400 K a 1000 K, je třeba k motoru připojit ještě přídatný konektor k regulaci teploty. Počkáme 30 sekund a dáme povel k aktivaci VSM. Dáme následně příkaz k instalaci/odstranění vzorku, vybereme si mezi režimem Standard (teploty mezi 1,7 K a 400 K) nebo Oven (pro měření mezi 300 K a 1000 K). Pak vložíme tyč se vzorkem do aparatury. Tyč je opatřena navrchu magnetickým prstencem, který ji fixuje v motoru během experimentu. Dále postupujeme intuitivně podle instrukcí PPMS MultiVu ohledně cílového adresáře pro ukládání dat a informací o složení vzorku, jeho tvaru, názvu, velikosti, hmotnosti apod. Následuje polohování vzorku v detekčních cívkách. To probíhá v systému PPMS automatizovaně na rozdíl od některých jiných komerčních vibračních magnetometrů. Měří se polohová závislost elektrického napětí indukovaného vzorkem, který vibruje uvnitř detekčních cívek. Tato závislost se automaticky prokládá modelovou závislostí platnou pro kmity magnetického dipólu. Maximum absolutní hodnoty elektrického

napětí v modelové závislosti se pak považuje za polohu vzorku (sedlový bod). V této fázi se tak rovněž určí automaticky konstanta úměrnosti mezi elektrickým napětím a jeho magnetickým momentem. Poloha vzorku na standardizovaném držáku VSM PPMS (lze však použít i vlastní držák) má ležet mezi 33 – 37 mm od spodního konce držáku pro měření mezi 1,7 K a 400 K, u držáku pro měření mezi 400 K a 1000 K je tolerance větší. Polohovat vzorek lze při jakékoliv teplotě mezi 1,7 K a 400 K. Pokud chceme polohovat pod 270 K, je třeba před polohováním snížit tlak ve vzorkové komoře vývěvou na cca 10 Torr a pak chladit na požadovanou teplotu. Po provedení polohování je třeba v tomto případě systém ohřát na teplotu 300 K a dát povel k uzavření komory. Pro provádění měření je vhodné zajistit, aby tlak v komoře byl cca 10 Torr, což dostačuje k dobrému tepelnému kontaktu vzorku a héliového plynu, který slouží jako chladicí médium. K měření je nejpohodlnější užívat sekvence, jimiž lze nastavovat teplotu, magnetické pole, amplitudu a frekvenci vibrací, rozsah voltmetru v předzesilovači, integrační dobu. Lze též programovat případné provádění dotyku držáku vzorku se dnem cívek po předem stanovených intervalech změny teploty, změny magnetického pole nebo časových intervalech nebo tento dotyk provést jednorázově. Posledně jmenovanou variantu je vhodné provést před zahájením měření magnetické hysterezní smyčky při dané teplotě, neboť aparatura i držák vzorku s měnící se teplotou mění své rozměry.

Máme-li tedy naměřené magnetické hysterezní smyčky vibračním magnetometrem, je třeba mít na zřeteli, že zkoumané vzorky jsou magneticky otevřené. My jsme pracovali vždy se vzorky tvaru kvádrů či filmy. Je tu tedy třeba uvážit vliv tvarové anizotropie a naměřenou hysterezní smyčku korigovat na demagnetizaci (viz kapitola 3). To lze provést u materiálu vykazujícího martensitickou transformaci ve feromagnetickém stavu měřením magnetické hysterezní smyčky feromagnetického austenitu. Směrnice tečny této smyčky v slabých magnetických polích udává hledaný demagnetizační faktor, neboť magnetokrystalová anizotropie feromagnetického austenitu je mnohem slabší než u feromagnetického martensitu. Tímto demagnetizačním faktorem lze korigovat následně magnetické hysterezní smyčky naměřené u martensitu proto, že během martensitické transformace se makroskopické rozměry vzorku prakticky nemění. Takto jsme opravdu korekci na demagnetizaci většinou prováděli.

Pokud není zkoumaný materiál v austenitu již feromagnetický, je nutné postupovat jinak. Je možné v tomto případě měřit magnetickou hysterezní smyčku vhodného feromagnetika (např. niklu) se stejnými rozměry, stejným tvarem a stejnou orientací vůči magnetickému poli jako má zkoumaný vzorek, a to s magnetickým polem rovnoběžným s osou snadného magnetování. Směrnici takto naměřené hysterezní smyčky v slabých magnetických polích pak lze opět použít jako demagnetizační faktor.

Existují sice rovněž analytické formule pro demagnetizaci vzorků tvaru elipsoidu a kvádrů, ty však dávají příliš vysoké hodnoty demagnetizačního faktoru. To vede k podhodnocení velikosti anizotropní konstanty K_1 získané z naměřených hysterezních smyček. U hysterezních smyček měřených v ose snadného magnetování může jejich korekce na demagnetizaci počítaná podle uvedených formulí vést dokonce k nefyzikálnímu průběhu těchto smyček a zcela znemožnit určení anizotropních konstant. To je případ reference [53].

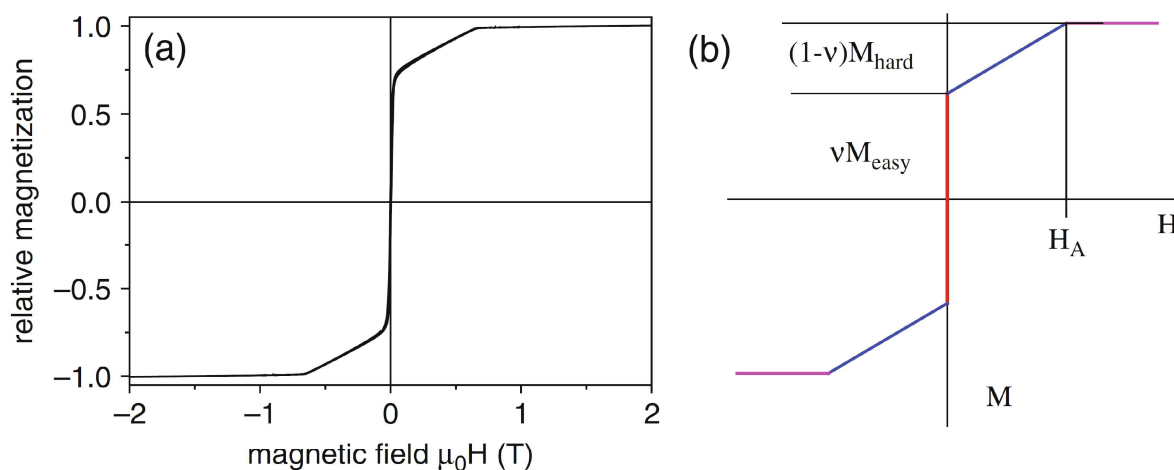
Pokud máme naměřené magnetické hysterezní smyčky martensitu Ni-Mn-Ga s nemodulovanou nebo 10M strukturou s polem podél osy obtížného magnetování,

Ize po korekci těchto smyček na demagnetizaci určit anizotropní konstanty K_1 a K_2 pomocí Sucksmithovy-Thomsonovy metody [39] (viz vzorce (50) a (51)). To jsme činili v pracích [114, 115, 124].

Při teplotách blízkých se Curieově teplotě se u Ni-Mn-Ga a podobných slitin může vyskytovat magneticky indukovaná reorientace, jež znemožní určit anizotropní konstanty K_1 a K_2 Sucksmithovou-Thomsonovou metodou. V takovém případě se dá křivka prvotního magnetování naměřená v magnetických polích nižších než spínací pole H_{SW} (obr. 8) po korekci na demagnetizaci extrapolovat lineárně až k polím odpovídajícím saturované magnetizaci. Nejnižší takové pole se považuje za anizotropní pole. Anizotropní konstantu K_1 pak lze určit vztahem (23), anizotropní konstanty vyšších řádů jsou touto metodou nedostupné.

Pokud máme vzorek s dvojvariantní strukturou, čili pokud vedle snadného variantu ještě ve vzorku existuje obtížný variant, lze i z jeho naměřené magnetické hysterezní smyčky odhadnout anizotropní konstantu K_1 , byť nikoliv Sucksmithovou-Thomsonovou metodou. Hysterezní smyčka takového vzorku je schematicky znázorněna na obr. 19 při zanedbání demagnetizačního faktoru nebo faktoru velmi malého.

Zjednodušeně si lze takovou smyčku představit jako po částech lineární, z nichž úsek (I) v nejslabších polích se jeví stejně jako během magnetování podél osy snadného magnetování. Následuje úsek (II) středních magnetických polí jeví se jako magnetování podél osy obtížného magnetování. Nakonec následuje úsek (III) saturované magnetizace. Anizotropní pole H_A lze zde odhadnout jako průsečík dvou přímkou, které jsou regresními přímkami úseků (II) a (III). Následně lze anizotropní konstantu K_1 odhadnout užitím vztahu (23). To jsme provedli v práci [119], byť jsme v ní tuto smyčku explicitně neukazovali.



Obr. 19 Magnetická hysterezní smyčka monokrystalu 10M obsahujícího snadný a obtížný variant měřená téměř podél os snadného/obtížného magnetování. (a) experiment, (b) model [9]. Mírný náklon experimentální křivky (a) je způsoben demagnetizací.

Máme-li k dispozici polykrystal s nahodilým uspořádáním krystalitů, lze naměřené hysterezní smyčky po jejich korekci na demagnetizaci fitovat ve vysokých magnetických polích podle pravidla přiblížení k magnetickému nasycení (rovnice (52)). Z koeficientu a_2 pak lze určit anizotropní konstantu K_1 podle vztahů (55), (56) podle toho, zda zrna jsou

kubická či jednoosá. Ačkoliv jsem se takovými vzorky nezabýval, považuji za vhodné tento způsob v této kapitole rovněž zmínit, neboť přiblížení k magnetickému nasycení bylo analyzováno v naší publikaci [120] u monokrystalů Ni-Mn-Ga obsahujících antifázové hranice.

Naopak jsem vyšetřoval texturované polykrystaly Ni-Mn-Ga dopované niklem, železem, kobaltem a mědí, tedy materiály s přednostní orientací zrn (reference [116,117,125]). U magnetických hysterezních smyček takových vzorků nelze použít Sucksmithovu-Thomsonovu metodu, protože by vedla k silnému podhodnocení anizotropní konstanty K_1 a naopak k silně nadsazené hodnotě anizotropní konstanty K_2 . Není možné použít ani pravidlo přiblížení k magnetickému nasycení, protože není splněn předpoklad nahodilé orientace zrn. Také druhá derivace hysterezní smyčky změřené u feromagnetického martensitu nemusí vykazovat žádné lokální minimum, jež, pokud existuje a je-li jednoznačné, podle publikace [41] odpovídá anizotropnímu poli. Na absenci tohoto minima jsme skutečně během analýzy hysterezních smyček našich vzorků narazili. Proto jsme se rozhodli, že hysterezní smyčky korigované na demagnetizaci numericky integrujeme podle vztahu (5). Sice jsme tak nezískali přímo anizotropní konstantu K_1 (o ostatních anizotropních konstantách ani nemluvě), dostali jsme ale aspoň kvalitativně představu o závislosti absolutní hodnoty K_1 na složení uvedených slitin.

Anizotropní konstanty K_1 , K_2 (nebo aspoň kvalitativní obraz jejich chování) jsme určovali převážně měření hysterezních smyček systémem PPMS. U tetragonálních monokrystalů Ni-Mn-Ga-Co-Cu s nedomulovanou strukturou martensitu [124] jsme se pokoušeli získat rovněž informaci též o anizotropní konstantě K_3 . To podle vzorce (10) vyžaduje měření hysterezních smyček vzorku, který je třeba mezi jednotlivými měřeními otočit o určitý úhel okolo osy obtížného magnetování; magnetické pole přitom stále leží v rovině snadného magnetování. Naměřené hysterezní smyčky je třeba integrovat podle formule (5) a získanou úhlovou závislost anizotropní energie fitovat podle vzorce (10). Sice tento experiment s vibračním magnetometrem PPMS lze provést, ale je to zbytečně náročné na manipulaci se vzorkem. Proto jsme použili vibrační magnetometr Princeton Applied Research PAR 155, který pracuje v magnetickém poli generovaném elektromagnetem chlazeným vodou. Maximální dosažitelné pole je v této aparatuře 1,6 T, ale to pro naše účely stačilo, neboť toto pole je mnohem vyšší než anizotropní pole zkoumaných vzorků. Držák vzorku je připevněn k motoru s otočnou hlavou a osa držáku je kolmá na směr magnetického pole, jež na rozdíl od PPMS míří vodorovně (v PPMS magnetické pole míří svisle). Manipulace se vzorkem tak byla výrazně jednodušší a zároveň přesnější, co se týče změn orientace vzorku vůči vnějšímu magnetickému poli, než je tomu u PPMS, neboť stačilo vždy jen pootočit hlavou motoru mezi jednotlivými měřeními hysterezních smyček. Uvedený experiment jsme prováděli při teplotě 300 K.

Také byla vyšetřovaná magnetokrystalová anizotropie filmů s nominálním složením $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{29}$. Filmy byly epitaxně rostlé na substrátu MgO a je podstatné, že u MgO je jeho krystalografický směr [110] paralelní s krystalografickým směrem [100] epitaxně rostlého austenitu Heuslerovy slitiny. Tedy lze si krystalovou mřížku austenitu představit jako pootočenou o úhel 45° vůči krystalové mřížce MgO kolem krystalografického směru [001]. Omezili jsme se na měření magnetických hysterezních smyček s magnetickým polem

podél směrů MgO[100], MgO[110] a MgO[010], neboť jinak je prakticky nemožné spolehlivě určit demagnetizační pole a tím pádem ani anizotropní konstanty.

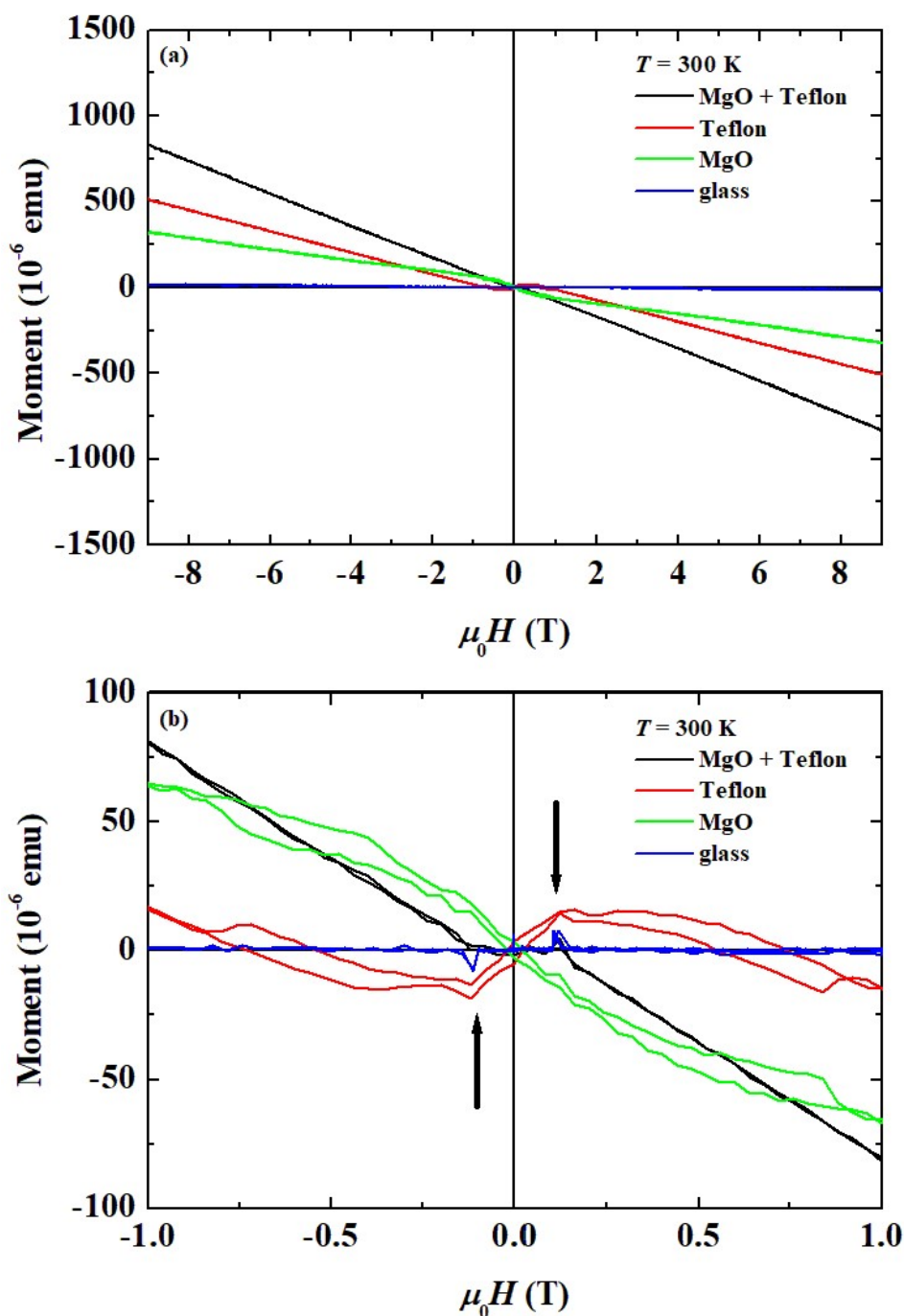
Je ovšem třeba vzít v potaz příspěvek substrátu a držáku vzorku. K měření jsme používali standardní komerční skleněný plochý držák dodaný výrobcem aparatury PPMS, tedy firmou Quantum Design. Ten jsme ovinuli spolu se vzorkem MgO teflonovou páskou o délce 10 cm kolem standardní polohy 35 mm ode dna detekčních cívek. Je tu důležité připomenout, že nebylo možno v tomto případě automatizovaně nalézt sedlový bod a tedy automatizovaně zpolohovat vzorek vůči detekčním cívkám, neboť jsme předpokládali dominantní diamagnetický příspěvek vzorku (tj. teflonové pásky a MgO dohromady). Diamagnetické ani paramagnetické vzorky nelze modelovat magnetickým dipólem, což je ovšem předpokladem při hledání sedlového bodu. Proto jsme zadali fixní polohu 35 mm, což použitý systém PPMS umožňuje. Následně jsme měřili magnetické hysterezní smyčky při několika teplotách spolu s teplotní závislostí magnetického momentu v magnetickém poli 9 T. V disertaci ukazujeme jen naměřené smyčky při 300 K a 10 K. Abychom získali informaci o magnetizaci samotného MgO, vyjmuli jsme následně MgO z teflonové pásky, kterou jsme opět ovinuli týž skleněný držák použitý v předchozím měření a toto nové měření jsme provedli za stejných podmínek jako předtím (opět bez automatizovaného hledání sedlového bodu před měřením). Příspěvek MgO jsme pak přisoudili rozdílu hysterezních smyček získaných v obou uvedených měřeních. Měření na teflonové pásce bez MgO jsme pro ověření opakovatelnosti prováděli třikrát při teplotě $T = 300$ K; mezi jednotlivými těmito měřeními se teplota měnila podle potřeb analýzy teplotní závislosti magnetického momentu a hysterezních smyček změřených při nízkých teplotách. Pro úplnost jsme ještě provedli analogické měření na prázdném skleněném držáku, ale jelikož jeho příspěvek byl zanedbatelný, příslušné křivky tu neukazujeme. Tímto měřením jsme mimoděk ověřili funkčnost detekčních cívek, jež mají konfiguraci gradiometru prvního řádu; je-li vzorek delší než vzájemná vzdálenost detekčních cívek a je-li umístěn vůči cívkám symetricky, jeho příspěvek k magnetizaci se musí celkově vyrušit.

Na obr. 20 a v detailu pak na obr. 20b vidíme naměřené magnetické hysterezní smyčky při teplotě $T = 300$ K, což byl vždy první bod celkového programu měření. Černá křivka na tomto obrázku odpovídá měření MgO ovinutého teflonovou páskou. Je vidět (zejména v obr. 20b), že k magnetickému momentu odpovídajícímu černé křivce přispívá výrazně diamagnetismus (případně též paramagnetismus), ale také slabě feromagnetismus. Červená křivka byla získaná po vytažení držáku z aparatury, vynětím MgO a opětovným ovinutím držáku touž teflonovou páskou jako při měření s MgO. Zde se kromě diamagnetického příspěvku (a případného paramagnetického příspěvku) objevuje podobně jako předtím ještě feromagnetický příspěvek neznámého původu. Zelená křivka pak odpovídá rozdílu právě popsaných křivek a měla by ideálně odpovídat příspěvku samotného MgO, tj. diamagnetiku. Jenže, jak vidíme, průběh v tomto případě není fyzikální zejména v slabých magnetických polích. Přisuzujeme to vnešeným nečistotám buď při manipulaci se vzorkem nebo v aparatuře. Obrátme však ještě pozornost k diamagnetickému příspěvku. Tabelaovaná hodnota magnetické susceptibility MgO je $-2,03 \cdot 10^{-5}$ [126]. Z námi naměřených hysterezních smyček nám vyšla hodnota magnetické susceptibility MgO jako $-1,38 \cdot 10^{-5}$. Tu jsme určili jako směrnici regresní přímky použité k proložení experimentálních dat získaných v magnetických polích nad 2 T. V literatuře uváděná naměřená magnetická

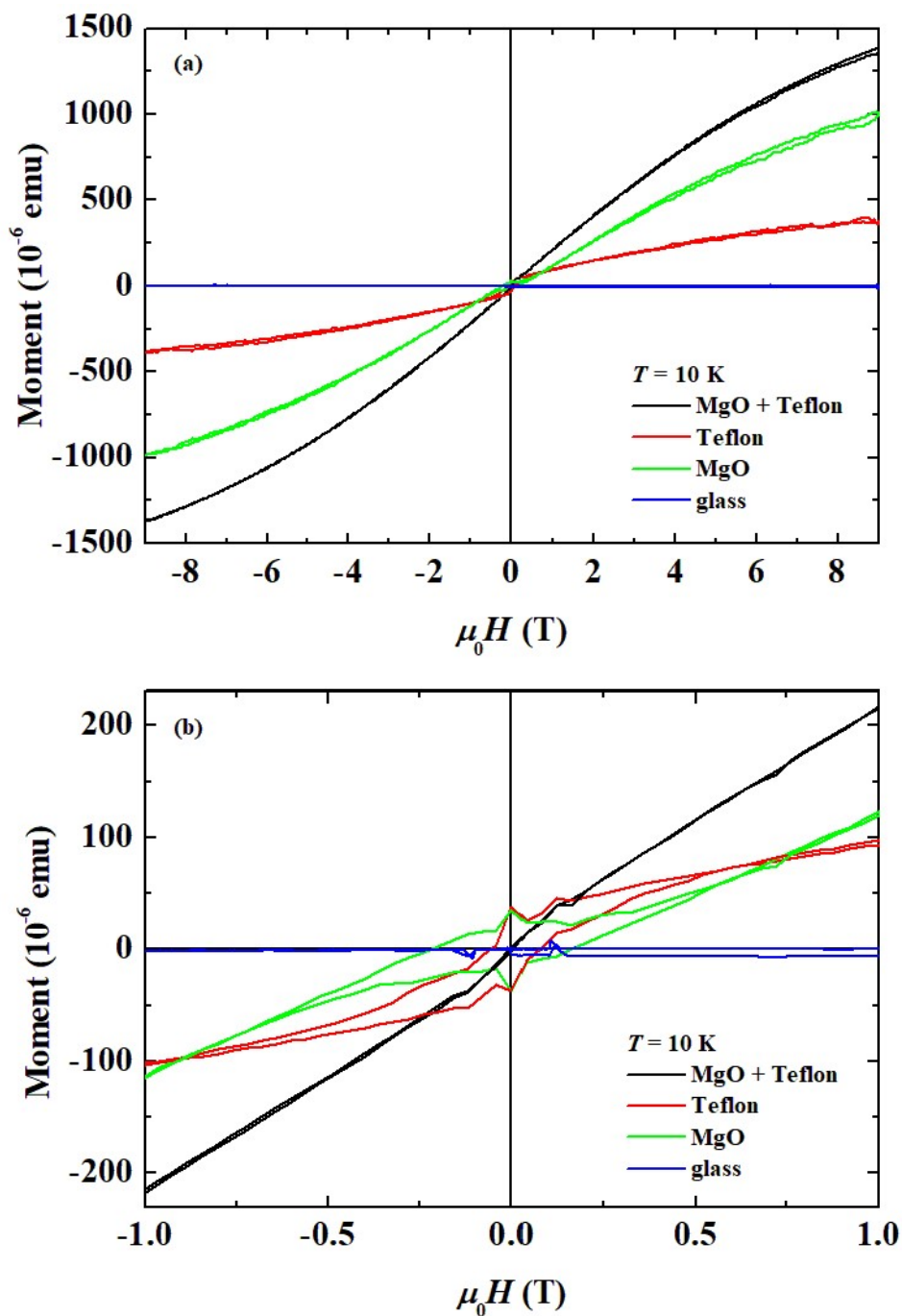
susceptibilita teflonu při teplotě 292 K činí $-1,025 \cdot 10^{-5}$ [127]. Z našich měření vyplývá hodnota $-0,76 \cdot 10^{-5}$, kterou jsme získali analogicky jako u dat získaných na MgO. Vidíme tedy, že jsme dostali poměrně velký, více než 25% rozdíl mezi námi získanými hodnotami magnetické susceptibility teflonu a hodnotami z uvedených zdrojů. Krom výše zmíněných nečistot mohlo k němu přispět i nedokonalé stanovení sedlového bodu a tedy nedokonalé polohování vzorku vůči cívkám před měřeními. Ještě uvádíme pro ilustraci hysterezní smyčku samotného skleněného držáku použitého při všech popsanych měřeních (modrá křivka na obr. 20). Je vidět, že příspěvek tohoto držáku k naměřenému magnetickému momentu je zanedbatelný v souladu s očekáváním, neboť držák zasahuje do obou cívek gradiometru VSM a jeho příspěvek by se tak měl vyrušit.

