

# **POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA**

## **WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW**

**mgr inż. Karolina Kutynia**

### **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Wpływ częściowego podstawienia Mn przez W, Pd, Zr w stopach  
 $Mn_{1-y}X_yCoGe$  na ich strukturę i właściwości termomagnetyczne**

Promotor: **dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz**

Promotor pomocniczy: **dr Anna Przybył**

Częstochowa 2024



## **PODZIĘKOWANIA**

***Pragnę serdecznie podziękować promotorom  
Panu dr hab. inż. Piotrowi Gębarze, prof. PCz oraz Pani dr Annie  
Przybył za opiekę naukową, cenne uwagi, zaangażowanie, liczne  
dyskusje oraz życzliwą pomoc podczas realizacji pracy.***

***Chciałabym również złożyć serdeczne podziękowania Panu prof.  
dr hab. inż. Jerzemu J. Wysockiemu za życzliwość i wsparcie  
swoim naukowym autorytetem.***

***Wyrażam szczególne podziękowania rodzinie i przyjaciołom za  
wrozumiałość, bezustanną pomoc, motywację oraz wsparcie.***



## Spis treści

<b>Streszczenie</b> .....	4
<b>Summary</b> .....	6
<b>1. Wykaz spójnych tematycznie publikacji stanowiących podstawę niniejszej Rozprawy Doktorskiej</b> .....	8
<b>2. Wykaz udziału własnego w przygotowaniu spójnych publikacji stanowiących podstawę niniejszej Rozprawy Doktorskiej</b> .....	9
<b>3. Inne publikacje autorki związane z tematyką Rozprawy...</b> .....	17
<b>4. Autoreferat</b> .....	18
<b>4.1. Stan wiedzy w dziedzinie/obszarze, której dotyczy Rozprawa Doktorska</b> .....	18
4.1.1. Stopy typu MM'X .....	18
4.1.2. Zależność zmiany entropii od pola .....	27
<b>4.2. Cel i teza pracy</b> .....	31
<b>4.3. Część doświadczalna</b> .....	32
4.3.1. Materiały do badań .....	32
4.3.2. Badania składu fazowego .....	32
4.3.3. Badania mikrostruktury .....	33
4.3.4. Badania termomagnetyczne .....	33
4.3.5. Badania skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) .....	34
4.3.6. Pomiar pętli histerezy.....	34
<b>4.4. Omówienie wyników badań</b> .....	35
<b>Wnioski i podsumowanie</b> .....	48
<b>Bibliografia</b> .....	50
<b>Kopie opublikowanych artykułów wchodzących w skład cyklu publikacji</b> .....	54

## Streszczenie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wytworzenie stopów Mn–Co–Ge domieszkowanych W, Pd lub Zr w postaci litej, a następnie zbadanie wpływu tych dodatków na strukturę i właściwości termomagnetyczne uzyskanych materiałów. Badania składu fazowego wykazały występowanie dwóch faz krystalicznych we wszystkich badanych stopach: wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej typu  $Ni_2In$  oraz niskotemperaturowej fazy rombowej typu  $NiSiTi$ . Analiza jakościowa i ilościowa otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich XRD, wsparta analizą Rietvelda, umożliwiła określenie zmian parametrów sieci, a także ilość rozpoznanych faz w zależności od zawartości dodatku (W, Pd, Zr). Wzrost zawartości domieszki wpływa na wzrost parametrów sieci badanych stopów. Aby potwierdzić dodatkowo wyniki analizy dyfrakcji rentgenowskiej XRD, a także wyznaczyć temperatury przejść strukturalnych i magnetycznych przeprowadzono pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Badania te ujawniły występowanie przemian strukturalnych widocznych na krzywej DSC w postaci pików egzotermicznych i endotermicznych we wszystkich badanych stopach (W, Pd, Zr) oraz występowanie pików lambda, które korespondują z temperaturą Curie, potwierdzając tym samym występowanie przejść fazowych.

Wyniki badań temperatury Curie ( $T_C$ ), które zostały wyznaczone na podstawie zależności temperaturowych namagnesowania w zewnętrznym polu magnetycznym wykazały wzrost  $T_C$  wraz ze wzrostem dodatku Pd, zaś w przypadku pozostałych próbek (W i Zr) zaobserwowano spadek wartości  $T_C$  wraz ze wzrostem dodatku. Badania zmiany entropii magnetycznej ( $\Delta S_M$ ), a także badania pojemności chłodzenia (RC) zmierzone dla zewnętrznego pola magnetycznego ( $\Delta\mu_0H$ )=5T wykazały, że najlepsze wyniki otrzymano dla zawartości dodatku  $y=0,05$  dla próbek (Pd i Zr), gdzie  $\Delta S_M=23,99 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  i  $RC=646 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla  $Mn_{0,95}Pd_{0,05}CoGe$ , a dla  $Mn_{0,95}Zr_{0,05}CoGe$   $\Delta S_M=13,42 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  i  $RC=425 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ . W przypadku próbki z domieszką W najlepsze wyniki otrzymano dla zawartości  $y=0,1$ , gdzie  $\Delta S_M=3,01 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  i  $RC=142 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Analiza krzywych  $n(T)$  umożliwiła potwierdzenie wyników badań XRD oraz DSC wystąpienia przejść fazowych pierwszego i drugiego

rzędu we wszystkich badanych stopach. Wyniki badań krzywych histerezy magnesowania ujawniły powstanie nieznacznej pętli histerezy dla stopów z dodatkiem: Zr ( $y=0,03$  i  $0,1$ ), Pd ( $y=0,03$  i  $0,05$ ), a także W ( $y=0,03$  i  $0,07$ ). Dla pozostałych stopów nie zaobserwowano charakterystycznej pętli magnesowania. Powstałe krzywe nie są typowymi wykresami pętli histerezy, ponieważ badane stopy są paramagnetykami.

## Summary

The aim of this PhD thesis was to produce Mn–Co–Ge alloys doped with W, Pd or Zr in the solid form and then to investigate the influence of these additives on the structure and thermomagnetic properties of the obtained materials. Phase composition tests showed the presence of two crystalline phases in all the tested alloys: a high-temperature hexagonal phase of the Ni<sub>2</sub>l-type and a low-temperature orthorhombic phase of the NiSiTi-type. Qualitative and quantitative analysis of the obtained XRD patterns supported by Rietveld analysis made it possible to notice changes in the lattice parameters, as well as the number of recognized phases depending on the additive content (W, Pd, Zr). The increase in the dopant content increases the lattice parameters of the tested alloys. To additionally confirm the results of XRD analysis and to determine the temperatures of structural and magnetic transitions, differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed. These studies revealed the occurrence of exothermic and endothermic peaks in all tested alloys (W, Pd, Zr) and the occurrence of lambda peaks, which correspond to the Curie temperature, thus confirming the occurrence of phase transitions.

The results of the Curie temperature ( $T_C$ ) measurements, which were determined based on the temperature dependence of magnetization in an external magnetic field, showed an increase in  $T_C$  with the increase in Pd addition, while in the case of the other samples (W and Zr), a decrease in the  $T_C$  value was observed with the increase in the addition. Magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ ) tests, as well as cooling capacity (RC) tests measured for an external magnetic field ( $\Delta\mu_0H$ )=5T showed that the best results were obtained for the additive content  $y=0.05$  for samples (Pd and Zr), where  $\Delta S_M=23.99 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  and  $RC=646 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$  for  $\text{Mn}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{CoGe}$ , and for  $\text{Mn}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{CoGe}$   $\Delta S_M=13.42 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  and  $RC=425 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In the case of the sample with W admixture, the best results were obtained for the content  $x=0.1$ , where  $\Delta S_M=3.01 \text{ J}\cdot(\text{kgK})^{-1}$  and  $RC=142 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The analysis of  $n(T)$  curves made it possible to confirm the results of XRD and DSC tests of the occurrence of first- and second-order phase transitions in all tested alloys. The results of testing the magnetization

hysteresis curves revealed the formation of a slight hysteresis loop for alloys with the addition of: Zr ( $y=0.03$  and  $0,1$ ), Pd ( $y=0.03$  and  $0.05$ ), and W ( $y=0.03$  and  $0.07$ ). For the remaining alloys, no characteristic magnetization loop was observed. The resulting curves are not typical hysteresis loop diagrams because the tested alloys are paramagnetic.

## 1. Wykaz spójnych tematycznie publikacji stanowiących podstawę niniejszej Rozprawy Doktorskiej

Na podstawie art. 267 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020r. poz. 85, 374, 695, 875 i 1086 oraz z 2021. Poz. 159).

**A 1.** K. Kutynia, P. Gębara, Tuning of the structure and magnetocaloric effect of  $Mn_{1-x}Zr_xCoGe$  alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2021), 14, 3129. (punkty 140/IF= 34).

**A 2.** K. Kutynia, A. Przybył, P. Gębara, The Effect of Substitution of Mn by Pd on the Structure and Thermomagnetic Properties of the  $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$  Alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2023), 16(15), 5394 (punkty 140/IF= 34).

**A 3.** K. Kutynia, A. Przybył, P. Gębara, Structure and magnetic properties of the magnetocaloric  $MnCoGe$  modified by W, *Acta Physica Polonica A* (2024), *przyjęte do druku*, (punkty 70/IF= 0,7).



## 2. Wykaz udziału własnego w przygotowaniu spójnych publikacji stanowiących podstawę niniejszej Rozprawy Doktorskiej

Imię i nazwisko autora: mgr inż. Karolina Kutynia

Jako autor pracy **A1** pt. Tuning of the structure and magnetocaloric effect of  $Mn_{1-x}Zr_xCoGe$  alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2021), 14, 3129 oświadczam, że mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 60%
- b) Dobór piśmiennictwa – 60%
- c) Projekt badań – 50%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 80%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 60%
- f) Realizacja badań – 60%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 40%
- h) Opracowanie manuskryptu – 40%
- i) Korekta opracowania – 40%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 50%

.....  
data i podpis

Imię i nazwisko współautora: dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz

Jako współautor pracy **A1** pt. Tuning of the structure and magnetocaloric effect of  $Mn_{1-x}Zr_xCoGe$  alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2021), 14, 3129 oświadczam, iż mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 40%
- b) Dobór piśmiennictwa – 40%
- c) Projekt badań – 50%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 20%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 40%
- f) Realizacja badań – 40%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 60%
- h) Opracowanie manuskryptu – 60%
- i) Korekta opracowania – 60%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 50%

.....  
data i podpis



Imię i nazwisko autora: mgr inż. Karolina Kutynia

Jako autor publikacji **A2** pt. The Effect of Substitution of Mn by Pd on the Structure and Thermomagnetic Properties of the  $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$  Alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2023), 16(15), 5394 oświadczam, iż mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 50%
- b) Dobór piśmiennictwa – 50%
- c) Projekt badań – 50%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 80%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 70%
- f) Realizacja badań – 50%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 50%
- h) Opracowanie manuskryptu – 40%
- i) Korekta opracowania – 60%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 50%

