



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Kristýna Drastichová

Vliv Fe substitucí na transformační teploty ve slitinách Ni₂MnGa

Katedra fyziky kondenzovaných látek a materiálů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Milan Klicpera, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2020

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V dne.....

podpis

Chtěla bych především poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce RNDr. Milanovi Klicperovi, Ph.D. za celkovou velkou pomoc během přípravy vzorků, při experimentálních metodách a za konzultace.

Dále bych ráda poděkovala RNDr. Kláře Uhlířové, Ph.D. za zasvěcení do tématu této bakalářské práce a Rossovi Harvey Colmanovi, Dr. za pomoc při syntéze monokrystalů v optické peci a jejich následné orientaci pomocí Laueho rentgenové difrakce. Velké díky také patří RNDr. Marii Hružové Kratochvílové, Ph.D. za pomoc při měření DSC a dilatometrie.

Název práce: Vliv Fe substitucí na transformační teploty ve slitinách Ni₂MnGa

Autor: Kristýna Drastichová

Katedra: Katedra fyziky kondenzovaných látek

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Milan Klicpera, Ph.D., Katedra fyziky kondenzovaných látek

Abstrakt: V této bakalářské práci se zabýváme fyzikálními vlastnostmi Heuslerovy slitiny Ni₂MnGa a jejich vývojem s dopováním jinými prvky, konkrétně železa za galium. Celkově jsme studovali šest vzorků o čtyřech různých složeních popsány vzorcem Ni₅₀Mn₂₅Ga_{25-x}Fe_x, přičemž se koncentrace železa pohybovala v rozmezí $3 \leq x \leq 10$. Na vzorcích jsme následně provedli rozsáhlou charakterizaci metodami rentgenové a elektronové difrakce, diferenční skenovací kalorimetrie a dilatometrie. Speciální důraz jsme poté věnovali měření magnetizace pomocí vibračního magnetometru. Získaná data nám umožnila potvrdit dobrou kvalitu připravených monokrystalů a sledovat vývoj vlastností, především teplot fázových transformací.

Klíčová slova: Heuslerovy slitiny, magnetická tvarová paměť, martenzitická transformace

Title: Influence of Fe substitutions on transformation temperatures in Ni₂MnGa alloys

Author: Kristýna Drastichová

Department: Department of condensed matter physics

Supervisor: RNDr. Milan Klicpera Ph.D., Department of condensed matter physics

Abstract: In this bachelor thesis we are interested in studying the properties of Ni₂MnGa alloy and their development with the other element substitution, for example with iron. Overall, we were studying five samples with four different compositions described by the formula Ni₅₀Mn₂₅Ga_{25-x}Fe_x where the concentration of iron was in the interval $3 \leq x \leq 10$. Consequently we performed on the prepared single crystals an extensive characterization by the methods of x-ray and electron diffraction, differential scanning calorimetry and dilatometry. Special emphasis was devoted to measuring the magnetization with vibrational magnetometer. The obtained data enabled us to confirm the quality of the prepared single crystals and to observe a development of Ni₂MnGa properties, especially the temperatures of the phase transformations.

Keywords: Heusler alloys, magnetic shape memory, martensitic transformation

Obsah

Úvod	1
1. Teorie	2
1.1. Magnetická tvarová paměť	2
1.2. Martenzitická transformace	3
1.3. Magneticky indukovaná fázová přeměna	4
1.4. Magneticky indukovaná reorientace	5
2. Experimentální metody	6
2.1. Oblouková pec	6
2.2. Skenovací elektronový mikroskop	7
2.3. Optická pec	9
2.4. Laueho rentgenový difraktometr	10
2.5. Diferenční skenovací kalorimetr	11
2.6. Dilatometr	11
2.7. Vibrační magnetometr	12
3. Příprava vzorků a výsledky měření	13
3.1. Příprava vzorků	13
3.2. Charakterizace vzorků	18
3.3. Určování teplot fázových přechodů	21
Závěr	29

Seznam použité literatury	30
Seznam tabulek	31
Seznam použitých zkratek	32

Úvod

Heuslerovy slitiny patří k pokročilému druhu materiálů projevující tzv. efekt tvarové paměti (shape memory effect - SME). Jak již napovídá sám název tohoto fenoménu, slitiny projevující SME si jsou schopny zapamatovat svůj tvar. Po deformaci se tyto slitiny umí vrátit do svého původního uloženého tvaru [1].

Principem SME je existence dvou rozdílných strukturních fází materiálu, mezi kterými lze jednoduše přecházet, například změnou teploty. Tomuto druhu strukturního přechodu se říká martenzitická transformace [2, 3].

Sloučeniny se vzorcem Ni_2MnGa jsou v současné době hojně studovány. Manifestují mnoho dalších fyzikálních jevů, které souvisejí s efektem tvarové paměti a s magnetismem. Mezi tyto jevy patří konkrétně magneticky indukovaná fázová přeměna a magneticky indukovaná reorientace [4]. Výhodou Ni_2MnGa slitin je, že k iniciaci strukturní fázové transformace stačí magnetické pole intenzity ≈ 1 T [5]. Ani teploty fázových transformací u těchto materiálů nejsou vysoké, strukturní transformace nastává často již za pokojové teploty (konkrétní teploty fázových přechodů závisí na kompozici slitiny) [4]. V průmyslové aplikaci může být výhodné teploty těchto fázových přechodů u slitin s tvarovou pamětí zvyšovat. Toho se dá docílit dopováním některého kompozitního prvku Ni_2MnGa jiným prvkem, například železem [6]. V této práci konkrétně dopujeme železo za galium, zajímají nás tedy fyzikální vlastnosti sloučenin se vzorcem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$.

1. Teorie

1.1. Magnetická tvarová paměť

Materiály s magnetickou tvarovou pamětí (magnetic shape memory - MSM) tvoří podskupinu materiálů s tvarovou pamětí a vykazují širokou škálu magnetických jevů. Sloučeniny vykazující MSM jsou typicky multiferoika, tj. projevují zároveň feromagnetické (FM) a feroelastické (FE) vlastnosti. Magnetické pole můžeme vnímat jako zdroj napětí, které je srovnatelné s napětím vyvolaným mechanicky – má podobný výsledek [4]. Opačná implikace však neplatí. Ne všechny FM a FE materiály vykazují MSM efekt.

V obecném případě jsou slitiny s magnetickou tvarovou pamětí (magnetic shape memory alloys – MSMA) závislé kromě magnetického pole i na teplotě; stejně jako slitiny s tvarovou pamětí [2]. K nejznámějším a nejvíce zkoumaným magnetickým jevům v MSMA patří magnetickým polem indukované napětí (magnetic-field-induced strain - MFIS) a magneticky indukovaná reorientace (MIR). Slitiny Ni-Mn-Ga, předmět předkládané práce, jsou výjimečné v tom, že mohou vykazovat oba typy polem indukovaných změn [4].

MSMA typicky existují ve dvou různých fázích (třech krystalových strukturách): i) austenit – vysoko-teplotní kubická struktura, feromagnetické uspořádání se obvykle objevuje vysoko nad strukturním přechodem do ii) martenzitu, přičemž krystalografická prostorová grupa martenzitu má nižší symetrii (např. ortorombickou). Martenzit může navíc obsahovat krystalografická dvojčata [3, 7]. Austenit a martenzit mohou také existovat společně – během fázové transformace [7].

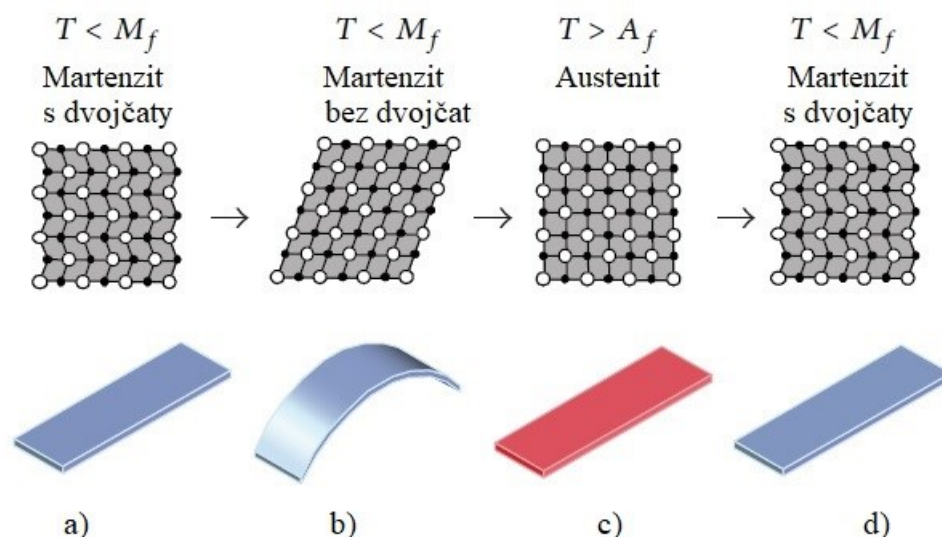
Efekt tvarové paměti může probíhat dvěma různými způsoby – jednocestně nebo dvojcestně. Během jednocestného SME si vzorek pamatuje svůj tvar jen ve své vysokoteplotní mateřské fázi - austenitu [1]. Martenzit je možné z této fáze získat ochlazením a poté ho mechanicky deformovat. Po jeho následném zahřátí dojde k přechodu zpět do fáze austenitu, přičemž se obnoví i původní tvar vzorku [3]. Dvojcestný SME zahrnuje kromě tvarové paměti v austenitické fázi, také SME ve fázi martenzitu. Dosáhnout tohoto efektu je však mnohem složitější [1].

1.2. Martenzitická transformace

Fázovému přechodu mezi vysoce uspořádanou mateřskou fází (v našem případě austenit) a méně uspořádanou dceřinou fází (martenzit) říkáme martenzitická transformace (MT). MSM existuje právě na bázi této transformace [3].

MT lze dosáhnout více způsoby – změnou teploty, mechanickým tlakem či magnetickým polem [7]. Během této přeměny nedochází k difúzi atomů v elementární krystalografické buňce. Pohyb jednotlivých atomů je posuvný a velmi organizovaný, vazby mezi nimi se tedy zachovávají. To je velmi důležité pro zachování chemických vlastností dané slitiny. K difúzi nedochází zejména proto, že se atomy vzájemně pohybují na kratší vzdálenosti, než je délka vazby mezi nimi a celý proces přeměny trvá velmi krátce [4].