Výsledky analogického měření při teplotě $T = 10$ K uvádíme v obr. 21. Nyní je zde patrná dominance paramagnetického příspěvku k naměřenému magnetickému momentu jak MgO ovinutého teflonovou páskou (černá křivka), tak teflonové pásky bez MgO (červená křivka). Je tu ovšem opět patrný feromagnetický příspěvek u měření teflonu bez MgO, který se uplatnil i při teplotě $T = 300$ K. Zelená křivka pak odpovídá rozdílu obou předešlých křivek. Očekávali bychom diamagnetickou odezvu, tedy lineární průběh se zápornou směrnici, ale evidentně je v slabých polích tento průběh nefyzikální, jak jsme popisovali předtím u křivek měřených při teplotě $T = 300$ K. Ve vyšším poli převládá paramagnetický příspěvek k magnetizaci MgO, který byl přisouzen iontům tranzitivních kovů přítomných v MgO [128]. Ještě upozorňujeme na rozdílný magnetický moment sestupné a vzestupné větve hysterezní smyčky v 10 K, který je vidět hlavně v nejsilnějších magnetických polích.

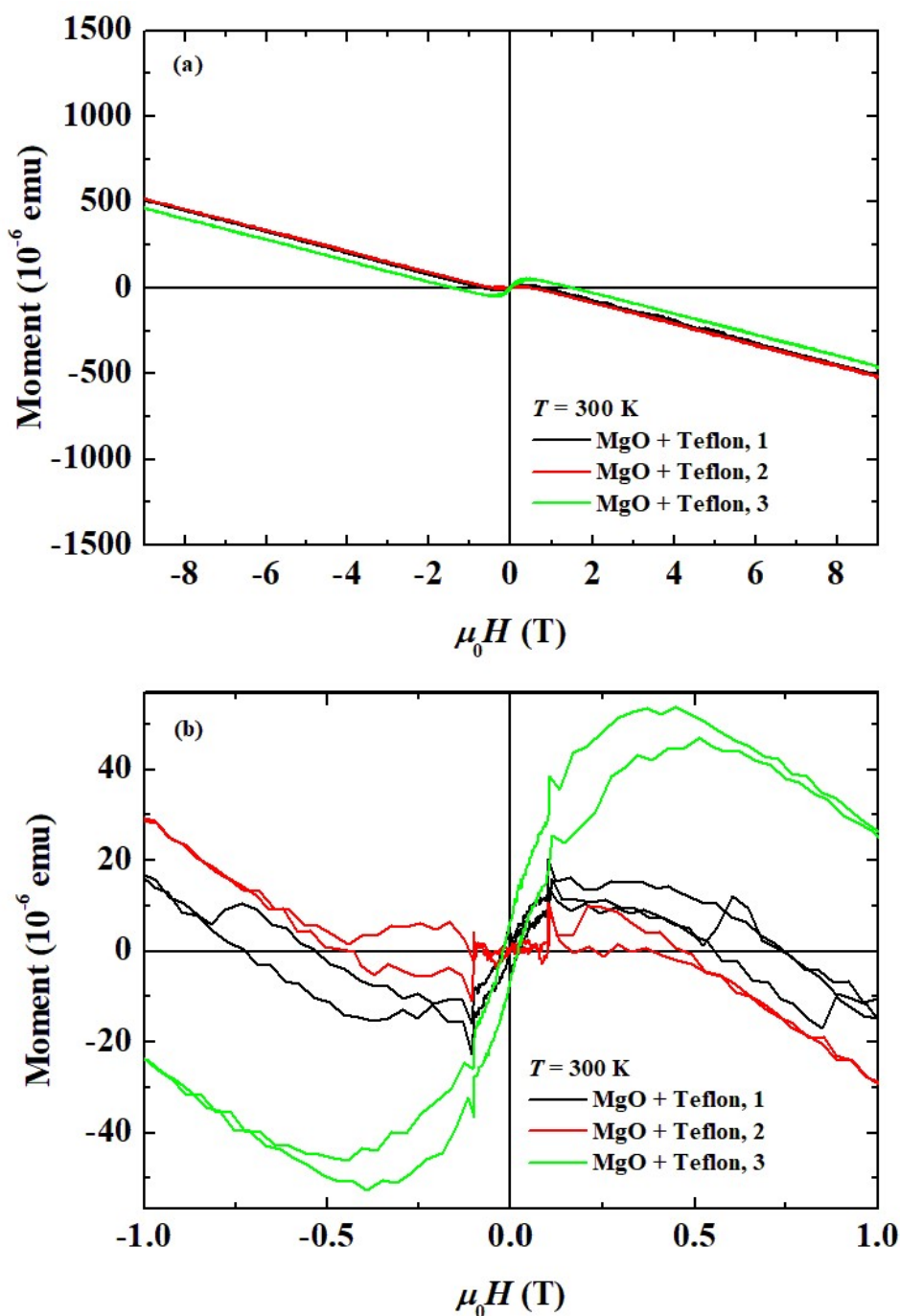
Tento rozdíl přisuzujeme změně rozměrů aparatury a držáku během měření, neboť pro úsporu času jsme čekali před měřením hysterezní smyčky pouze 15 minut na stabilizaci teploty. Na termalizaci tak masivní aparatury jako je PPMS by však bylo třeba čekat několik hodin (aspoň 4 hod), neboť aparatura byla na tuto teplotu ochlazena relativně rychle (rychlostí 4 K/min). Pozorovaná paramagnetická (feromagnetická) odezva v nízké teplotě pak značně komplikuje měření teplotních závislostí tenkých filmů na substrátu (především MgO).



Obr. 20 Magnetická hysterezní smyčka skleněného držáku se vzorkem MgO ovinutým teflonovou páskou dlouhou 10 cm (černá křivka), smyčka skleněného držáku bez MgO ovinutého touž teflonovou páskou jako v předchozím měření (červená křivka), rozdíl černé a červené křivky mající reprezentovat příspěvek samotného MgO (zelená křivka), smyčka samotného skleněného držáku použitého při všech uvedených měřeních (modrá křivka). Všechny křivky byly měřeny při teplotě $T = 300$ K. (b) detail panelu (a) v nízkém magnetickém poli. Šipkou je znázorněn artefakt vyvolaný změnou velikosti rychlosti magnetování z 1 mT/s na 20 mT/s a naopak.



Obr. 21 (a) Magnetická hysterezní smyčka skleněného držáku se vzorkem MgO ovinutým teflonovou páskou dlouhou 10 cm (černá křivka), smyčka skleněného držáku bez MgO ovinutého touž teflonovou páskou jako v předchozím měření (červená křivka), rozdíl černé a červené křivky mající reprezentovat příspěvek samotného MgO (zelená křivka), smyčka samotného skleněného držáku použitého v uvedených měřeních (modrá křivka). Všechny křivky byly měřeny při teplotě $T = 10$ K. (b) Detail panelu (a) v nízkých magnetických polích.



Obr. 22 (a) Magnetické hysterezní smyčky skleněného držáku se vzorkem MgO ovinutým teflonovou páskou dlouhou 10 cm měřené opakovaně při teplotě $T = 300$ K; prvnímú měření odpovídá černá křivka, druhému červená křivka, třetímu zelená křivka. Vzorek nebyl vytahován z aparatury mezi jednotlivými měřeními. (b) Detail panelu (a) v nízkých magnetických polích.

Nakonec jsme provedli i test reprodukovatelnosti měření magnetických hysterezních smyček teflonu bez MgO při teplotě $T = 300$ K, jehož výsledky uvádíme na obr. 22. Vidíme, že s rostoucím počtem opakování narůstal feromagnetický příspěvek. To však nevysvětlujeme „houpajícími se uhlíkovými vazbami“ (angl. *carbon dangling bonds*) v teflonu [129], ale spíše nečistotami v aparatuře.

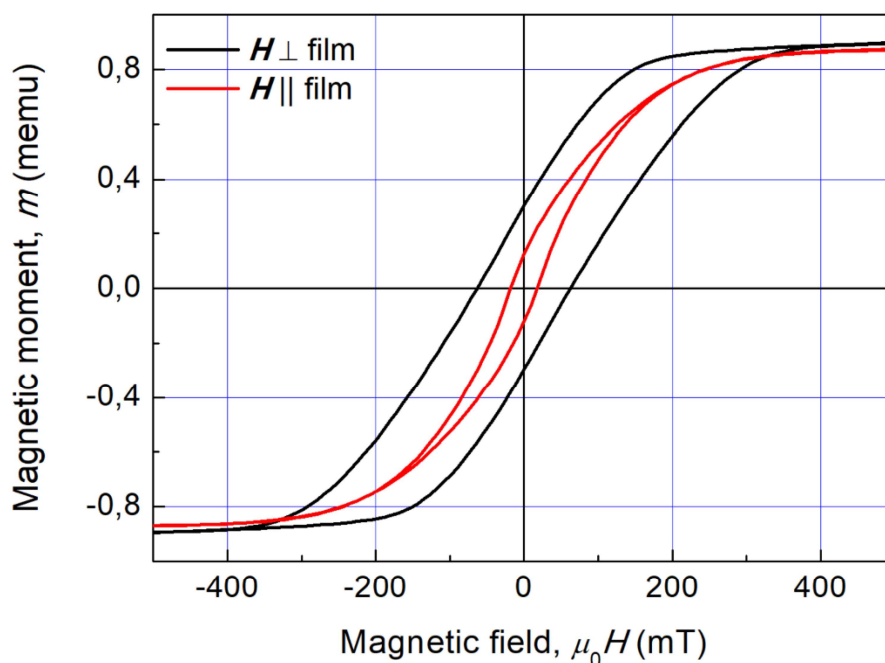
Měření s MgO i měření samotné teflonové pásky jsme tedy opakovali po pokusu o vyčištění cívek magnetometru. Vždy se měřila (i) hysterezní smyčka při 300 K, (ii) aparatura se ochladila na 10 K, (iii) měřila se hysterezní smyčka při 10 K, (iv) ohřála se aparatura na 300 K, (v) měřila se hysterezní smyčka při 300 K. Problém při měření se samotným teflonem se však objevil opět, neboť hysterezní smyčka v kroku (i) nevykazovala feromagnetický příspěvek, ale v kroku (v) již ano. Původ nečistot se nám zatím zjistit nepodařilo. Feromagnetické nečistoty se mohly nalepit na držák nejspíše při provádění dotyku držáku se dnem cívek, což se provádělo před každým měřením hysterezní smyčky.

Můžeme si na závěr této kapitoly učinit aspoň představu o množství látky, jež tento příspěvek může dávat. Úvahu provedeme pro železo. Pro železo máme saturovanou magnetizaci asi 200 emu/g při teplotě $T = 10$ K. Pozorovali jsme magnetický moment cca $50 \cdot 10^{-6}$ emu v poli 0,5 T, jak lze vyčíst z obrázku 22b. Tento magnetický moment tedy může pocházet od vzorku železa o hmotnosti 250 ng. Při předpokládané hustotě železa 7900 kg/m^3 dostáváme jeho objem $3,16 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$, což odpovídá krychli o hraně 0,316 μm . Vidíme tu tedy, že i submikronové částičky feromagnetických nečistot se mohou výrazně projevit v měření slabého magnetického momentu např. tenkých filmů.

4. VÝSLEDKY PRÁCE

V této sekci rozdělíme dosažené výsledky do dvou skupin, a to na výsledky získané na materiálech na bázi Ni-Mn-Ga a na ostatních materiálech. První dvě kapitoly demonstrují vliv tvarové anizotropie na magnetické vlastnosti nanočástic niklu a nanovláken kobaltu.

4.1 Nanočástice niklu ve filmech TiO₂ a jejich magnetické vlastnosti



Obr. 23 Magnetické hysterezní smyčky při teplotě $T = 300$ K měřené s magnetickým polem v rovině filmu (červená křivka) a v poli kolmém na film (černá křivka) [130].

Zabývali jsme se magnetickými vlastnostmi nanočástic niklu obsažených ve filmu TiO₂ [122,130]. Měřili jsme vždy magnetické hysterezní smyčky v rovině filmu a kolmo na film. V publikaci [130] jsou oproti publikaci [122] hlavně tyto rozdíly: (i) v publikaci [130] signály držáku a substrátu Si/SiO₂ nebyly odečteny, neboť jejich příspěvek je v oboru magnetických polí uvedených v obr. 23 malý. (ii) Vzorek použitý v publikaci [130] byl měřen po dvou tepelných cyklech mezi teplotou $T = 400$ K a $T = 1000$ K. Ze zjištěné závislosti magnetických hysterezních smyček na orientaci pole vůči filmu usuzujeme, že je v něm přítomná perpendikulární anizotropie. Ta se zachovává po ohřevu na teplotu $T = 1000$ K. Protože velká magnetokrystalová anizotropie nanočástic niklu je sama o sobě vyloučená a protože nanočástice mají nahodilou krystalografickou orientaci (reference [130]), hlavní důvod pro pozorovanou perpendikulární magnetickou anizotropii je tvarová anizotropie niklových částic samoorganizovaných do řetězců kolmých k substrátu [130]. Vysvětlení pozorované anizotropie spočívá v tom, že dipólové interakce mezi nanočásticemi v řetězcích jsou silnější než ve směru kolmém k řetězcům. Tudíž magnetování podél osy řetězců (tedy kolmo k povrchu filmu) je mnohem snazší než podél filmu (tedy kolmo k ose řetězců).

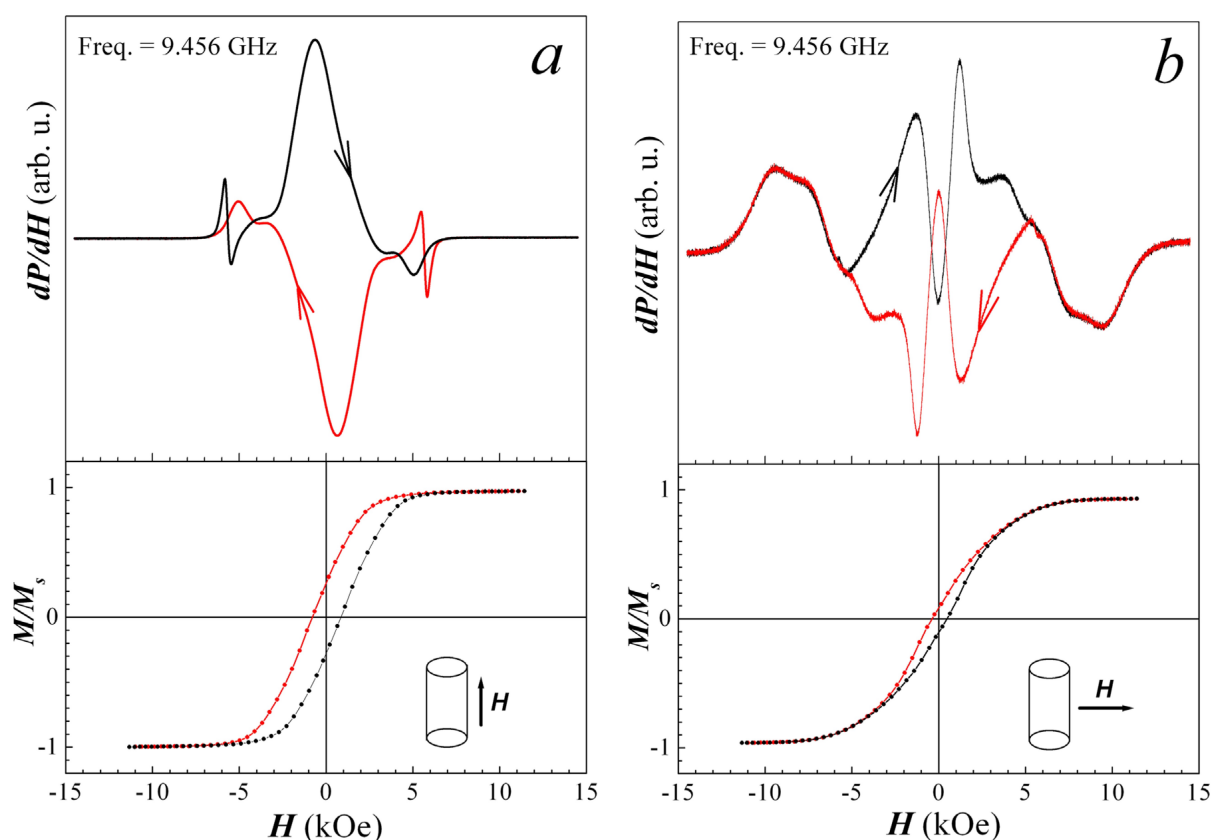
To je rozdílné chování oproti kompaktnímu niklovému filmu. Pokud by takový film měl tloušťku zanedbatelnou vůči laterálním rozměrům, demagnetizační faktory pro měření magnetizace s polem kolmým k filmu a s polem rovnoběžným s filmem jsou po řadě 1 a 0. Z toho plyne, že počáteční náklon hysterezní smyčky změřené s polem rovnoběžným s filmem je způsoben pouze magnetokrystalovou anizotropií filmu. Na druhou stranu počáteční náklon hysterezní smyčky měřené v magnetickém poli kolmém k filmu se dá spolehlivě přiřknout pouze demagnetizaci a demagnetizační pole se určí zcela ze saturované magnetizace. Nicméně v případě našeho Ni-TiO₂ filmu s nanočásticemi niklu nejsou demagnetizační faktory pro měření s polem kolmým k filmu a s polem rovnoběžným s filmem rovny 1 a 0 po řadě, nýbrž jsou ovlivněny výše uvedenými dipólovými interakcemi mezi nanočásticemi [130]. Předpokládáme-li saturovanou magnetizaci $M_s \approx 367 \text{ emu/cm}^3$, která odpovídá objemnému niklu, můžeme tyto demagnetizační faktory odhadnout. Zanedbáme-li magnetokrystalovou anizotropii niklu, pak počáteční magnetická susceptibilita je $\chi = 1/N$, kde N je demagnetizační faktor podél vybraného směru. Potom dostáváme demagnetizační faktory 0,47 a 0,26 pro měření s magnetickým polem kolmým k filmu a s polem rovnoběžným s filmem v uvedeném pořadí. Jelikož tvar substrátu vzorku je blízký čtvercovému, součet demagnetizačních faktorů je $0,47 + 0,26 + 0,26 = 0,99$. Blízkost uvedeného součtu k jedničce potvrdila rozumnost uvažovaného modelu uspořádání niklových nanočástic.

4.2 Magnetická anizotropie kobaltových nanovláken

Byla dále analyzována kobaltová nanovlákná, jejichž osa mířila kolmo k filmové matici [131]. Zjistilo se, že nanovlákná se skládají z vysoce texturovaného hexagonálního kobaltu s nejtěsnějším uspořádáním s hexagonální osou kolmou k délce nanovlákná. Byly měřeny magnetické hysterezní smyčky vibračním magnetometrem PAR 155 při 293 K, a to s magnetickým polem rovnoběžným s filmem a s polem kolmým k filmu (obr. 24). Pro vnější pole rovnoběžné s nanovláknem (tedy kolmo k filmu) je remanence a koercitivní pole vyšší než pro pole kolmé k vláknům (tj. pole rovnoběžné s filmem). Srovnáme-li plochu nad hysterezní smyčkou pro obě konfigurace, dojdeme k závěru, že směr podél vláken je magneticky snazší, což naznačuje existenci magnetické anizotropie. Byly dále měřeny feromagnetické rezonanční křivky při čtyřech různých frekvencích mikrovln, a to 9,456 GHz, 34,193 GHz, 49,319 GHz a 69,707 GHz. Příklad těchto křivek je pro prvně uvedenou frekvenci znázorněn na uvedeném obr. 24.

Protože autor disertace není autorem měření FMR, bude pouze uveden závěr. Rezonanční křivky měřené při frekvenci ležící v pásu X (tedy mezi 8 GHz a 12 GHz) vykazovaly velkou hysterezi při slabých magnetických polích, kdy vzorek ještě není magneticky nasycen. Při vyšších frekvencích je hystereze FMR křivek zanedbatelná. Rezonanční křivky pro magnetické pole paralelní s vláknem se dají rozložit na čtyři rezonanční píky. Tři široké píky ve slabých polích téměř splývají. Čtvrtý pík na straně vysokých magnetických polí je zřetelně oddělen od ostatních píků. Pokud je magnetické pole různoběžné s vláknem, všechny čtyři píky postupně splynou a konečně pro pole kolmé k vláknům se objevuje jediný široký rezonanční pík.

Různé mechanismy pro rezonanci s mnoha píky byly uvažovány. Zdá se, že píky objevující se ve třech nejnižších polích lze dobře vysvětlit rezonancemi tří subsystémů nanovláken s různými dipolárními interakcemi v důsledku fluktuace délek nanovláken. Čtvrtý pík nelze vysvětlit homogenním precesním módem, protože jeho rezonanční pole je vyšší než teoretická hodnota pro jakoukoliv krystalografickou fázi kobaltu a pro odhadovaný plnicí faktor vláknenného pole. Možný původ tohoto píku tkví v excitaci povrchové spinové vlny kvůli povrchové anizotropii na rozhraní Co/Al₂O₃. Abychom ale získali rozumný souhlas experimentu s teorií, musíme předpokládat, že výměnná konstanta kobaltových nanovláken je nižší než v případě kobaltových tenkých vrstev.



Obr. 24 Feromagnetické rezonanční křivky při 9,456 GHz (nahore) a hysterezní smyčky (dole) kobaltových nanovláken měřené s magnetickým polem kolmým k rovině filmu (a) a podél roviny filmu (b) (reference [131]).

4.3 Vliv substrátu MgO na magnetickou anizotropii deponovaného Rh₂Mn₅Bi₄

Dalším studovaným materiálem byly dva filmy Rh₂Mn₅Bi₄ deponované na MgO [132]. Usilovali jsme sice o syntézu Heuslerovy slitiny Rh₂MnBi, ale získali jsme alespoň uvedenou sloučeninu se strukturou podobnou struktuře Heuslerově. Získané filmy se lišily podstatně tloušťkou, jež činila 30 nm a 300 nm. U obou vzorků se měřily magnetické hysterezní smyčky při několika různých teplotách, ale v disertaci tyto smyčky neuvádíme. Zjistilo se, že u tenčího vzorku je získaná teplotní závislost koercitivní síly výraznější u tenčího vzorku,

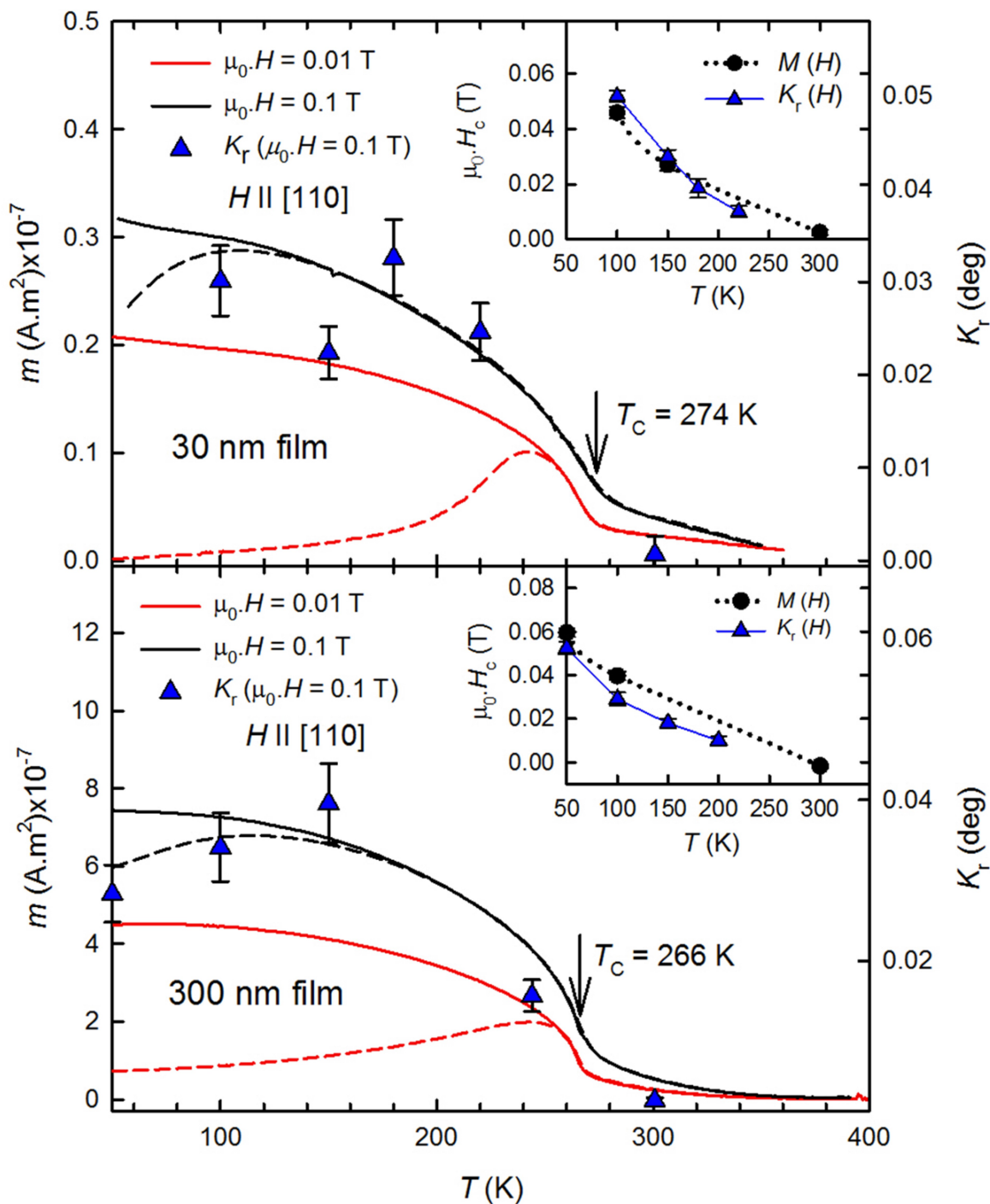
což přisuzujeme jeho vyšší magnetokrytalové anizotropii. Ta bývá u filmů ovlivněna substrátem, který má vždy odlišné mřížkové parametry než deponovaný film. Film se tak deformuje a je podroben mechanickému napětí. Deformace je nejvyšší v atomové rovině filmu, jež sousedí s atomovou rovinou substrátu, s rostoucí vzdáleností od substrátu deformace klesá, dochází k relaxaci filmu. Uvedenou teplotní závislost koerzivní síly vidíme na obr. 25.