.....  
data i podpis



Imię i nazwisko współautora: dr Anna Przybył

Jako autor publikacji **A2** pt. The Effect of Substitution of Mn by Pd on the Structure and Thermomagnetic Properties of the  $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$  Alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2023), 16(15), 5394 oświadczam, iż mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 10%
- b) Dobór piśmiennictwa – 10%
- c) Projekt badań – 10%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 0%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 0%
- f) Realizacja badań – 10%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 10%
- h) Opracowanie manuskryptu – 10%
- i) Korekta opracowania – 10%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 10%

.....  
data i podpis

Imię i nazwisko współautora: dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz

Jako autor publikacji **A2** pt. The Effect of Substitution of Mn by Pd on the Structure and Thermomagnetic Properties of the  $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$  Alloys (where  $x=0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ), *Materials* (2023), 16(15), 5394 oświadczam, iż mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 40%
- b) Dobór piśmiennictwa – 40%
- c) Projekt badań – 40%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 20%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 30%
- f) Realizacja badań – 40%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 40%
- h) Opracowanie manuskryptu – 50%
- i) Korekta opracowania – 30%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 40%

.....  
data i podpis

Imię i nazwisko autora: mgr inż. Karolina Kutynia

Jako autor pracy **A3** pt. Structure and magnetic properties of the magnetocaloric MnCoGe modified by W, Acta Physica Polonica A (2024) oświadczam, że mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 80%
- b) Dobór piśmiennictwa – 80%
- c) Projekt badań – 70%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 100%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 60%
- f) Realizacja badań – 70%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 70%
- h) Opracowanie manuskryptu – 90%
- i) Korekta opracowania – 80%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 80%

.....  
data i podpis

Imię i nazwisko współautora: dr Anna Przybył

Jako autor pracy **A3** pt. Structure and magnetic properties of the magnetocaloric MnCoGe modified by W, Acta Physica Polonica A (2024) oświadczam, że mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 10%
- b) Dobór piśmiennictwa – 10%
- c) Projekt badań – 10%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 0%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 20%
- f) Realizacja badań – 15%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 10%
- h) Opracowanie manuskryptu – 5%
- i) Korekta opracowania – 10%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 10%

.....  
data i podpis

Imię i nazwisko współautora: dr hab. inż. Piotr Gębara, prof. PCz

Jako autor pracy **A3** pt. Structure and magnetic properties of the magnetocaloric MnCoGe modified by W, Acta Physica Polonica A (2024) oświadczam, że mój własny wkład merytoryczny w przygotowanie, przeprowadzenie oraz opracowanie badań, a także przedstawienie pracy w formie publikacji polegał na:

- a) Koncepcji oraz projekcie publikacji – 10%
- b) Dobór piśmiennictwa – 10%
- c) Projekt badań – 20%
- d) Przygotowaniu próbek do badań – 0%
- e) Udział w gromadzeniu danych – 20%
- f) Realizacja badań – 15%
- g) Analiza i interpretacja wyników – 20%
- h) Opracowanie manuskryptu – 5%
- i) Korekta opracowania – 10%

Procentowy udział w jego powstanie określam na: 10%

.....  
data i podpis



### 3. Inne publikacje autorki związane z tematyką Rozprawy

1. I. Wnuk, A. Przybył, **K. Kutynia**, J.J. Wysłocki, Domain structure and magnetization reversal processes in magnetic alloys with shape and magnetocrystalline anisotropy, *Acta Physica Polonica A*, (**2019**), 135(2), pp. 292–297.
2. P. Gębara, **K. Kutynia**, Magnetocaloric effect in annealed (Mn,W)–Co–Ge alloy, *Acta Physica Polonica A*, (**2019**), 135(2), pp. 298–300.
3. **K. Kutynia**, P. Gębara, A. Przybył, The Structure and Magnetocaloric Effect of MnCoGe Alloy Modified by Nb, *Archives of Metallurgy and Materials*, (**2022**), 67(3), pp. 879–883.
4. A. Przybył, I. Wnuk, J.J. Wysłocki, **K. Kutynia**, M. Kaźmierczak, M. Rychta, P. Gębara, Magnetic Interactions and Coercivity Mechanism in Nanocrystalline Nd–Fe–B Ribbons with Nb Addition, *Acta Physica Polonica A*, (**2023**), 144(5), pp. 333–336.
5. **K. Kutynia**, A. Przybył, M. Gębara, M. Rychta, I. Wnuk, P. Gębara, Critical Behavior Studies in the Vicinity of the Curie Temperature in the MnCoGe Alloy, *Acta Physica Polonica A*, (**2023**), 144(5), pp. 329–332.

## 4. Autoreferat

### 4.1. Stan wiedzy w dziedzinie/obszarze, której dotyczy Rozprawa Doktorska

Zjawisko magnetokaloryczne (ang. magnetocaloric effect MCE) opisywane jako adiabatyczna zmiana temperatury ( $\Delta T_{ad}$ ), jest obserwowane jako chłodzenie lub nagrzewanie materiałów magnetycznych pod wpływem zmiennego pola magnetycznego [1]. Pierwotnie zostało ono odkryte w żelazie przez Warburga w 1881 roku [2]. Mechanizm MCE oraz jego praktyczne zastosowanie do osiągnięcia bardzo niskich temperatur w procesie adiabatycznego rozmagnesowania paramagnetyka zostało zasugerowane i wyjaśnione niezależnie przez Debye'a w 1926 roku [3] i Giauque w 1927 roku [4]. Od momentu odkrycia gigantycznego zjawiska magnetokalorycznego w stopach typu  $Gd_5Ge_2Si_2$  przez Pecharsky'ego i Gschneidner Jr. w 1997 roku obserwujemy lawinowy wzrost publikacji dotyczących struktury oraz właściwości magnetycznych materiałów magnetokalorycznych [5].

#### 4.1.1. Stopy typu $MM'X$

Związki typu  $MM'X$  (gdzie M, M' – metale przejściowe, X – pierwiastek z grupy głównej taki jak Ge, Si lub Sn) charakteryzują się ferromagnetyczną przemianą martenzytyczną (FMMT). W FMMT strukturalna przemiana martenzytyczna połączona jest z przemianą magnetyczną, wykazując sprzężenie magnetostrukturalne. Powszechnie przyjęto, że sprzężenie to oraz duża różnica namagnesowania ( $\Delta M$ ) między fazami austenitu i martenzytu mają duży wpływ na efekt magnetokaloryczny (MCE) [6]. Stopy  $MM'X$  wykazują przemianę strukturalną martenzytyczną pierwszego rzędu. Wraz ze spadkiem temperatury struktura krystaliczna zmienia się z wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej typu  $Ni_2In$  (grupa przestrzenna  $P6_3/mmc$ ) do niskotemperaturowej fazy rombowej typu  $TiNiSi$  ( $Pnma$ ). Dzieje się tak poprzez przemianę martenzytyczną w temperaturze ( $T_t$ )

ok. 420K ( $T_t$  – temperatura przemiany martenzytycznej). Temperatura Curie ( $T_C$ ) heksagonalnego austenitu ( $T_C^A$ ) wynosi ok. 276K, a temperatura rombowego martenzytu ( $T_C^M$ ) wynosi ok. 355K. Przemiana martenzytyczna zachodzi w stanie paramagnetycznym (PM) bez sprzężenia magnetostrukturalnego. W przypadku obniżenia temperatury przemiany martenzytycznej ( $T_t$ ) poniżej temperatury rombowego martenzytu ( $T_C^M$ ) w obszarze magnetycznym może wystąpić przejście magnetostrukturalne [7]. Martenzytyczne przejścia strukturalne  $Ni_2In$  do  $TiNiSi$  często wiążą się z niezwykle dużymi skokami stałych sieciowych, a także objętości komórki elementarnej, co jest korzystne w zastosowaniach związanych z odkształceniami [8].

W swojej pracy Castelliz [9] prowadził badania nad stopami  $MM'X$ , takimi jak  $Mn_5Ge_3$ , który ma strukturę heksagonalną typu  $D8_8$  (krystalizuje w grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$ , nr 193). Związki  $NiMnGe$ ,  $CoMnGe$ ,  $FeMnGe$ ,  $NiCoSn$ ,  $NiCoSb$ ,  $NiFeGe$  oraz  $CoFeGe$  krystalizują w strukturze typu  $B8$  (struktura bcc zawierająca 8 atomów w komórce), która charakteryzuje się wysokim stopniem nieuporządkowania. W przypadku stopu  $CoMnSn$  występuje siatka fluorytu, która po wypełnieniu metalem w sposób ciągły zmienia się w sieć Heuslera, dzięki temu powstaje faza  $Co_2MnSn$ . W podobnym stopie  $Ni_2MnSn$  także występuje sieć Heuslera. Średnia liczba koordynacyjna wynosi 6, a po przemianie do sieci Heuslera liczba ta wzrasta do 8. Dla stabilności takiej fazy konieczne jest aby pierwiastek  $X$  miał względnie znaczne rozmiary, a różnica między wartościami promieni atomowych pierwiastków nie może spaść poniżej pewnej wartości minimalnej, ponieważ pomiary magnetyczne wskazują, że w tych fazach powłoka 3d Mn jest wypełniona bardziej niż odpowiada to stanowi neutralnemu. Ta minimalna wartość może być większa niż wynikająca z różnicy promieni atomowych. Nie można określić czy związana z tym różnica ładunków między pierwiastkami  $M$  jest czynnikiem decydującym o stabilności faz sześciennych [9].

Ito i wsp. [10] swoje badania skupili na stopach  $MnNiGe$  domieszkowanych Ru. Stopy te wykazują martenzytyczną przemianę strukturalną martenzytu pierwszego rzędu, która połączona jest z przejściem ferromagnetycznym (FM) co widoczne jest w układzie  $MnNiGe-CoNiGe$ . Temperatura przemiany martenzytycznej  $T_t$  wzrasta

liniowo wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego  $B$ . Całkowita energia układu elektronów  $E_e$  maleje wraz ze zmianą struktury, a przejście fazowe układu w temperaturze  $T_t$  napędzane jest efektem pasma Jahna–Teller, w którym główną rolę odgrywają orbitale  $Mn\ 3d$ .

Si i wsp. [11] zbadali krytyczne zachowanie oraz właściwości magnetokaloryczne stopów  $MnCo_{1-x}Sn_xGe$ . Dzięki zwiększaniu zawartości Sn możliwe było zwiększenie temperatury Curie  $T_C$  z 266K do 295K. Korzystając z metody Kouvela–Fishera otrzymane przez nich wykładniki krytyczne  $\beta$ ,  $\gamma$  i  $\delta$  były zgodne z przewidywaniami modelu średniego pola, co sugeruje obecność oddziaływań ferromagnetycznych dalekiego zasięgu w stopie  $MnCo_{1-x}Sn_xGe$ . Uzyskali oni także odpowiedni monotony spadek pomiędzy maksymalną zmianą entropii magnetycznej  $\Delta S_M$ , a momentem magnetycznym. Dane eksperymentalne, które dotyczyły  $\Delta S_M$  dla różnych badanych składów stopu  $MnCo_{1-x}Sn_xGe$  rozkładały się na jednej krzywej uniwersalnej co potwierdzało naturę przejścia magnetycznego drugiego rzędu.