Změna pozic atomů v krystalografické mříži vede ke změně symetrie, v nejjednodušším případě z kubické na tetragonální - jeden mřížový parametr se zkrátí a zbylé dva se prodlouží (či naopak). Při tomto druhu transformace můžeme získat tři různé varianty martensitu, v závislosti na mřížovém parametru. Objemy mateřské a dceřinné fáze se obvykle téměř neliší [4].



Obrázek č. 2 – Princip SME: a) materiál se nachází ve své nízkoteplotní martenzitické fázi s krystalografickými dvojčaty; b) materiál je deformován ve fázi martenzitu; c) materiál je zahřát nad teplotu “Austenite finish” a získává zpět svůj původní tvar; d) Materiál je ochlazen zpět pod teplotu “Martensite finish” a obsahuje opět krystalografická dvojčata jako na počátku. Obrázek převzat a upraven z [8].

1.3. Magneticky indukovaná fázová přeměna

Obecně k aktivaci MT u slitin s tvarovou pamětí (SMA) je třeba externí zásah, například změna teploty či mechanický tlak. V případě MSMA lze MT aktivovat ještě navíc pomocí magnetického pole (jednotky-desítky tesla), tomuto procesu pak říkáme magneticky indukovaná fázová transformace [7]. Při aplikaci magnetického pole můžeme dosáhnout poměrně velké deformace materiálu, přičemž se objem takřka nemění. Návrat do počátečního stavu – austenitu – lze dosáhnout zahřátím materiálu [4].

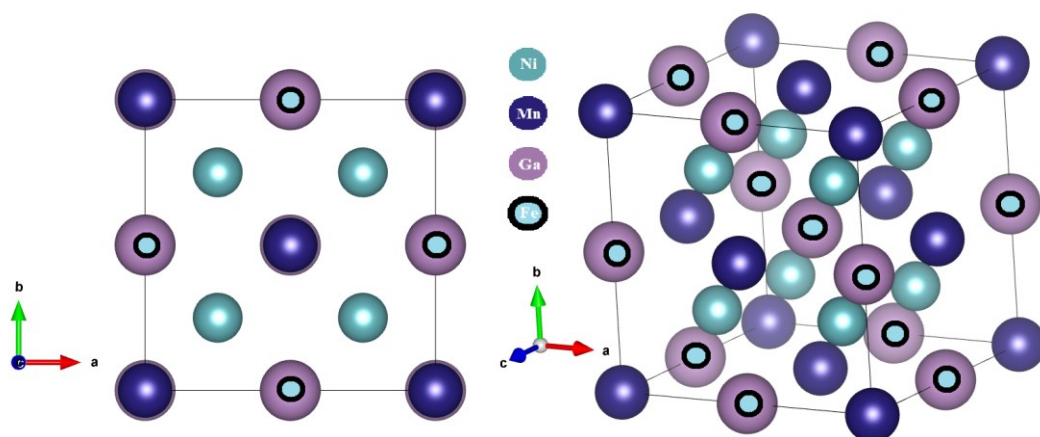
MT, jako transformace I. druhu, vykazuje hysterezi. Teplotní hystereze se definuje jako rozdíl teplot A_f a M_s , tedy na teplotním intervalu, kdy je materiál přibližně z poloviny tvořen martenzitem při chlazení a austenitem při ohřevu [3, 4, 7].

Podmínkou pro SME je schopnost daného materiálu tvořit ve fázi martenzitu krystalografická dvojčata s vysoce pohyblivou hranicí mezi nimi a nízká termální hystereze [1]. Aby mohlo dojít k fázové transformaci vlivem magnetického pole, je

třeba navíc dostatečně velký rozdíl mezi magnetickým momentem (saturovanými magnetizacemi) mateřské a dceřinné fáze. Pokud má vyšší moment austenit, mluvíme o magneticky indukovaném austenitu (MIA). Pokud má naopak vyšší moment martenzit, hovoříme o magneticky indukovaném martenzitu (MIM) [9].

1.4. Magneticky indukovaná reorientace

Dalším jevem typickým pro MSMA je magneticky indukovaná reorientace (MIR), při které již nedochází k fázovým změnám [4, 9]. MIR se týká pouze fáze martenzitu a jeho různých variant. Právě díky tomuto jevu je možné přecházet z jedné varianty k další. Po přechodu MT je struktura martenzitu tvořena dvojčaty, jejichž konfiguraci lze ovlivňovat další aplikací magnetického pole, které způsobí pohyb hranic dvojčatění [4, 9]. Důležitý je přitom rozdíl mezi energiemi obou variantů. Také u MIR můžeme pozorovat značné deformace, až 12% pro Ni-Mn-Ga [5]. Narozdíl od magneticky indukované fázové transformace je k zahájení přeměny třeba výrazně slabší pole. Avšak MIR je velmi limitována magnetokrystalickou anisotropií v materiálu, další zvyšování přiloženého magnetického pole již ne vždy vede k dalším změnám [9].



Obrázek č. 3 – Struktura elementární buňky Heuslerovy slitiny Ni_2MnGaFe , kde je galium dopováno železem.

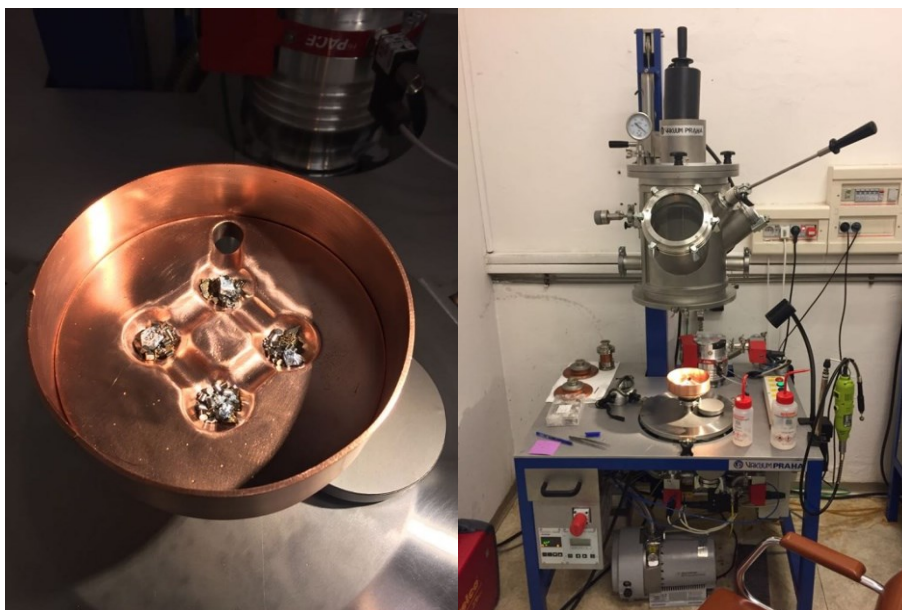
2. Experimentální metody

V této kapitole jsou popsány experimentální metody, které byly pro přípravu a studium fyzikálních vlastností sloučenin se vzorcem Ni_2MnGaFe využity.

Technické informace o použitých přístrojích byly získány z webových stránek laboratoře MGML, viz [10].

2.1. Oblouková pec

Oblouková pec (OP) je schopna pomocí elektrického oblouku ztavit dohromady materiál požadovaného složení, a tím vytvořit polykrystalický vzorek. Obsahuje různé tavicí formy. V naší práci jsme využili dvě: jedna z nich (Obrázek č. x) sloužila k přípravě takzvaných pecek (polykrystalických ingotů typicky kulového tvaru) vzniklých smícháním a ztavením několika kovových prvků, v našem případě Ni, Mn, Fe a Ga, přičemž čistota použitých materiálů byla 99,995%, 99,98%, 99,99% a 99,999%. Destičky manganu byly pokryty tenkou vrstvou oxidu, která však byla odstraněna vodným roztokem kyseliny dusičné. Druhý typ formy, s rovnými drážkami místo jednotlivých prohlubní, sloužil ke ztavení připravených pelet do jednolitého vzorku válcovitého tvaru. Miska i elektroda jsou chlazeny vodou. Před samotným tavením je třeba z komory pece odčerpat vzduch a napustit ji inertní Ar atmosférou [10]. Vzorky jsou typicky několikrát otočeny a přetaveny pro zvýšení homogenity připravovaných vzorků.



Obrázek č. 4 - Oblouková pec (mono-arc). Obrázek vlevo zobrazuje detail měděné misky s formou na výrobu pecek, vpravo použitou pec (otevřenou).

2.2. Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je druh elektronového mikroskopu, jehož předností je možnost zkoumat i objemnější vzorky, protože k vytvoření obrazu využívá zpětně odražené primární elektrony či sekundární elektrony. Rozlišení SEM se pohybuje okolo 1 až 10 nm [11], což je mnohem více než u běžného optického mikroskopu. Aby bylo rozlišení mikroskopu co nejvyšší, je zapotřebí co nejužší svazek elektronů. Elektrony jsou generovány z elektronového děla (katody) a následně přitahovány anodou. Svazek je fokusován dvěma až třemi elektromagnetickými čočkami. Poslední čočka, která formuje dopadající svazek, se nazývá objektiv. SEM skenuje vzorek po jednotlivých bodech a liniích. Tomuto způsobu skenování říkáme rastrování.

SEM je vybaven třemi různými detektory – detektorem zpětně odražených (primárních) elektronů (BSE), detektorem sekundárních elektronů (SE) a detektorem rentgenového záření (EDX). Při interakci dopadajícího svazku elektronů se vzorkem se jednotlivé elektrony buď zpětně odrazí, a jsou zachyceny BSE detektorem, nebo dojde k neelastickému odrazu, čímž zasažené atomy vzorku vyšlou zpátky místo dopadajících primárních elektronů své vlastní – sekundární elektrony, jež jsou následně

zachyceny SE detektorem. Jelikož se některé primární elektrony odráží od atomového jádra elasticky, může být BSE detektor umístěn v blízkosti objektivu [11]. Elektrony jsou pružně odráženy více od atomů s vyššími atomovými čísly, intenzita roste s atomovým číslem prvku. Výsledný BSE obraz se tedy jeví světlejší (více intenzivní) než v případě atomů s nižšími atomovými čísly. Ze světelného kontrastu na vytvořeném snímku můžeme následně rozlišit různé fáze (o různých koncentracích jednotlivých prvků) studovaného vzorku. Sekundární elektrony mají mnohem nižší energii než primární elektrony, tudíž nejsou schopny pronikat z hlubších částí vzorku, ale mohou nám zprostředkovat informaci o topografii povrchu. BSE a SE detektory slouží především ke studiu struktury vzorku. Ke zjištění chemického složení materiálu se používá EDX detektor, využívající charakteristické rentgenového záření, odlišné pro každý prvek. Díky EDX lze tedy studovat přesné složení povrchu materiálu a jeho vývoj, procentuální poměr elementů, ve vzorku [13].