4.4 Magnetokrytalová anizotropie martensitu a austenitu polykrystalů Co-Ni-Ga

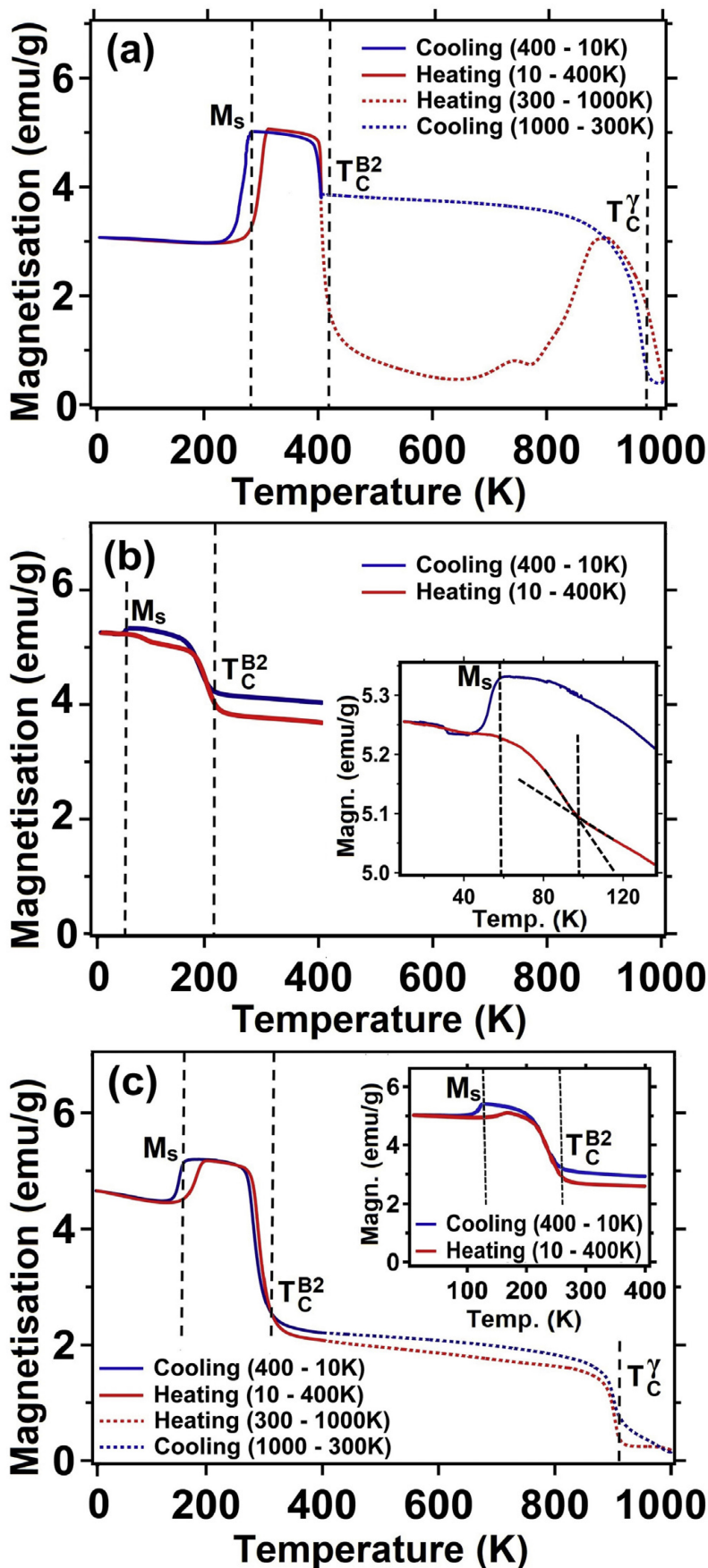
Zkoumali jsme rovněž dvě slitiny $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{21}\text{Ga}_{30}$ připravené extrudováním za tepla [133]. Úkolem bylo zjistit, zda uvedené materiály vykazují martensitickou transformaci pod Curieovou teplotou. Proto jsme měřili teplotní závislost magnetizace ve slabém magnetickém poli 0,01 T. To lze považovat za dobrou aproximaci stejnosměrné magnetické susceptibility. Ta je daná počáteční derivací magnetizace podle pole, $\chi = (1/\mu_0)dM/dH$. Ve feromagnetickém martensitu je tato derivace nižší než v austenitu, protože feromagnetický martensit má vyšší magnetokrytalovou anizotropii než feromagnetický austenit. Při měření teplotní závislosti magnetizace se během (inter-)martensitické transformace na křivce této závislosti objeví schod. Teplotní závislost magnetizace dvou vzorků Co-Ni-Ga, u kterých se skutečně touto metodou potvrdila existence feromagnetického martensitu, vidíme na obr. 26.

Měřili jsme rovněž magnetické hysterezní smyčky martensitu, ale v disertaci je neukazujeme. Jsou však zveřejněny v publikaci [133]. Z těchto smyček nelze určit anizotropní konstantu K_1 už z toho důvodu, že slitiny byly vícefázové. Nelze tu aplikovat Sucksmithovu-Thomsonovu metodu k určení K_1 , protože v martensitu jde ještě navíc o vícevariantní vzorky, a tedy magnetické pole při měření nemíří pouze podél osy obtížného magnetování. Pravidlo přiblížení k magnetickému nasycení (rovnice (52)) rovněž selže, protože kromě předpokladu přítomnosti právě jedné fáze není navíc splněn ani předpoklad nahodilé orientace krystalitů ve slitině.

Uvedená metoda zjišťování transformačních teplot byla použita i v dalších člancích, jichž jsem spoluautorem [117,119,124].



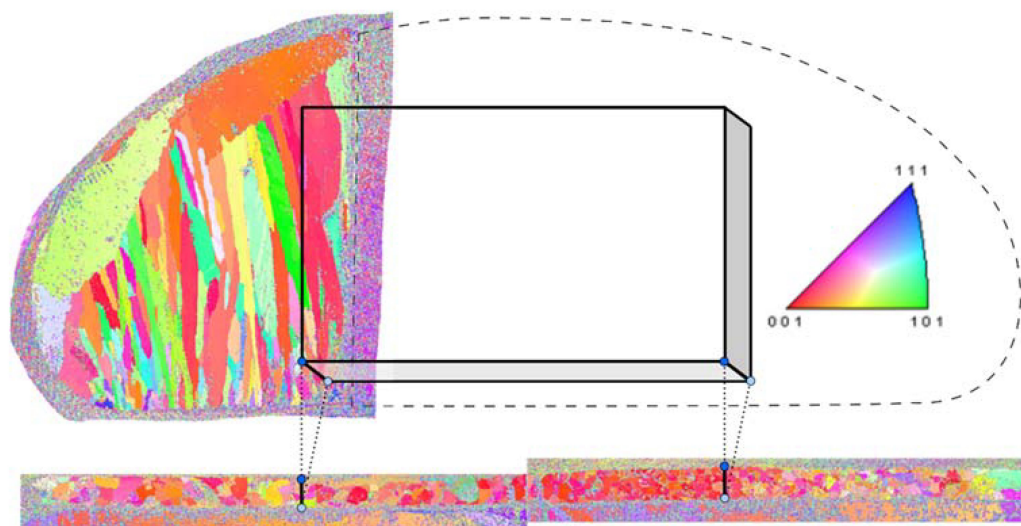
Obr. 25 Teplotní závislost magnetického momentu vzorků $\text{Rh}_2\text{Mn}_5\text{Bi}_4$ při různých magnetických polích během ohřevu (přerušovaná čára) následujícím po chlazení v nulovém poli (ZFC, angl. *zero-field cooling*), plné čáry reprezentují magnetizaci měřenou během následného chlazení v nenulovém magnetickém poli (FC, angl. *field cooling*). Plocha vzorku o tloušťce 30 nm (300 nm) je $8,8 \text{ mm}^2$ ($11,1 \text{ mm}^2$). Svislé šipky značí Curieovu teplotu. Modré trojúhelníky značí Kerrovu rotaci v magnetickém poli 0,1 T měřenou stejnou experimentální procedurou jako u ZFC magnetizační křivky. Detailní snímky ukazují porovnání koercitivních polí určených z magnetických hysterezních smyček pomocí vibračního magnetometru PPMS a ze signálu MOKE [132].



Obr. 26 Teplotní závislost magnetizace (a,b) vzorku A, (c) vzorku B měřená v magnetickém poli 0,01 T (podrobnosti o těchto vzorcích viz publikace [133]). Panel (b) odkazuje na druhé měření vzorku A, aby byly zvýrazněny mikrostrukturní změny indukované během prvního měření kvůli ohřevu *in-situ*. Detailní snímek v panelu (b) ukazuje inflexní bod při teplotě cca 97 K během ohřevu. Detailní snímek v panelu (c) ukazuje druhý cyklus ohřevu a chlazení provedený na vzorku B mezi teplotou $T = 10$ K a $T = 400$ K ukazující další změny magnetizace během ohřevu *in-situ*. Teploty magnetostrukturních přechodů jsou vypočteny z křivek metodou tečen a jsou uvedeny v publikaci [133].

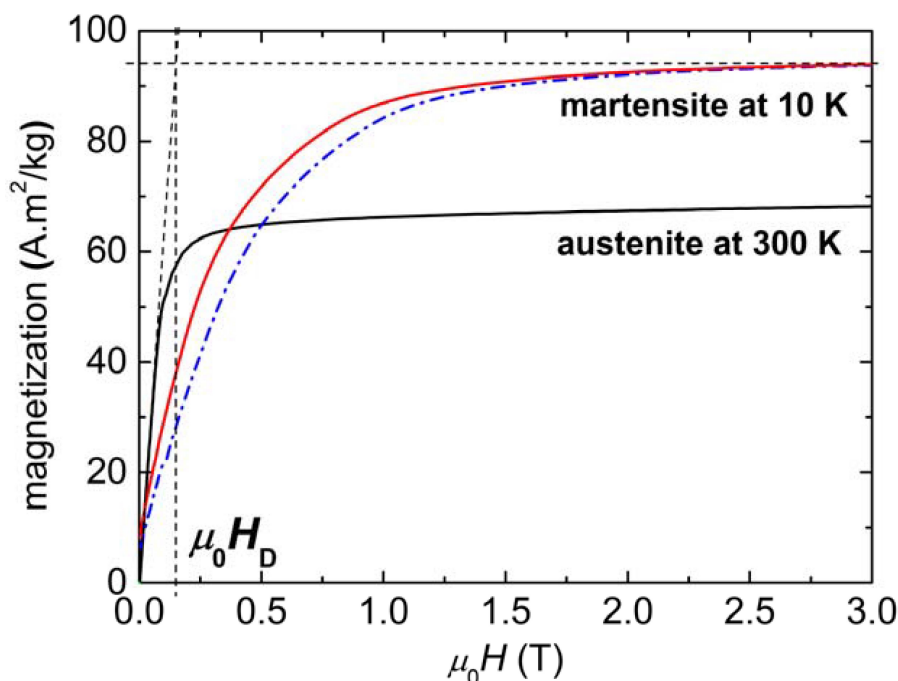
4.5 Oligokrystaly Ni-Mn-Ga dopovaného Fe, Co, Ni, Cu

Nyní vyložíme výsledky na polykrystalech Ni-Mn-Ga dopovaných uvedenými chemickými prvky. Výsledky byly publikovány v práci [125], proto v textu disertace o nich budeme referovat stručněji. Vzorky měly rozměr cca 5 mm × 3 mm × 1 mm. Bylo prokázáno elektronovou difrakcí, že vykazují silnou kolumnární texturu (viz obr. 27), vůči níž bylo magnetické pole orientováno během příslušných měření kolmo.



Obr. 27 Kolumnární růst ve vzorcích tavených elektrickým obloukem. Metoda EBSD (difrakce zpětně rozptýlených elektronů, angl. *electron backscatter diffraction*) zde ukazuje výraznou texturu ve směru [001]. Je zde schematicky znázorněno vyříznutí vzorku pro magnetická měření. Spodní část ukazuje převládající orientaci zrn [001] a její vztah k vzorku. Velikost vzorku (5 mm × 3 mm × 1 mm) je schematicky znázorněna a škálována úměrně obrázkům EBSD [125].

MCA nás zajímala při teplotě 10 K, ovšem strukturu vzorků jsme nemohli při této teplotě určit. Tu jsme pro 250 K nebo pokojovou teplotu publikovali v pracích [116,117]. Jediná metoda, kterou jsme užili k odhadu MCA těchto vzorků, a to vždy při 10 K, se ukázala numerická integrace naměřených hysterezních smyček korigovaných na demagnetizaci podle magnetické hysterezní smyčky naměřené v austenitu. To ilustruje obr. 28.

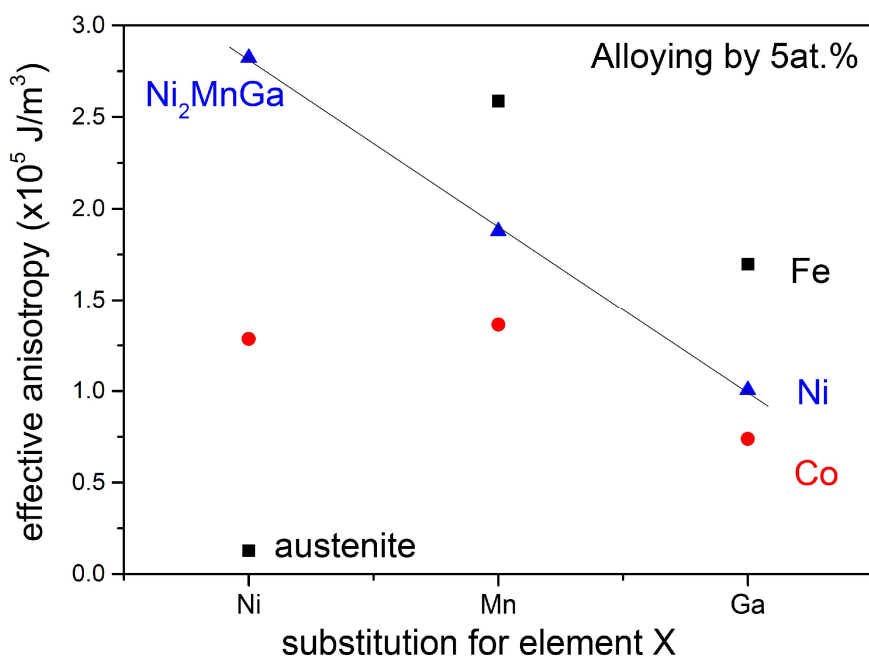


Obr. 28 Měřené magnetické hysterezní smyčky austenitu (černá křivka) a martensitu (čárkovaná modrá křivka) při 300 K a 10 K v uvedeném pořadí. Je zde znázorněno demagnetizační pole $\mu_0 H_D$ pro saturovanou magnetizaci martensitu M_s určené z počáteční směrnice křivky austenitu. Práce vykonaná magnetickým polem uvnitř vzorku, která udává anizotropní energii, je daná plochou nad magnetizační křivkou korigovanou na demagnetizaci (červená křivka) [125].

Za předpokladu, že žádný jiný druh magnetické anizotropie není přítomen a za předpokladu podobného rozdělení zrn ve všech vzorcích jsme dostali hodnoty K_{eff} srovnatelné s MCA. Navíc po martensitické transformaci z kubické fáze do fáze s nižší symetrií se krystaly staly zdvojitými. Za předpokladu nejjednodušší (pseudo)tetragonální struktury existují tři strukturní varianty s osou c přibližně podél os kubické mateční fáze; tyto varianty jsou spojené dvojčatěním. Aby se udržela strukturní kompatibilita a stejný tvar, distribuce dvojčatových domén se očekává téměř stejná, t.j. každá orientace strukturního nebo feroelastického variantu obsazuje jednu třetinu objemu vzorku. Proto můžeme očekávat, že nanejvýš jedna třetina objemu vzorku má osu snadného magnetování podél vnějšího magnetického pole, ale jelikož orientace v kolmém směru textury je náhodná, pravděpodobnost výskytu osy snadného magnetování podél vnějšího magnetického pole je ještě nižší [125]. Neznámá orientace os snadného magnetování v jednotlivých zrnech je hlavním zdrojem nejistoty v určení MCA uvedených vzorků z jejich naměřených magnetických hysterezních smyček. Z texturovaného stavu vzorku a z povahy zvolené metody měření magnetizace je však zřejmé, že určená hodnota anizotropie musí být nižší než u monokrystalu. Důležité je, že zkoumané vzorky měly jen velmi malou magnetickou hysterezi, proto pohyb doménových stěn se odehrává jen v slabých polích a neovlivňuje příliš vypočtenou anizotropii. Magnetická energie K_{eff} určená ve stechiometrickém Ni_2MnGa dosáhla hodnoty $2,8 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, což je srovnatelné s MCA monokrystalického Ni_2MnGa , jež činí $(3,4 - 3,8) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [77,124]. To ukazuje na použitelnost naší metody pro texturované vzorky. Naproti tomu velmi nízká MCA kubického austenitu nemůže být

určena touto metodou s rozumnou přesností a hodnota K_{eff} je vyšší než hodnota K_1 určená z monokrystalu, avšak stále řádově nižší než u martensitů.

Jak bylo řečeno dříve, měřily se dvě skupiny slitin dopovaného Ni-Mn-Ga. Nejprve se zkoumala systematická substituce 5 at.% Fe, Co, Ni na jednotlivých atomových pozicích Ni-Mn-Ga. Hodnoty anizotropie pro tyto slitiny jsou shrnuty v obr. 29.



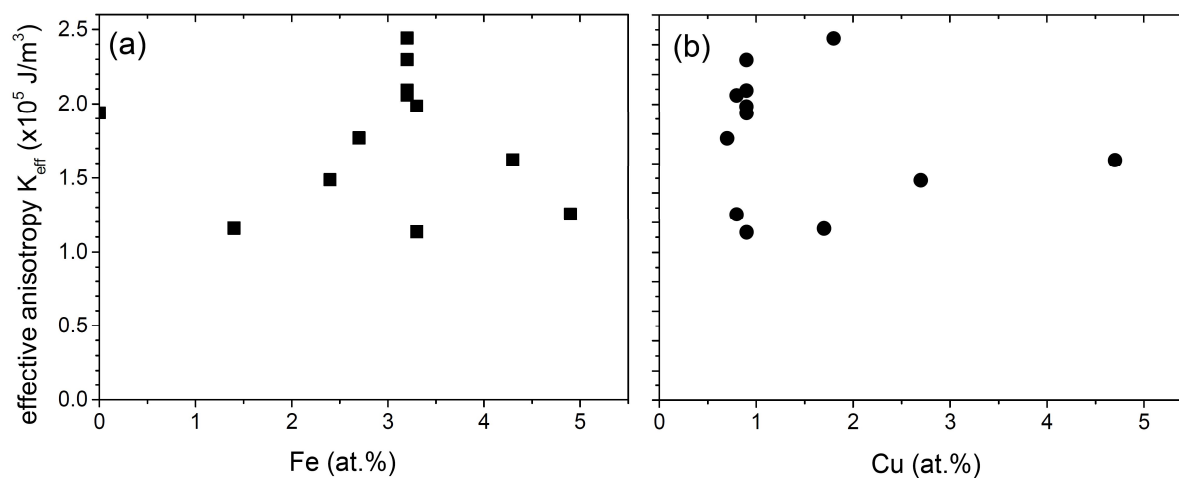
Obr. 29 Efektivní magnetokrytalová anizotropie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ substituovaného 5 at.% Fe, Co a Ni na různých pozicích ve sloučenině, tj. na pozicích atomů Ni, Mn a Ga, jak je vyznačeno. Slitina $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_5\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ je ve stavu austenitu a magnetokrytalová anizotropie je o řád nižší než ve stavu martensitu a je srovnatelná s austenitem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (viz text). Úsečka uvnitř grafu slouží jen jako vodítko [125].

Nejvyšší anizotropie se vyskytla u stechiometrické slitiny. Anizotropie závisela nejen na dopantu, ale také na chemickém prvku, který byl tímto dopantem substituován. Substituce niklu železem vedla ke kubické struktuře austenitu i při teplotě 10 K. V tomto případě určená magnetická energie byla o řád nižší než u martensitu a srovnatelná se stechiometrickým $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. V martensitech byly výrazné rozdíly v anizotropii, jež značně převyšovaly očekávanou nejistotu. Je zřejmé, že přidání kobaltu do slitiny silně sníží MCA a ještě více tomu tak je, pokud je nahrazeno tímto prvkem galium. To je ve shodě s výpočty [134] i s experimentem [124].

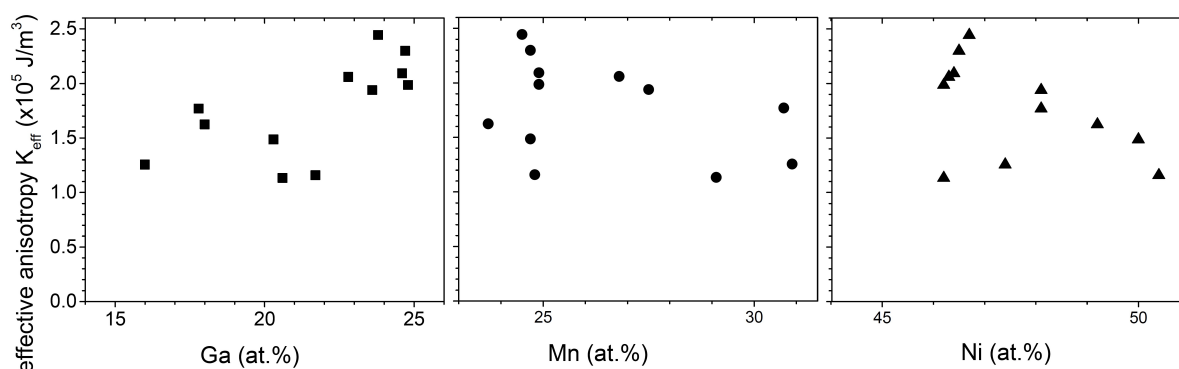
Druhou skupinou texturovaných polykrystalů jsou vzorky Ni-Mn-Ga-Fe-Cu. Složení slitin je uvedeno v tabulce 8. Efektivní anizotropie K_{eff} jako funkce koncentrace železa a mědi je znázorněna na obr. 30. Zjevně tu není korelace mezi koncentrací dopantů a anizotropií. Lze soudit, že pro přibližně 25 at.% Mn anizotropie slabě roste s rostoucí koncentrací mědi a železa, ale pro 27,5 a více at.% Mn je tendence opačná (tabulka 8, řádky 1-3, 4-6).

Tab. 8 Efektivní magnetická anizotropie K_{eff} při teplotě 10 K vypočtená z magnetizačních křivek v Ni-Mn-Ga dopovaném malým množstvím železa a mědi. Experimentální složení v atomových procentech určené rentgenovou fluorescenční spektroskopií (XRF) je uvedeno. Všechny vzorky uvedené v tabulce jsou ve stavu martensitu při teplotě 10 K [125].

Číslo vzorku	Ni (at.%)	Mn (at.%)	Ga (at.%)	Fe (at.%)	Cu (at.%)	K_{eff} pro $T = 10 \text{ K}$ (10^5 J/m^3)
1	50,4	24,8	21,7	1,4	1,7	1,2
2	50,0	24,7	20,3	2,4	2,7	1,5
3	49,2	23,7	18,0	4,3	4,7	1,6
4	48,1	27,5	23,6	0,0	0,9	1,9
5	48,1	30,7	17,8	2,7	0,7	1,8
6	47,4	30,9	16,0	4,9	0,8	1,3
7	46,4	24,9	24,6	3,2	0,9	2,1
8	46,5	24,7	24,7	3,2	0,9	2,3
9	46,2	24,9	24,8	3,3	0,9	2,0
10	46,3	26,8	22,8	3,2	0,8	2,1
11	46,2	29,1	20,6	3,3	0,9	1,1
12	46,7	24,5	23,8	3,2	1,8	2,4



Obr. 30 Efektivní magnetokryystalová anizotropie jako funkce dopantů (a) Fe, (b) Cu v Ni-Mn-Ga dle tabulky 8.



Obr. 31 Efektivní magnetokrytalová anizotropie jako funkce atomové koncentrace Ni, Mn a Ga v Ni-Mn-Ga dopovaném Cu a Fe [125] dle tabulky 8.