Fortunato i wsp. [12] opracowali w swoim artykule proces o wysokiej wydajności (HTP) do projektowania obliczeniowego nowatorskich materiałów magnetokalorycznych, a także zastosowali go do magnetostrukturalnego przejścia w trójskładnikowych związkach typu  $MM'X$ . Z przeprowadzonych badań wynika, że stopy te są stabilne termodynamicznie pod względem energii formowania. Opierając się na teorii Miedemy [13] można zaobserwować, że wiązanie pomiędzy atomami  $M'-X$  jest kluczowym czynnikiem stabilności stopów  $MM'X$ . Pierwiastki takie jak  $X=P, As, Ge, Si$  lub  $B$ , tworzą stabilne związki, a także wykazują duże wartości funkcji pracy ( $\phi$ ). W oparciu o tą teorię energia tworzenia związku binarnego określana jest poprzez dwa parametry: funkcję pracy ( $\phi$ ) oraz gęstość elektronów na krawędzi komórki Wignera–Seitza ( $n_{ws}$ ) [12]:

$$\Delta\phi = \sqrt{9,4}|\Delta n_{ws}^{1/3}| \quad (1.1)$$

gdzie:  $\Delta\phi$  – jest parametrem powiązany ze stabilnością wiązań między atomami o różnej elektroujemności,  $\Delta n_{ws}$  – uwzględnia koszt energii łączenia atomów o różnej gęstości elektronowej na krawędziach pierwotnych komórek Wignera–Seitza. Biorąc pod uwagę względne energie pomiędzy fazami austenitu

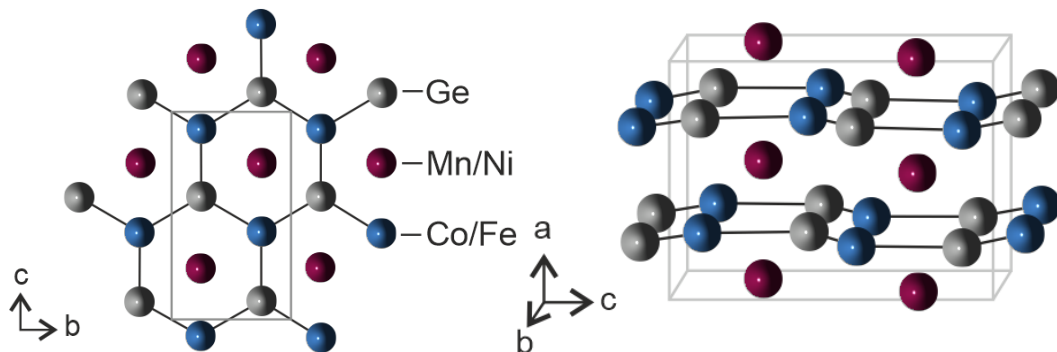
i martenzytu można zidentyfikować 46 stabilnych magnetycznych związków  $MM'X$  z możliwymi przejściami fazowymi [12].

### a) Struktura stopów $MM'X$

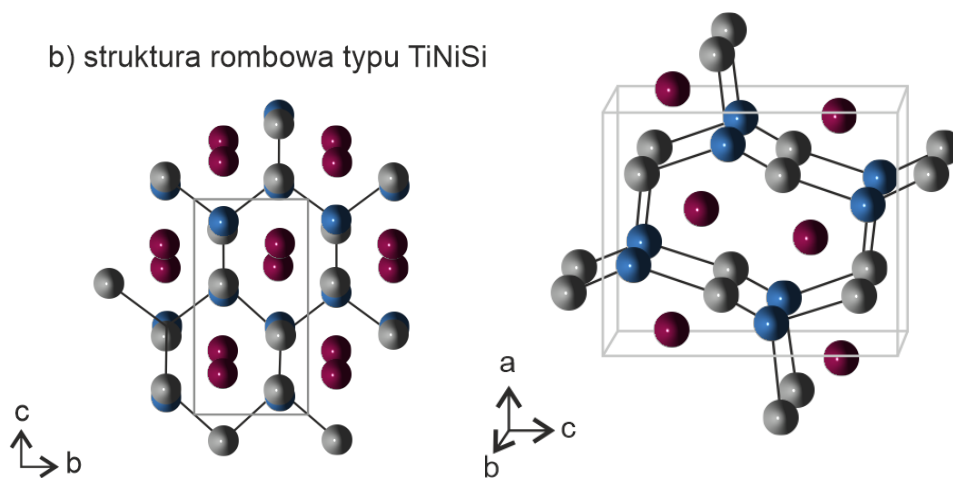
Momenty magnetyczne materiałów magnetokalorycznych są silnie powiązane ze strukturą krystaliczną. Powodują, że przejścia magnetyczne łączą się z nieciągłymi zmianami symetrii kryształu bądź parametrami sieci. Układy te mogą wykazywać gigantyczny efekt magnetokaloryczny wokół występujących magnetostrukturalnych przejść fazowych pierwszego rzędu. Występujące w tych materiałach sprzężenie magnetostrukturalne może prowadzić do pojawienia się zwiększonego efektu magnetokalorycznego, nawet jeżeli nie występuje tego typu przejście pierwszego rzędu. Najbardziej znany związek magnetokaloryczny typu  $MM'X$  to  $MnCoGe$ , który posiada niskotemperaturową strukturę rombowa ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , kształtem komórki jest prostopadłościan) z grupą przestrzenną typu  $P_{nma}$  typu  $TiNiS$  [14]. Pik pośredni wartości zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  stopu  $MnCoGe$  wynosi  $-6 \text{ J}(\text{kgK})^{-1}$  dla przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego 5T [15]. Przemiana martenzytyczna stopu  $MnCoGe$  zachodzi w temperaturze  $\sim 420\text{K}$  z fazy heksagonalnej do rombowej martenzytycznej [16]. Temperatura Curie ( $T_C$ ) martenzytu rombowego jest bliska 355K, a austenitu heksagonalnego około 276K. W stechiometrycznym stopie  $MnCoGe$  nie ukazuje się sprzężenie magnetostrukturalne, ze względu na znacznie wyższą temperaturę przemiany martenzytu. Występuje tzw. okno temperaturowe, które wynosi około 80K [16]. Badania przeprowadzone na stopie  $MnCoGe$  domieszkowanym borem w roku 2010 (np.  $MnCoGeB_{0,02}$ ) dowiodły, że nawet mały dodatek pierwiastka około 2 lub 3% wpływa na wystąpienie gigantycznego MCE z pikiem  $\Delta S_M = -47,3 \text{ J}(\text{kgK})^{-1}$  [17]. Stop ten wykazuje przejście magnetostrukturalne pierwszego rzędu z paramagnetyczną wysokotemperaturową fazą heksagonalną typu  $Ni_2In$  (Rys. 1.1.a), która przekształca się w fazę magnetyczną z mieszaniną  $TiNiSi$  (Rys. 1.1.b) i struktury  $Ni_2In$ . Heksagonalna struktura krystaliczna ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , kształtem komórki jest graniastosłup o podstawie kwadratu) z grupą przestrzenną  $P6_3/mmc$

typu  $\text{Ni}_2\text{In}$  [14] utworzona została poprzez wypierające przejście fazowe polegające na pofałdowaniu sieci Co–Ge o strukturze plastra miodu (Rys.1.1) [18].

a) struktura heksagonalna typu  $\text{Ni}_2\text{In}$



b) struktura rombowa typu  $\text{TiNiSi}$



Rys. 1.1. Heksagonalne (a) oraz rombowa (b) typy struktur stopu MnCoGe przedstawione w układzie rombowym [18]

Podobne efekty jakie otrzymano dla stopów z dodatkiem boru można uzyskać także przy domieszkowaniu innymi pierwiastkami takimi jak np. węgiel, nikiel lub gal, ale także zmieniając ilość domieszki manganu w stopie. Modyfikując stop bazowy MnCoGe w celu otrzymania dużego MCE możemy wykorzystać stopy takie jak:  $\text{MnCoGeC}_{0,03}$  [17],  $\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{CoGe}$  [19],  $\text{MnCoGe}_{0,95}\text{Ga}_{0,05}$  [20], czy także  $\text{Mn}_{0,98}\text{CoGe}$  [17]. Uporządkowania komórek mogą różnić się kształtem, ponieważ nie są prostymi układami  $2 \times 1 \times 1$ , czy też  $3 \times 1 \times 1$  komórki pierwotnej. Jednak wszystkie komórki zaczynają się od parametrów komórki elementarnej, a także pozycji atomów zgodnych z symetrią MnCoGe  $P_{nma}$  [18]. Tab. 1.1 zawiera listę składów, dla których stosowana jest metoda CASM (Clusters Approach to Statistical Mechanics) służąca do wyliczania symetrycznie odrębnych konfiguracji

oraz określania krotności każdej konfiguracji, wraz z ich maksymalnym rozmiarem dla każdego składu.

Tab. 1.1. Tabela zawiera proponowane materiały magnetokaloryczne (ilość domieszki oznaczona przez  $x$ ), liczbę symetrycznie odrębnych uporządkowanych komórek oraz objętość największych wyliczonych komórek, które są wielokrotnością objętości komórki pierwotnej ( $V_{max}$ ) [18]

<b>MnCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ge</b>			<b>Mn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>CoGe</b>		
<b>x</b>	<b>Liczba symetrycznie odrębnych uporządkowanych komórek</b>	<b>V<sub>max</sub></b>	<b>x</b>	<b>Liczba symetrycznie odrębnych uporządkowanych komórek</b>	<b>V<sub>max</sub></b>
0	1	1	0	1	1
0,125	7	2	0,0833	9	3
0,25	29	2	0,125	7	2
0,375	41	2	0,1667	71	3
0,5	58	2	0,25	184	3
0,625	41	2			
0,75	29	2			
0,875	7	2			
1	1	1			