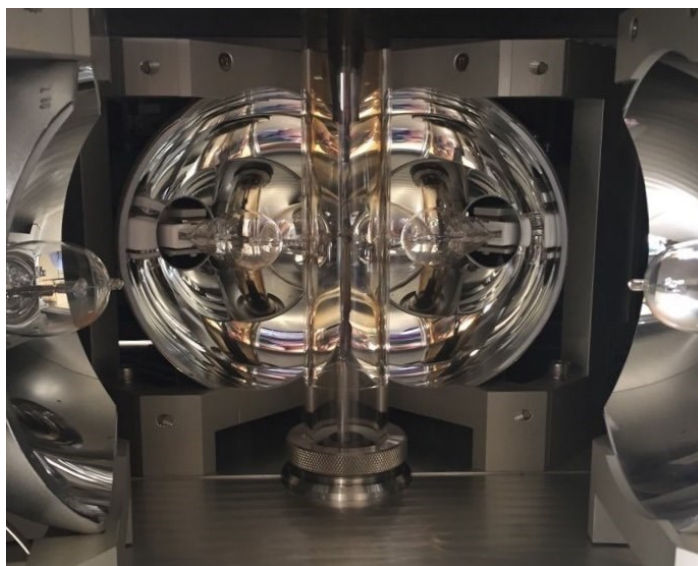
Obrázek č. 5 - Skenovací elektronový mikroskop Mira TESCAN II.

2.3. Optická pec

Při zkoumání vlastností materiálů je mnohem výhodnější pracovat s monokrystaly než s polykrystaly. Zejmána proto, že strukturní i elektronové vlastnosti materiálu jsou obecně anizotropní. Díky optické peci je možné získat monokrystal z polykrystalického vzorku. Tento druh pece funguje na principu zonální tavy, kdy je v jednom okamžiku roztavena jen malá část vzorku [12].

Optická pec (model: FZ-T-4000-VI-VPM-PC) obsahuje čtyři velmi výkonné halogenové lampy, jež slouží jako zdroj energie, a čtyři elipsoidní zrcadla, která jsou rozmístěna tak, aby byly lampy usazeny v jejich ohnisku. Část připravené polykrystalické tyčky je zavěšena na horním táhlu pece, zatímco druhá část je upevněna v držáku na spodním táhlu. Oba jejich konce by se měly v ohnisku všech zrcadel téměř dotýkat, protože právě na tomto místě začíná tavení [10]. Do spodního držáku lze rovněž umístit zárodek dříve vypěstovaného monokrystalu, což samotný růst velmi usnadní a typicky vede k lepším výsledkům. Tavení postupuje od horního okraje zárodku (tzv. plovoucí zóna) až po závěs vrchní části, přičemž se pohybuje táhly nikoli plovoucí zónou. Po zchlazení taveniny, výstupu z horké zóny, látka postupně krystalizuje [12]. Celý proces probíhá poměrně pomalu, jednotky mm/h. Konkrétní rychlost závisí na typu materiálu a také na stupni kvality, který od výsledného krystalu očekáváme.

Celý růst uvnitř optické pece snímá kamera, díky níž je možné jej pečlivě sledovat a upravovat jednotlivé parametry: rychlost tahu, rotace závěsů a samozřejmě dodané teplo.



Obrázek č. 6 - Vnitřek optické pece.

2.4. Laueho difraktometr

Laueho difraktometr se používá především k určování kvality monokrystalických materiálů a jejich následné orientaci. Aparatura se skládá ze zdroje polychromatického rentgenového záření, úzké štěrbin, kterou záření prochází, stínítka vyrobeného z fotografického filmu a kamery, která snímá stínítko. Vzorek je vložen do držáku v ose zdroje záření. Držák je obvykle připojen ke goniometru, aby bylo možné se vzorkem hýbat a tím ho i orientovat podle kýženého krystalografického směru.

Poté, co rentgenový paprsek projde vzorkem, kamera zaznamená difrakční obrazec, tedy soustavu difrakcí na jednotlivých hyperbolách (měření na odraz). Ze symetrie tohoto obrazce lze dovodit symetrii zkoumaného krystalu. Pomocí Laueho difraktometru můžeme také jednoduše zjistit, zdali je náš materiál monokrystalický či polykrystalický, protože v případě polykrystalu získáme odlišný difrakční obrazec – soustředné kruhy místo ostrých difrakčních bodů [13].

2.5. Diferenční skenovací kalorimetr

Kalorimetrie obecně studuje tepelné vlastnosti látek. Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) funguje na principu izotermického ohřevu vzorku a jeho reference (referenčního kelímku), přičemž sledujeme a porovnáváme jejich tepelný tok (heat flow), který lze sledovat v závislosti na teplotě či času.

Z DSC můžeme zjistit teploty fázových přechodů nebo tepelné kapacity různých materiálů. Fázový přechod v DSC datech pozorujeme jako pík [14]. Teplota, na které se pík nachází, popřípadě jeho onset, určuje v našem případě také teplotu martenzitické/austenitické transformace a Curiovu teplotu vzorku.

Při měření jsme použili kalorimetr SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC SETARAM, který měří od 25 °C až do teploty 2400 °C [10]. Ideální hmotnost vzorku připraveného k měření DSC se pohybuje v rozmezí přibližně 30 – 100 mg. Vzorek je umístěn do speciálního kelímku s krytem. Přístroj obsahuje dvě různé pece – pro nízkoteplotní nebo vysokoteplotní ohřev.

2.6. Dilatometr

Dilatometrie studuje změnu délky materiálu při tepelných dějích. Dilatometr je například schopen změřit koeficient lineární teplotní roztažnosti nebo teploty fázových přechodů. Délkovou změnu v diagramu lze stejně jako u DSC určovat v závislosti na teplotě či času.

Námi použitý dilatometr Netzsch Dil 402C díky svým čtyřem vyměnitelným pecím dokáže měřit v různých teplotních rozsazích až do teploty 1600 °C [10]. Vzorek je umístěn do držáku aparatury válcovitého vodorovného tvaru v doteku s tyčinkou, která během měření na vzorek působí konstantní silou. K ohřevu slouží termočlánek, jehož by se vzorek neměl přímo dotýkat.

2.6. Vibrační magnetometr

Vibrační magnetometr (VSM) je standardní součástí přístroje PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum design), a je určen ke studiu magnetických vlastností materiálů, především magnetizace. Magnetizaci lze změřit v závislosti na magnetickém poli či teplotě.

Vzorek je nejprve zafixován v průhledné plastové trubici a umístěn do komory VSM, kde na něj působí statické magnetické pole. Jeho magnetické domény zorientované ve směru externího pole pak vytvoří své vlastní dipólové magnetické pole. Přístroj začne se vzorkem vibrovat směrem nahoru a dolů, z Faradayova zákona o elektromagnetické indukci pak víme, že proměnlivé magnetické pole indukuje elektrické pole, které zaznamenají speciální cívky. Z velikosti získaného proudu lze určit magnetizaci materiálu [15]. Signál následně zpracuje software operačního počítače, ve kterém byla před samotným začátkem měření nastavena sekvence úkonů.

3. Příprava vzorků a výsledky měření

3.1. Příprava vzorků

V této práci byly studovány Heuslerovy slitiny se vzorcem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$, kde jsme galium dopovali železem. K výrobě těchto slitin byla použita oblouková pec. Celkem jsme tímto způsobem připravili čtyři vzorky různých koncentrací $3 \leq x \leq 10$.

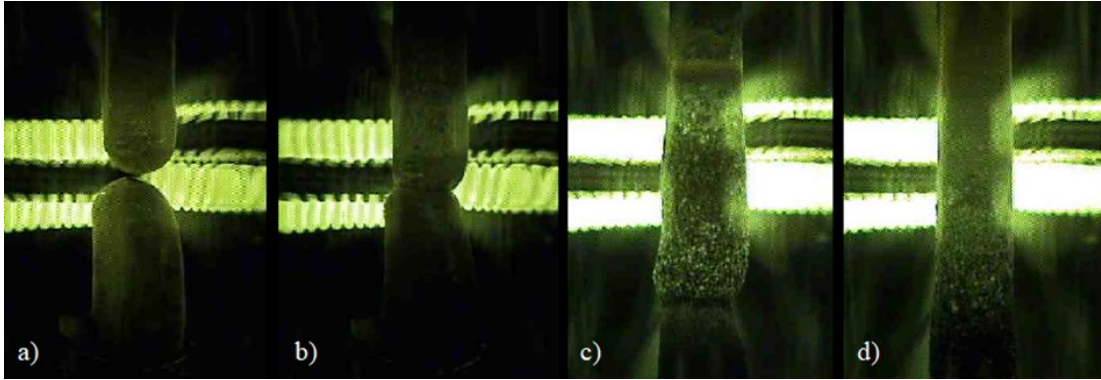
Jednotlivé vzorky jsou v této práci pro přehlednost označeny dle jejich nominálního složení.

Protože mangan a galium patří mezi prvky, které snadno evapurují, tak bylo do každého vzorku přidáno navíc 4% Mn a 3% Ga. Výjimkou byl vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_5\text{Ga}_{20}$, do kterého bylo přidáno 3% Mn a 3% Ga.

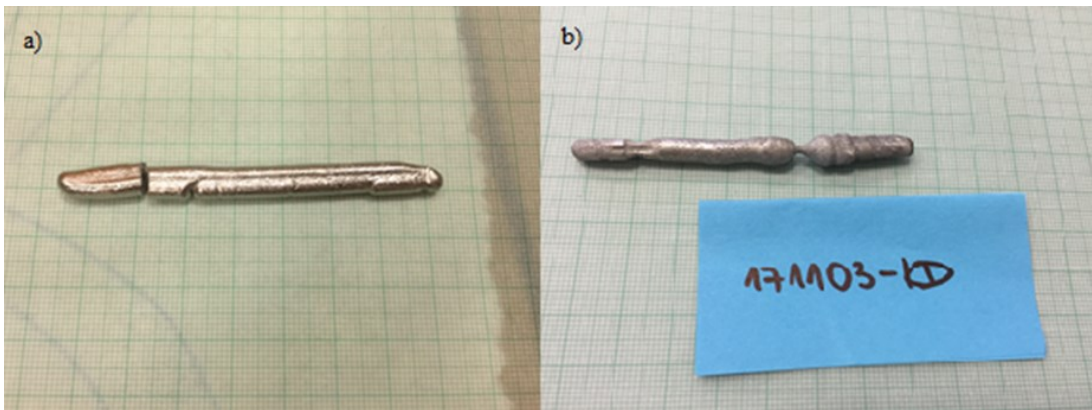
Monokrystaly byly syntetizovány v optické peci (OP). U většiny z nich probíhal růst rychlostí 2 mm/h, kromě $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$, u kterého byla rychlost růstu 10 mm/h. Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$ byl první, u kterého byl proveden růst v OP. Vzhledem k tomu, že jeho růst skončil neúspěšně, tak pro další vzorky byla zvolena nižší rychlost růstu. Jak vypadaly vzorky před, během a po syntéze v OP je zachyceno na obrázcích č. 7-8.