Obecně dopování železem a mědí vedlo k poklesu anizotropie vůči stechiometrickému Ni_2MnGa v souladu s výše uvedenou sadou Ni-Mn-Ga s pětiprocentním dopováním. Jak je vidět na obr. 31, anizotropie mírně klesla s rostoucí koncentrací manganu v souladu s publikací [77], ale tam byla analyzována jen tři složení. Překvapivým se ukázal nárůst magnetické anizotropie při mírném poklesu koncentrace niklu ze stechiometrických 50 at. %. V souladu s první sadou vzorků s 5 % dotací se objevil pokles anizotropie s klesající koncentrací galia (obr. 29), tedy když bylo galium substituováno dopantem.

Pozorovaná fluktuace anizotropie a chybějící očekávané trendy lze přičíst nedokonalému uspořádání nebo neuspořádanosti struktury vyvolané dopováním. Nevíme, jaké pozice v krystalové mřížce zaujímají atomy dopantů, což může silně ovlivnit hodnoty anizotropie. Navíc různé struktury martensitu mohou při 10 K též přispět k rozptylu hodnot anizotropie. I přesto lze z těchto výsledků odhadovat efekt magneticky indukované reorientace v těchto slitinách. Prezentované experimentální výsledky mohou sloužit jako podklad pro výpočty, jimiž lze predikovat nové slitiny s magnetickou tvarovou pamětí, ale je také třeba další experimentální výzkum.

4.6 Studium magnetokrytalové anizotropie filmů Ni-Mn-Ga/Cr/MgO

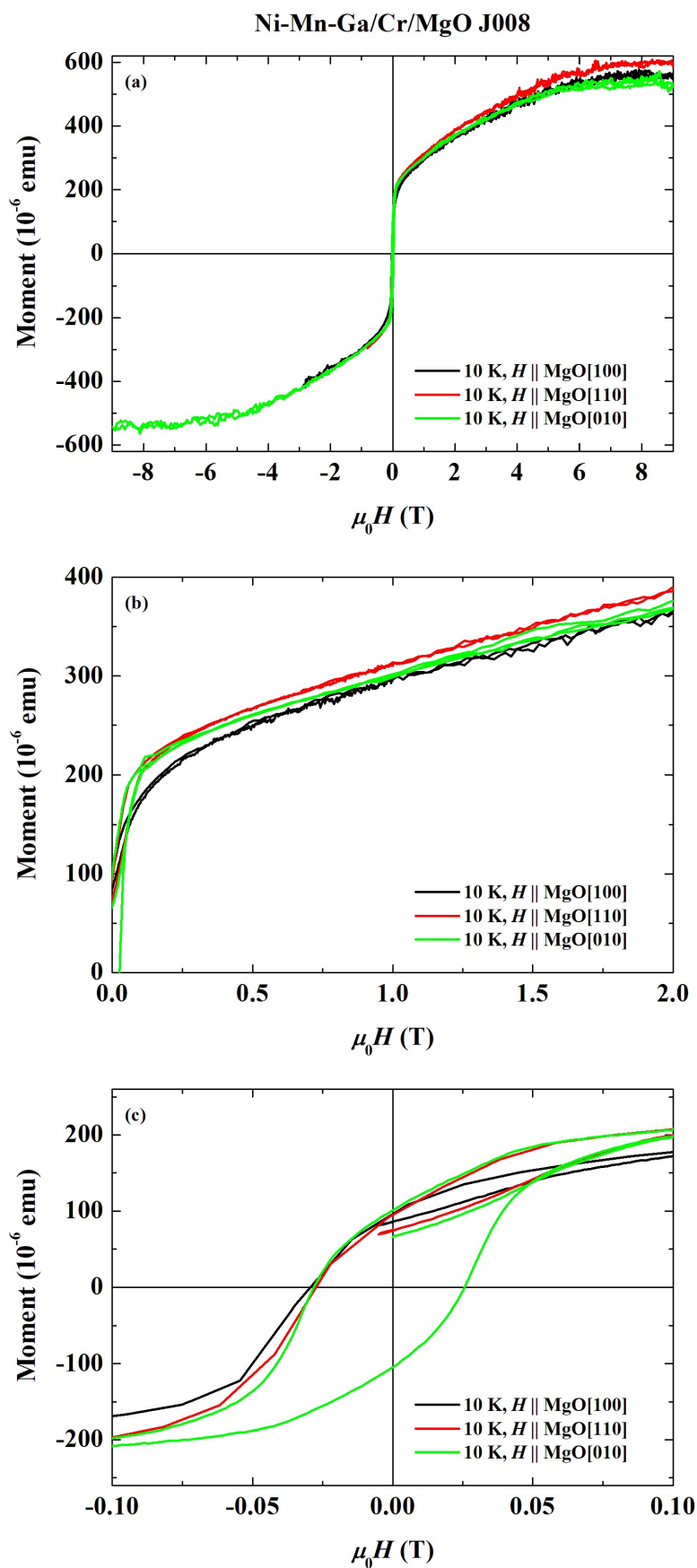
Zabývali jsme se dále magnetokrytalovou anizotropií filmů Ni-Mn-Ga/Cr/MgO. Složení filmů bylo publikováno v diplomové práci K. Onderkové [118]. Nejprve jsme studovali film s označením J008 a složením $\text{Ni}_{51,5}\text{Mn}_{19,1}\text{Ga}_{29,4}$ určeným metodou rentgenové fluorescence (tabulka 4.1 v práci [118]). Na obr. 32 vidíme polní závislost magnetického momentu filmu J008 změřenou při teplotě $T = 10 \text{ K}$ s magnetickým polem podél tří různých krystalografických směrů, a to podél $\text{MgO}[100]$, $\text{MgO}[110]$ a $\text{MgO}[010]$. Vidíme na nich patrný feromagnetický příspěvek, který přisuzujeme filmu Ni-Mn-Ga. Protože je tu patrná relativně velká magnetická hystereze, je to potvrzení existence martensitu při této teplotě. Martensit se vyskytuje i při 300 K v tomto vzorku, jak bylo ukázáno např. elektronovým mikroskopem v obr. 33 převzatém z práce [118].

Dále je zde podstatný paramagnetický příspěvek, jehož přesný původ jsme nezkoumali. Může jít o příspěvek nečistot v substrátu MgO nebo v teflonové pásece užitě k upevnění vzorku. Je též známo, že na teflon se adsorbuje kyslík, jehož paramagnetismus je příčinou výskytu výrazného píku v teplotní závislosti magnetické susceptibility kolem

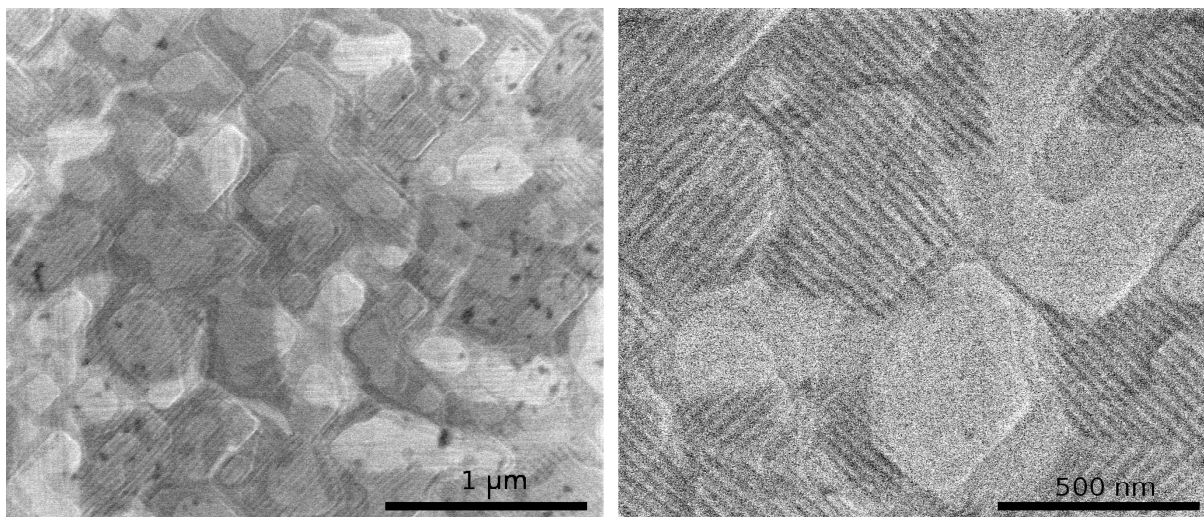
teploty 50 K [135]. To jsme prověřovali měřením teplotní závislosti magnetického momentu v konstantním magnetickém poli 9 T. Naměřenou závislost vidíme na obr. 34. Vidíme, že mezi 100 K a 300 K se uplatňuje převážně diamagnetický příspěvek k naměřenému magnetickému momentu, který lze v rámci šumu v naměřených datech považovat za nezávislý na teplotě. Naproti tomu při teplotách pod 100 K se začíná výrazně projevovat paramagnetický (a není vyloučen ani feromagnetický) příspěvek k naměřenému magnetickému momentu. Rozdíl mezi daty měřenými během chlazení (černá křivka v obr. 34) a ohřevu (červená křivka) je markantní zejména kolem teploty 50 K, což může být způsobeno časovou prodlevou na teplotě 10 K vykonanou mezi oběma měřeními. Prodleva byla využita k měření magnetické hysterezní smyčky při této teplotě. Během této prodlevy se mohlo na teflonové pásce adsorbovat dodatečné množství kyslíku z kontaminovaného hélia.

Obraťme se zpět k hysterezním smyčkám naměřeným pro různé orientace filmu J008 vůči magnetickému poli. K magnetickému nasycení dochází ve všech třech směrech již pod 0,2 T, takže lze v průměru magnetokystalovou anizotropii považovat za slabou. Průměr musíme v našem experimentu uvažovat přes celý objem vrstvy, neboť průměrování se děje kvůli jemným dvojčatům s rozličnou krystalovou orientací. Pro doplnění informací o feromagnetickém stavu tohoto vzorku uvádíme jeho Curieovu teplotu T_C , kterou jsme získali jako inflexní bod teplotní závislosti magnetického momentu změřené v magnetickém poli 0,01 T. Dostali jsme hodnotu $T_C = 340$ K.

I přes výrazný paramagnetický příspěvek k magnetizaci při teplotě 10 K jsme se pokusili určit spontánní magnetizaci M_S z naměřené hysterezní smyčky podél MgO[110]. Provedli jsme lineární regresi této smyčky mezi 1,5 T a 2,0 T a extrapolací regresní přímky do nulového magnetického pole jsme dostali hodnotu $M_S = 60$ A.m²/kg. K výpočtu jsme použili rozměry filmu 2,21 mm × 2,02 mm, hodnotu tloušťky filmu 115 nm jsme převzali z práce [118], hmotnost filmu jsme určili jako součin hustoty a objemu vrstvy uvažované jako kvádr o výše uvedených rozměrech. Hustotu jsme předpokládali 8000 kg/m³. Uvedenou hodnotu můžeme porovnat s měřením na objemném polykrystalu s nominálním složením Ni₅₂Mn₁₉Ga₂₉. Ten byl vyroben stejným postupem jako slitiny popsané v kapitole 4.5. Na tomto polykrystalu jsme měřili magnetické hysterezní smyčky, jež v disertaci neuvádíme. Lineární regresi naměřené magnetizace v polích mezi 7 T a 9 T jsme obdrželi při teplotě $T = 10$ K hodnotu $M_S = 70$ emu/g. Odlišnost této hodnoty a hodnoty M_S získané na filmu J008 lze přisoudit nejistotě v určení hmotnosti filmu, potažmo nejistotě v určení jeho objemu a hustoty, a také regresi naměřených dat v odlišném oboru magnetických polí.

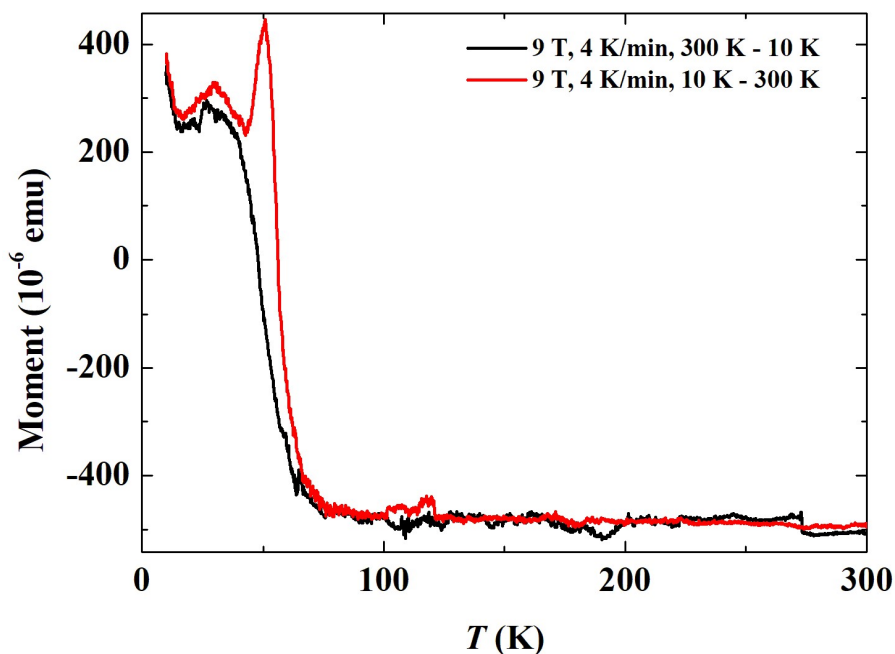


Obr. 32 (a) Magnetické hysterezní smyčky filmu J008 měřené s magnetickým polem podél směrů MgO[100] (černá křivka), MgO[110] (červená křivka), MgO[010] (zelená křivka). Křivky měřené s polem podél směrů MgO[100] a MgO[110] se měřily zprvu od 0 do + 9 T a odtud jen do záporného pole o absolutní hodnotě vyšší než koercitivní pole za účelem zisku povšechné informace o hysterezi a tedy o přítomnosti martensitu ve zkoumaném filmu. (b,c) Detail uvedených hysterezních smyček v nízkých magnetických polích.



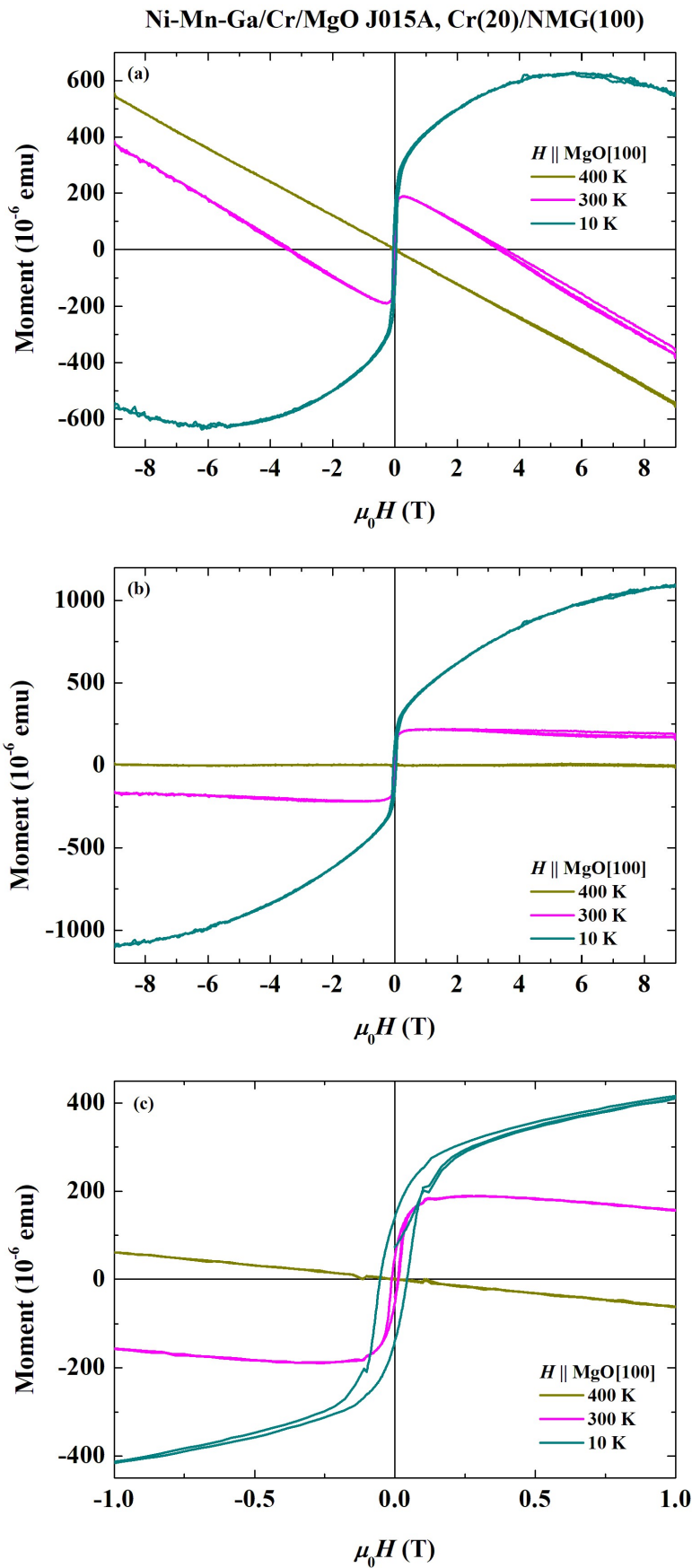
Obr. 33 Detail mikrostruktury martensitu filmu J008 při teplotě 300 K [118]. Oblasti bez dvojčatění přisuzujeme zbytkovému austenitu.

Na obr. 35a vidíme vybrané magnetické hysterezní smyčky naměřené u dalšího filmu $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{19}\text{Ga}_{29}/\text{Cr}/\text{MgO}$ s označením J015A, s tloušťkou vrstvy Ni-Mn-Ga a chromu 100 nm a 20 nm v uvedeném pořadí. Smyčky byly měřeny při teplotách 400 K, 300 K a 10 K s magnetickým polem podél krystalografického směru $\text{MgO}[100]$. Při teplotě 400 K se uplatňuje prakticky jen diamagnetický příspěvek, který přisuzujeme substrátu MgO a teflonové pásce užitě k upevnění vzorku. Při teplotě 300 K je rovněž patrný diamagnetický příspěvek od výše uvedených látek, ale také feromagnetický příspěvek vrstvy Ni-Mn-Ga. Při 10 K je opět výrazný paramagnetický příspěvek, který přisuzujeme stejným zdrojům diskutovaným u předchozího vzorku J008, ale je stále rovněž vidět uplatnění diamagnetického příspěvku v nejvyšších magnetických polích. Ten vede k maximu magnetického momentu v poli nižším než nejvyšší použité pole 9 T. Film Ni-Mn-Ga ve feromagnetickém stavu vykazuje magnetickou hysterezi při teplotě 10 K, jde tedy o martensit při této teplotě. Je zde ale přítomna výměnná anizotropie, která vede k lehce asymetrické hysterezní smyčce při této teplotě (obr. 36), ovšem jen s magnetickým polem podél směru $[100]$. Koercitivní pole pro sestupnou (vzestupnou) větev hysterezní smyčky $\mu_0 H_C^-$ ($\mu_0 H_C^+$) je 53 mT (43 mT). Nelze vyloučit, že asymetrie smyčky je ovlivněna mezivrstvou chromu, který je antiferomagnetický.



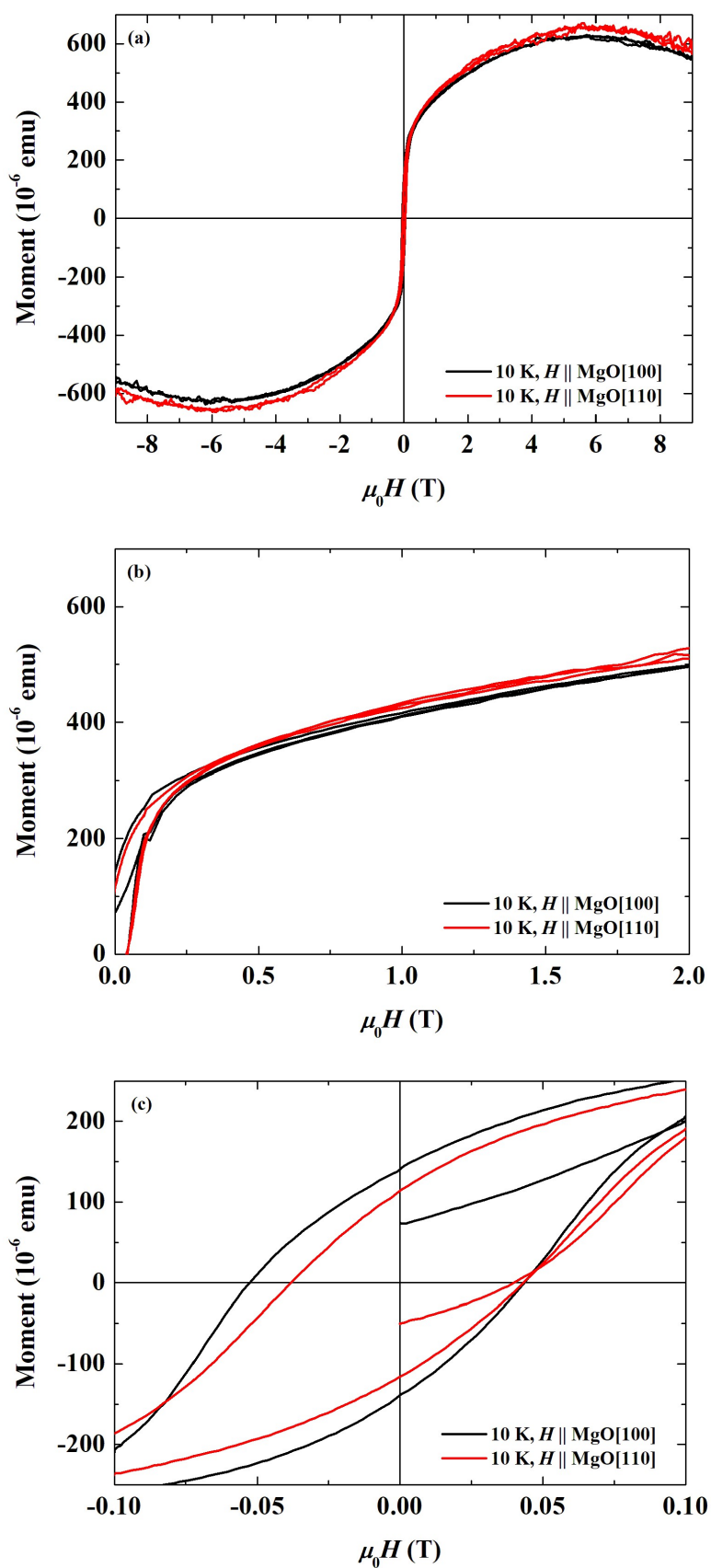
Obr. 34 Teplotní závislost magnetického momentu teflonové pásky v magnetickém poli 9 T.

V obr. 35b uvádíme křivky vzniklé odečtením regresní lineární závislosti od naměřených hysterezních smyček, přičemž regrese byla provedena pro smyčku změřenou při teplotě 400 K. Byl tak získán (teplotně nezávislý) diamagnetický příspěvek k naměřenému magnetickému momentu. Paramagnetický příspěvek se v tomto experimentu nedá určit, protože by se za tímto účelem musela po měření s kompozitem odstranit použitá teflonová páska, dvojitá lepicí páska a film. Následně by se na týž držák muselo znovu připevnit vše stejně jako předtím (jen místo vzorku Ni-Mn-Ga/Cr/MgO by bylo nutno vzít stejně velký vzorek MgO) a měření zopakovat, což však není reálné. Máme tu tedy ilustraci toho, že při teplotě $T = 10$ K se nedá určit spontánní magnetický moment samotného Ni-Mn-Ga na základě naměřených hysterezních smyček získaných zvlášť na filmech Ni-Mn-Ga/Cr/MgO a zvlášť na MgO. Přesto jsme se pokusili odhadnout spontánní magnetizaci M_S samotné slitiny Ni-Mn-Ga lineární regresí naměřených hysterezních smyček při teplotách $T = 300$ K a $T = 10$ K v polích mezi 1,5 T a 2,0 T a extrapolací regresní přímky do nulového magnetického pole. Dospěli jsme k hodnotám $52 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ pro 10 K a $32 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ pro 300 K. Použili jsme k tomu rozměry vzorku $2,62 \text{ mm} \times 3,22 \text{ mm}$ a tloušťku 100 nm a předpokládali jsme opět slitinu tvaru kvádra s těmito rozměry, předpokládaná hustota Ni-Mn-Ga byla $8000 \text{ kg}/\text{m}^3$. Je třeba zde zdůraznit i nejistotu v určení tloušťky vrstvy a hustoty, což se též promítá do nejistoty určení spontánní magnetizace vrstvy. Pro doplnění informací o feromagnetickém stavu vzorku uvádíme Curieovu teplotu T_C , kterou jsme určili z naměřené teplotní závislosti magnetického momentu v magnetickém poli 0,01 T jako její inflexní bod. Dostali jsme hodnotu $T_C = 343$ K, podobně tedy jako u filmu J008.



Obr. 35 (a) Magnetické hysterezní smyčky filmu J015A měřené s magnetickým polem podél směru MgO[100] při vybraných teplotách. (b) Křivky vzniklé odečtením přímky, jež byla užita k lineární regresi naměřených dat při teplotě 400 K, od naměřených hysterezních smyček. (c) Detail obrázku (a) v nízkých magnetických polích.