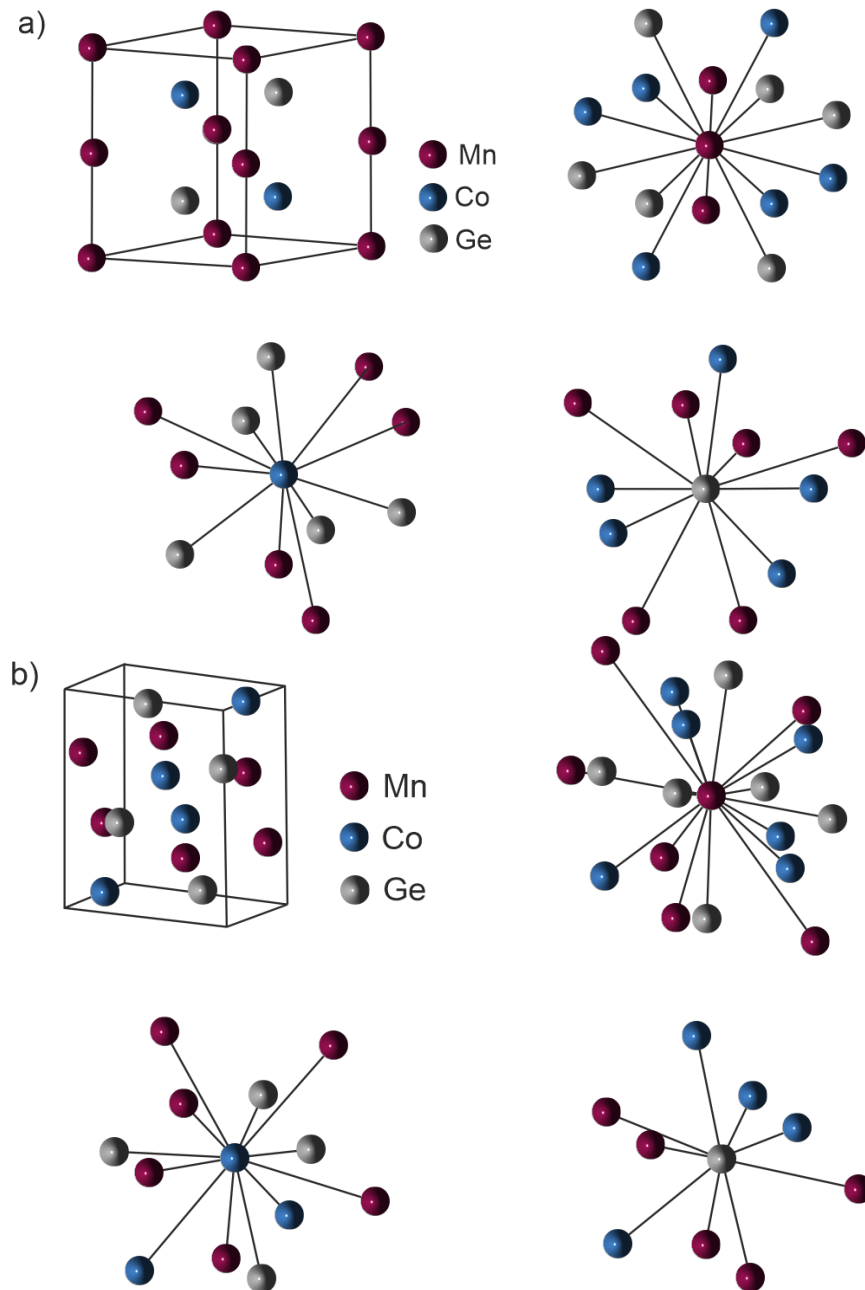
Transformacja strukturalna jest możliwa dla każdej komórki struktury typu TiNiSi, ponieważ  $P_{nma}$  jest podgrupą  $P6_{3mmc}$ , dlatego struktura typu Ni<sub>2</sub>In może być zawsze wyrażona w komórce elementarnej kompatybilnej z  $P_{nma}$  [21].

Występujące w materiałach typu MM'X fazy cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ich gigantyczny magnetoopór [22,23], a także gigantyczny efekt magnetokaloryczny, który odnosi się do chłodzenia lub nagrzewania materiału po przyłożeniu do nich zewnętrznego pola magnetycznego [24,25]. Dzięki odwracalnej przemianie martenzytycznej możliwe jest uzyskanie gigantycznego MCE, jest ona również źródłem efektu pamięci kształtu [26,27]. Transformacja martenzytyczna jest pozbawionym dyfuzji przejściem fazowym od austenitu pierwotnego do fazy martenzytycznej. Zachodzi ono pod wpływem temperatury, pola magnetycznego, czy też naprężeń

zewnętrznych. Badania neutronowe, a także jądrowego rezonansu magnetycznego stopów MnCoGe dowodzą, że w fazie rombowej atomy Mn przenoszą duże momenty magnetyczne, zaś atomy Co przenoszą jedynie mały moment magnetyczny [28,29]. Gdy zostanie dodana domieszka atomów takich jak Fe, Al, V lub Cu kosztem Mn w stopie MnCoGe możliwe będzie obniżenie temperatury przejścia fazy martenzytycznej do temperatury przejścia magnetycznego. Powoduje to, że oba przejścia będą mogły zachodzić w temperaturze pokojowej [30,31].

Na Rys. 1.2. pokazano umiejscowienie atomów w komórce elementarnej stopu domieszkowanego Fe, a także konfiguracje atomów odpowiednio dla struktury heksagonalnej i rombowej [21].





Rys.1.2. Konfiguracja lokalna atomów dla (a) heksagonalnej oraz (b) rombowej struktury stopu  $Mn_{1-x}CoFe_xGe$  [21]

W Tab.1.2. zebrane zostały struktury lokalnego otoczenia w odległości  $3\text{\AA}$  od początku dla miejsc Mn, Co oraz Ge w stopie MnCoGe. Należy spodziewać się niezerowego oddziaływania kwadrupolowego na atomach Fe, ponieważ występuje symetria bliskiego otoczenia. Analiza najbliższych sąsiadów pozwoliła na identyfikację pochodzenia poszczególnych dubletów, które obserwowane są w fazach heksagonalnych [23].

Tab.1.2. Sąsiedztwo najbliższych określonych atomów w strukturze heksagonalnej oraz rombowej  $Mn_{1-x}CoFe_xGe$  (nna – jest to liczba najbliższych atomów, Dystans – jest to odległość lub zakres odległości od najbliższego atomu wyrażony w Å) [21]

<b>Rombowa</b>	<b>Ge</b>	<b>Dystans [Å]</b>	2,3365–2,3640	2,6160–2,6499	–
		<b>nna</b>	2	5	–
	<b>Mn</b>	<b>Dystans [Å]</b>	2,7258–2,8418	3,0839–3,8262	2,6160–3,3954
		<b>nna</b>	6	6	6
	<b>Co</b>	<b>Dystans [Å]</b>	2,8064	2,7258–2,8418	2,3365–2,3640
		<b>nna</b>	2	6	5
<b>Heksagonalna</b>	<b>Ge</b>	<b>Dystans [Å]</b>	2,3600–2,6565	2,7081	–
		<b>nna</b>	5	6	–
	<b>Co</b>	<b>Dystans [Å]</b>	2,7081	2,6565	2,7081
		<b>nna</b>	6	2	6
	<b>Mn</b>	<b>Dystans [Å]</b>	–	2,7801	2,3600–2,6565
		<b>nna</b>	–	6	5
			<b>Mn</b>	<b>Co</b>	<b>Ge</b>

W Tab. 1.3. przedstawiony został opis krystalograficzny niskotemperaturowej fazy rombowej typu  $TiNiSi$  oraz wysokotemperaturowej fazy heksagonalnej typu  $Ni_2In$ , które biorą udział w przemianie strukturalnej stopu  $MnCoGe$ . Pod uwagę wzięto położenie atomów każdego pierwiastka występującego w stopie [32].

Tab.1.3. Pozycje Wyckoffa, krotność oraz pozycje atomowe każdego z pierwiastków występujących w fazach heksagonalnych, a także rombowych stopu MnCoGe [32]

Faza	Pierwiastek	Pozycja Wyckoffa	Krotność	x	y	z
Heksagonalna (wysokotemperaturowa) typu Ni <sub>2</sub> In	Mn	a	2	0	0	0
				0	0	1/2
	Co	c	2	1/3	2/3	1/4
				2/3	1/3	3/4
	Ge	d	2	1/3	2/3	3/4
				2/3	1/3	1/4
Rombowa (niskotemperaturowa) typu TiNiSi	Mn	c	4	0,0234	1/4	0,1899
	Co	c	4	0,1581	1/4	0,5593
	Ge	c	4	0,6198	1/4	0,6198

#### 4.1.2. Zależność zmiany entropii od pola

Wstępną próbę wyjaśnienia zależności zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  od pola dla materiałów z przejściem fazowym drugiego rzędu podjęli Oesterreicher oraz Parker [33]. Zaproponowali oni, że zależność zmiany entropii magnetycznej od pola można wyrazić jako prawo potęgi pola [33]:

$$\Delta S_M \propto H^n \quad (1.2)$$

gdzie: H – pole magnetyczne. Amorficzne stopy magnetycznie miękkie w temperaturze poniżej  $T_C$  osiągają wartość współczynnika  $n=1$ , w zakresie ferromagnetycznym, czyli powyżej temperatury  $T_C$  współczynnik osiąga wartość

$n=2$ , a dla temperatur równych  $T_C$  wartość współczynnika równa jest  $n=0,75$ . Wartość w zakresie paramagnetycznym ( $n=2$ ) jest następstwem prawa Curie–Weissa, lecz  $n(T_C)$  różni się od przewidywań średniego pola. Aby móc przewidzieć zależność pola  $\Delta S_M$  przy  $T=T_C$  dla materiałów, w których nie zastosujemy podejścia średniego pola, należy wziąć pod uwagę to, że równanie stanu magnetycznego takiego materiału w pobliżu temperatury przejścia może być w przybliżeniu opisane równaniem stanu Arrotta – Noakesa [34]:

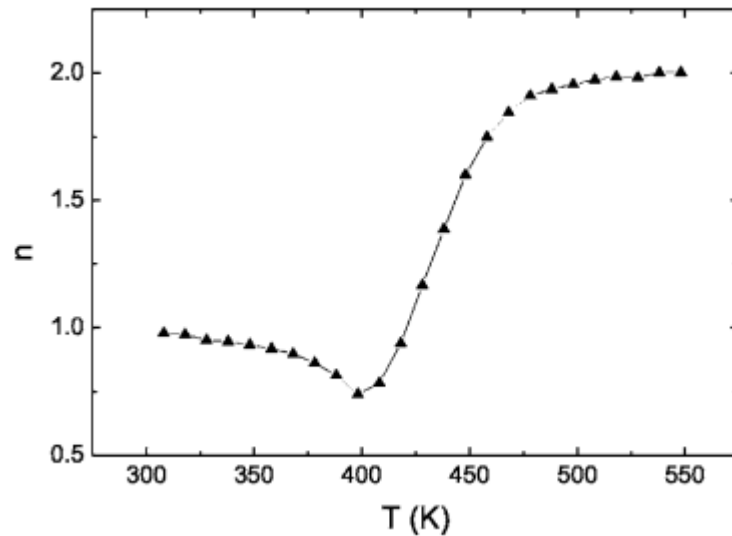
$$H^{1/\gamma} = \alpha(T - T_C)M^{1/\gamma} + \beta M^{1/\beta + 1/\gamma} \quad (1.3)$$

gdzie:  $\beta$  i  $\gamma$  – wykładniki krytyczne.