Nominální složení	Reálné složení	Výsledek růstu v OP
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$	$\text{Ni}_{50,46}\text{Mn}_{24,72}\text{Ga}_{21,58}\text{Fe}_{3,23}$	Monokrystal
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$	-	Monokrystal
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$	$\text{Ni}_{50,72}\text{Mn}_{24,77}\text{Ga}_{18,06}\text{Fe}_{6,45}$	Monokrystal
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$	$\text{Ni}_{49,48}\text{Mn}_{25,78}\text{Ga}_{16,38}\text{Fe}_{8,37}$	Monokrystal
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$	-	Vícefázový vzorek

Tabulka č. 1 - Složení vzorků.



Obrázek č. 7 - Růst $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ v optické peci: a) vzorek uvnitř OP připraven k tavně, kde jeho dolní část je upevněna dráty v držáku, horní zavěšena; b) počátek tavně v oblasti styku obou konců vzorku; c) – d) ingot byl postupně protahován horkou zónou.



Obrázek č. 8 – Fotografie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$: a) vzorek před růstem v OP, tzv. prekurzor; b) vzorek po růstu v OP (ingot).

V průběhu přípravy vzorků byly zaznamenány změny jejich hmotností, které byly díky evaporaci materiálu, leštění a z dalších jiných důvodů nevyhnutelné.

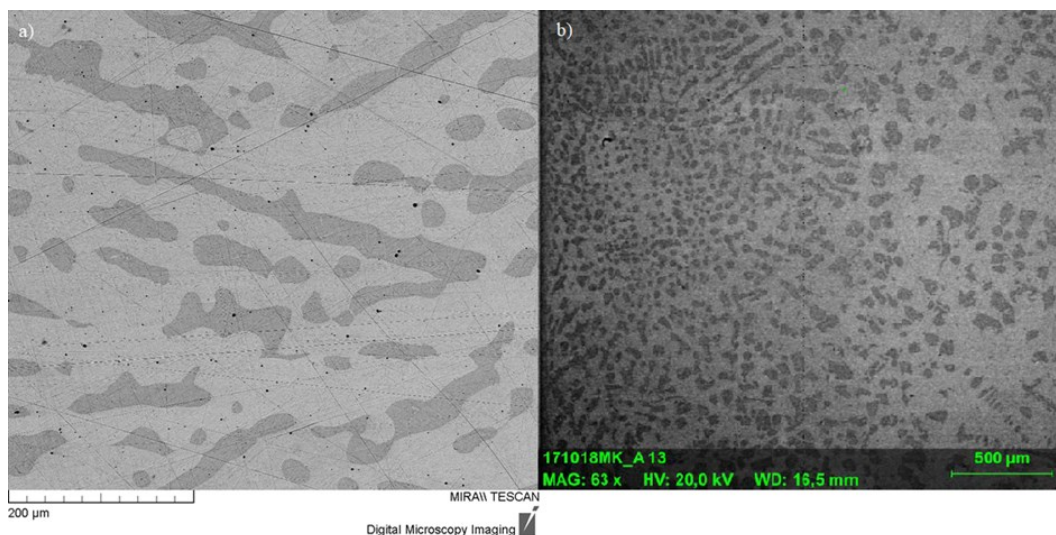
Během syntézy monokrystalů v optické peci se na jejich površích ukládá vrstva oxidů. Přítomnost oxidů při tavně může mít za následek menší homogenitu výsledných monokrystalů, zároveň však zabraňuje jejich evaporaci, což je evidentní z tabulky č. 2, kde vezmeme-li v potaz, že byl vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ umístěn do OP dvakrát, protože jeho první růst byl neúspěšný, pak ztráta materiálu byla minimální, což je dobře vidět u $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$, který ztratil pouze 0,0014% ze své hmoty.

Z $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ byl před růstem v OP malý kus odříznout, z tohoto důvodu je jeho hmotnost nižší než u ostatních vzorků. Po OP se z něj navíc malý kus rozpadl, takže hmotnost m_5 v tabulce č. 2 není uvedena. Při syntéze polykrystalů v obloukové peci bylo ztraceno nezanedbatelné množství materiálu. Například vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$ při tomto procesu ztratil až 1% ze své původní hmoty. Nezanedbatelné množství materiálu bylo také ztraceno při procesu leštění.

Teoretické složení	m_0 [g]	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	m_4 [g]	m_5 [g]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$	16,53	16,46	16,37	16,18	13,19	-
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$	16,40	16,30	16,15	16,10	14,97	14,86
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$	16,33	16,25	16,21	16,12	15,10	15,08
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$	16,23	16,01	15,97	15,96	15,10	-

Tabulka č. 2 - Vývoj hmotnosti slitin během jejich syntézy: m_0 = hmotnost navážky před ztavením v obloukové peci; m_1 = hmotnost pelet po obloukové peci; m_2 = hmotnost pelet po leštění (po obloukové peci); m_3 = hmotnost tyčky po obloukové peci; m_4 = hmotnost tyčky před růstem v optické peci; m_5 = hmotnost ingotu po růstu v optické peci.

Pomocí elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že vzorek s nejvyšší koncentrací železa ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$) byl tvořen dvěma fázemi lišícími se obsahem železa a galia (obr. č. 9), a to i po růstu v optické peci. K homogenizaci materiálu nepomohlo ani žíhání. Jeho reálné složení je uvedeno v tabulce č. 3.



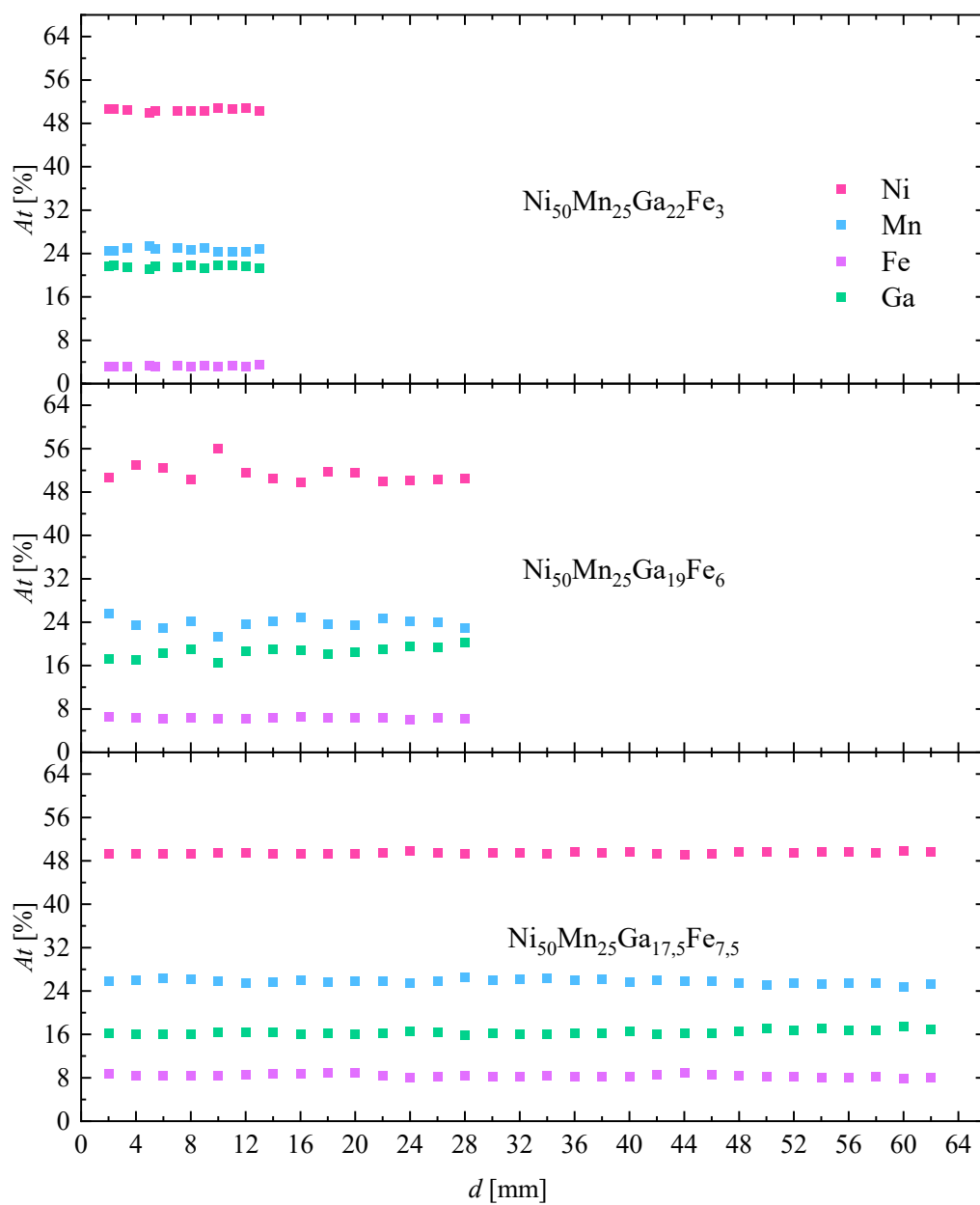
Obrázek č. 10 - Snímky z BSE detektoru elektronového mikroskopu vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Ga}_{15}$: a) před růstem v optické peci; b) po růstu v optické peci. Světlé oblasti odpovídají fázím s vyšší koncentrací železa, tmavé s vyšší koncentrací galia.

Protože vzorek s nejvyšší koncentrací železa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$ byl vícefázový, tak byl v obloukové peci vyroben ještě jeden polykrystal se složením, kterému odpovídala koncentrace fáze II. z tabulky č. 3, tedy jeho nominální složení mělo podobu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{16}\text{Ga}_9$. Analýza EDX potvrdila, že i tento vzorek obsahoval vícero fází. Z těchto důvodů byl vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$ z dalšího procesu měření vyřazen.