Ni-Mn-Ga/Cr/MgO J015A, Cr(20)/NMG(100)



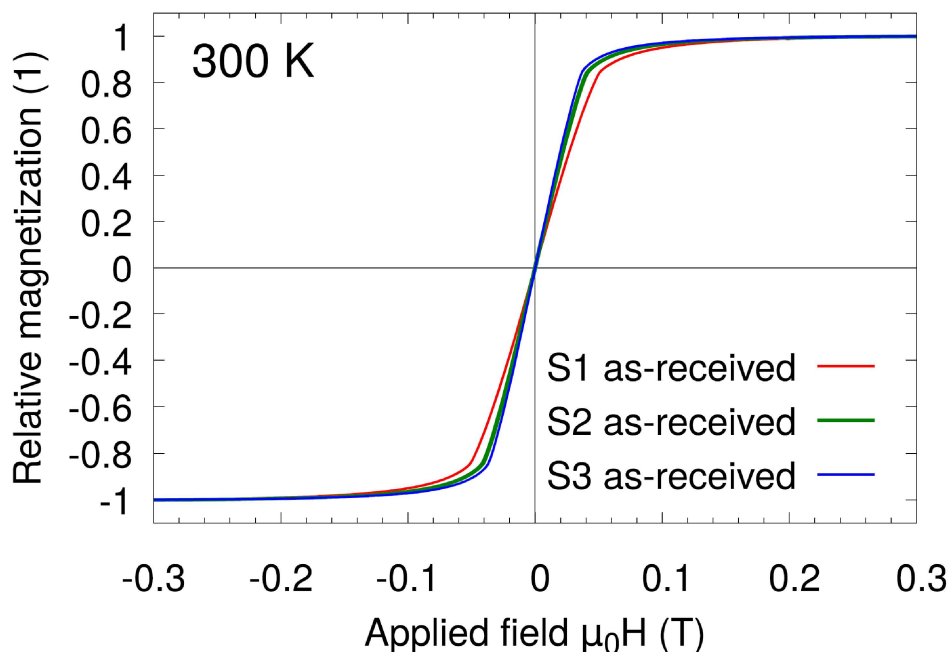
Obr. 36 (a) Magnetické hysterezní smyčky měřené u vzorku J015A při teplotě $T = 10$ K s magnetickým polem podél směru MgO[100] (černá křivka) a MgO[110] (červená křivka). (b,c) Detail panelu (a) v nízkých magnetických polích.

Na obr. 36 vidíme magnetické hysterezní smyčky téhož vzorku při teplotě 10 K měřené ve dvou krystalografických směrech, a to MgO[100] a MgO[110]. Lze říci, že k saturaci dochází v poli již pod 0,5 T a že magnetokrystalová anizotropie je i tady slabá v průměru vzatém přes celý objem vrstvy martensitu Ni-Mn-Ga.

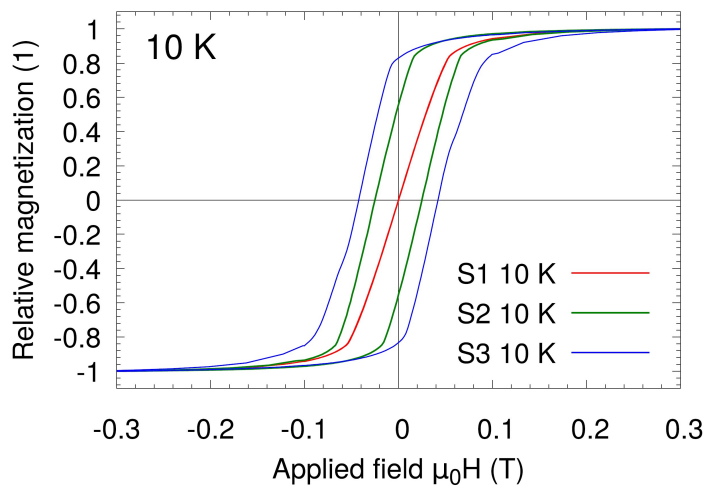
Provedli jsme mnoho dalších měření na filmech Ni-Mn-Ga, ale protože jsme z nich vyvodili tytéž závěry jako u experimentů zde prezentovaných, nepovažujeme za nutné je zde publikovat. Další výsledky se již týkají objemných monokrystalů.

4.7 Souvislost magnetokrystalové anizotropie a magnetické hystereze v monokrystalech Ni-Mn-Ga(-B) obsahujících antifázové hranice

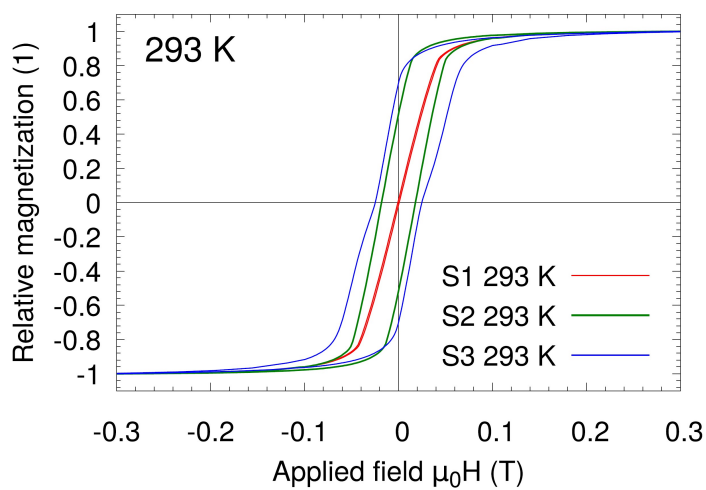
Předmětem tohoto výzkumu bylo studium závislosti koercitivní síly monokrystalů s nominálním složením $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{B}_{100\text{ppm}}$ na koncentraci antifázových hranic [120]. Ty slouží jako upínací centra pro magnetické doménové stěny, což se v tomto článku potvrdilo pozorováním mikroskopií magnetických sil (MFM). O této metodě podrobněji viz článek [120], protože autor disertace není autorem MFM měření. Koncentrace antifázových hranic byla řízena tepelným zpracováním vzorků, s rostoucí rychlostí chlazení (viz obr. 17) rostla koncentrace antifázových hranic a tedy i koercitivní síla. Koercitivní sílu jsme odečítali z magnetických hysterezních smyček naměřených v širokém oboru teplot vibračním magnetometrem PPMS podél osy snadného magnetování. Tím byl zaručen výskyt znatelné koercivity jako důsledek posuvu doménových stěn. Při měření podél osy obtížného magnetování by se uplatnilo jen stáčení vektoru spontánní magnetizace v jednotlivých magnetických doménách do směru vnějšího magnetického pole.



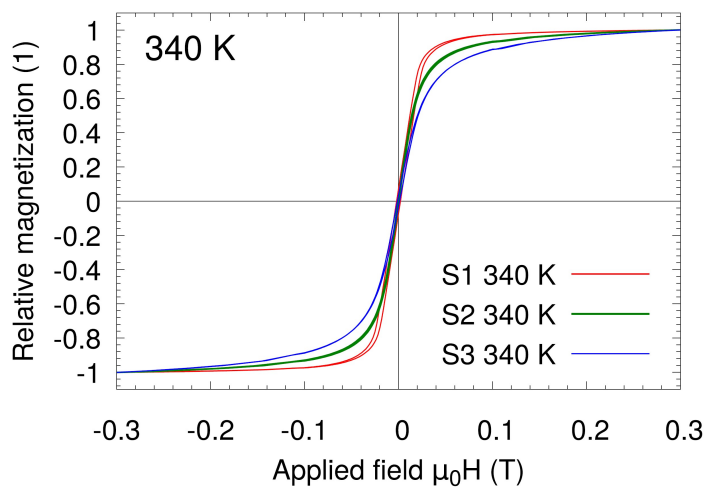
Obr. 37 Magnetické hysterezní smyčky matečních monokrystalů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ S1-S3 se strukturou martensitu 10M měřené podél osy snadného magnetování při teplotě $T = 300$ K. Křivky nebyly korigovány na demagnetizaci, jež je pro jednotlivé vzorky mírně odlišná v důsledku mírných rozdílů v délkách vzorků [120].



(a)

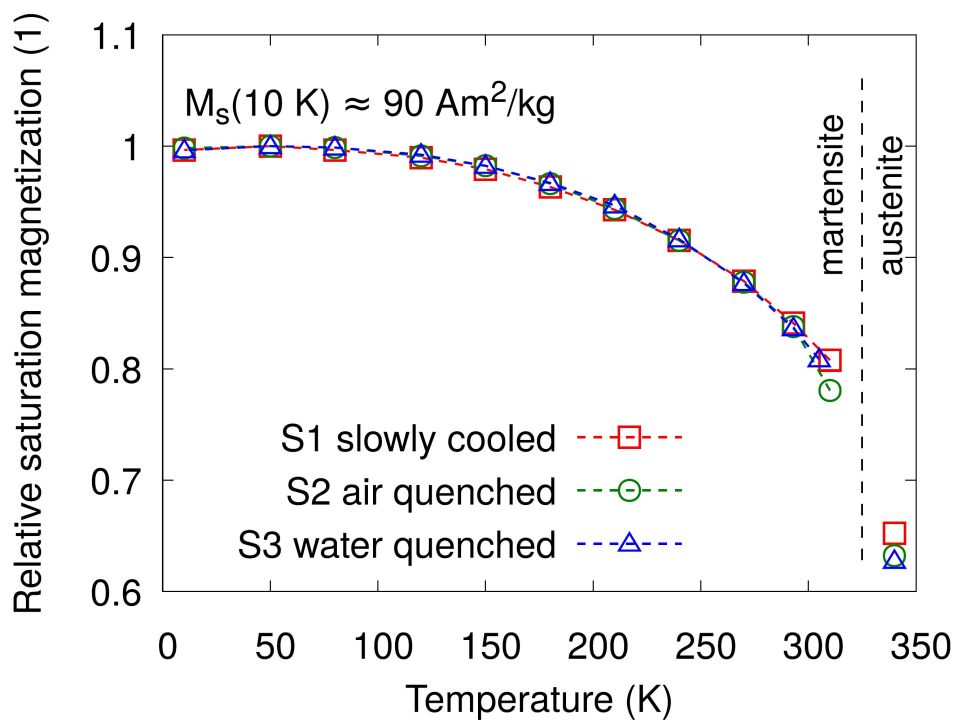


(b)

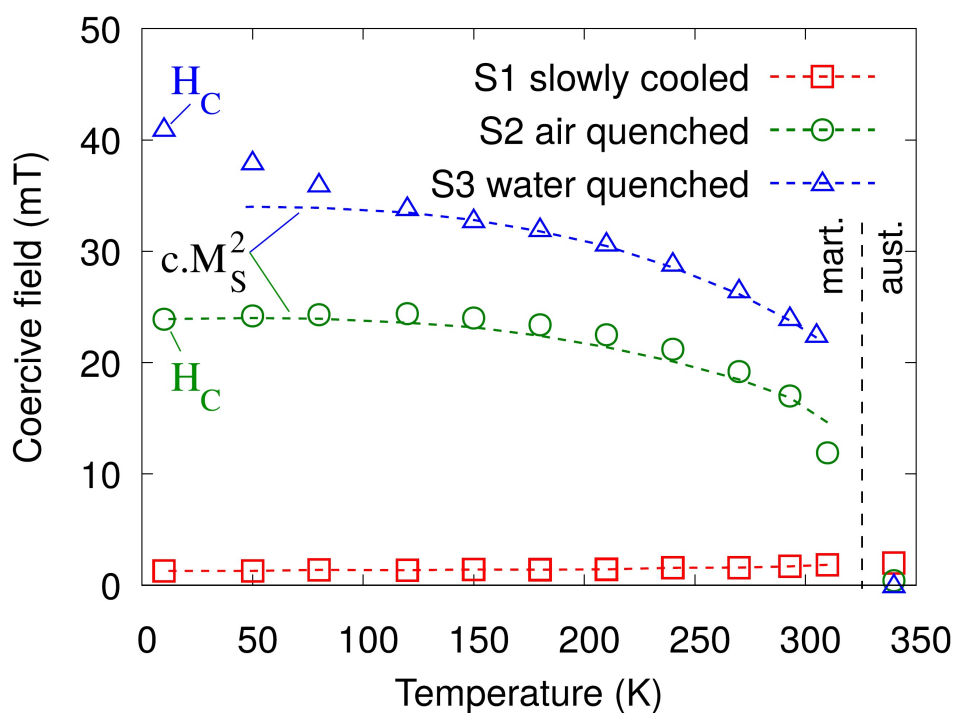


(c)

Obr. 38 Magnetické hysterezní smyčky tepelně zpracovaných monokrystalů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ pro (a) martensit při teplotě $T = 10$ K, (b) martensit při teplotě $T = 293$ K, (c) austenit při teplotě $T = 340$ K [120].



(a)



(b)

Obr. 39 Relativní saturovaná magnetizace (a) a magnetická koercivita (b) jako funkce teploty v tepelně zpracovaných monokrystalech $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ S1-S3: Červené čtverečky – S1 pomalu chlazený. Zelené kroužky – S2 rychle ochlazený vzduchem. Modré trojúhelníčky – S3 rychle chlazený vodou. Závislosti cM_s^2 jsou vyznačeny v (b) přerušovanou čarou pro S2 a S3 [120].

Magnetické hysterezní smyčky matečních monokrystalických martensitů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ měřené vibračním magnetometrem PPMS při teplotě $T = 300$ K s magnetickým polem podél osy snadného magnetování vidíme na obrázku 37. Vidíme tu, že pozorovaná magnetická hysterese je u všech tří vzorků prakticky stejně malá a dá se přiřadit hysterese magnetu.

Po tepelném zpracování těchto monokrystalů znázorněném schematicky na obr. 17 jsme měřili opět magnetické hysterezní smyčky, jež jsou znázorněny na obr. 38. Vidíme v obr. 38b při teplotě $T = 293$ K, že došlo ke zvětšení magnetické hysterese martensitu oproti magnetické hysterese martensitu matečních vzorků (obr. 37 pro teplotu $T = 293$ K). Pro ilustraci teplotní závislosti magnetické hysterese martensitu jsou v obr. 38a uvedeny magnetické hysterezní smyčky naměřené při teplotě $T = 10$ K. Obr. 38c ukazuje magnetické hysterezní smyčky austenitu při teplotě $T = 340$ K, kde pozorovaná hysterese je malá ve srovnání s martensitem a dá se přisoudit hysterese magnetu.

Koercitivní sílu martensitu jako funkci teploty vidíme na obr. 39. Byly zjištěny výrazné rozdíly mezi vzorky. Pomalu chlazený vzorek S1 vykazoval velmi malou a téměř konstantní koercivitu v celém měřeném oboru teplot. Vzorek S2 rychle chlazený vzduchem vykazoval vzrůst koercivity s klesající teplotou; tato koercivita se nasýtila v nízkých teplotách. To lze připsat rostoucí magnetokrystalové anizotropii s klesající teplotou, jak uvádíme níže. Vzorek S3 rychle chlazený vodou vykázal podobný nárůst koercivity s klesající teplotou jako vzorek S2, ale při nízkých teplotách k nasycení koercivity zde nedošlo. Možné vysvětlení lze nalézt v našem článku [120]. Pokud pomineme vzorek S1 s malou koercivitou a anomální nárůst koercivity S3 při nízkých teplotách, teplotní závislosti koercivity $H_C(T)$ dobře škálují s $[M_S(T)]^2$, tedy $H_C(T) \sim [M_S(T)]^2$. Dále pokud předpokládáme jednoiontový původ MCA, jak se to činí v případě martensitu se strukturou 10M, tedy $K_1(T) \sim [M_S(T)]^3$ (rovnice (44)), je pak zřejmé, že koercivita je přímo úměrná anizotropnímu poli $H_C(T) \sim K_1(T)/M_S(T) \sim H_A(T)$. Podle Paulova mikromagnetického modelu [120] lze vyjádřit koercitivní pole H_C pocházející z planárních defektů (k nimž patří i antifázové hranice) jako

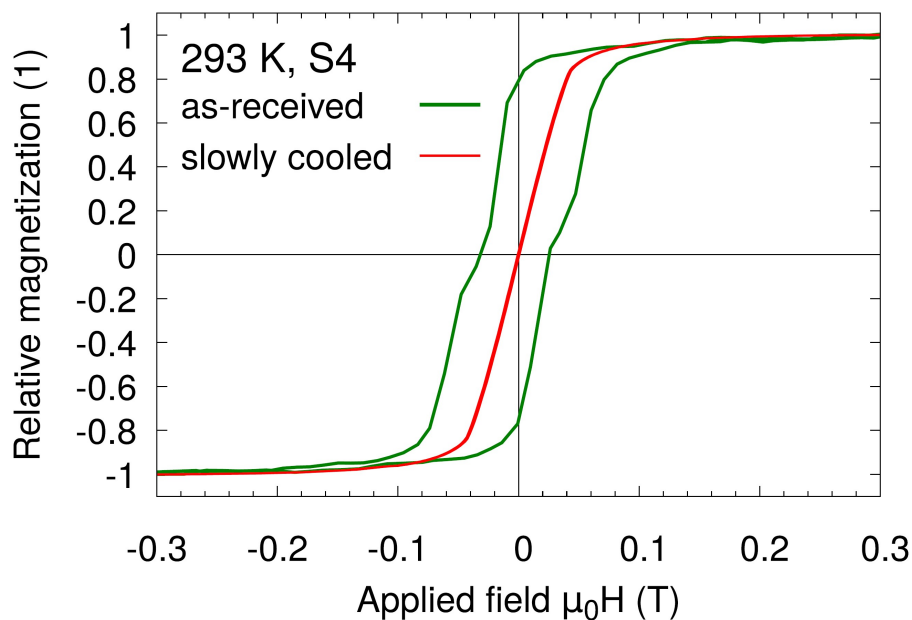
$$H_C = K_1 h_C / M_S = H_A h_C / 2. \quad (68)$$

Zde h_C je redukované koercitivní pole závislé na magnetických parametrech matrice a planárního defektu a jeho šířky. Pozorované závislosti souhlasí s touto teorií, ale h_C též netriviálně závisí na teplotě [120].

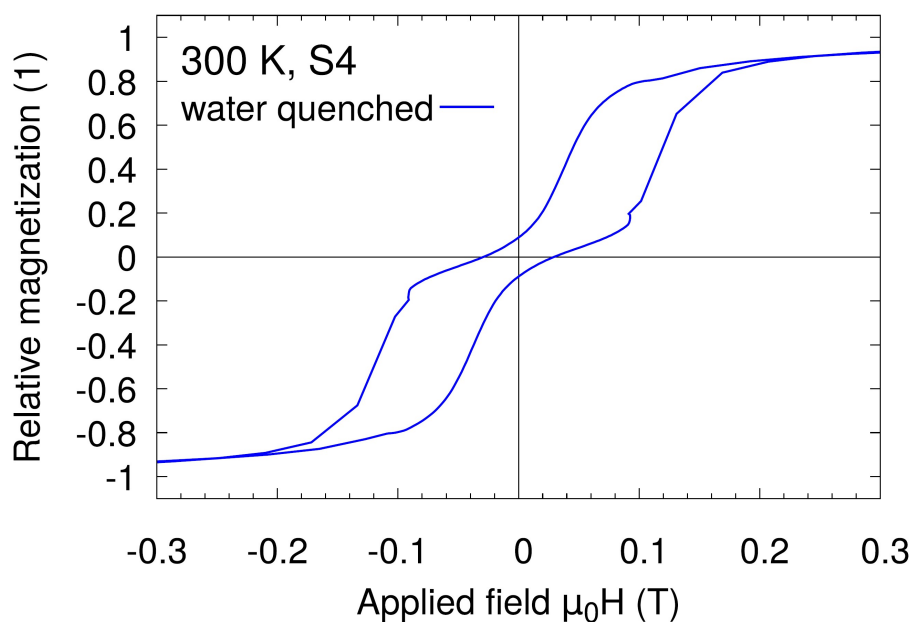
Také jsme vyšetřovali vliv dopování monokrystalů Ni-Mn-Ga bórem (obr. 40). Teplotní závislosti saturevané magnetizace a koercivity jsou znázorněny na obr. 41. Schod v teplotní závislosti saturevané magnetizace mezi teplotou $T = 90$ K a $T = 50$ K je způsoben intermartensitickou transformací do 14M nebo NM martensitu. Nízkoteplotní fáze pod 100 K jsme nevyšetřovali a nediskutujeme je. Koercivita jako funkce teploty je znázorněna na obr. 41b. Vyskytuje se tu výrazný rozdíl mezi matečním a pomalu chlazeným vzorkem, neboť prvně jmenovaný vzorek má relativně vysokou koercivitu 42 mT při 100 K a druhý jmenovaný vzorek má koercivitu menší než 2 mT v celém měřeném teplotním oboru. Vzorek S4 chlazený rychle vodou vykazoval podobnou velikost a teplotní závislost koercivity jako mateční vzorek S4. Koercivita v austenitu byla jen mírně vyšší, asi 3 mT pro mateční i pro pomalu chlazený vzorek, srovnatelná s nedopovanými vzorky. Při nízkých teplotách bylo měření omezeno intermartensitickou transformací, ale navzdory tomu jsou trendy jasně patrné. Koercivita matečního vzorku S4 a tohoto vzorku rychle

ochlazeného vodou rostla s klesající teplotou podobně jako pro nedopovaný vzorek S3 rychle chlazený vodou, a škálovala podobně dobře s M_S^2 (potažmo tedy s anizotropním polem H_A).

Zjistili jsme tedy, že koercitivní síla roste s rostoucí koncentrací antifázových hranic a že vliv bóru na koercitivní sílu se neuplatňuje.

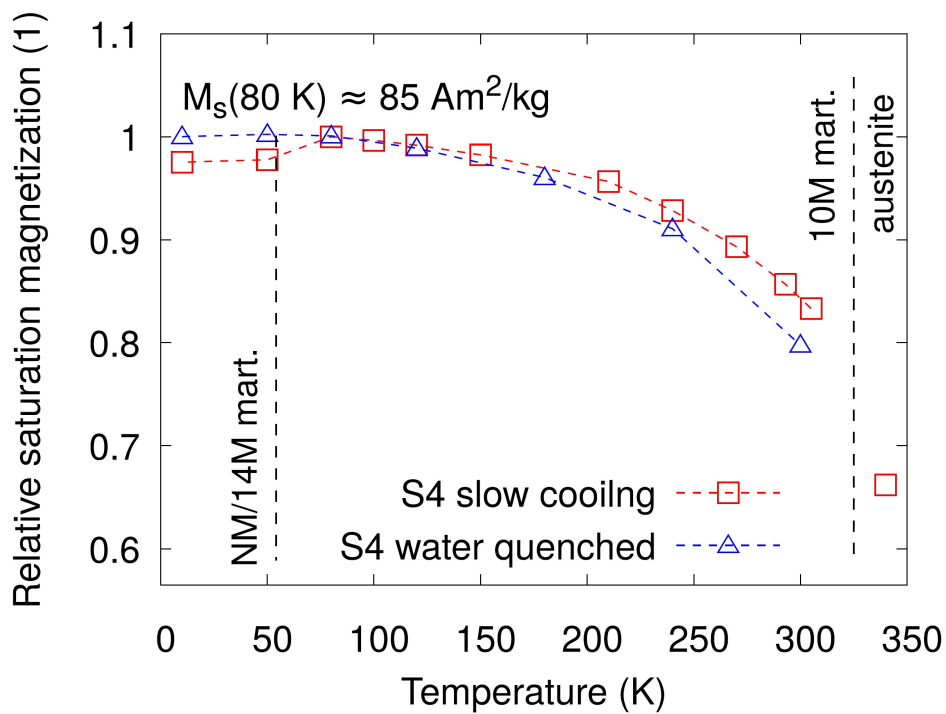


(a)

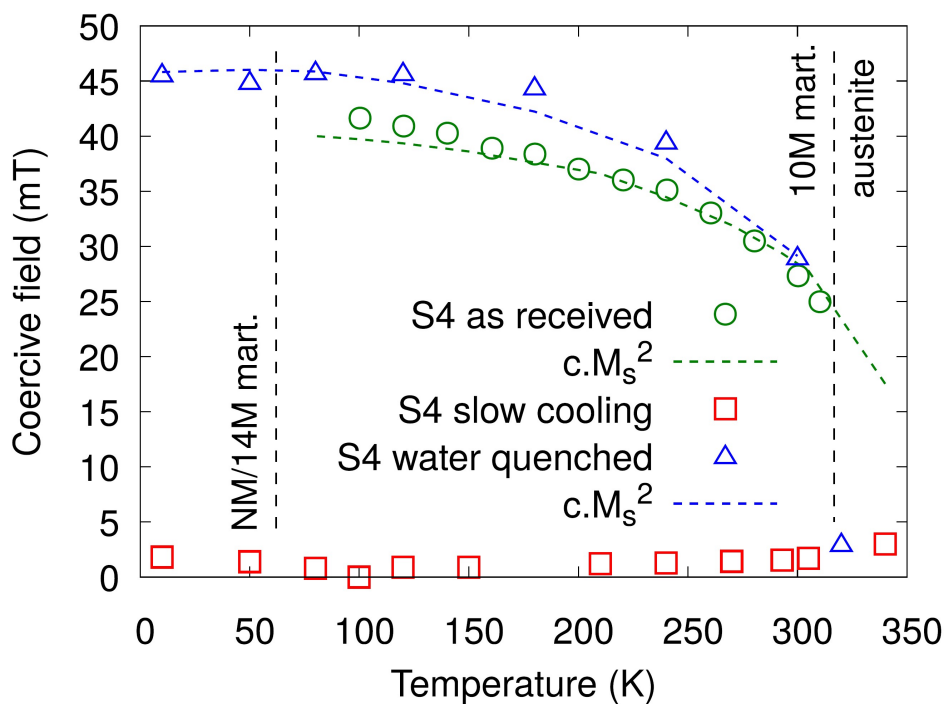


(b)

Obr. 40 Magnetické hysterezní křivky (neopravené na demagnetizaci) monokrystalu S4 dopovaného bórem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{B}_{100\text{ppm}}$ (a) matečního (červená křivka) a pomalu chlazeného v peci (olivová křivka). (b) po dalším rychlém ochlazení ve vodě. Malé artefakty kolem $\pm 0,1$ T jsou způsobeny změnou rychlosti magnetování [120].