Różniczkując równanie (1.3) względem temperatury, zamknięte wyrażenie na  $\partial M / \partial T$  możemy ustalić dla dowolnej temperatury. Dla temperatury równej temperaturze Curie wykorzystujemy równowagową wartość namagnesowania w tej temperaturze opisane następującym wzorem [34]:

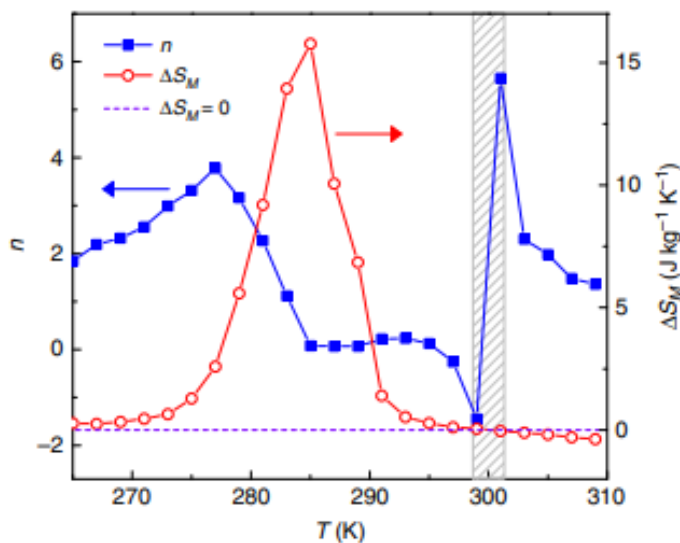
$$\frac{\partial M}{\partial T} \Big|_{T=T_C} = \frac{-\alpha\beta\gamma}{b^{(\beta+\gamma\beta)/(\beta+\gamma)}(\beta+\gamma)} H^{(\beta-1)/(\beta+\gamma)} \quad (1.4)$$

Zastosowanie powyższych wzorów (1.3), (1.4) wykazało bardzo dużą zgodność z danymi doświadczalnymi. Franco i wsp. [35] na przykładzie stopu  $Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu_1$  zobrazowali zależność temperatury od wykładnika (Rys. 1.3). Pomiarzy wykonane zostały na dyskach o średnicy ok. 3mm i grubości ok. 20 $\mu$ m. Górna granica krzywej temperatury ( $n=2$ ) jest znanym następstwem prawa Curie – Weissa, ze względu na fakt, że namagnesowanie posiada liniową zależność od pola w takim obszarze temperatury [34].



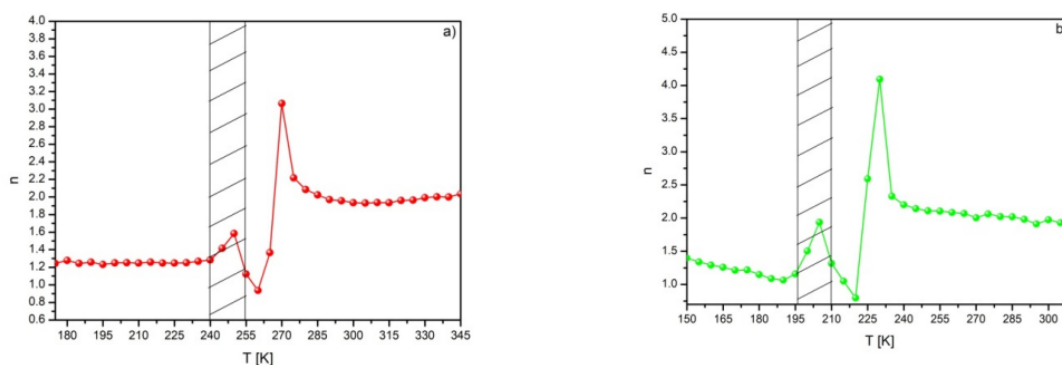
Rys. 1.3. Zależność temperaturowa wykładnika  $n$  charakteryzującego zależność pola  $\Delta S_M$  dla stopu amorficznego  $Fe_{83}Zr_6B_{10}Cu_1$  [35]

Materiały magnetokaloryczne klasyfikowane mogą być na podstawie kolejności przejść fazowych. Wyróżniamy: przemiany fazowe pierwszego rzędu (ang. first order phase transitions, FOPT) lub przemiana fazowa drugiego rzędu (ang. second order phase transition, SOPT). Materiały z przejściem fazowym pierwszego rodzaju wykazują dużą zmianę entropii magnetycznej oraz adiabatyczną zmianę temperatury, a także towarzyszy im histereza termiczna. W przypadku materiałów z przejściem fazowym drugiego rzędu nie podlegają one histerezie termicznej. Law i wsp. [36] swoje badania skupili na wyznaczeniu rodzaju przejścia fazowego na podstawie zależności wykładnika  $n$  od zmiany entropii magnetycznej ( $\Delta S_M$ ). Badając stopy Heuslera oczekiwano, że w zakresie niskich temperatur  $n=1$ , a dla wysokich temperatur będzie wynosił  $n=2$ . Przedstawili także zależność temperaturową wykładnika  $n$  dla przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego 1,5T (Rys. 1.4). Możemy zaobserwować, że pik  $n>2$  w temperaturze bliskiej 275K odpowiada martenzytyczno – austenitycznemu przejściu fazowemu pierwszego rzędu, natomiast w temperaturze około 300K występuje zachowanie anomalne wykładnika  $n$ , ponieważ schodzi on poniżej 0, a szczyt osiąga powyżej 2. Takie zachowanie związane jest ze zmianą znaku  $\Delta S_M$  przy przejściu z odwrotnego MCE do konwencjonalnego. Można je łatwo zidentyfikować na podstawie porównania krzywej  $\Delta S_M$  i  $n$  od temperatury. Badania te potwierdziły, że stopy Heuslera wykazują przejście fazowe pierwszego rzędu [36].



Rys. 1.4. Zmiana entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  oraz jej wykładnik pola dla stopu Heuslera, a także przeregulowanie wykładnika  $n$  w pobliżu przejścia fazowego pierwszego rzędu dla stopu NiMnInCo w polu 1,5T [36]

W pracy [37] także wyznaczano rodzaj przejścia fazowego na podstawie wykładnika  $n$  od temperatury stopów  $Gd_{80}Ge_{15}Si_5$  oraz  $Gd_{75}Ge_{15}Si_5Ni_5$ . Wykazano charakterystyczny skok wykładnika  $n$  w pobliżu temperatury Curie oraz pik przed  $T_c$ . Takie zachowanie może być związane z transformacją struktury krystalicznej z jednoskośnej do rombowej indukowanej polem magnetycznym. Obserwowane wartości szczytowe wykładnika  $n$  odpowiadają przejściu strukturalnemu (Rys. 1.5) [37].



Rys. 1.5. Wykres zależności  $n$  od  $T$  dla stopów  $Gd_{80}Ge_{15}Si_5$  oraz  $Gd_{75}Ge_{15}Si_5Ni_5$  [37]

## 4.2. Cel i teza pracy

Celem niniejszej rozprawy było wytworzenie stopów Mn–Co–Ge domieszkowanych W, Pd lub Zr w postaci litej, których punkt Curie znajduje się w pobliżu temperatury pokojowej. Zbadany został także wpływ częściowych domieszek W, Pd i Zr na strukturę i właściwości termomagnetyczne.

Na podstawie przeprowadzonego szczegółowego przeglądu literaturowego, a także wstępnych badań własnych sformułowano następujące tezy rozprawy doktorskiej:

1. W stopach  $MM'X$  występują dwie fazy krystaliczne: wysokotemperaturowa faza heksagonalna typu  $Ni_2In$  oraz niskotemperaturowa faza rombowa typu  $NiSiTi$ .
2. Różnica promieni jonowych między Mn, a domieszkami W, Pd, Zr wpływa na zniekształcenia komórki, a także sprzyja wzrostowi stałych sieci.
3. Wzrost dodatku W, Pd, Zr wpływa na zmianę właściwości termomagnetycznych, takich jak temperatura Curie ( $T_C$ ), czy wartość zmiany entropii magnetycznej ( $\Delta S_M$ )
4. Dodatek Pd poprzez oddziaływanie Mn–Pd ma wpływ na wzrost  $\Delta S_M$

### 4.3. Część doświadczalna

Wyniki badań własnych zostały zaprezentowane na konferencjach międzynarodowych „APMME – APPLICATIONS OF PHYSICS IN MECHANICAL AND MATERIAL ENGINEERING (Edycja 2021 i 2023)”, „The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM (PM'21 oraz PM'23)”, Symposium of Magnetic Measurements and Modelling 2023.

#### 4.3.1. Materiały do badań

Materiały, które zostały wykorzystane do przeprowadzenia badań to stopy typu MnCoGe domieszkowane W, Pd i Zr o składzie  $Mn_{1-y}X_yCoGe$ , gdzie X=W, Pd lub Zr, a  $y=0,03; 0,05; 0,07; 0,1$ . Stopy wytworzono za pomocą techniki topienia łukowego pierwiastków o wysokiej czystości (Mn – 99,9%, Co – 99,9%, Ge – 99,9%, Zr – 99,9%, Pd – 99,9%, W – 99,9%) w atmosferze ochronnej argonu. Materiały badawcze zostały dziesięciokrotnie przetopione w celu ujednorodnienia składu. Próbkki zostały wytworzone w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej.

#### 4.3.2. Badania składu fazowego

W celu określenia jakościowego oraz ilościowego składu fazowego badanych stopów wykorzystana została metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD). Dyfraktogramy rentgenowskie zostały zmierzone przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance z lampą miedzianą z wykorzystaniem promieniowania  $CuK\alpha$  oraz półprzewodnikowego detektora LynxEye na próbkach w postaci litej. Zebrane dyfraktogramy rentgenowskie analizowano przy pomocy oprogramowania Bruker EVA (4.3). Analiza Rietvelda przeprowadzona została przy użyciu pakietu PowderCell 2.4 [38]. Badania te zostały zrealizowane w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej.



#### **4.3.3. Badania mikrostruktury**

Badania mikrostrukturalne zostały przeprowadzone przy pomocy mikroskopu SEM Jeol 6610 LV wyposażonego w spektrometr rentgenowski z analizatorem wstecznych elektronów dyspersji (EDS) znajdującym się w Katedrze Automatyki, Elektrotechniki i Optoelektroniki Politechniki Częstochowskiej. Sfotografowana mikrostruktura pozwala zobrazować rozmieszczenie poszczególnych składowych badanego stopu.

Próbki zostały zatopione w żywicy, a następnie oszlifowane na grubość 5mm za pomocą polerki, a także papieru ściernego o różnej gradacji ziaren, następnie powierzchnia próbek została spolerowana za pomocą pasty diamentowej. Tak przygotowane powierzchnie zostały wytrawione w roztworze wody królewskiej (10ml kwasu azotowego, 30ml kwasu solnego) w temperaturze 50°C przez około 10 sekund. Dzięki trawieniu próbki mogły być poddane dokładnym badaniom mikrostrukturalnym.