	Fáze	Ni [%]	Mn [%]	Ga [%]	Fe [%]	δ_{Ni} [%]	δ_{Mn} [%]	δ_{Ga} [%]	δ_{Fe} [%]
Před	I.	49,9	25,1	16,6	8,5	1,3	0,6	0,6	0,2
OP	II.	51,4	22,8	9,5	16,2	1,4	0,6	0,3	0,4
Po	I.	49,6	25,0	16,5	8,5	1,3	0,6	0,3	0,4
OP	II.	51,2	23,2	10,1	15,5	1,3	0,6	0,3	0,4

Tabulka č. 3 – Koncentrace v atomových procentech dvou různých fází vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$, které byly pozorovány na elektronovém mikroskopu.

Informaci o vývoji koncentrace monokrystalů byly získány z rentgenové spektroskopie (EDX).



Graf č. 1 – Vývoj koncentrace u monokrystalických ingotů

Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ byl menších rozměrů, čemuž odpovídá křivka vývoje koncentrace v grafu č. 1, tento vzorek je považován za homogenní. U $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ lze pozorovat fluktuaci v koncentraci niklu, manganu a galia v první třetině ingotu. Proto byla vybrána na následující měření oblast vzorku s vyšší homogenitou.

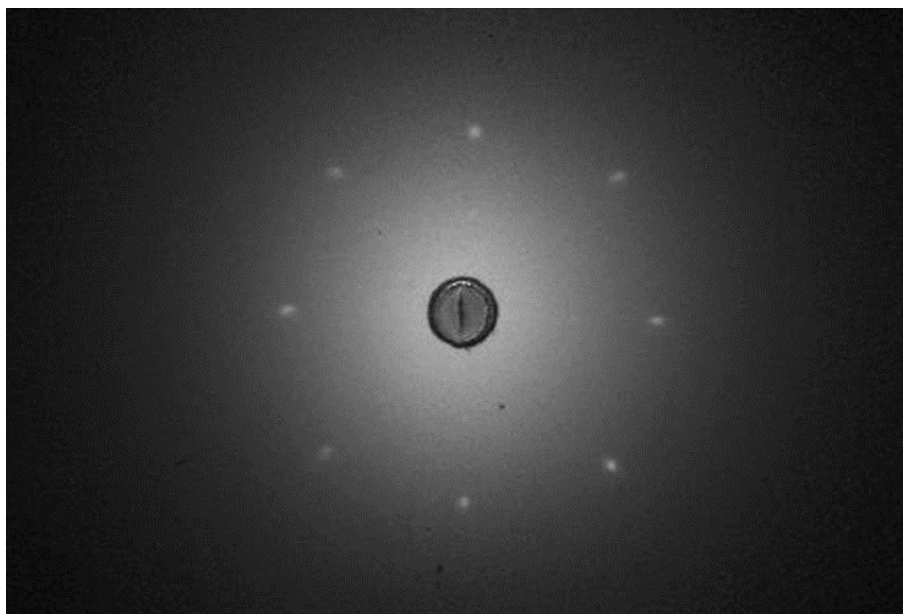
Za příčinou nehomogenity materiálu mohl stát proces syntézy v obloukové peci, kdy různé prvky měly odlišné teploty tání. Jedním z množných způsobů, jak tento problém eliminovat je například umístění galia, které má teplotu tání při pokojové teplotě, do spodku misky v obloukové peci a prvky s vyšší teplotou tání naopak na povrch, aby byly ztaveny elektrickým obloukem jako první. Přítomnost oxidové krusty na vzorcích při syntéze v OP by mohl být další důvod k nehomogenní distribuci prvků v ingotu, jak již bylo dříve zmíněno. Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$ vykazoval homogenitu po celé své délce.

Z grafu č. 1 a tabulky č. 1 je patrné, že galium evaporovalo více, než bylo původně předpokládáno, a tedy i koncentrace železa ve vzorcích byla vyšší. Vývoj koncentrace železa podél ingotu byl ze všech kompozitních prvků monokrystalů nejvíce homogenní.

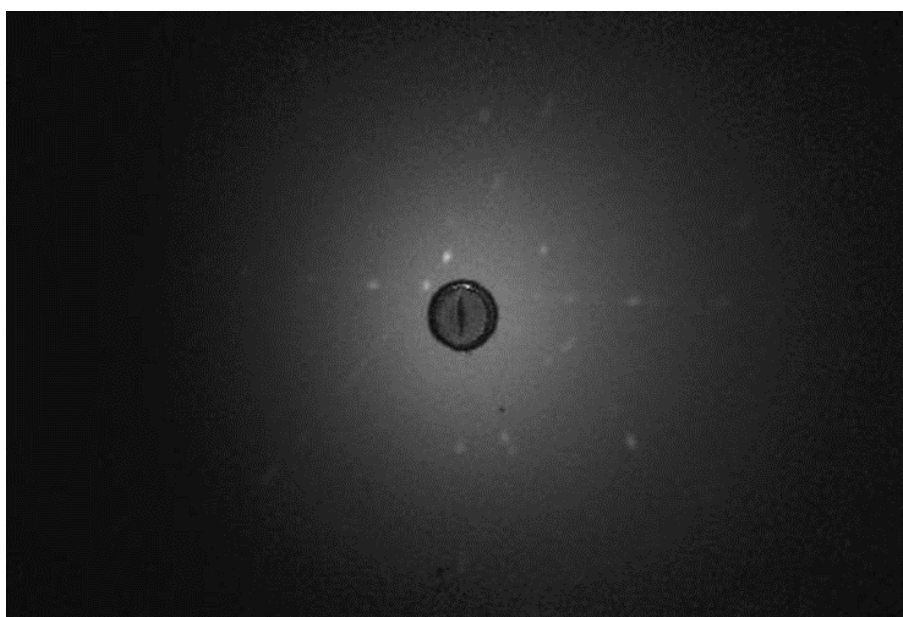
3.2. Charakterizace vzorků

Pomocí Laueho difraktometru byla zjišťována kvalita vzorků, především zdali jsou monokrystalické či polykrystalické.

Při nižších teplotách jsou sloučeniny Ni_2MnGaFe ve fázi méně uspořádaného martenzitu. Z tohoto důvodu je nutné zahřát vzorek nad teplotu jeho strukturního přechodu do kubického austenitu [4]. Pokud je vzorek monokrystalický a ve fázi austenitu, tak pozorujeme ostrý difrakční obrazec. Následně ho lze pomocí goniometru orientovat do kýženého krystalografického směru. Naším cílem byla orientace vzorku do směru [100], pro následná magnetická měření. Monokrystal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ se podařilo úspěšně orientovat ve směru [100] (obrázek č. 11).

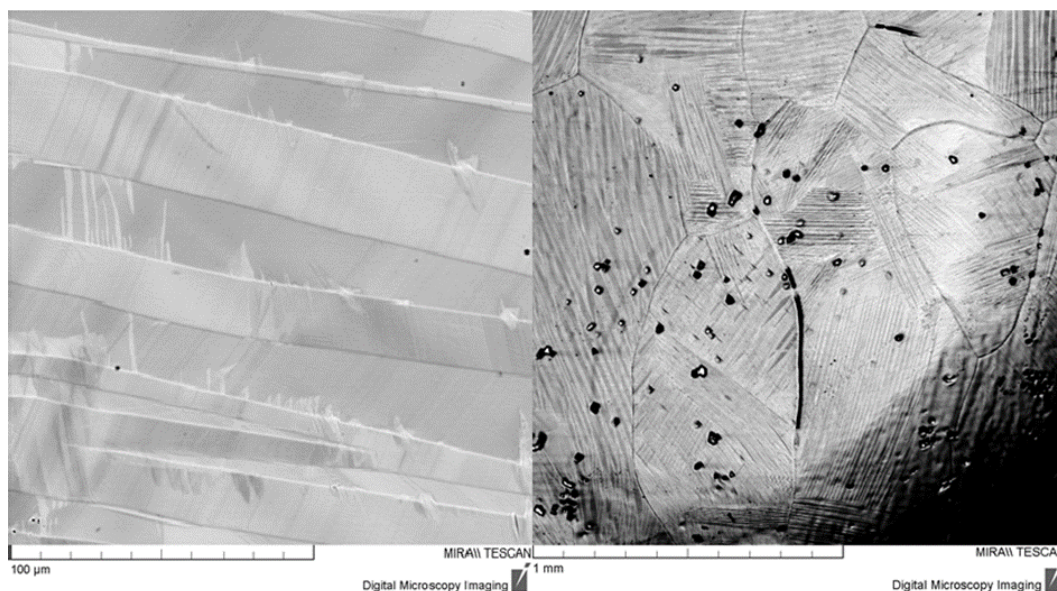


Obrázek č. 11 - Lauegram monokrystalu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ vykazuje čtyřčetnou osu symetrie, vzorek byl úspěšně orientován ve směru [100].



Obrázek č. 12 - Lauegram vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$, u kterého nebylo možné identifikovat krystalografické směry.

Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7,5}\text{Ga}_{17,5}$ se nepodařilo úspěšně orientovat. Možnou příčinou může být fakt, že u Laueho difraktometru má lokální topení nižší teplotu, než bylo pro tento vzorek potřeba, takže nebylo možné pozorovat kvalitní difrakční obrazec (obr. č. 12). Maximální teplota topení je 393 K, reálně se však pohybuje ≈ 353 K. Při elektronové mikroskopii celého vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7,5}\text{Ga}_{17,5}$ bylo možné pozorovat malé oblasti se zrny (obr. č. 13), což by mohlo indikovat, že je tento vzorek polykrystalický. Jeho reálné složení je $\text{Ni}_{49,48}\text{Mn}_{25,78}\text{Fe}_{8,37}\text{Ga}_{16,38}$, ale galium během všech tepelných procedur evaporovalo více, než se předpokládalo. Vzhledem k tomu, že je vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Ga}_{15}$ vícefázový, lze předpokládat, že obsah železa $\approx 8,5\%$ (v atomových procentech) je maximální, aby byl materiál stále dostatečně kvalitní.