(a)



(b)

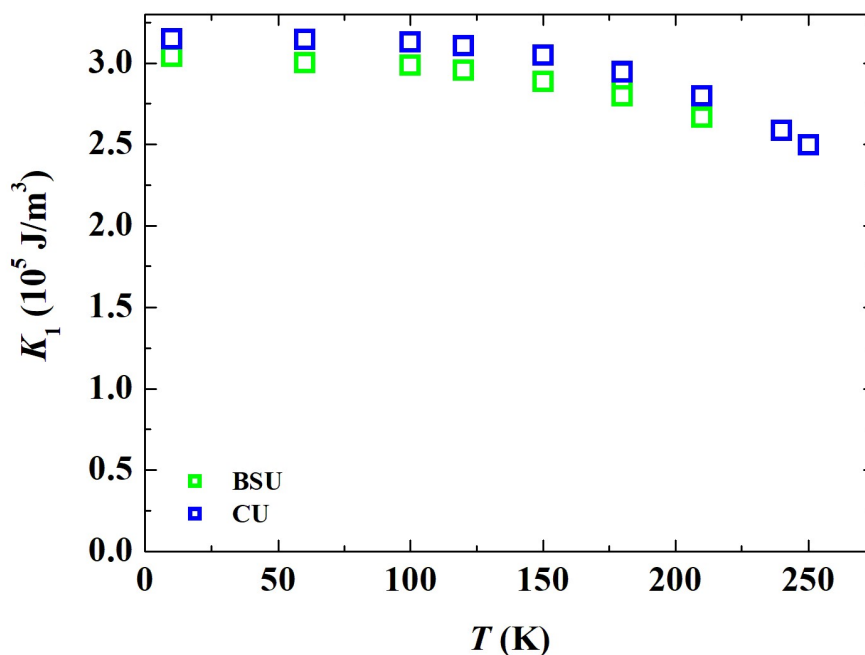
Obr. 41 Relativní saturovaná magnetizace (a) a magnetická koercivita (b) jako funkce teploty v dopovaném monokrystalu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}\text{B}_{100\text{ppm}}$ značeného S4: zelené kroužky – mateční S4. Červené čtverečky – S4 po pomalém chlazení v peci. Modré trojúhelníčky – S4 po dalším rychlém chlazení ve vodě [120].

4.8 Užití magnetokystalové anizotropie k určení teplotní závislosti mechanického napětí dvojčatění u modulovaných monokrystalů Ni-Mn-Ga

Jedním z jevů magnetické tvarové paměti je magneticky indukovaná reorientace. Ta se objevuje při určitém magnetickém poli, zvaném přepínací pole (angl. *switching field*) H_{SW} , které se projevuje v magnetické hysterezní smyčce výrazným skokem. V přepínacím poli se mechanické napětí dvojčatění (angl. *twinning stress*) rovná magnetické hnací síle [115]

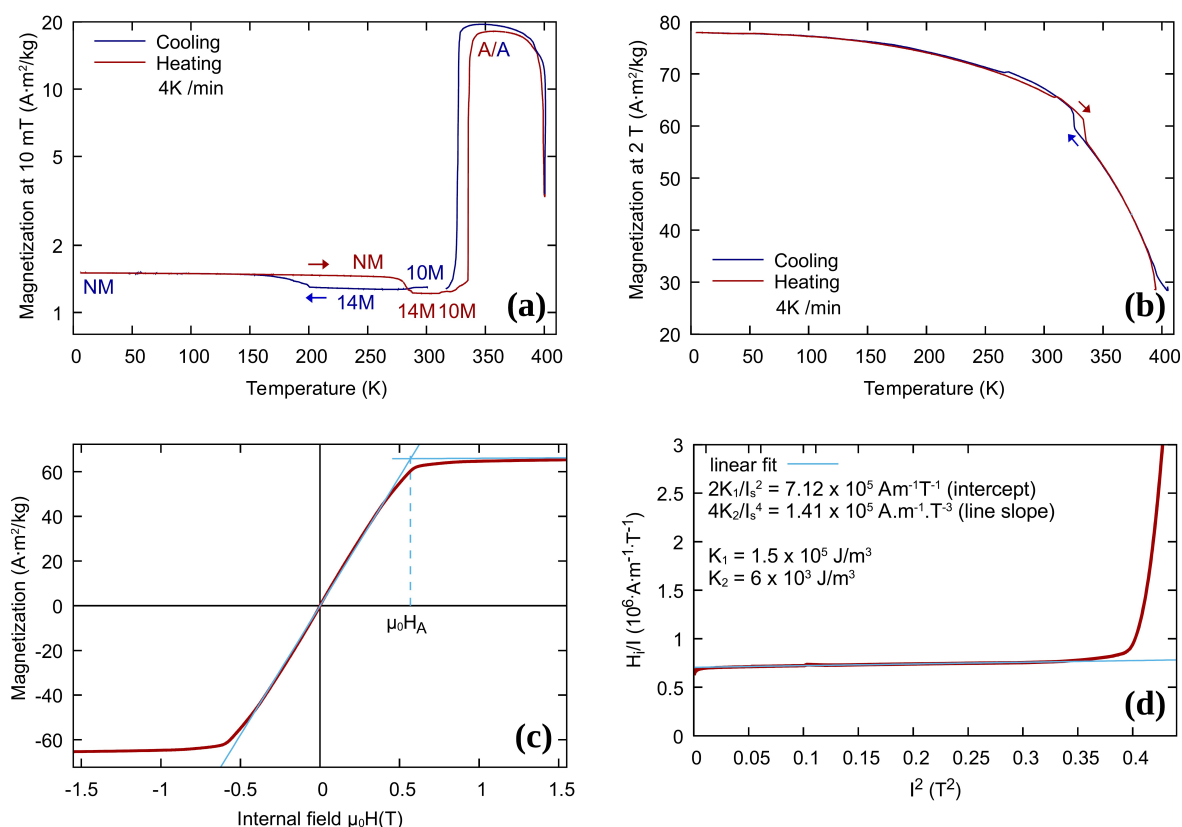
$$\sigma_{TW} = \mu_0 M_S \{H_{SW} - [M_S / (4K_1)] H_{SW}^2\} / \varepsilon_0, \quad (69)$$

kde M_S je saturovaná magnetizace, K_1 je anizotropní konstanta, H_{SW} je přepínací pole a ε_0 je tetragonální distorze krystalové mřížky (rovnice (2)). Hodnoty K_1 a M_S jsme získali z magnetických hysterezních smyček naměřených na vibračním magnetometru PPMS na vzorcích ve stavu martensitu s téměř jednovariantní modulovanou mikrostrukturou 10M. Protože teplotní závislost anizotropních konstant K_1 nebyla v našem článku [115] uvedena, je tak učiněno pro vybrané vzorky zde, a sice na obr. 42. Vidíme, že s rostoucí teplotou klesá hodnota anizotropní konstanty K_1 . Podobný trend se projevuje i u nedomulovaných martensitů Ni-Mn-Ga-Co-Cu, o kterých pojednává dále kapitola 4.10.



Obr. 42 Teplotní závislost anizotropní konstanty K_1 u modulovaných monokrystalických martensitů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ [115]. Krystal BSU byl vypěstován na Boise State University (Idaho, USA), krystal CU na Karlově univerzitě.

4.9 Magnetokrystalová anizotropie fólie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$



Obr. 43 (a) Nízkopolní magnetizace fólie TEM (TEM = transmisní elektronový mikroskop) jako funkce teploty během chlazení (modrá křivka) a ohřevu (červená křivka) provedených rychlostí 4 K/min; fáze přiřazené individuálním částem křivky jsou vyznačeny, (b) analogické uspořádání jako v (a), avšak s magnetickým polem 2 T, (c) magnetická hysterezní smyčka fólie TEM měřená při 300 K a určení anizotropní konstanty K_1 z anizotropního pole $\mu_0 H_A$, $K_1 = \mu_0 H_A M_S / 2$, (d) určení anizotropní konstanty K_1 u dat z (c) jejich vyhodnocením Sucksmithovou-Thompsonovou metodou [39,119].

Dále jsme studovali MCA u fólie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ určené k pozorování transmisním elektronovým mikroskopem [119]. Na obr. 43a vidíme teplotní závislost magnetizace měřené v magnetickém poli 0,01 T, která odráží změny v magnetokrystalové anizotropii materiálu jednak při přechodu mezi martensitem a austenitem, ale také během intermartensitických transformací. Na obr. 43b vidíme teplotní závislost magnetizace měřené v magnetickém poli 2 T, jež se často používá jako reprezentace teplotní závislosti saturevané magnetizace. Při pokojové teplotě byla tato magnetizace $64 \text{ A.m}^2/\text{kg}$, při 10 K činila $75 \text{ A.m}^2/\text{kg}$. To je v dobrém souhlasu s výsledky z objemného polykrystalu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ [119]. Satureovaná magnetizace je v našem vzorku o 20% nižší ve srovnání se stechiometrickým $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ ($75 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ v naší fólii vs $90 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ u $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$). To je způsobeno kombinovaným efektem nadbytečného manganu a dopováním železem. Podle teorie i experimentů [119] atomy železa preferují pravidelné polohy manganových atomů s feromagnetickým uspořádáním. Nadbytečné a přemístěné manganové atomy pak obsazují polohy galia s antiferomagnetickým uspořádáním, které vede k poklesu magnetizace.

Naměřená hodnota v naší fólii je ovšem ještě nižší než teoreticky vypočtená magnetizace [136]. Z naměřených magnetických hysterezních smyček austenitu a martensitu jsme byli schopni určit anizotropní pole a vypočítat anizotropní konstantu K_1 pro martensit s modulovanou strukturou 10M, $K_1 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ při 320 K (tuto smyčku jsme neukazovali) a $K_1 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ při 300 K (obr. 43c). Pro teplotu 300 K jsme též aplikovali Sucksmithovu-Thompsonovu metodu, jež dala též výsledek (obr. 43d). Hodnota K_1 pro tuto teplotu je nižší než pro nedopovaný Ni-Mn-Ga, pro který se uvádí hodnota $K_1 \approx 1,65 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. To přisuzujeme nižší spontánní magnetizaci naší fólie, jak je diskutováno výše, což je ovšem částečně kompenzováno její vyšší Curieovou teplotou.

4.10 Magnetokrystalová anizotropie nemodulovaných monokrystalických martensitů Ni-Mn-Ga-Co-Cu

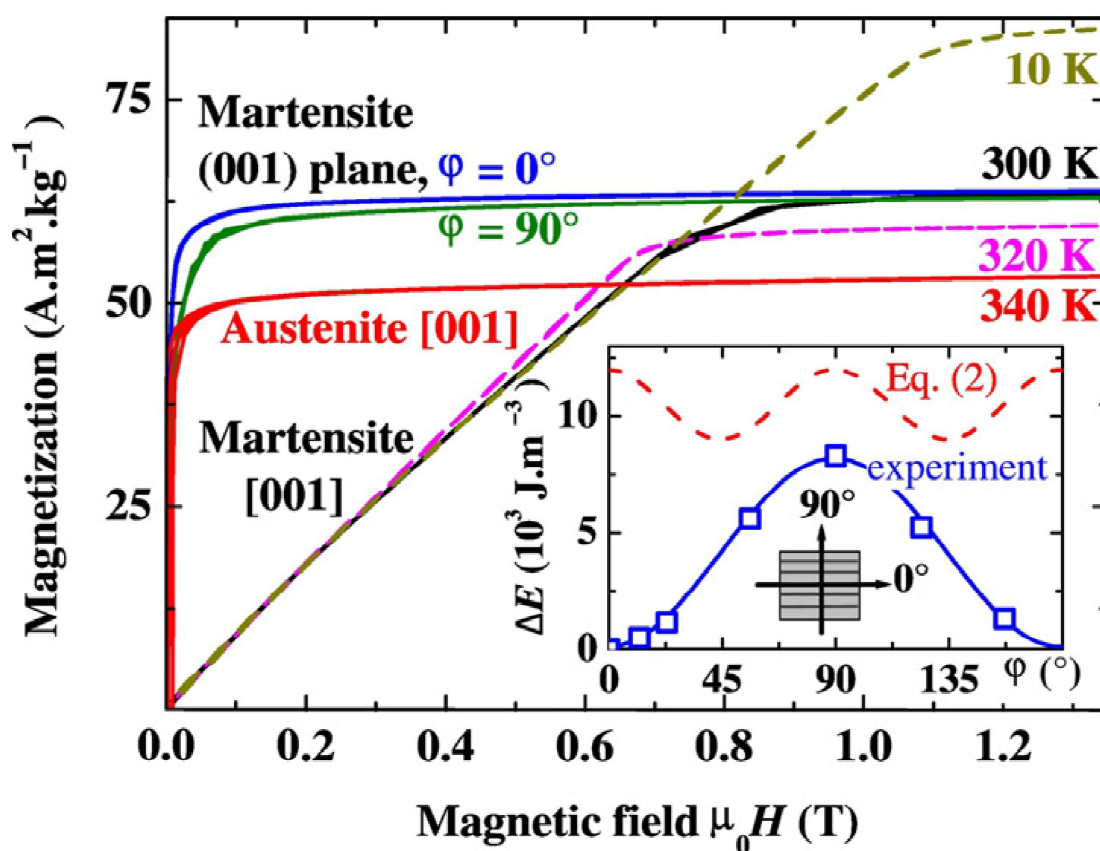
Určitým vyvrcholením našich analýz Heuslerových slitin na bázi Ni-Mn-Ga byla studie čtyř monokrystalů Ni-Mn-Ga dopovaného mědí a kobaltem, jež vykazovaly nemodulovanou strukturu martensitu [124]. Motivací byl výskyt obrovské deformace indukované magnetickým polem, jež dosáhla 12 % v Ni-Mn-Ga dopovaném čtyřmi procenty mědi a čtyřmi procenty kobaltu; konkrétně se jednalo o nominální složení $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{22}\text{Co}_4\text{Cu}_4$ [114]. Protože hnací silou uvedené deformace je vysoká MCA, a nutnou podmínkou této deformace je vysoká pohyblivost hranic dvojčatění, zaměřili jsme se v práci [124] na MCA. Složení našich slitin určené metodou XRF je uvedeno v tabulce 9.

Tab. 9 Základní údaje o slitinách Ni-Mn-Ga(-Co-Cu) [124,134].

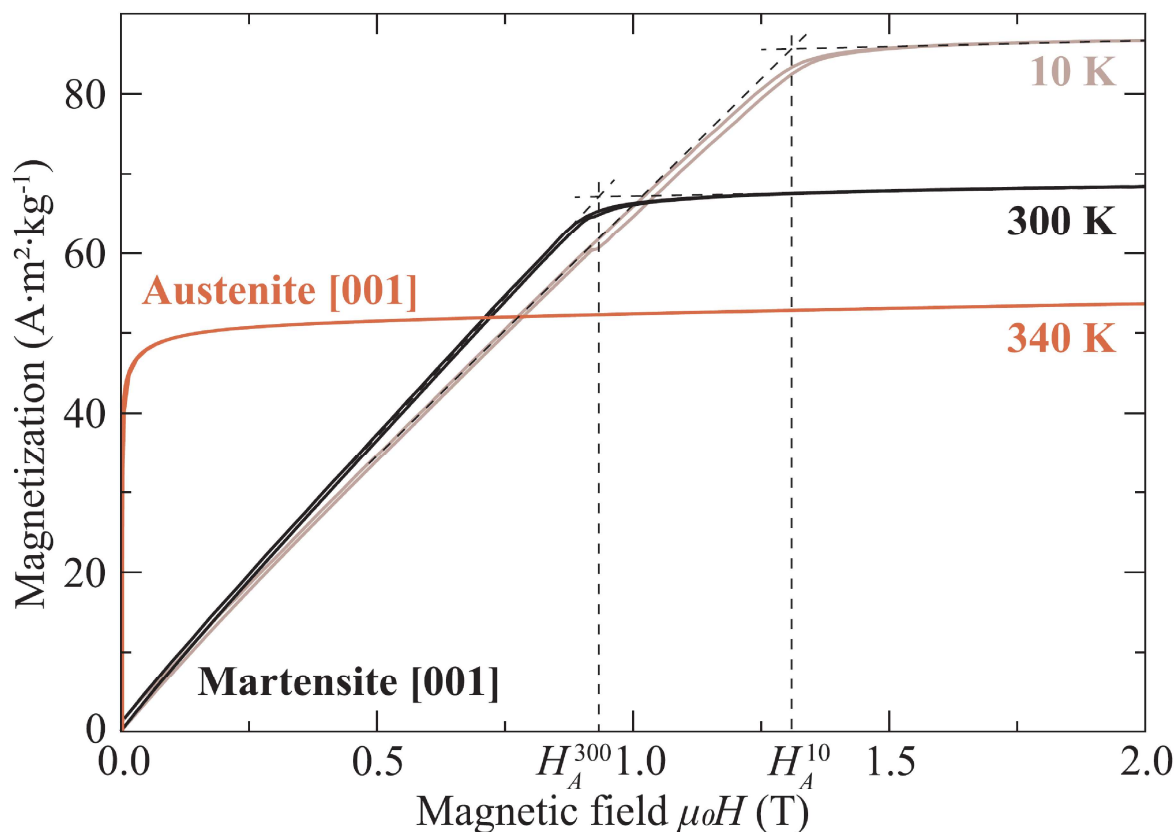
název slitiny podle publikace [134]	název slitiny podle publikace [124]	složení určené XRF	<i>c/a</i>	<i>e/a</i>
NMG3	-	$\text{Ni}_{46,5}\text{Mn}_{22,7}\text{Ga}_{24,4}\text{Co}_{2,9}\text{Cu}_{3,5}$	1,148	7,62
NMG4	NMGC_4Cu_4	$\text{Ni}_{45,5}\text{Mn}_{22,5}\text{Ga}_{23,9}\text{Co}_{4,0}\text{Cu}_{4,2}$	1,148	7,64
NMG5	NMGC_5Cu_5	$\text{Ni}_{44,7}\text{Mn}_{22,5}\text{Ga}_{22,7}\text{Co}_{4,9}\text{Cu}_{5,2}$	1,158	7,74
NMG4.25	$\text{NMGC}_5\text{Cu}_{3,5}$	$\text{Ni}_{45,9}\text{Mn}_{20,6}\text{Ga}_{25,1}\text{Co}_{4,9}\text{Cu}_{3,6}$	1,137	7,61
NMG0	NMG	$\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{30,4}\text{Ga}_{19,1}$	1,207	7,75

Anizotropní konstantu K_1 jsme určovali pomocí Sucksmithovy-Thompsonovy metody [39] (rovnice (51); v publikaci [124] jsme chybně uvedli, že jsme užili rovnice (50)) z magnetických hysterezních smyček naměřených s magnetickým polem podél osy obtížného magnetování. Měření probíhalo na vibračním magnetometru PPMS. Naměřené hysterezní smyčky martensitu jsme korigovali na demagnetizaci podle naměřených hysterezních smyček austenitu. Také jsme korekci prováděli podle hysterezních smyček niklového vzorku o stejných rozměrech a stejné orientace jako příslušná slitina, jež byly naměřeny podél osy snadného magnetování niklu [124]. Ovšem také jsme se pokusili odhadnout absolutní hodnotu anizotropních konstant K_2 a K_3 . Jedná se v obou případech o horní odhad, protože vzorky ve stavu martensitu obsahovaly zbytkové varianty a vykazovaly jen téměř jednovariantní mikrostrukturu. Podrobnosti viz reference [124]. Zdůrazňme ale, že k odhadu K_3 jsme měřili magnetické hysterezní smyčky na vibračním magnetometru PAR 155 s otočnou hlavou motoru, která dovoluje přesnou rotaci podél osy obtížného magnetování. Tato osa mířila

svise během tohoto experimentu, kdežto směr magnetického pole mířil stále podél roviny snadného magnetování, což je v uvedené aparatuře ve vodorovném směru. Naměřené hysterezní smyčky byly nejprve korigovány na demagnetizaci pomocí dodatečného měření hysterezních smyček výše popisované niklové reference. Takto korigované hysterezní smyčky byly numericky integrovány za zisku anizotropní energie jako funkce úhlu mezi osou [100] a směrem magnetického pole. Tato experimentálně získaná úhlová závislost anizotropní energie byla proložena modelovou závislostí (10), ale perioda experimentální závislosti vyšla jako dvojnásobek periody očekávané podle modelového vztahu (10). Vysvětlili jsme to existencí výše zmíněných zbytkových variantů, jež jsme skutečně pod mikroskopem pozorovali [124] a jež schematicky ukazuje obr. 44 spolu s exemplárními magnetickými hysterezními křivkami martensitu a austenitu slitiny $\text{NMGCo}_4\text{Cu}_4$. Podobně vidíme hysterezní smyčky u slitiny NM3 na obr. 45.



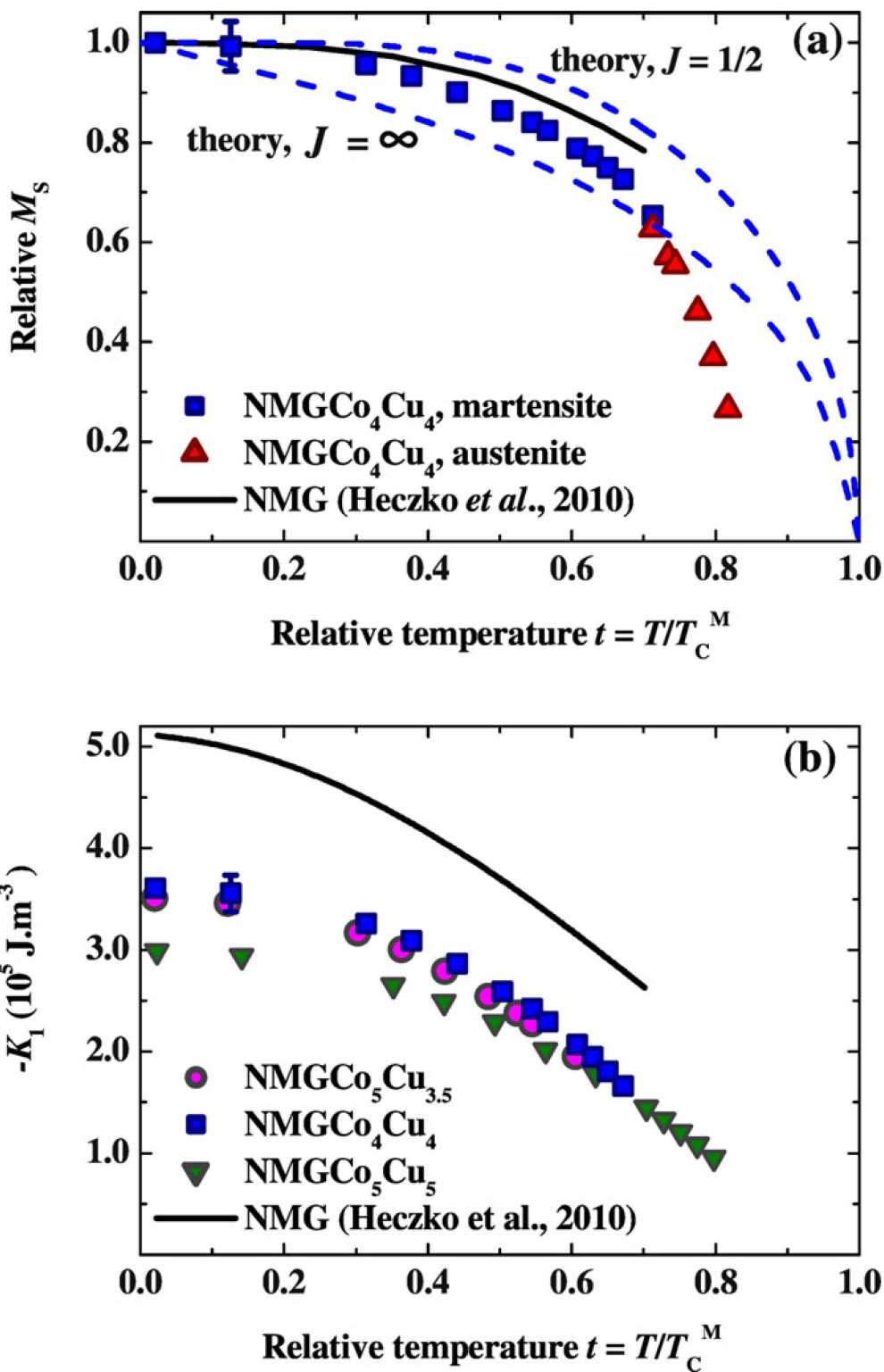
Obr. 44 Magnetizační křivky monokrystalické slitiny NMG4 s téměř jednovariantní mikrostrukturou měřené podél směru [001] při různých teplotách a v rovině (001) při pokojové teplotě. Úhly $\varphi = 0^\circ$ a 90° odpovídají krystalografickým směrům [100] a [010]. Magnetizační křivky jsou zde již korigované na demagnetizaci. Detail ukazuje úhlovou změnu anizotropní energie v rovině (001) (modrá plná křivka – experiment, červená přerušovaná křivka – očekávaná čtyřčetná periodičita podle rovnice (10), jež je značena jako rovnice (2) v referenci [124], z níž je tento obrázek převzat. Pozorovaná perioda ilustruje zbytkové varianty s dvojitou symetrií [124].