#### **4.3.4. Badania termomagnetyczne**

Przeprowadzenie badań termomagnetycznych wytworzonych stopów miało na celu określenie występujących przemian magnetycznych (paramagnetyk, ferromagnetyk), co jest niezwykle istotne z punktu widzenia aplikacyjnego dla danego materiału. Przeprowadzono badania temperatury Curie, pomiary zmiany entropii magnetycznej, wyznaczono pojemność chłodzenia oraz wartość wykładnika  $n$ . Badania zostały przeprowadzone przy współpracy z Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

#### **4.3.5. Badania skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)**

Badanie skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC, ang. differential scanning calorimetry) polegało na pomiarze zmiany różnic strumienia cieplnego, który powstaje między badaną, a referencyjną próbką w trakcie przemiany termicznej. Badanie to ma na celu określenie występujących przemian fazowych w badanej próbce. Pomiar został przeprowadzony przy pomocy urządzenia DSC 214 Polyma firmy Netzsch (Selb, Niemcy), w zakresie temperatur od 200K do 320K z prędkością 10K/min oraz przepływie gazu (azot) 50mg, we współpracy z Katedrą Technologii i Automatykacji Politechniki Częstochowskiej.

#### **4.3.6. Pomiar pętli histerezy**

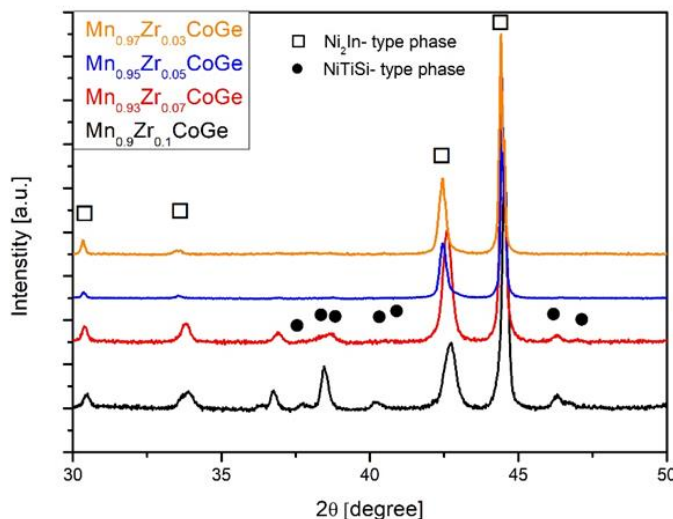
Pomiar statycznej pętli histerezy w temperaturze otoczenia dla wytworzonych serii stopów MnCoGe modyfikowanych W, Pd, Zr przeprowadzony został w celu zaobserwowania przebiegu namagnesowania materiału paramagnetycznego. Badania przeprowadzono przy użyciu magnetometru wibracyjnego firmy LakeShore VSM 7307 w polu magnetycznym do 1T w temperaturze pokojowej, znajdującego się w Katedrze Fizyki Politechniki Częstochowskiej.

Magnetometr działa w oparciu o metodę wibrującej próbki oraz kwadraturową detekcję zmiany indukowanego strumienia pola magnetycznego, dzięki temu możliwe było badanie sproszkowanych stopów.

#### 4.4. Omówienie wyników badań

Uzyskanie aktywnego regeneratora magnetycznego o optymalnych właściwościach magnetycznych, a także niskim koszcie wytworzenia jest obecnie jednym z głównych celów zastosowania na większą skalę chłodzenia magnetycznego. Efekt magnetokaloryczny jest tym większy, im większe jest przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

W pracy [A1] przedstawione zostały wyniki badań oraz analiza struktury, a także efekt magnetokaloryczny w stopie  $Mn_{1-x}Zr_xCoGe$  (gdzie  $x=0,03; 0,05; 0,07; 0,1$ ). Na podstawie przeprowadzonych badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) stwierdzono, że we wszystkich badanych stopach krystalizują dwie fazy: wysokotemperaturowa faza heksagonalna typu  $Ni_2In$  oraz niskotemperaturowa faza rombową typu  $NiSiTi$  (Rys. 2.1). W próbce  $Mn_{0,97}Zr_{0,03}CoGe$  wykryta została dominująca faza heksagonalna typu  $Ni_2In$  z niewielką ilością fazy rombowej typu  $NiTiSi$ . Bardzo podobny skład występujących faz wykryto w próbce  $Mn_{0,95}Zr_{0,05}CoGe$ .

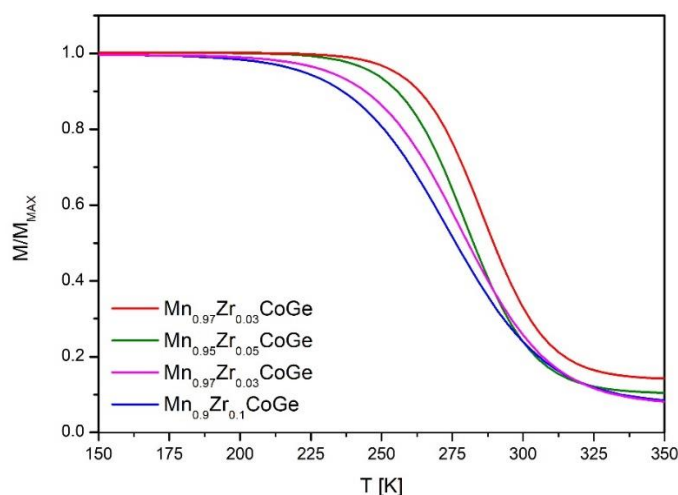


Rys. 2.1. Dyfraktogramy XRD zebrane dla wszystkich próbek z domieszką Zr [A1]

Analiza Rietvelda została przeprowadzona z wykorzystaniem dyfraktogramów rentgenowskich (XRD) ujawniając wzrost stałych sieciowych wraz ze wzrostem

dotatku Zr w składzie (Mn,Zr)–Co–Ge. Taki efekt jest oczekiwany ze względu na większy promień jonowy Zr ( $r_{\text{Zr}}=1,60\text{\AA}$ ) w stosunku do promienia Mn ( $r_{\text{Mn}}=1,18\text{\AA}$ ). Różnica promieni jonowych powoduje ekspansję fazy rombowej oraz heksagonalnej, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że struktura rombowa będzie uznana jako zniekształcona komórka heksagonalna, a dodatek cyrkonu w stopie sprzyja powstawaniu fazy typu NiTiSi. Widoczna jest modyfikacja fazy rombowej, która zmieniła się o 11% wzdłuż osi a podczas przejścia strukturalnego rombowo heksagonalnego. W tym samym czasie powiększyła się także struktura wzdłuż osi b, a także osi c odpowiednio o 6,5% i 0,02%. Występujące przemiany strukturalne istotnie wpłynęły na wartości zmiany entropii magnetycznej. Analiza jakościowa oraz ilościowa badanych stopów z domieszką Zr została potwierdzona analizą Rietvelda. W celu potwierdzenia wyników analizy dyfrakcji rentgenowskiej XRD, a także wyznaczenia temperatur przejść strukturalnych i magnetycznych przeprowadzone zostały pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. We wszystkich stopach (Mn,Zr)–Co–Ge występują piki endotermiczne i egzotermiczne. Występujące piki lambda w badanych próbkach korespondują z temperaturami Curie, co potwierdza występowanie przejść fazowych pierwszego rodzaju.

Temperatura Curie ( $T_C$ ) dla stopu wyznaczona została na podstawie zależności temperaturowych namagnesowania w zewnętrznym polu magnetycznym (Rys. 2.2). Następnie obliczona została pochodna krzywych  $M=f(T)$ . Dla próbek (Mn,Zr)–Co–Ge widoczny jest spadek wartości temperatury Curie wraz ze wzrostem ilości domieszki cyrkonu, a jej wartości wynoszą  $290\pm 1\text{K}$ ,  $285\pm 1\text{K}$ ,  $283\pm 1\text{K}$  oraz  $278\pm 1\text{K}$  odpowiednio dla  $\text{Mn}_{0,97}\text{Zr}_{0,03}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{CoGe}$ .



Rys. 2.2. Wykres zależności temperatury namagnesowania zebrane w zewnętrznym polu magnetycznym 0,01T dla wszystkich próbek (Mn,Zr)–Co–Ge. Wartości zostały znormalizowane do wartości maksymalnych [A1]

Pomiar wartości zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  polega na pomiarze izoterm magnetycznych dla szerokiego zakresu temperatur. Niezbędne w tym celu jest wykorzystanie zależności Maxwella [39]:

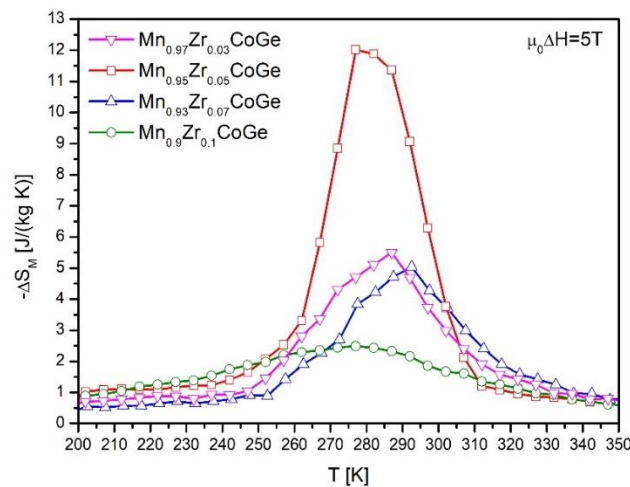
$$\Delta S_M = (T, \Delta H) = \mu_0 \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (6.5)$$

gdzie:  $\mu_0$  – przenikalność magnetyczna,  $H$  – natężenie pola magnetycznego,  $M$  – namagnesowanie,  $T$  – temperatura. Równanie to zostało zaimplementowane w programie Mathematica do następującej zależności:

$$\Delta S_M \left( \frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) \approx \frac{1}{T_{i+1} - T_i} \left[ \int_0^{B_{max}} M(T_{i+1} - T_i, B) dB - \int_0^{B_{max}} M(T_i, B) dB \right] \quad (6.6)$$

gdzie:  $B$  – indukcja magnetyczna (zgodna z zależnością  $B = \mu_0 H$ ). Wartości  $\Delta S_M$  obliczone dla wszystkich badanych stopów (Mn,Zr)–Co–Ge w zewnętrznym polu magnetycznym  $\Delta(\mu_0 H) = 5T$  wynosiły 6,93; 13,42; 3,96 oraz 2,94 J · (kgK)<sup>-1</sup> odpowiednio dla  $Mn_{0.97}Zr_{0.03}CoGe$ ,  $Mn_{0.95}Zr_{0.05}CoGe$ ,  $Mn_{0.93}Zr_{0.07}CoGe$  i  $Mn_{0.9}Zr_{0.1}CoGe$  (Rys. 2.3). Dodatek Zr spowodował nieznaczne obniżenie wartości  $\Delta S_M$ , a dalszy wzrost do  $x=0,05$  spowodował znaczny wzrost wartości zmiany entropii magnetycznej. Asymetryczny kształt krzywej zależności temperaturowej zmiany entropii magnetycznej dla próbki  $Mn_{0.95}Zr_{0.05}CoGe$  wskazuje, że tak istotny

wzrost może być spowodowany magnetostrukturalnym przejściem fazowym pierwszego rzędu. Dalszy wzrost zawartości Zr w składzie badanego stopu powodował spadek wartości  $\Delta S_M$ . Najwyższą obliczoną wartość pojemności chłodzenia (RC) dla dodatku Zr w stopie (Mn,Zr)–Co–Ge otrzymano dla próbki o zawartości  $x=0,05$  i wynosiła  $425 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Może być to spowodowane dużą wartością zmiany entropii magnetycznej. W przypadku reszty stopów z domieszką Zr (0,03; 0,07 i 0,1) wyniki RC były zbliżone.