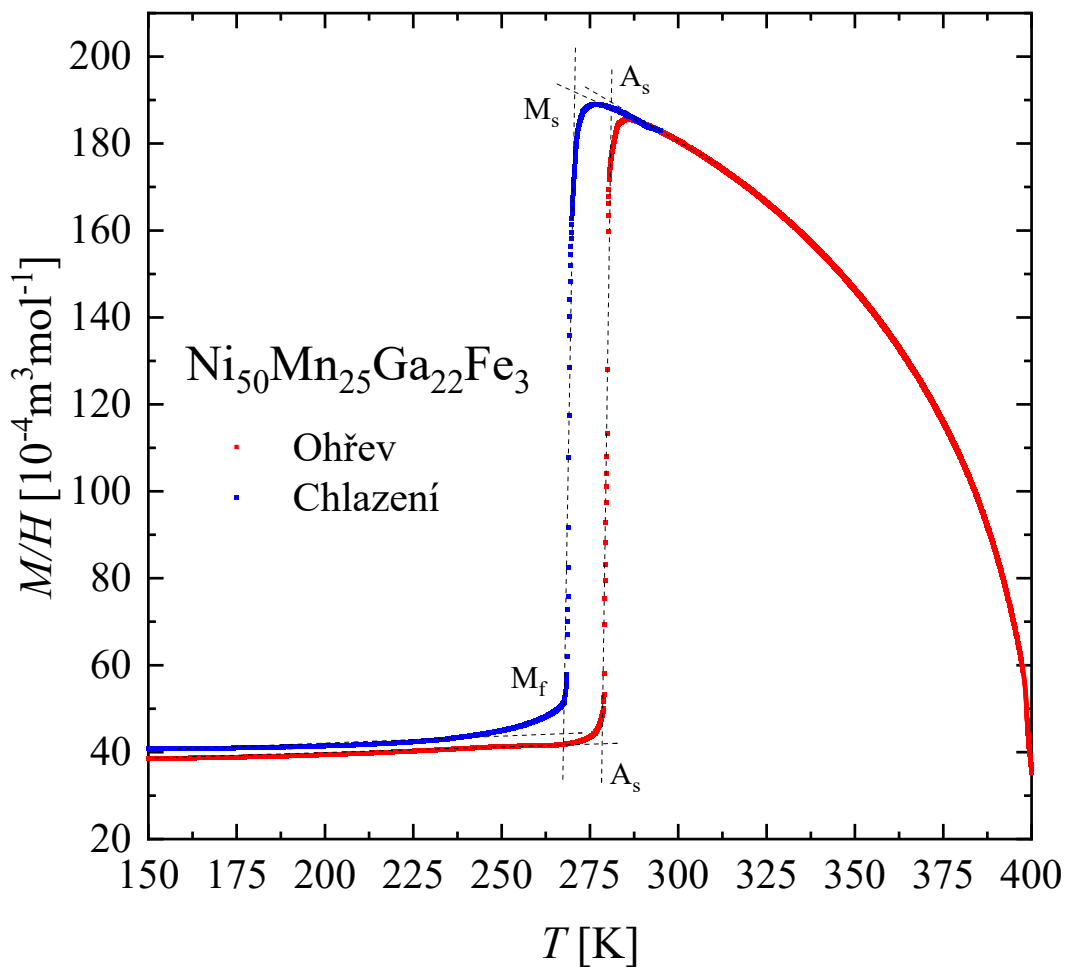
Obrázek č. 14 – Snímek z BSE detektoru elektronového mikroskopu vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_{7,5}\text{Ga}_{17,5}$. Na levé straně snímku jsou patrná krystalografická dvojčata, na pravé straně se pravděpodobně nachází zrna.

3.3. Určování teplot fázových přechodů

Závislost magnetizace vzorku na teplotě byla studována pomocí VSM. Cílem této práce bylo zjistit teploty fázových přechodů u připravených monokrystalů a studovat odezvu materiálu na aplikovaném magnetickém poli.

Vzorek během měření procházel martenzitickou/austenickou transformací a feromagnetickou/paramagnetickou transformací. U martenzitické a austenické fázové transformace jsme pozorovali teplotní hysterzezi. Do teploty A_s je magnetická křivka téměř konstantní. Od teploty A_s („Austenite start“) až do teploty A_f („Austenite finish“) dochází k rychlému lineárnímu nárůstu magnetizace s teplotou (interval 1-10 K). Od teploty A_f magnetizace začíná klesat ke své nulové hodnotě (graf č. 2). Při chlazení jde tento proces opačným směrem a je charakterizovaný teplotami M_s („Martensite start“) a M_f („Martensite finish“). Průsečíky lineárních fitů těchto částí magnetické křivky označují dané teploty přechodů. Teplota strukturní transformace T_m byla následně určena ze vztahu [16]:

$$T_m = \frac{1}{2} \left(\frac{A_s + A_f}{2} + \frac{M_s + M_f}{2} \right) \quad (1)$$



Graf č. 2: Určování teplot přechodů $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ A_s , A_f , M_s , M_f u martenzitické a austenitické transformace.

Složení vzorku	A_s [K]	A_f [K]	M_s [K]	M_f [K]	T_m [K]	δ_{Tm} [K]
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$	278,4	281,1	270,7	267,6	274,4	0,5
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ (a)	339,9	345,8	340,8	335,4	340,5	0,4
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ (b)	342,8	348,5	343,9	338,0	343,3	0,3
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$	338,2	340,6	336,3	334,1	337,3	0,3
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ (neor.)	341,0	345,4	340,6	337,1	341,0	1,0
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$	374,1	377,6	371,2	368,4	372,8	0,7

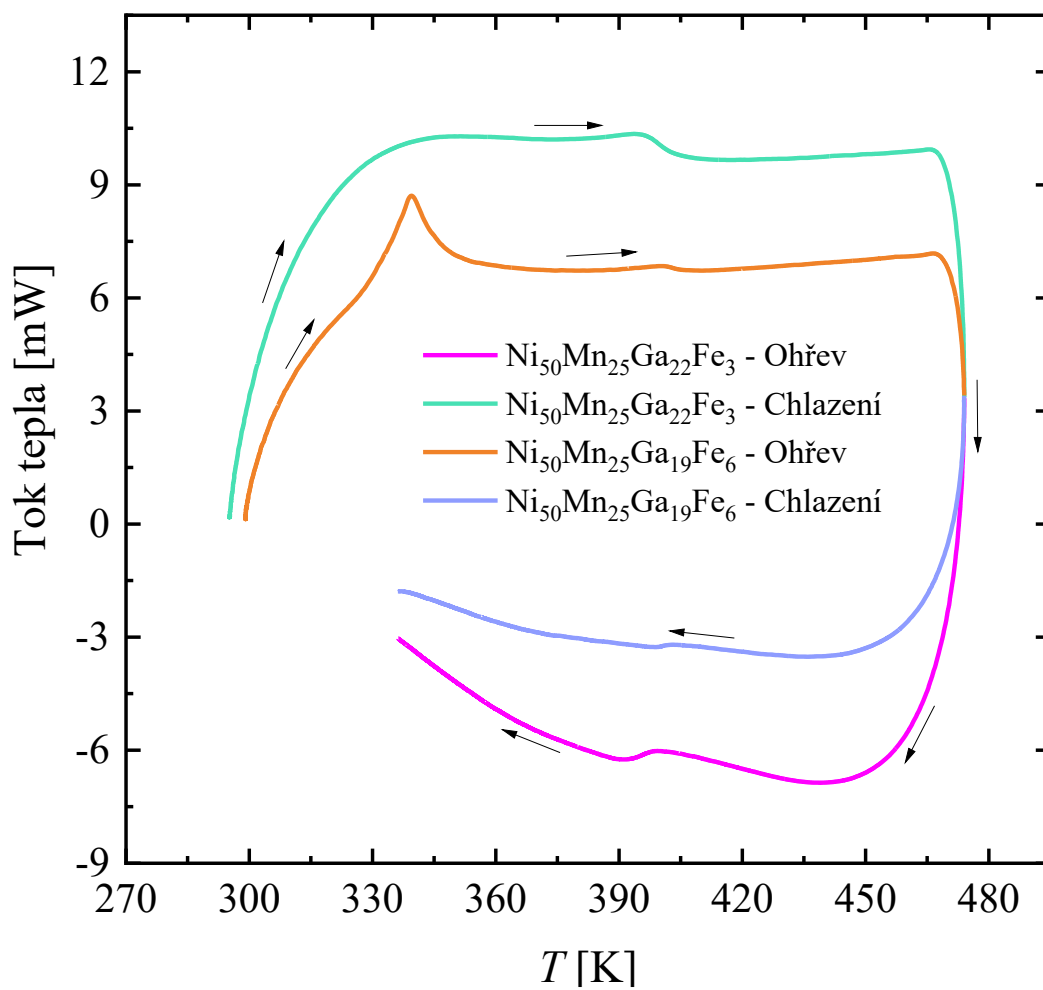
Tabulka č. 4 – Teploty charakterizující martenzitické a austenitické přechody pro jednotlivé vzorky.

Z výsledků měření je patrné, že dopování železa za galium u Ni_2MnGa slitin má za následek posouvání jejich fázových transformačních teplot k vyšším hodnotám, dle předpokladu [17]. Vzorek s nejnižším obsahem železa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ byl jediný, který vykazoval martenzitickou transformaci pod pokojovou teplotou.

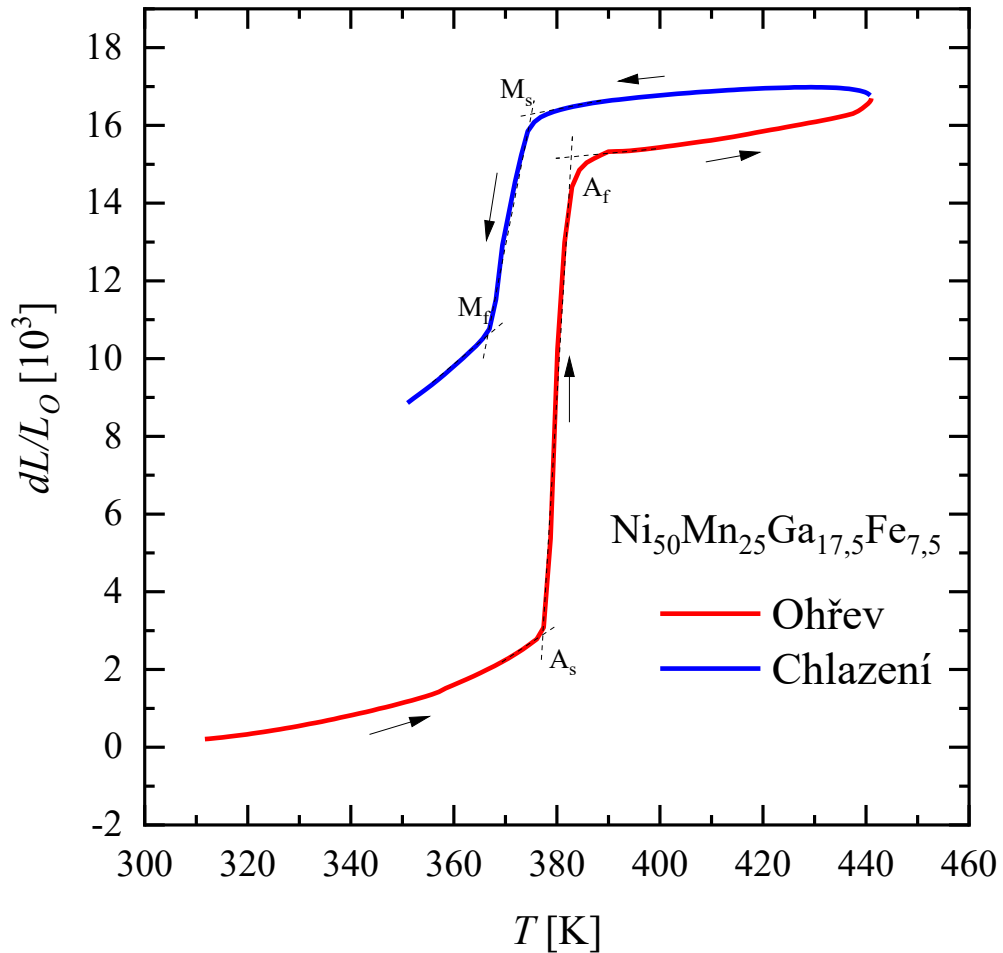
Pro efekt tvarové paměti (SME) je důležité, aby teplotní hystereze byla co nejmenší. Neměla by být větší než 10 K [1,4]. Dle tabulky č. 4 většina vzorků toto kritérium splnila až na $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$, kde $\Delta T = 10,9 \text{ K}$. Naopak nejmenší hysterezi vykazoval orientovaný monokrystal $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$, kde $\Delta T = 4,1 \text{ K}$. Z tabulky č. 4 je navíc patrné, že velikost tepelné hystereze (kromě vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$) s vyšší koncentrací železa klesá. Velikost teplotní hystereze tedy závisí na konkrétním složení (koncentraci) materiálu.