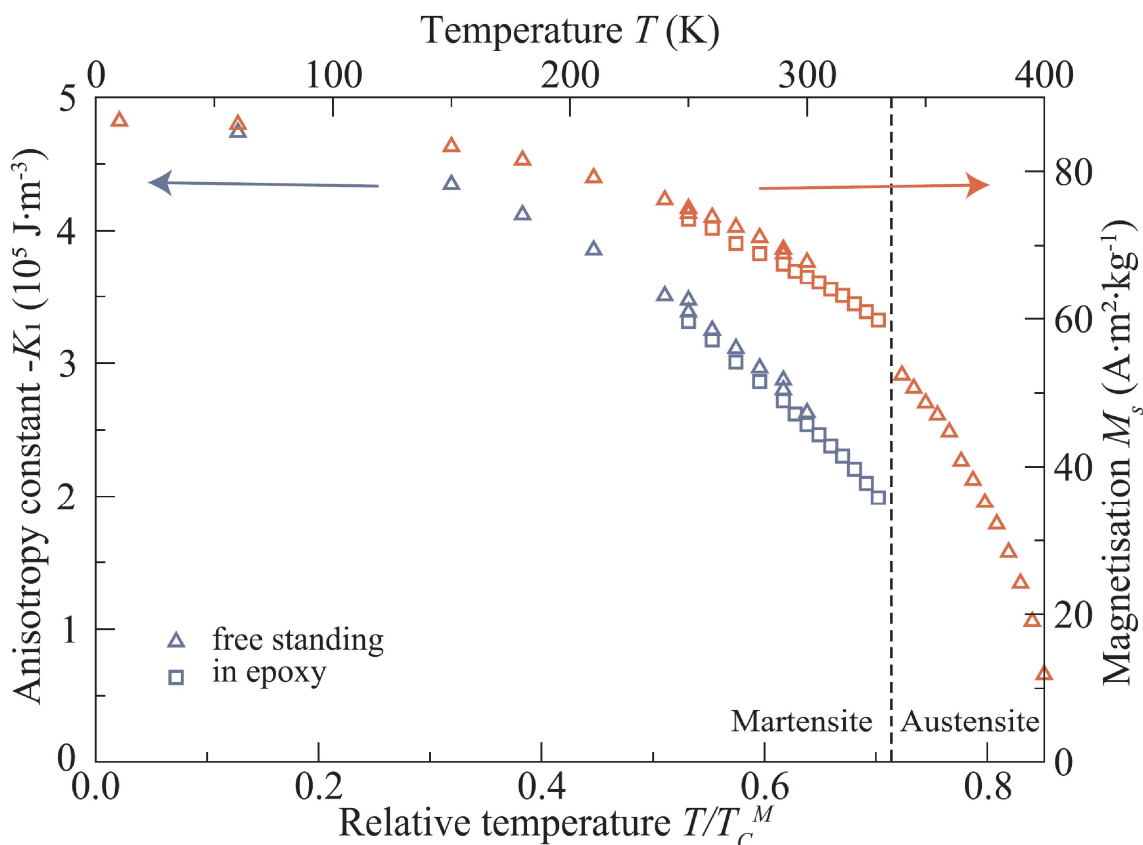
Obr. 45 Magnetické hysterezní smyčky měřené při třech vybraných teplotách pro monokrystalickou slitinu NMG3. Křivky byly opraveny na demagnetizaci. Anizotropní pole H_A je vyznačeno pro teplotu 300 K (H_A^{300}) a pro 10 K (H_A^{10}) [134].

Protože jsme měřili magnetické hysterezní smyčky při mnoha různých teplotách T , dovolilo nám to vynést podrobnou teplotní závislost anizotropní konstanty K_1 . Užili jsme redukovanou teplotu $t = T/T_C^M$, kde Curieovu teplotu martensitu T_C^M jsme určili z Arrottových grafů sestavených z hysterezních smyček naměřených při teplotách blízkých Curieově teplotě [124]. Pro slitiny NMG4, NMG4.25, NMG5 vidíme tyto závislosti na obr. 46, v případě slitiny NMG3 odkazujeme na obr. 47.

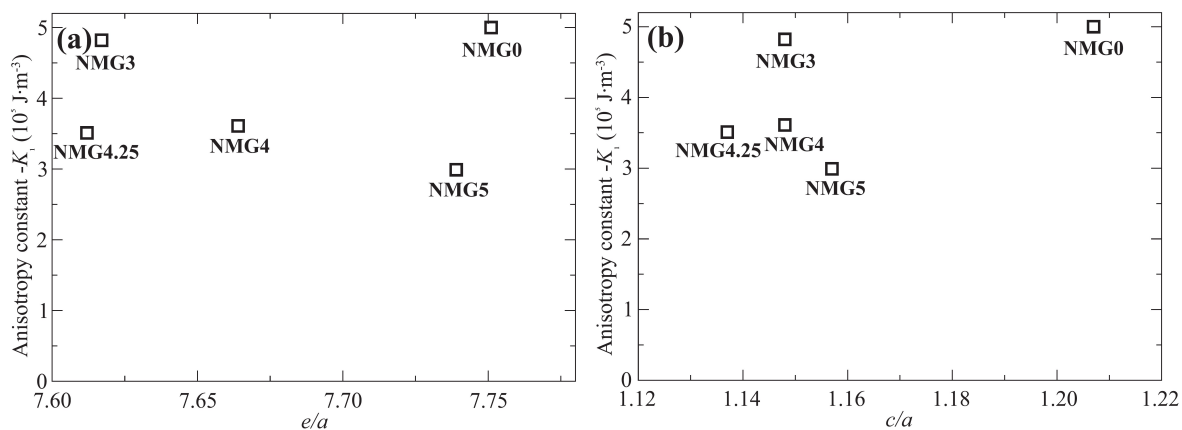
Z porovnání teplotních závislostí anizotropní konstanty $K_1(T)$ a spontánní magnetizace $M_s(T)$ jsme dospěli k závěru, že MCA v nemodulovaných martenzitech Ni-Mn-Ga dopovaných mědí a kobaltem má jednoiontový původ, protože exponent v závislosti $K_1(T)$ vs $[M_s(T)]^n$ vyšel exponent n blízký třem za nízkých teplot, ve shodě s rovnicí (44). Důvodů, proč se nerovnal třem, může být několik. Například mikrostruktura martensitu ve skutečném experimentu se pouze přibližuje jednovariantní struktuře, mohou být přítomny zbytkové varianty, jak dokládáme výše. Dále záleží na tom, co prohlásíme za saturovanou magnetizaci M_s . Neexistuje totiž jednotný postup určování M_s z naměřených magnetických hysterezních smyček. Rovněž se může uplatnit mozaikovitost vedoucí k nenulovým úhlům sevřeným osami obtížného magnetování v jednotlivých mozaikových blocích. V neposlední řadě se může uplatnit i (byť třeba jen mírná) křivost držáku vzorku vkládaného do magnetometru.



Obr. 46 (a) Saturovaná magnetizace M_s (modré čtverečky – martensit, červené trojúhelníčky - austenit) monokrystalické slitiny NMG4, (b) anizotropní konstanta K_1 monokrystalických slitin NMG4, NMG4.25, NMG5 a nedopované referenční monokrystalické slitiny NMG [80] jako funkce relativní teploty $t = T/T_C^M$ [124]. Teoretická závislost $M_s(t)$ [33] martensitu je indikovaná v (a) modrou přerušovanou čarou pro kvantové číslo celkového magnetického momentu $J = 1/2$ a $J = +\infty$.



Obř. 47 Teplotní závislost anizotropní konstanty K_1 a saturované magnetizace M_s monokrystalické slitiny NMG3 [134]. Trojúhelníkové symboly odpovídají měřeni s volně stojícím vzorkem, čtvercové symboly pak měřeni se vzorkem zalitým v epoxidu. Modře jsou vyznačeny symboly K_1 , červeně M_s .



Obř. 48 Anizotropní konstanta K_1 při 10 K jako funkce (a) elektronové koncentrace e/a a (b) tetragonální distorze c/a při 293 K [134]. Značení NMG0 odpovídá nedopované monokrystalické slitině $\text{Ni}_{50,5}\text{Mn}_{30,4}\text{Ga}_{19,1}$ [80].

Pokud jde o závislost anizotropní konstanty K_1 na elektronové koncentraci e/a pro dopované slitiny, není tato příliš výrazná, jak je vidět na obr. 48a. U dopovaných NM martenzitů se dá říci, že při koncentracích dopantů mezi 3 at.% a 5 at.% dominuje vliv dopování kobaltem, kdežto vliv dopování mědi je méně výrazný. To se na druhou stranu nedá říci při porovnání K_1 u nejslaběji dopované slitiny NMG3 s nedopovanou nestechiometrickou

slitinou NMG0, kde došlo pouze k mírnému poklesu absolutní hodnoty K_1 při nárůstu dopování.

Zaměříme se nyní na závislost K_1 na poměru tetragonality c/a znázorněnou na obr. 48b. Tam také není vidět nikterak výrazný trend, což by ovšem dle teoretických očekávání [60] měla být rostoucí funkce. Je sice pravdou, že poměr tetragonality byl v obr. 48b určen při pokojové teplotě na rozdíl od K_1 , ale lze rozumně předpokládat, že tento poměr by se pro teplotu $T = 10$ K příliš nelišil od hodnoty při pokojové teplotě.

Za účelem pochopení uvedených experimentálních výsledků byly provedeny výpočty K_1 z prvních principů. Výpočty samotné prováděli M. Zelený a kol. [134]. Tyto výpočty ukázaly pokles absolutní hodnoty K_1 s rostoucí průměrnou koncentrací dopantů, stejně jako experiment. (Průměrná koncentrace dopantů je tu aritmetickým průměrem atomových koncentrací mědi a kobaltu.) Ovšem z výpočtů vyplývá existence jak osy snadného magnetování, tak roviny snadného magnetování v experimentálně zkoumaném oboru dopování, což však experiment nepotvrzuje; experiment potvrzuje pouze rovinu snadného magnetování.

Uvedená měření posloužila následně v práci [137] k určení oborů složení a teplot, v nichž je MCA dostatečná pro výskyt jevu magneticky indukované reorientace.

5. ZÁVĚR

Byly studovány především Heuslerovy slitiny na bázi Ni-Mn-Ga. Z různých druhů magnetické anizotropie jsme vyšetřovali zejména magnetokrystalovou anizotropii, která je hnací silou aplikačně atraktivního jevu magnetické tvarové paměti. Informace o tomto druhu magnetické anizotropie je v disertaci kvantifikována určováním anizotropních konstant z naměřených magnetických hysterezních smyček. Dalšími typy magnetické anizotropie, se kterými se v disertaci setkáváme, jsou tvarová anizotropie a výměnná anizotropie. Prvně jmenovaný druh je velmi důležitý, protože měření magnetických hysterezních smyček bylo v disertaci prováděno výhradně na magneticky otevřených vzorcích. Smyčky bylo tedy vždy nutné korigovat demagnetizačním faktorem s ohledem právě na tvarovou anizotropii a teprve z takto korigovaných smyček se pak případně určovaly anizotropní konstanty. Byly studovány jak filmy nebo fólie, tak objemné vzorky polykrystalů i monokrystalů. Protože prerekvizitou jevu magnetické tvarové paměti je existence martensitické transformace ve feromagnetickém stavu příslušného materiálu, je důležitá znalost teploty martensitické transformace. Rozdílnost magnetokrystalové anizotropie martensitu a austenitu dovoluje určovat teplotu martensitické transformace (a tím i obor existence jevu magnetické tvarové paměti včetně oboru jeho případných aplikací) měřením teplotní závislosti magnetizace v slabém nenulovém magnetickém poli; takové měření rovněž poskytuje informaci o intermartensitických transformacích z důvodu rozdílné magnetokrystalové anizotropie jednotlivých fází martensitu. U filmů Ni-Mn-Ga deponovaných na MgO se magnetokrystalová anizotropie prakticky neprojevila, což přisuzujeme jemné dvojčatové struktuře martensitu v těchto filmech. Na druhou stranu překvapivě polní závislost magnetizace pro indikaci martenzitu v těchto filmech použít lze. U fólie Ni-Mn-Ga-Fe vyříznuté fokusovaným iontovým svazkem bylo však zjištěno z hlediska magnetokrystalové anizotropie podobné chování jako u objemných monokrystalů. U polykrystalů Ni-Mn-Ga dopovaných železem, niklem, kobaltem a mědí sice nebylo principiálně možné kvantitativně studovat závislost magnetokrystalové anizotropie na dopování, ale díky stejnému způsobu přípravy těchto polykrystalů jsme měli možnost aspoň kvalitativní analýzy této závislosti. Nejpodrobnější informace o magnetokrystalové anizotropii jsme získali u monokrystalů Ni-Mn-Ga dopovaných kobaltem a mědí vykazujících nemodulovanou mikrostrukturu martensitu. Určili jsme u nich obory složení a teplot, kde je magnetokrystalová anizotropie dostatečná pro výskyt jevu magneticky indukované reorientace. Výsledky byly publikovány v časopisech s impaktním faktorem a prezentovány na mezinárodních konferencích.

6. PODĚKOVÁNÍ

Upřímně děkuji svému školiteli, Olegu Heczkovi, Dr., vedoucímu oddělení magnetických měření a materiálů Fyzikálního ústavu AV ČR, za vedení disertace a za cenné připomínky při jejím vypracování. Jsem mu velmi vděčen za kolegiální prostředí, které pod jeho vedením existuje v oddělení magnetických měření a materiálů Fyzikálního ústavu AV ČR, ve kterém rovněž působím. Děkuji rovněž svému školiteli-specialistovi, Ing. Ladislavu Strakovi, D.Sc.(Tech.), podobně jako v případě dr. O. Heczka, za vždy konstruktivní kritiku, a za jeho podíl na celkově přátelské atmosféře v oddělení.

Bez experimentů prováděných na špičkových aparaturách s kvalitními vzorky by tato disertace nemohla v uvedené podobě vzniknout. Experimenty probíhaly především ve Společné laboratoři pro magnetická studia MFF UK a Fyzikálního ústavu AV ČR. Tato laboratoř je zároveň součástí velkých výzkumných infrastruktur Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (projekt LM2018096), o které se lze informovat na webu <http://mgml.eu>. Z kolegů, kteří v této laboratoři působí, děkuji ing. Martinu Žáčkovi, ing. Josefu Šebkovi, Ph.D., a RNDr. Janu Prokleškovi, Ph.D., za pečlivou údržbu a zdokonalování aparatur laboratoře a za ochotu pomoci jejím uživatelům, mezi něž také patřím. Výčet kolegů, jimž patří také moje poděkování za spolupráci, by mohl být mnohem delší. Proto nechť přijmou moji omluvu ti, jejichž jméno se tu nevyskytuje.

Děkuji závěrem své rodině za její trpělivost se mnou a za péči o zázemí, které mi dává. Nebýt toho, tato disertace by se rodila obtížněji.

Seznam literatury a publikací

- [1] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin: Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Prog. Solid State Chem.* **39** (2011) 1 – 50.
- [2] M. Zelený: Nanotwinning and modulation of martensitic structures in Ni₂MnGa alloy: An ab-initio study. *Acta Phys. Pol. A* **134** (2018) 658 – 661.
- [3] O. Heczko: Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Mater. Sci. Technol.* **30** (2014) 1559 – 1578.
- [4] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani: Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga. *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1113 – 1120.
- [5] A. N. Vasil'ev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovailo, E. I. Estrin: Shape memory ferromagnets. *Phys. Usp.* **46** (2003) 559 – 588.
- [6] J. Liu, N. Scheerbaum, D. Hinz, O. Gutfleisch: Magnetostructural transformation in Ni-Mn-In-Co ribbons. *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 162509-1 – 162509-3.
- [7] A. A. Cherechukin, I. E. Dikshtein, D. I. Ermakov, A. V. Glebov, V. V. Koledov, D. A. Kosolapov, V. G. Shavrov, A. A. Tulaikova, E. P. Krasnoperov, T. Takagi: Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni-Mn-Fe-Ga alloy. *Phys. Lett. A* **291** (2001) 175 – 183.
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida: Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature* **439** (2006) 957 – 960.
- [9] O. Heczko, N. Scheerbaum, O. Gutfleisch: Magnetic shape memory phenomena. In: J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, D. J. Sellmyer (Eds.), *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*, Springer 2009, 399 – 439.
- [10] H. H. Liebermann, C. D. Graham: Plastic and magnetoplastic deformation of Dy single crystals. *Acta Metallurgica* **25** (1977) 715 – 720.
- [11] J. J. Rhyne, S. Foner, E. J. McNiff, R. Doclo: Rare earth metal single crystals. I. High-field properties of Dy, Er, Ho, Tb, and Gd. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 892 – 893.
- [12] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, V. V. Kokorin, R. C. O'Handley: Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 1966 – 1968.
- [13] O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko: Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. *IEEE Trans. Magn.* **36** (2000) 3266 – 3268.
- [14] S. J. Murray, M. A. Marioni, A. M. Kukla, J. Robinson, R. C. O'Handley, S. M. Allen: Large field-induced strain in single-crystalline Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5774 – 5776.
- [15] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko: Giant magnetic-field induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1746 – 1748.
- [16] P. Müllner, V. A. Chernenko, G. Kostorz: Large cyclic magnetic-field-induced deformation in orthorhombic (14M) Ni-Mn-Ga martensite. *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 1531 – 1536.

- [17] M. Wuttig, J. Li, C. Craciunescu: A new ferromagnetic shape memory alloy system. *Scr. Mater.* **44** (2001) 2393 – 2397.
- [18] R. D. James, M. Wuttig: Magnetostriction of martensite. *Phil. Mag. A* **77** (1998) 1273 – 1299.
- [19] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, S. Muto: Giant magnetostriction in an ordered Fe₃Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1502 – 1504.
- [20] A. N. Lavrov, S. Komiya, Y. Ando: Antiferromagnets: Magnetic shape-memory effects in a crystal. *Nature* **418** (2002) 385 – 386.
- [21] S. Raasch, M. Doerr, A. Kreyssig, M. Loewenhaupt, M. Rotter, J. Hoffmann: Magnetic shape memory effect in the paramagnetic state in RCu₂ (R = rare earth) antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **73** (2006) 064402-1 – 064402-7.
- [22] J. Pons, E. Cesari, C. Segui, F. Masdeu, R. Santamarta: Ferromagnetic shape memory alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga. *Mat. Sci. Eng. A* **481** (2008) 57 – 65.
- [23] T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi, K. Kishio: Magnetic field-induced strain in iron-based ferromagnetic shape memory alloys. *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 8647 – 8649.
- [24] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 4358 – 4360.
- [25] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa: Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4993 – 4995.
- [26] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida: Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system. *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3290 – 3292.
- [27] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, K. Ishida: Magnetic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni-Ga-Fe shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 5201 – 5203.
- [28] H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, K. Fukamichi, R. Kainuma: Stress-assisted magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 062505-1 – 062505-3.
- [29] A. A. Likhachev, K. Ullakko: Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni-Mn-Ga shape memory alloy. *Phys. Lett. A* **275** (2000) 142 – 151.
- [30] A. A. Likhachev, A. Sozinov, K. Ullakko: Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni-Mn-Ga. *Mater. Sci. Eng. A* **378** (2004) 513 – 518.
- [31] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean: New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.* **102** (1956) 1413 – 1414.
- [32] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean: New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.* **105** (1957) 904 – 913.
- [33] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, J. Wiley & Sons, 2009.

- [34] H. Zijlstra, *Experimental methods in Magnetism: Measurement of Magnetic Quantities*, North Holland, 1967.
- [35] W. P. Mason: Derivation of magnetostriction and anisotropic energies for hexagonal, tetragonal, and orthorhombic crystals. *Phys. Rev.* **96** (1954) 302 – 310.
- [36] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2009.
- [37] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley-Interscience, 2000.
- [38] H. B. Callen, E. Callen: Present status of temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy and the $l(l+1)/2$ power law. *J. Phys. Chem. Sol.* **27** (1966) 1271 – 1285.
- [39] W. Sucksmith, J. E. Thompson: The magnetic anisotropy of cobalt. *Proc. Roy. Soc. London A* **225** (1954) 362 – 375.
- [40] U. S. Ram, P. Gaunt: The magnetic anisotropy of an aligned MnAlC magnet. *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 2872 – 2874.
- [41] G. Asti, S. Rinaldi: Singular points in magnetization curve of a polycrystalline ferromagnet. *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3600 – 3610.
- [42] E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow, R. A. Serota: Ordering in ferromagnets with random anisotropy. *Phys. Rev. B* **33** (1986) 251 – 261.
- [43] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 1997.
- [44] S. V. Andreev, M. I. Bartashevich, V. I. Pushkarsky, V. N. Maltsev, L. A. Pamyatnykh, E. N. Tarasov, N. V. Kudrevatykh, T. Goto: Law of approach to saturation in highly anisotropic ferromagnets. Application to Nd-Fe-B melt-spun ribbons. *J. Alloys. Compds.* **260** (1997) 196 – 200.
- [45] T. Holstein, H. Primakoff: Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.* **58** (1940) 1098 – 1113.
- [46] B. Michelutti, R. Perrier de la Bathie, E. duTremolet de Lacheisserie, A. Waintal: Magnetization, magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction and elastic-constants of Heusler alloy Cu_2MnAl . *Solid State Commun.* **25** (1978) 163 – 168.
- [47] S.-Y. Chu, R. Gallagher, M. De Graef, M. E. McHenry: Structural and magnetic phase transitions in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory crystals. *IEEE Trans. Magn.* **37** (2001) 2666 – 2668.
- [48] N. J. Mellors, J. Lord, S. Robertson, C. A. Faunce, P. J. Grundy, D. G. Lord, G. Donnier-Valentin, O. Cugat: Magnetic anisotropy and the shape memory phase transition in $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{26}\text{Ga}_{22}$. *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) 2108 – 2110.
- [49] V. G. Gavriljuk, A. Dobrinsky, B. D. Shanina, S. P. Kolesnik: A study of the magnetic resonance in a single-crystal $\text{Ni}_{50.47}\text{Mn}_{28.17}\text{Ga}_{21.36}$ alloy. *J. Phys. – Condes. Matter* **18** (2006) 7613 – 7627.
- [50] L. Kraus, O. Heczko: Magnetic order in Mn excess Ni-Mn-Ga Heusler alloy single crystal probed by ferromagnetic resonance. *J. Magn. Magn. Mater.* **532** (2021) 167983-1 – 167983-9.
- [51] P. Ritzinger, H. Reichlova, D. Kriegner, A. Markou, R. Schlitz, M. Lammel, D. Scheffler, G. H. Park, A. Thomas, P. Středa, C. Felser, S. T. B. Goennenwein, K. Výborný: Anisotropic magnetothermal transport in Co_2MnGa thin films. *Phys. Rev. B* **104** (2021) 094406-1 – 094406-11.
- [52] G. van der Laan, A. I. Figueroa: X-ray magnetic circular dichroism – a versatile tool to study magnetism. *Coord. Chem. Rev.* **277** (2014) 95 – 129.

- [53] P. Klaer, T. Eichhorn, G. Jakob, H. J. Elmers: Microscopic origin of magnetic anisotropy in martensitic Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **83** (2011) 214419-1 – 214419-7.
- [54] C. Fowley, S. Ouardi, T. Kubota, O. Yildirim, A. Neudert, K. Lenz, V. Sluka, J. Lindner, J. M. Law, S. Mizukami, G. H. Fecher, C. Felser, A. M. Deac: Direct measurement of the magnetic anisotropy field in Mn-Ga and Mn-Co-Ga Heusler films. *J. Phys. D - Appl. Phys.* **48** (2015) 164006-1 – 164006-7.
- [55] W. Yan, H. Wang, W. Du, J. Zhao, X. Zhang: Magnetocrystalline anisotropy and Gilbert damping of Co₂MnAl films epitaxially grown on GaAs. *J. Phys. D - Appl. Phys.* **49** (2016) 065005-1 – 065005-6.
- [56] S. O. Demokritov, B. Hillebrands, A. N. Slavin: Brillouin light scattering studies of confined spin waves: linear and nonlinear confinement. *Phys. Rep. - Rev. Sec. Phys. Lett.* **348** (2001) 441 – 489.
- [57] R. W. Damon, J. R. Eshbach: Magnetostatic modes of a ferromagnet slab. *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961) 308 – 320.
- [58] O. Gaier, J. Hamrle, S. J. Hermsdoerfer, H. Schultheiß, B. Hillebrands, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando: Influence of the L₂₁ ordering degree on the magnetic properties of Co₂MnSi Heusler films. *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 103910-1 – 103910-6.
- [59] V. Runov, U. Stuhr: Neutron spectroscopy study of magnons in the austenite and martensite phases of a Ni-Mn-Ga Heusler alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 244 – 247.
- [60] J. Enkovaara, A. Ayuela, L. Nordström, R. M. Nieminen: Magnetic anisotropy of Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **65** (2002) 134422-1 – 134422-7.
- [61] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur: Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *J. Magn. Magn. Mater.* **38** (1983) 1 – 22.
- [62] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, R. M. Nieminen: Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa. *Phys. Rev. B* **67** (2003) 212405-1 – 212405-4.
- [63] L. Straka, O. Heczko: Magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga martensites. *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 8636 – 8638.
- [64] W. He, X. Ma, Z. Liu, Y. Wang, L.-Q. Chen: Magnetic anisotropy energy of ferromagnetic shape memory alloys Ni₂X(X=Fe,Co)Ga by first-principles calculations. *AIP Adv.* **7** (2017) 075001-1 – 075001-8.
- [65] W. He, H. Huang, Z. Liu, X. Ma: First-principles calculations on elastic, magnetoelastic, and phonon properties of Ni₂FeGa magnetic shape memory alloys. *Chin. Phys. B* **27** (2018) 016201-1 – 016201-6.
- [66] L. Caron, B. Dutta, P. Devi, M. Ghorbani Zavareh, T. Hickel, R. Cabassi, F. Bolzoni, S. Fabbri, F. Albertini, C. Felser, S. Singh: Effect of Pt substitution on the magnetocrystalline anisotropy of Ni₂MnGa: A competition between chemistry and elasticity. *Phys. Rev. B* **96** (2017) 054105-1 – 054105-6.
- [67] H.-B. Luo, Q.-M. Hu, C.-M. Li, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos: Phase stability of Ni₂(Mn_{1-x}Fe_x)Ga: A first-principles study. *Phys. Rev. B* **86** (2012) 024427-1 – 024427-8.
- [68] H. C. Herper: Ni-based Heusler compounds: How to tune the magnetocrystalline anisotropy. *Phys. Rev. B* **98** (2018) 014411-1 – 014411-11.