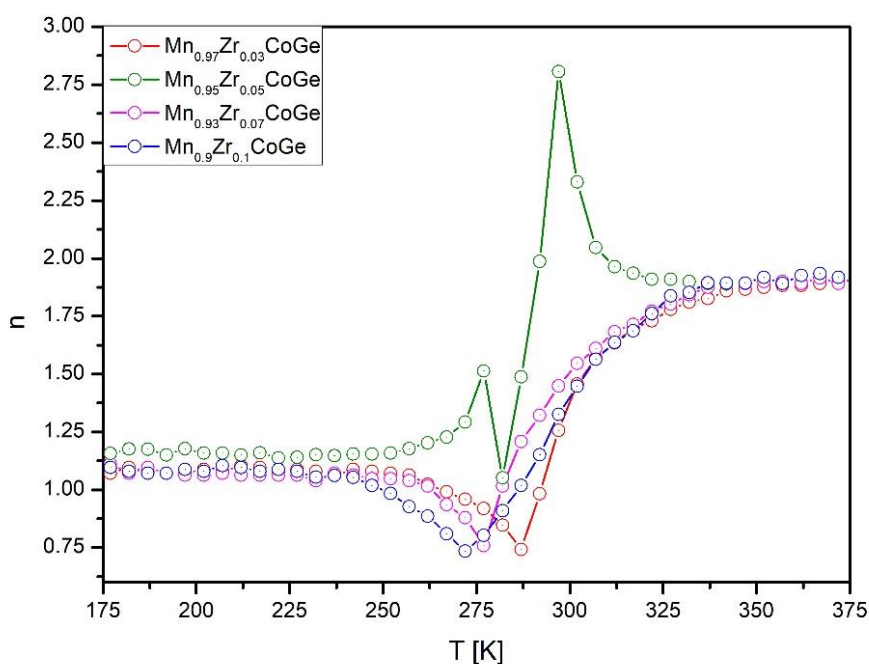
Rys. 2.3. Zależności temperaturowe zmiany entropii magnetycznej obliczone dla stopów  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zr}_x\text{CoGe}$  (gdzie  $x=0,03; 0,05; 0,07; 0,1$ ) przy zmianie zewnętrznego pola magnetycznego  $\sim 5\text{T}$  [A1]

Wartość wykładnika  $n$  obliczana jest przy pomocy metody Law–Franco opisaną zależnością [40]:

$$\Delta S_M = C \cdot (B_{MAX})^n \quad (6.7)$$

gdzie:  $C$  – stała zależna od temperatury,  $n$  – wykładnik związany ze stanem magnetycznym próbki. Znaczny wzrost entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  może być związany z przejściem fazowym pierwszego rzędu. Wykładnik  $n$  jest silnie zależny od stanu magnetycznego próbki, osiąga wartość 1 w stanie ferromagnetycznym, czyli poniżej temperatury Curie. Wykładnik  $n$  jest równy 2 powyżej temperatury Curie, czyli gdy materiał znajduje się w stanie paramagnetycznym. W przypadku próbek z zawartością Zr równą 0,03; 0,07 i 0,1 otrzymane krzywe zależności wykładnika  $n$  od temperatury są typowe dla przejść fazowych drugiego rodzaju.

Wartości jakie zostały ujawnione w sąsiedztwie  $T_C$  wynoszą kolejno 0,74; 0,76 i 0,73 odpowiednio dla próbek  $Mn_{0,97}Zr_{0,03}CoGe$ ,  $Mn_{0,93}Zr_{0,07}CoGe$  oraz  $Mn_{0,9}Zr_{0,1}CoGe$  (Rys. 2.4). Otrzymane wartości są zbliżone do siebie, co sugeruje, że wartości wykładników krytycznych są zbliżone do innych. Otrzymana krzywa wykładnika  $n$  od temperatury dla stopu  $Mn_{0,95}Zr_{0,05}CoGe$  jest typowa dla próbek, które wykazują przemianę strukturalną oraz przejście fazowe pierwszego rodzaju.

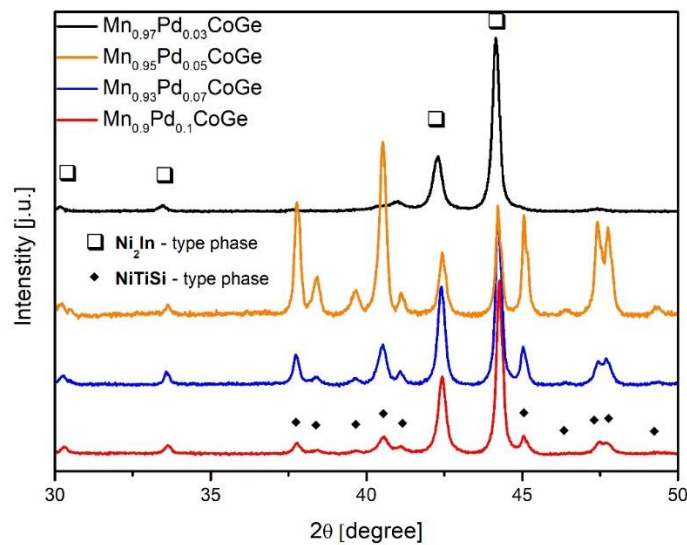


Rys. 2.4. Zależność temperaturowa wykładnika  $n$  obliczona dla badanych próbek (Mn, Zr) Co–Ge [A1]

Pętla histerezy magnetycznej dla stopu (Mn,Zr)–Co–Ge o zawartości Zr  $x=0,03$  ujawniła powstanie nieznacznej pętli histerezy, natomiast dla pozostałych stopów  $x=0,05$ ;  $0,07$  i  $0,1$  wykresy tracą charakterystyczny wygląd krzywej histerezy. Miękkie materiały magnetyczne wykazują początkową przenikalność, a także niską koercję przy niskim przyłożonym zewnętrznym polu magnetycznym, co oznacza że materiał łatwo się namagnesowuje, a także rozmagnesowuje. Badane stopy są paramagnetykami, więc nie jest możliwe powstanie typowej pętli histerezy.

Wpływ podstawienia Mn przez Pd na strukturę i właściwości termomagnetyczne stopów  $Mn_{1-x}Pd_xCoGe$  (gdzie  $x=0,03$ ;  $0,05$ ;  $0,07$  i  $0,1$ ) opisano

w pracy [A2]. Dokładna analiza potwierdziła współistnienie dwóch faz: heksagonalnej typu  $\text{Ni}_2\text{In}$  oraz rombowej typu  $\text{NiTiSi}$  we wszystkich badanych próbkach, tak samo jak w przypadku dodatku Zr (Rys. 2.5) [A1]. Podczas analizy zaobserwowano wyraźny wzrost intensywności refleksów odpowiadających fazie rombowej typu  $\text{NiTiSi}$ . Wykryto także największą zawartość udziału objętościowego fazy rombowej typu  $\text{NiTiSi}$ , kosztem fazy heksagonalnej typu  $\text{Ni}_2\text{In}$  dla próbki  $\text{Mn}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{CoGe}$ .



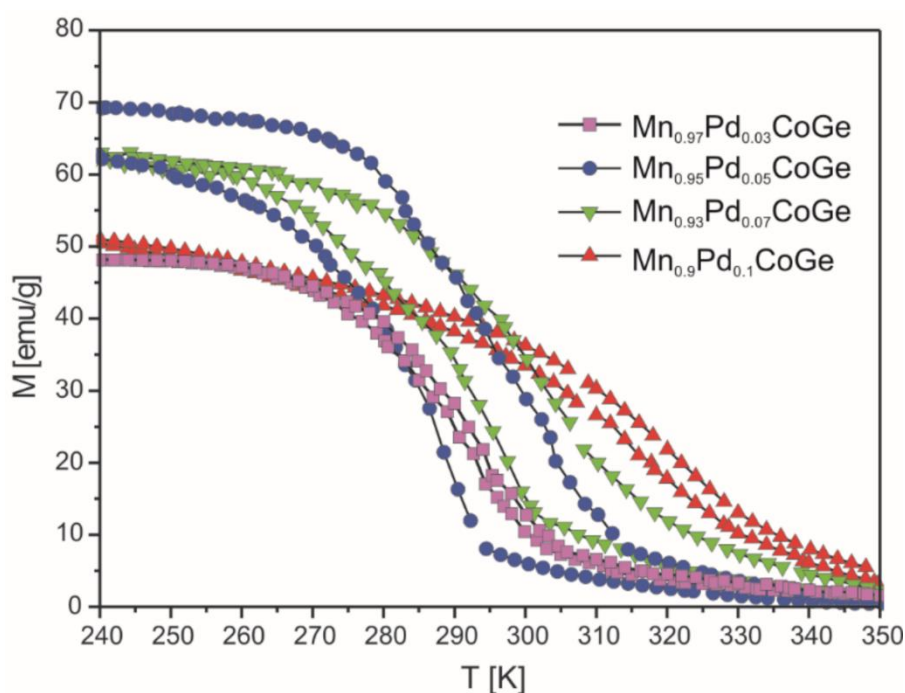
Rys. 2.5. Zebrane dyfraktogramy XRD dla próbek domieszkowanych Pd [A2]

Analiza jakościowa oraz ilościowa badanych stopów z domieszką Pd została potwierdzona analizą Rietvelda. Obliczone stałe sieciowe rozpoznanych faz wykazały monotoniczny wzrost wraz ze wzrostem Pd w stopie. Taki efekt związany jest z różnicą promieni jonowych, ponieważ wartość promienia Pd równa jest  $r_{\text{Pd}}=1,37\text{\AA}$ , a promień jonowy Mn jest znacznie mniejszy i wynosi  $r_{\text{Mn}}=1,18\text{\AA}$ . Atomy Pd indukują pewne dostrojenia co sprzyja powstawaniu fazy typu  $\text{NiTiSi}$ . Zmiana komórki rombowej, która wzdłuż osi a kurczy się o 11,5%, zaś wzdłuż osi b oraz c rozszerza się o odpowiednio 7% i 0,03% spowodowana jest transformacją rombowo – heksagonalną. Zachowanie takie oczekiwane jest w materiałach magnetokalorycznych ze względu na występowanie przemiany magnetostrukturalnej, której skutkiem jest wzrost całkowitej entropii materiału. Przeprowadzone pomiary DSC dla stopów  $\text{MnCoGe}$  domieszkowanych palladem



ujawniły występowanie pików endotermicznych i egzotermicznych. Piki typu lambda wykryto dla stopów o najwyższej ( $x=0,1$ ) oraz najniższej ( $x=0,03$ ) zawartości Pd w próbce w okolicach temperatur 315 i 290K. Temperatury te pokrywają się z występującymi temperaturami Curie. Dla pozostałych dwóch próbek ( $x=0,05$  i  $0,07$ ) nie zaobserwowano charakterystycznych pików lambda, wykryto natomiast przejścia magnetostrukturalne.