Curieova teplota T_c byla určena z grafu závislosti magnetizace na teplotě jako bod, kde dochází k největší změně. VSM měří obvykle do teploty 400 K. Pokud bychom chtěli ohřát vzorek nad tuto teplotu, bylo by zapotřebí použít speciální ohřívací pec. Většina vzorků totiž měla paramagnetický přechod $\approx 400 \text{ K}$.

Teploty přechodů mezi martenzitem a austenitem nebo Curieovu teplotu je možné vypočítat z DSC za předpokladu, že víme, o jaké typy přechodů se jedná a při jakých teplotách je přibližně očekávat. Z VSM bylo zjištěno, že pro $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ je teplota tohoto přechodu $\approx 274 \text{ K}$, ale kalorimetr při našich experimentech měřil až od teploty 293 K výše. U vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ byl austenitský přechod zaznamenán a jeho teplota určena na 340 K. Martenzitický přechod (graf č. 3) pozorován nebyl. Curieova teplota byla pro vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ určena na 396 K a pro vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Fe}_6\text{Ga}_{18}$ na 401 K.

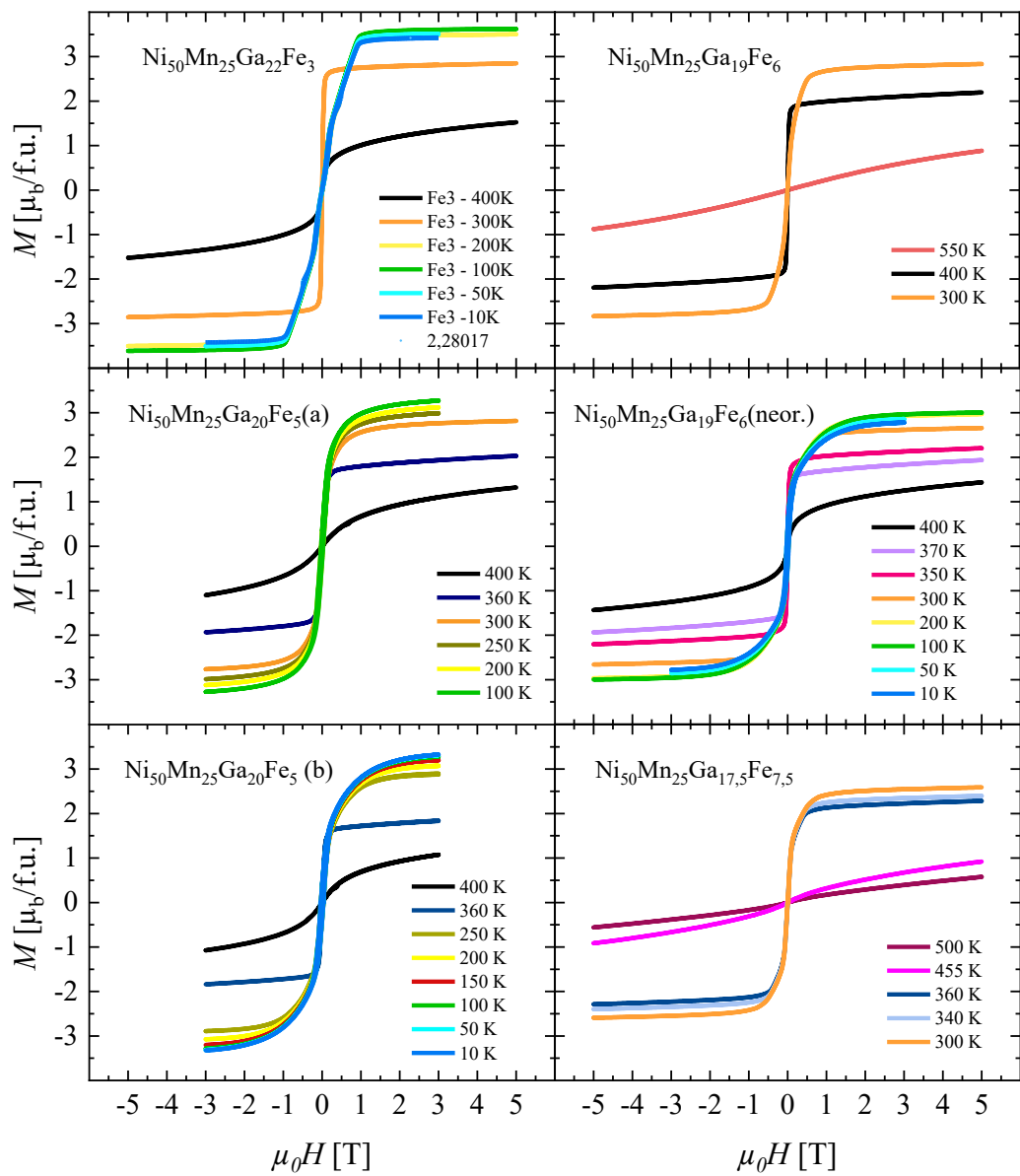


Graf č. 3 – DSC pro vzorky $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$.



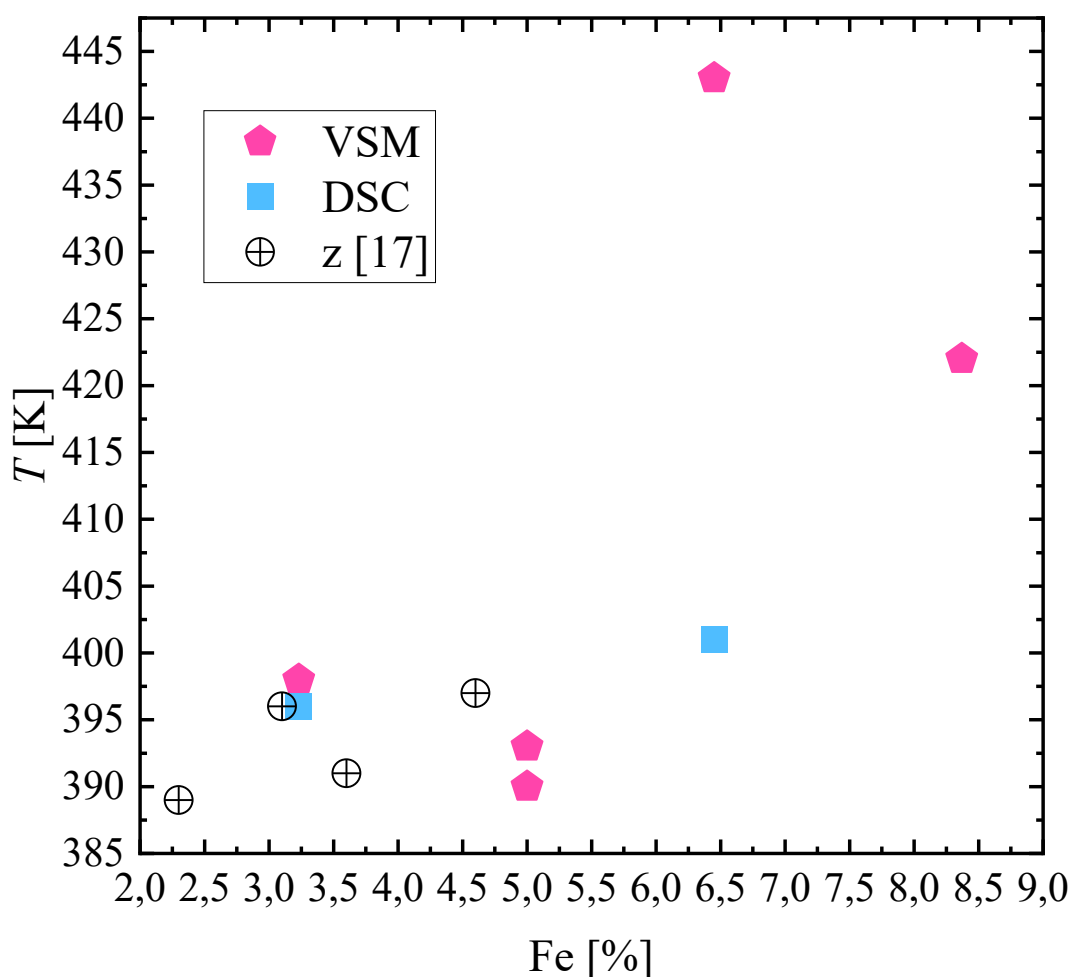
Graf č. 4 – Dilatometrie pro vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$.

Ve fázi martenzitu lineární tepelná roztažnost (dL/L_0) materiálu s rostoucí teplotou pomalu roste (graf č. 4). Jakmile materiál dosáhne teploty své strukturní transformace $A_s = 377,3$ K, dL/L_0 začne růst velmi rychle až do teploty $A_f = 382,3$ K. Ve fázi austenitu se dL/L_0 s rostoucí teplotou téměř nemění (až do bodu, kdyby došlo k trvalému zničení/deformaci materiálu). To je způsobeno tím, že fáze austenitu narozdíl od martenzitu neobsahuje krystalografická dvojčata s vysoce pohyblivou hranicí dvojčatění, na kterých stojí princip SME [1]. Martenzitická tranformace probíhá mezi teplotami $M_s = 375,0$ K a $M_f = 366,6$ K.