- [69] S. V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, M. G. Samant, B. Jones, S. S. P. Parkin: Heusler compounds with perpendicular magnetic anisotropy and large tunneling magnetoresistance. *Phys. Rev. Mater.* **1** (2017) 024402-1 – 024402-9.
- [70] J. Janovec, L. Straka, A. Sozinov, O. Heczko, M. Zelený: First-principles study of Zn-doping effects on phase stability and magnetic anisotropy of Ni-Mn-Ga alloys. *Mater. Res. Express* **7** (2020) 026101-1 – 026101-11.
- [71] V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, A. Sanosyan, D. Baigutlin, V. Buchelnikov, M. E. Gruner: Magnetic and structural properties of Co-Ni-Z (Z = Al, Ga, In, Sn) Heusler alloys: Effect of structural motives and chemical disorder. *J. Magn. Magn. Mater.* **546** (2022) 168728-1 – 168728-6.
- [72] Y.-I. Matsushita, G. Madjarova, J. K. Dewhurst, S. Shallcross, C. Felser, S. Sharma, E. K. U. Gross: Large magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Heuslers: a systematic study. *J. Phys. D. – Appl. Phys.* **50** (2017) 095002-1 – 095002-8.
- [73] V. V. Sokolovskiy, O. N. Miroshkina, V. D. Buchelnikov, M. E. Gruner: Impact of local arrangement of Fe and Ni on the phase stability and magnetocrystalline anisotropy in Fe-Ni-Al Heusler alloys. *Phys. Rev. Mater.* **6** (2022) 025402-1 – 025402-13.
- [74] Q. Gao, I. Opahle, O. Gutfleisch, H. Zhang: Designing rare-earth free permanent magnets in Heusler alloys via interstitial doping. *Acta Mater.* **186** (2020) 355 – 362.
- [75] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O’Handley, T. A. Lograsso: 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 886 – 888.
- [76] R. Tickle, R. D. James: Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa. *J. Magn. Magn. Mater.* **195** (1999) 627 – 638.
- [77] F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, L. Righi: Composition and temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy in Ni_{2+x}Mn_{1+y}Ga_{1+z} (x+y+z=0) Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4032 – 4034.
- [78] F. Albertini, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi, L. Righi, E. Villa, S. Besseghini, F. Passaretti: Phase transitions and magnetic entropy change in Mn-rich Ni₂MnGa alloys. *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 023908-1 – 023908-4.
- [79] P. Zhao, J. Cullen, M. Wuttig: Actuation field in martensitic Ni_{49.0}Mn_{23.5}Ga_{27.5}. *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 09C519-1 – 09C519-3.
- [80] O. Heczko, L. Straka, V. Novak, S. Fähler: Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni-Mn-Ga martensite revisited. *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09A914-1 – 09A914-3.
- [81] S.-Y. Chu, A. Cramb, M. De Graef, D. Laughlin, M. E. McHenry: The effect of field cooling and field orientation on the martensitic phase transformation in a Ni₂MnGa single crystal. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 5777 – 5779.
- [82] O. Heczko, L. Straka, N. Lanska, K. Ullakko, J. Enkovaara: Temperature dependence of magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga alloys exhibiting giant field-induced strain. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 8228 – 8230.
- [83] M. E. Gruner, P. Entel, I. Opahle, M. Richter: Ab initio investigation of twin boundary motion in the magnetic shape memory Heusler alloy Ni₂MnGa. *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 3825 – 3831.
- [84] C. Gómez-Polo, J. I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, V. A. Chernenko: Temperature and time dependent magnetic phenomena in a nearly

- stoichiometric Ni₂MnGa alloy. *J. Phys. – Condes. Matter* **21** (2009) 026020-1 – 026020-7.
- [85] O. Heczko, L. Straka, K. Ullakko: Relation between structure, magnetization process and magnetic shape memory effect of various martensites occurring in Ni-Mn-Ga alloys. *Journal de Physique IV* **112** (2003) 959 – 962.
- [86] O. Heczko, K. Jurek, K. Ullakko: Magnetic properties and domain structure of magnetic shape memory Ni-Mn-Ga alloy. *J. Magn. Magn. Mater.* **226** (2001) 996 – 998.
- [87] O. Heczko, L. Straka: Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) 2045 – 2046.
- [88] L. Straka, O. Heczko, K. Ullakko: Investigation of magnetic anisotropy of Ni-Mn-Ga seven-layered orthorhombic martensite. *J. Magn. Magn. Mater.* **272** (2004) 2049 – 2050.
- [89] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi: Magnetocrystalline anisotropy constant and twinning stress in martensite phase of Ni-Mn-Ga. *Mater. Sci. Eng. A – Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **438** (2006) 948 – 951.
- [90] T. Kakeshita, J.-H. Kim, T. Fukuda: Microstructure and transformation temperature in alloys with a large magnetocrystalline anisotropy under external fields. *Mater. Sci. Eng. A – Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **481** (2008) 40 – 48.
- [91] S. Kaufmann, U. K. Röbber, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler: Adaptive modulations of martensites. *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 145702-1 – 145702-4.
- [92] A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro, S. Semenovskaya: Adaptive phase formation in martensitic-transformation. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 10832 – 10843.
- [93] A. Łaszcz, M. Hasiak, J. Kaleta: Temperature dependence of anisotropy in Ti and Gd doped NiMnGa-based multifunctional ferromagnetic shape memory alloys. *Materials* **13** (2020) 2906-1 – 2906-10.
- [94] T. Sakon, N. Fujimoto, T. Kanomata, Y. Adachi: Magnetostriction of Ni₂Mn_{1-x}Cr_xGa Heusler alloys. *Metals* **7** (2017) 410-1 – 410-13.
- [95] L. Straka, O. Heczko, N. Lanska: Magnetic properties of various martensitic phases in Ni-Mn-Ga alloy. *IEEE Trans. Magn.* **38** (2002) 2835 – 2837.
- [96] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa: Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state. *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 4993 – 4995.
- [97] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, T. Ota, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: Magnetocrystalline anisotropy in a single crystal Fe-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *Mater. Trans.* **44** (2003) 661 – 664.
- [98] H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Fukamichi, R. Kainuma, T. Kanomata, K. Ishida: Magnetic anisotropy in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys in the single-variant state. *J. Phys. – Condes. Matter* **21** (2009) 076001-1 – 076001-7.
- [99] T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Yamaguchi, T. Kakeshita: Magnetocrystalline anisotropy and magnetic field-induced strain of three martensites in Fe₃Pt ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Mater.* **60** (2012) 182 – 187.
- [100] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: Magnetocrystalline anisotropy in single-crystal Co-Ni-Al ferromagnetic shape-memory alloy. *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1657 – 1659.

- [101] A. Fujita, H. Morito, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, K. Oikawa: Magnetocrystalline anisotropy in a single-variant Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloy. *Mater. Trans.* **44** (2003) 2180 – 2183.
- [102] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida: Large magnetic-field-induced strain in Co-Ni-Al single-variant ferromagnetic shape memory alloy. *Scr. Mater.* **63** (2010) 379 – 382.
- [103] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida: Stress-assisted large magnetic-field-induced strain in single-variant Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy. *J. Phys. – Condes. Matter* **21** (2009) 256002-1 – 256002-6.
- [104] P. Czaja, M. J. Szczerba, R. Chulist, M. Bałanda, J. Przewoźnik, Y. I. Chumlyakov, N. Schell, Cz. Kapusta, W. Maziarz: Martensitic transition, structure and magnetic anisotropy of martensite in Ni-Mn-Sn single crystal. *Acta Mater.* **118** (2016) 213 – 220.
- [105] T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida: Magnetocrystalline anisotropy in Fe-Mn-Ga magnetic shape memory alloy. *Scr. Mater.* **64** (2011) 669 – 672.
- [106] T. Miyawaki, M. Foerster, S. Finizio, C.A.F. Vaz, M.-A. Mawass, K. Inagaki, N. Fukatani, L. LeGuyader, F. Nolting, K. Ueda, H. Asano, M. Kläui: The effect of magnetocrystalline anisotropy on the domain structure of patterned Fe₂CrSi Heusler alloy thin films. *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 073905-1 – 073905-5.
- [107] S. Kauffmann-Weiss, S. Hamann, M. E. Gruner, L. Schultz, A. Ludwig, S. Fähler: Enhancing magnetocrystalline anisotropy of the Fe₇₀Pd₃₀ magnetic shape memory alloy by adding Cu. *Acta Mater.* **60** (2012) 6920 – 6930.
- [108] V. V. Kokorin, L. E. Kozlova, A. O. Perekos: On nanoparticles of the ferromagnetic Cu₂MnAl phase in Cu-Al-Mn shape memory alloys. *Mater. Sci. Engin. A – Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **481** (2008) 542 – 545.
- [109] J. Ju, F. Xue, L. Sun: Effect of rapid solidification on the microstructure and magnetic field-induced strain of Co_{1.36}Ni_{1.21}AlFe_{0.12}. *Mater. Manuf. Process.* **30** (2015) 637 – 643.
- [110] K. Gross, K. Westerholt, H. Zabel: Domain wall dynamics of periodic magnetic domain patterns in Co₂MnGe-Heusler microstripes. *New J. Phys.* **18** (2016) 033007-1 – 033007-9.
- [111] H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida: A large magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Mn-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloy. *J. Alloy. Compd.* **577** (2016) S372 – S375.
- [112] A. Backen, S. R. Yeduru, A. Diestel, L. Schultz, M. Kohl, S. Fähler: Magnetic shape memory alloy microactuators. *Adv. Eng. Mater.* **14** (2012) 696 – 709.
- [113] S. Schwabe, R. Niemann, A. Backen, D. Wolf, C. Damm, T. Walter, H. Seiner, O Heczko, K. Nielsch, S. Fähler: Building hierarchical martensite. *Adv. Func. Mater.* **31** (2021) 2005715-1 – 2005715-11.
- [114] A. Sozinov, A. Soroka, N. Lanska, **M. Rameš**, L. Straka, K. Ullakko: Temperature dependence of twinning and magnetic stresses in Ni₄₆Mn₂₄Ga₂₂Co₄Cu₄ alloy with giant 12% magnetic field-induced strain. *Scr. Mater.* **131** (2017) 33 – 36.
- [115] D. Musiienko, F. Nilsén, A. Armstrong, **M. Rameš**, P. Veřtát, R. H. Colman, J. Čapek, P. Müllner, O. Heczko, L. Straka: Effect of crystal quality on twinning stress in

- Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *J. Mater. Res. Technol.-JMRT* **14** (2021) 1934 – 1944.
- [116] V. Kopecký, **M. Rameš**, P. Veřtát, R. H. Colman, O. Heczko: Full variation of site substitution in Ni-Mn-Ga by ferromagnetic transition metals. *Metals* **11** (2021) 850-1 – 850-18.
- [117] A. Armstrong, F. Nilsén, **M. Rameš**, R. H. Colman, P. Veřtát, T. Kmječ, L. Straka, P. Müllner, O. Heczko: Systematic trends of transformation temperatures and crystal structure of Ni-Mn-Ga-Fe-Cu alloys. *Shape Memory and Superelasticity* **6** (2020) 97 – 106.
- [118] K. Onderková: *Martensitické mikrostruktury v tenkých vrstvách a objemových monokrystalech Heuslerových slitin Ni-Mn-Ga*. Diplomová práce, MFF UK Praha 2020.
- [119] Y. Ge, L. Straka, M. Vronka, **M. Rameš**, A. Sozinov, O. Heczko: Nanotwinned (inter)martensite transformation interfaces in Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ magnetic shape memory single crystal foil. *Mater. Charact.* **190** (2022) 112007-1 – 112007-13.
- [120] L. Straka, L. Fekete, **M. Rameš**, E. Belas, O. Heczko: Magnetic coercivity control by heat treatment in Heusler Ni-Mn-Ga(-B) single crystals. *Acta Mater.* **169** (2019) 109 – 121.
- [121] S. Cichoň, J. Lančok, J. Balogová, J. Fikáček, **M. Rameš**, R. Ješko, J. Vlček, P. Fitl, J. Drahoukoupil, L. Fekete, O. Heczko, J. Kopeček: Ferromagnetic Rh₂Mn₅Bi₄ thin film alloy epitaxially grown on MgO(001). *Thin Solid Films* **714** (2020) 138388-1 – 138388-13.
- [122] D. Vokoun, M. Svatuška, J. Olejníček, M. Kohout, J. Drahoukoupil, **M. Rameš**, J. Vejpravová, A. Mantlíková, L. Fekete, J. Kopeček, L. Klimša, O. Heczko: Ni-TiO₂ nanocomposite films and their magnetic properties. *Physica B* **503** (2016) 44 – 50.
- [123] L. Kraus, A. Lynnyk, D. Azamat, J. Drahoukoupil, J. Kopeček, **M. Rameš**: Multi-peak ferromagnetic resonance in Co nanowires array. *J. Magn. Magn. Mater.* **421** (2017) 241 – 249.
- [124] **M. Rameš**, O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, L. Straka: Magnetic properties of Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensites exhibiting magnetic shape memory effect. *Scr. Mater.* **142** (2018) 61 – 65.
- [125] **M. Rameš**, V. Kopecký, O. Heczko: Compositional dependence of magnetocrystalline anisotropy in Fe-, Co-, and Cu-alloyed Ni-Mn-Ga. *Metals* **12** (2022) 133-1 – 133-8.
- [126] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed. (CRC press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1999), ss. 4 – 136.
- [127] P. T. Keyser, S. R. Jefferts: Magnetic susceptibility of some materials used for apparatus construction (at 295 K). *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989) 2711 – 2714.
- [128] M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi, D. Spemann, A. Pöpl, E. Goering: Ubiquity of ferromagnetic signals in common diamagnetic oxide crystals. *Phys. Rev. B* **81** (2010) 214414-1 – 214414-11.
- [129] Y. W. Ma, Y. H. Lu, J. B. Yi, Y. P. Feng, T. S. Heng, X. Liu, D. Q. Gao, D. S. Xue, J. M. Xue, J. Y. Ouyang, J. Ding: Room temperature ferromagnetism in Teflon due to carbon dangling bonds. *Nature Commun.* **3** (2012) 727-1 – 727-8.

- [130] D. Vokoun, M. Vronka, **M. Rameš**, J. Olejníček, M. Kohout, O. Heczko: Ni nanoparticles in TiO₂ films and their magnetic properties. *Physica B* **578** (2020) 411862-1 – 411862-5.
- [131] L. Kraus, A. Lynnyk, D. Azamat, J. Drahokoupil, J. Kopeček, **M. Rameš**: Multi-peak ferromagnetic resonance in Co nanowires array. *J. Magn. Magn. Mater.* **421** (2017) 241 – 249.
- [132] S. Cichoň, J. Lančok, J. Balogová, J. Fikáček, **M. Rameš**, R. Ješko, J. Vlček, P. Fitl, J. Drahokoupil, L. Fekete, O. Heczko, J. Kopeček: Ferromagnetic Rh₂Mn₅Bi₄ thin film alloy epitaxially grown on MgO(001). *Thin Solid Films* **714** (2020) 138388-1 – 138388-13.
- [133] S. Samothrakitis, C. B. Larsen, R. Woracek, L. Heller, J. Kopeček, G. Gerstein, H. J. Maier, **M. Rameš**, M. Tovar, P. Šittner, S. Schmidt, M. Strobl: A multiscale study of hot-extruded CoNiGa ferromagnetic shape-memory alloys. *Mater. Des.* **196** (2020) 109118-1 – 109118-10.
- [134] M. Zelený, L. Straka, **M. Rameš**, A. Sozinov, O. Heczko: Origin of magnetocrystalline anisotropy in Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensite. *J. Magn. Magn. Mater.* **503** (2020) 166522-1 – 166522-8.
- [135] E. Kanda, T. Haseda, A. Ôtsubo: Paramagnetic susceptibility of solid oxygen. *Physica* **20** (1954) 131 – 132.
- [136] C.-M. Li, H.-B. Luo, Q.-M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos: Site preference and elastic properties of Fe-, Co-, and Cu-doped Ni₂MnGa shape memory alloys from first principles, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 024206-1 – 024206-10.
- [137] A. Sozinov, A. Soroka, N. Lanska, **M. Rameš**, L. Straka, K. Ullakko: Temperature dependence of twinning and magnetic stresses in Ni₄₆Mn₂₄Ga₂₂Co₄Cu₄ alloy with giant 12% magnetic field-induced strain. *Scr. Mater.* **131** (2017) 33 – 36.

Publikace vztahující se k tématu disertace

- [138] D. Vokoun, M. Svatuška, J. Olejníček, M. Kohout, J. Drahokoupil, **M. Rameš**, J. Vejpravová, A. Mantlíková, L. Fekete, J. Kopeček, L. Klimša, O. Heczko: Ni-TiO₂ nanocomposite films and their magnetic properties. *Physica B* **503** (2016) 44 – 50. Počet citací: 6
- [139] L. Kraus, A. Lynnyk, D. Azamat, J. Drahokoupil, J. Kopeček, **M. Rameš**: Multi-peak ferromagnetic resonance in Co nanowires array. *J. Magn. Magn. Mater.* **421** (2017) 241 – 249. Počet citací: 5
- [140] A. Sozinov, A. Soroka, N. Lanska, **M. Rameš**, L. Straka, K. Ullakko: Temperature dependence of twinning and magnetic stresses in Ni₄₆Mn₂₄Ga₂₂Co₄Cu₄ alloy with giant 12% magnetic field-induced strain. *Scr. Mater.* **131** (2017) 33 – 36. Počet citací: 28
- [141] **M. Rameš**, O. Heczko, A. Sozinov, K. Ullakko, L. Straka: Magnetic properties of Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensites exhibiting magnetic shape memory effect. *Scr. Mater.* **142** (2018) 61 – 65. Počet citací: 13

- [142] L. Straka, L. Fekete, **M. Rameš**, E. Belas, O. Heczko: Magnetic coercivity control by heat treatment in Heusler Ni-Mn-Ga(-B) single crystals. *Acta Mater.* **169** (2019) 109 – 121. Počet citací: 12
- [143] M. Zelený, L. Straka, **M. Rameš**, A. Sozinov, O. Heczko: Origin of magnetocrystalline anisotropy in Ni-Mn-Ga-Co-Cu tetragonal martensite. *J. Magn. Magn. Mater.* **503** (2020) 166522-1 – 166522-8. Počet citací: 12
- [144] S. Cichoň, J. Lančok, J. Balogová, J. Fikáček, **M. Rameš**, R. Ješko, J. Vlček, P. Fitl, J. Drahokoupil, L. Fekete, O. Heczko, J. Kopeček: Ferromagnetic Rh₂Mn₅Bi₄ thin film alloy epitaxially grown on MgO(001). *Thin Solid Films* **714** (2020) 138388-1 – 138388-13. Počet citací: 0
- [145] D. Vokoun, M. Vronka, **M. Rameš**, J. Olejníček, M. Kohout, O. Heczko: Ni nanoparticles in TiO₂ films and their magnetic properties. *Physica B* **578** (2020) 411862-1 – 411862-5. Počet citací: 2
- [146] S. Samothrakitis, C. B. Larsen, R. Woracek, L. Heller, J. Kopeček, G. Gerstein, H. J. Maier, **M. Rameš**, M. Tovar, P. Šittner, S. Schmidt, M. Strobl: A multiscale study of hot-extruded CoNiGa ferromagnetic shape-memory alloys. *Mater. Des.* **196** (2020) 109118-1 – 109118-10. Počet citací: 5
- [147] D. Musiienko, F. Nilsén, A. Armstrong, **M. Rameš**, P. Veřtát, R. H. Colman, J. Čapek, P. Müllner, O. Heczko, L. Straka: Effect of crystal quality on twinning stress in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *J. Mater. Res. Technol.-JMRT* **14** (2021) 1934 – 1944. Počet citací: 7
- [148] **M. Rameš**, V. Kopecký, O. Heczko: Compositional dependence of magnetocrystalline anisotropy in Fe-, Co-, and Cu-alloyed Ni-Mn-Ga. *Metals* **12** (2022) 133-1 – 133-8. Počet citací: 0
- [149] Y. Ge, L. Straka, M. Vronka, **M. Rameš**, A. Sozinov, O. Heczko: Nanotwinned (inter)martensite transformation interfaces in Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₀Fe₅ magnetic shape memory single crystal foil. *Mater. Charact.* **190** (2022) 112007-1 – 112007-13. Počet citací: 0

Moje ostatní publikace

- [150] **M. Rameš**, V. Železný, I. Gregora, T. Wolf, M. Jirsa: Interaction of phonons with intraband electronic excitations and crystal field transitions in Raman spectra of (Nd,Eu,Gd)Ba₂Cu₃O_y crystals. *Mater. Sci. Eng. B – Adv. Funct. Solid-State Mater.* **197** (2015) 10 – 17. Počet citací: 0
- [151] M. Jirsa, **M. Rameš**, M. R. Koblischka, A. Koblischka-Veneva, K. Berger, B. Douine: Relaxation and pinning in spark-plasma sintered MgB₂ superconductor. *Supercond. Sci. Technol.* **29** (2016) 025006-1 – 025006-7. Počet citací: 11
- [152] M. Jirsa, **M. Rameš**, I. Ďuran, T. Melíšek, P. Kováč, L. Viererbl: Electric currents in REBaCuO superconducting tapes. *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 045010-1 – 045010-8. Počet citací: 12
- [153] M. Jirsa, **M. Rameš**, I. Ďuran, S. Entler, T. Melíšek, P. Kováč, L. Viererbl: Electromagnetic properties of REBaCuO superconducting tapes considered for magnets of fusion reactors. *Fusion Eng. Des.* **124** (2017) 73 – 76. Počet citací: 2

- [154] M. Koller, T. Chraska, J. Cinert, O. Heczko, J. Kopecek, M. Landa, R. Musalek, **M. Rameš**, H. Seiner, J. Strasky, M. Janecek: Mechanical and magnetic properties of semi-Heusler/light metal composites consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Des.* **126** (2017) 351 – 357. Počet citací: 5
- [155] M. Jirsa, **M. Rameš**, I. Ďuran, L. Viererbl: Effect of neutron irradiation on critical currents of REBaCuO superconducting tapes considered for magnets in fusion reactors. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **28** (2018) 6601505-1 – 6601505-5. Počet citací: 1
- [156] A. Soroka, A. Sozinov, N. Lanska, **M. Rameš**, L. Straka, K. Ullakko: Composition and temperature dependence of twinning stress in non-modulated martensite of Ni-Mn-Ga-Co-Cu magnetic shape memory alloys. *Scr. Mater.* **144** (2018) 52 – 55. Počet citací: 20
- [157] O. Heczko, M. Vronka, P. Veřtát, **M. Rameš**, K. Onderková, V. Kopecký, P. Krátká, Y. Ge: Mechanical stabilization of martensite in Cu-Ni-Al single crystal and unconventional way to detect it. *Shape Mem. Superelasticity* **4** (2018) 77 – 84. Počet citací: 2
- [158] M. Jirsa, **M. Rameš**, I. Ďuran, S. Entler, L. Viererbl: Critical currents in REBaCuO superconducting tapes in response to neutron irradiation. *Supercond. Sci. Technol.* **32** (2019) 055007-1 – 055007-7. Počet citací: 5
- [159] M. Jirsa, **M. Rameš**, P. Svora, I. Ďuran, L. Viererbl: Reaction of REBaCuO CC tapes to neutron irradiation. *Acta Phys. Polon. A* **137** (2020) 1 – 3. Počet citací: 1
- [160] M. Jirsa, **M. Rameš**, M. Miryala, P. Svora, J. Duchoň, O. Molnárová, S. S. Arvapalli, M. Murakami: Flux pinning and microstructure of a bulk MgB₂ doped with diverse additives. *Supercond. Sci. Technol.* **33** (2020) 094007-1 – 094007-8. Počet citací: 5
- [161] A. Armstrong, F. Nilsén, **M. Rameš**, R. H. Colman, P. Veřtát, T. Kmječ, L. Straka, P. Müllner, O. Heczko: Systematic trends of transformation temperatures and crystal structure of Ni-Mn-Ga-Fe-Cu alloys. *Shape Mem. Superelasticity* **6** (2020) 97 – 106. Počet citací: 6
- [162] D. Král, L. Beran, M. Zelený, J. Zemen, R. Antoš, J. Hamrle, J. Zázvorka, **M. Rameš**, K. Onderková, O. Heczko, M. Veis: Magnetic and magneto-optical properties of Fe_{75-x}Mn₂₅Ga_x Heusler-like compounds. *Materials* **13** (2020) 703-1 – 703-12. Počet citací: 6
- [163] V. Kopecký, **M. Rameš**, P. Veřtát, R. H. Colman, O. Heczko: Full variation of site substitution in Ni-Mn-Ga by ferromagnetic transition metals. *Metals* **11** (2021) 850-1 – 850-18. Počet citací: 6