Graf č. 5 – Závislost magnetizace vzorků na externím magnetickém poli

Z grafu č. 5 je patrné, že všechny vzorky zahřáté nad teplotu 500 K jsou v paramagnetické fázi, v takovém případě je závislost magnetizace materiálu na aplikovaném magnetickém poli lineární (téměř konstantní). Naopak od teploty 300 K níže se veškeré vzorky nachází ve své feromagnetické fázi. Kritickým bodem je 400 K, kde se většina vzorků, kromě $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$, blíží k paramagnetické fázi, což souhlasí s daty z VSM při měření teplotní závislosti. Je zajímavé, že vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ má při teplotě 400 K ostřejší magnetizační křivku než vzorky s vyššími koncentracemi železa: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5(\text{a})$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5(\text{b})$ a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6(\text{neor.})$.



Graf č. 6 – Srovnání naměřených teplot paramagnetických přechodů s teplotami přechodů u polykrystalů podobného složení s publikací pro různé koncentrace železa [17].

Teploty martenzitických/austenitických přechodů se s rostoucí koncentrací železa posouvají k vyšším hodnotám (tabulka č. 4). U teplot paramagnetických přechodů nic podobného nepozorujeme (graf č. 6). Pozornost zde opět budí orientovaný vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$, který měl poměrně nízkou teplotu strukturního přechodu (337 K), ale velmi vysokou paramagnetického (443 K). Podle [18, 19] za odlišné teploty obou druhů přechodů může stát například jiná než předpokládaná koncentrace ostatních prvků. Efekt tepelné úpravy slitin na jejich transformační teploty dle [18, 19] může mít také vliv. Avšak teplota paramagnetického přechodu pro neorientovaný $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ (z DSC) se více blíží svou teplotou k ostatním vzorkům, ač $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ procesem žíhání neprošel. Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ měl také vyšší teplotu paramagnetického přechodu, než bylo očekáváno (v porovnání s transformačními teplotami ostatních vzorků či dle publikace [17]) a byl také úspěšně orientován. Zbytek monokrystalů orientováno nebylo.

Pro budoucí studování slitin se vzorcem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{Fe}_x$ by bylo užitečné vytvořit vzorek se složením například $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{16}\text{Fe}_9$, aby bylo možné potvrdit horní hranici koncentraci železa, při které je možné vzorky připravit stále jako kvalitní monokrystal. Vzorek se složením $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}\text{Fe}_4$ by také mohlo být zajímavé studovat, kvůli širce teplotní hystereze.

Dále by byla potřeba změřit DSC a dilatometrii pro všechny vzorky, aby se výsledky daly lépe porovnávat s daty z VSM.

Závěr

Z pěti vzorků se podařilo pomocí optické pece připravit čtyři monokrystaly. Následně jejich kvalita byla zkoumána na skenovacím elektronovém mikroskopu, včetně analýzy EDX. Teploty fázových přechodů byly určeny z VSM, dále studovány skrze DSC a dilatometrii.

Vzorek s nejnižší koncentrací železa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22}\text{Fe}_3$ vykazoval velkou teplotní hysterezi (více než 10 K), ale byl velmi homogenní. Teplota jeho strukturního přechodu byla pod pokojovou teplotou. Ač se tento vzorek podařilo úspěšně připravit jako monokrystal, pro průmyslovou aplikaci nemusí být příliš užitečný.

Vzorky $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_5$ a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ jsou považovány za velmi kvalitní. U obou byla zjištěna nejnižší teplotní hystereze. U orientovaného monokrystalu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{19}\text{Fe}_6$ byla teplota T_c mnohem vyšší než u ostatních vzorků včetně $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$.

Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Fe}_{7,5}$ obsahoval malé oblasti s rozdílnými fázemi, ale jinak byl vyhodnocen jako kvalitní. Ze všech vzorků měl nejvyšší teplotu strukturního přechodu T_m a rozdíl mezi teplotou jeho paramagnetického přechodu T_c a teplotou T_m byl naopak nejmenší.

Vzorek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$ byl vyhodnocen jako nekvalitní, protože i po růstu v optické peci a žíhání byl stále vícefázový. Další měření na něm nebyla provedena.

Seznam použité literatury

- [1] TILLEY, Richard J. D. *Understanding Solids: The Science of Materials*. Wiley, 2004, s. 225-241. ISBN 0-470-85276-3.
- [2] LEXCELLENT, Christian. *Shape-memory Alloys Handbook*. Great Britain and the United States: ISTE, Wiley, s. 1-8, 261. ISBN 978-1-84821-434-7.
- [3] LAGOUDAS, Dimitris C. a Parikshith K. KUMAR. *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*. Springer, 2008, s. 1-43. ISBN 978-0-387-47684-1.
- [4] HECZKO, O. Magnetic shape memory effect and highly mobile twin boundaries. *Materials Science and Technology*. 2014, **30**(13), 1559-1578. DOI: 10.1179/1743284714Y.0000000599. ISSN 0267-0836. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743284714Y.0000000599>
- [5] SOZINOV, A., N. LANSKA, A. SOROKA a W. ZOU. 12% magnetic field-induced strain in Ni-Mn-Ga-based non-modulated martensite. *Applied Physics Letters*. 2013, **102**(2). DOI: 10.1063/1.4775677. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4775677>
- [6] SAKON, Takuo, Yoshiya ADACHI a Takeshi KANOMATA. Magneto-Structural Properties of Ni₂MnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy in Magnetic Fields. *Metals*. 2013, **3**(2), 202-224. DOI: 10.3390/met3020202. ISSN 2075-4701. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/3/2/202>
- [7] MOHD JANI, Jaronie, Martin LEARY, Aleksandar SUBIC a Mark A. GIBSON. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*. 2014, **56**, 1078-1113. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084. ISSN 02613069. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306913011345>

- [8] PFEIFER, Ronny, Christian W. MÜLLER, Christof HURSCHLER, Stefan KAIERLE, Volker WESLING a Heinz HAFERKAMP. Adaptable Orthopedic Shape Memory Implants. *Procedia CIRP*. 2013, **5**, 253-258. DOI: 10.1016/j.procir.2013.01.050. ISSN 22128271. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212827113000516>
- [9] HECZKO, Oleg, Petr VEŘTÁT, Marek VRONKA, Vít KOPECKÝ a Oleksiy PEREVERTOV. Ni–Mn–Ga Single Crystal Exhibiting Multiple Magnetic Shape Memory Effects. *Shape Memory and Superelasticity*. 2016, **2**(3), 272-280. DOI: 10.1007/s40830-016-0077-9. ISSN 2199-384X. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s40830-016-0077-9>
- [10] *Materials Growth & Measurement Laboratory: Czech open research infrastructure* [online]. [cit. 2020-07-26]. Dostupné z: <https://mgml.eu>
- [11] EGERTON, Ray F. *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, 2005. ISBN 03-872-5800-0.
- [12] DHANARAJ, Govindhan, Kullaiah BYRAPPA, Vishwanath PRASAD a Michael DUDLEY. *Springer Handbook of Crystal Growth*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, s. 367-386. ISBN 978-3-540-74182-4.
- [13] MAHAMUNI, Shailaja, Deepti SIDHAYE a Sulabha KULKARNI. *Foundations of Experimental Physics*. Milton Park (Abingdon): CRC Press, 2020, s. 143-212. ISBN 978-0-367-81996-5.
- [14] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. Praha: VŠCHT, 2012 [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [15] Vibrating Sample Magnetometer: SWT Physics Department. *Texas State University* [online]. 2006 [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: <https://gato-docs.its.txstate.edu/jcr:7543b8ec-f619-49c3-888f-01c3ad13c7da/vsm.pdf>

- [16] ŁASZCZ, Amadeusz, Mariusz HASIAK a Jerzy KALETA. Temperature Dependence of Anisotropy in Ti and Gd Doped NiMnGa-Based Multifunctional Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Materials*. 2020, **13**(13). DOI: 10.3390/ma13132906. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/13/2906>
- [17] AYILA, Satish Kumar, Ramudu MACHAVARAPU a Seshubai VUMMETHALA. Site preference of magnetic atoms in Ni-Mn-Ga-M (M = Co, Fe) ferromagnetic shape memory alloys. *Physica status solidi (b)*. 2012, **249**(3), 620-626. DOI: 10.1002/pssb.201147398. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.201147398>
- [18] HAYASAKA, Y., S. AOTO, H. DATE, et al. Magnetic phase diagram of ferromagnetic shape memory alloys Ni₂MnGa_{1-x}Fe_x. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, **591**, 280-285. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.035. ISSN 09258388. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813030132>
- [19] ITO, W., M. NAGASAKO, R. Y. UMETSU, R. KAINUMA, T. KANOMATA a K. ISHIDA. Atomic ordering and magnetic properties in the Ni₄₅Co₅Mn_{36.7}In_{13.3} metamagnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters*. 2008, **93**(23). DOI: 10.1063/1.3043456. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3043456>

Seznam tabulek

Tabulka č. 1 - Složení vzorků.	13
Tabulka č. 2 - Vývoj hmotnosti slitin během jejich syntézy: m_0 = hmotnost navážky před ztavením v obloukové peci; m_1 = hmotnost pelet po obloukové peci; m_2 = hmotnost pelet po leštění (po obloukové peci); m_3 = hmotnost tyčky po obloukové peci; m_4 = hmotnost tyčky před růstem v optické peci; m_5 = hmotnost ingotu po růstu v optické peci.	15
Tabulka č. 3 – Koncentrace v atomových procentech dvou různých fází vzorku $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Fe}_{10}$, které byly pozorovány na elektronovém mikroskopu.	16
Tabulka č. 4 – Teploty charakterizující martenzitické a austenitické přechody pro jednotlivé vzorky.	22

Seznam použitých zkratek

SME – Efekt tvarové paměti

MSM – Magnetická tvarová paměť

FM – Feromagnetické

FE – Feroelastické

MSMA – Slitiny s magnetickou tvarovou pamětí

MFIS – Magnetickým polem indukované napětí

MIR – Magneticky indukovaná reorientace

MT – Martenzitická transformace

MIA – Magneticky indukovaný austenit

MIM – Magneticky indukovaný martenzit

MGML – Materials Growth & Measurement Laboratory

OP – Optická pec

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

BSE – Detektor zpětně odražených elektronů

SE – Detektor sekundárních elektronů

EDX – Energetická disperzní rentgenová analýza

DSC – Diferenciální skenovací kalorimetrie

VSM – Vibrační magnetometr

PPMS – Physical Property Measurement System