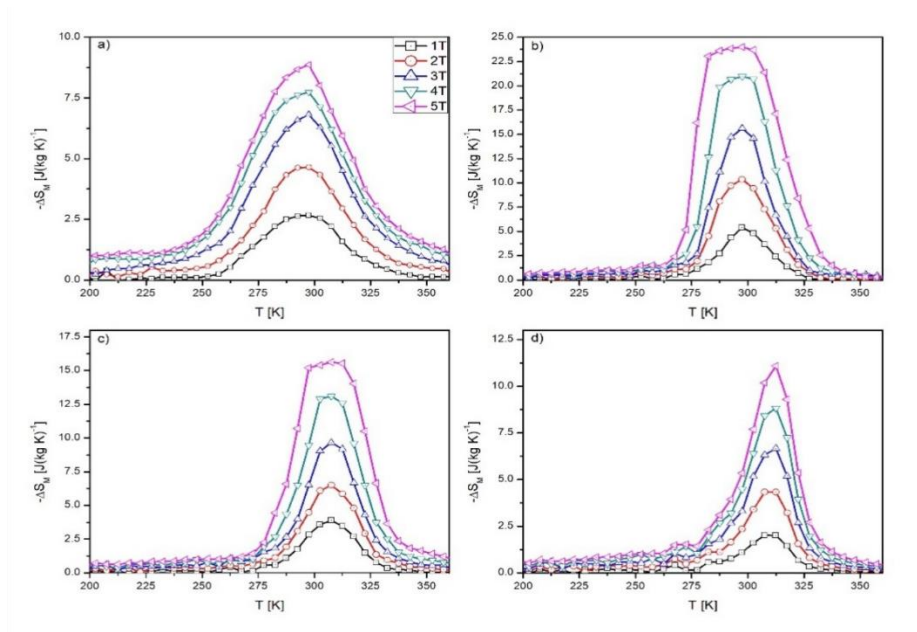
Dodatek Pd w stopie (Mn,Pd)-Co-Ge wpływa na wzrost temperatury Curie, która wyniosła  $294 \pm 1\text{K}$ ,  $298 \pm 1\text{K}$ ,  $307 \pm 1\text{K}$  oraz  $318 \pm 1\text{K}$  odpowiednio dla stopu  $\text{Mn}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,95}\text{Pd}_{0,05}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,93}\text{Pd}_{0,07}\text{CoGe}$  i  $\text{Mn}_{0,9}\text{Pd}_{0,1}\text{CoGe}$  (Rys. 2.6).



Rys. 2.6. Zależność temperatury namagnesowania w zewnętrznym polu magnetycznym 0,01T zebrana dla wszystkich próbek (Mn,Pd)-Co-Ge. Wartości zostały znormalizowane do wartości maksymalnych [A2]

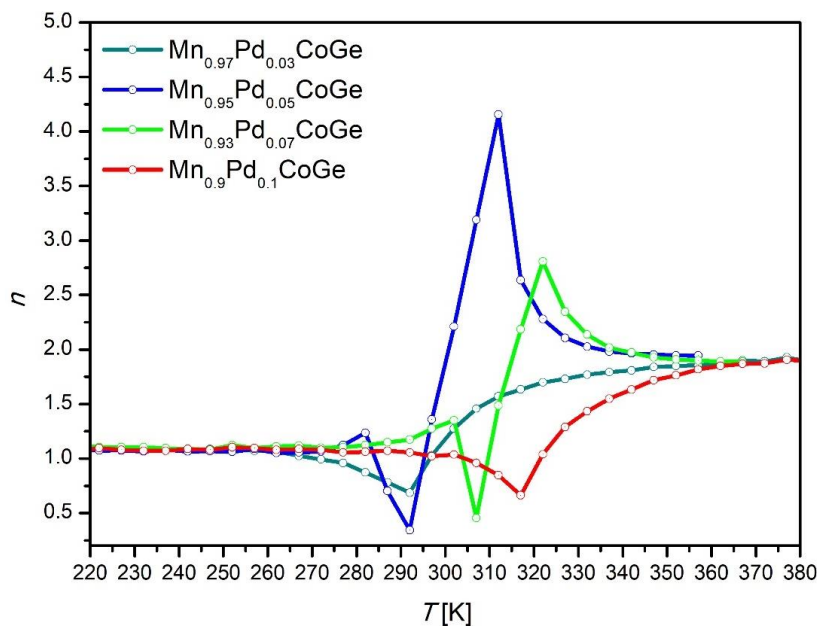
Korzystny wpływ dodatku Pd zaobserwowano podczas badania zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  w zewnętrznym polu magnetycznym  $\Delta(\mu_0 H)=5\text{T}$  (Rys.2.7). Najwyższa wartość  $\Delta S_M$  odnotowana została dla dodatku  $x=0,05$  i wynosiła  $23,99 \text{ J} \cdot (\text{kgK})^{-1}$  tak samo jak w przypadku dodatku Zr [A1], mogło być to spowodowane magnetostrukturalnym przejściem fazowym. W pozostałych przypadkach również zaobserwowano pozytywny wpływ dodatku Pd, a wartość

$\Delta S_M$  wyniosła: 8,88; 15,63 i 11,09 J·(kgK)<sup>-1</sup> odpowiednio dla dodatku x=0,03; 0,07 i 0,1.



Rys. 2.7. Wykresy zmiany entropii magnetycznej obliczonej dla stopów a) Mn<sub>0,97</sub>Pd<sub>0,03</sub>CoGe, b) Mn<sub>0,95</sub>Pd<sub>0,05</sub>CoGe, c) Mn<sub>0,93</sub>Pd<sub>0,07</sub>CoGe, d) Mn<sub>0,9</sub>Pd<sub>0,1</sub>CoGe [A2]

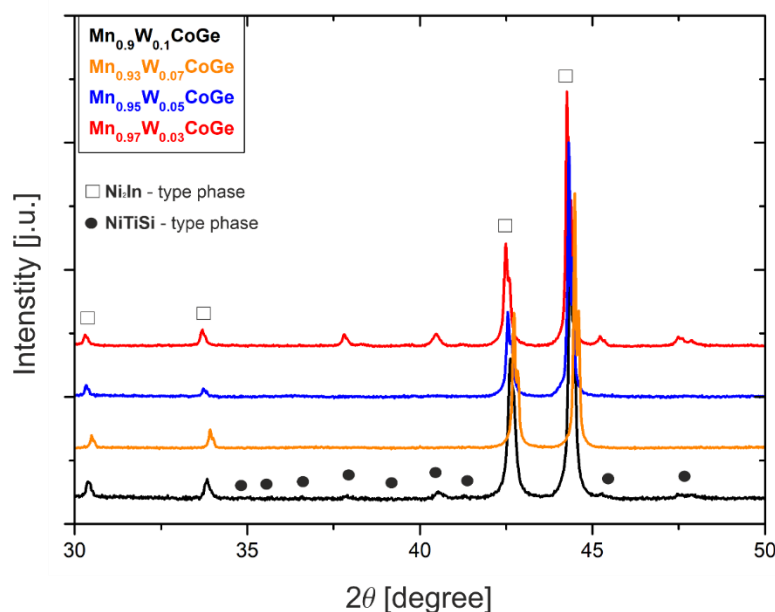
Najwyższą obliczoną wartość pojemności chłodzenia RC również zaobserwowano dla dodatku Pd x=0,05 i wyniosła 646 J·kg<sup>-1</sup>. W przypadku stopów o zawartość x=0,03 i 0,05 wartości RC były zbliżone i wynosiły 402 oraz 463 J·kg<sup>-1</sup>. Najniższa wartość RC uzyskana została dla dodatku x=0,1 i wyniosła 238 J·kg<sup>-1</sup>. Kształt krzywej n od T skonstruowanej dla stopów Mn<sub>0,97</sub>Pd<sub>0,03</sub>CoGe oraz Mn<sub>0,9</sub>Pd<sub>0,1</sub>CoGe charakterystyczny jest dla przejścia fazowego drugiego rzędu. W przypadku próbek z domieszką palladu x=0,05 i 0,07 wykryto wyraźne przejście fazowe pierwszego rzędu (Rys. 2.8). W pobliżu punktu Curie obserwuje się charakterystyczny garb, który jest typowy dla transformacji strukturalnej. Wartości wykładnika n w punkcie Curie dla x=0,05 oraz 0,07 wynosiły odpowiednio 0,34 i 0,45. Wartości te potwierdzają przejście fazowe pierwszego rzędu w badanych próbkach.



Rys.2.8. Wpływ temperatury na wartość wykładnika  $n$  obliczona dla badanych próbek (Mn, Pd)–Co–Ge [A2]

Badania krzywej histerezy namagnesowania dla stopów z dodatkiem Pd ujawniły powstanie nieznacznej pętli histerezy dla stopów  $Mn_{0,97}Pd_{0,03}CoGe$ , a także  $Mn_{0,95}Pd_{0,05}CoGe$ , natomiast wraz ze wzrostem dodatku Pd wykres traci charakterystyczny wygląd krzywej histerezy.

Celem pracy [A3] było zbadanie właściwości magnetycznych oraz struktury w magnetokalorycznym stopie  $MnCoGe$  domieszkowanej W. Tak jak w pozostałych przypadkach zawartość W wynosi 0,03; 0,05; 0,07 i 0,1 kosztem Mn. Badania dyfraktogramów XRD potwierdziły występowanie dwóch faz krystalicznych: heksagonalnej  $Ni_2In$  oraz rombowej  $NiTiSi$  (Rys.2.9). Podczas analizy zaobserwowano wyraźny wzrost intensywności refleksów odpowiadających fazie rombowej typu  $NiTiSi$ . Największa zawartość udziału objętościowego fazy rombowej typu  $NiTiSi$ , kosztem fazy heksagonalnej typu  $Ni_2In$  wykryta została dla próbki  $Mn_{0,9}W_{0,1}CoGe$ .

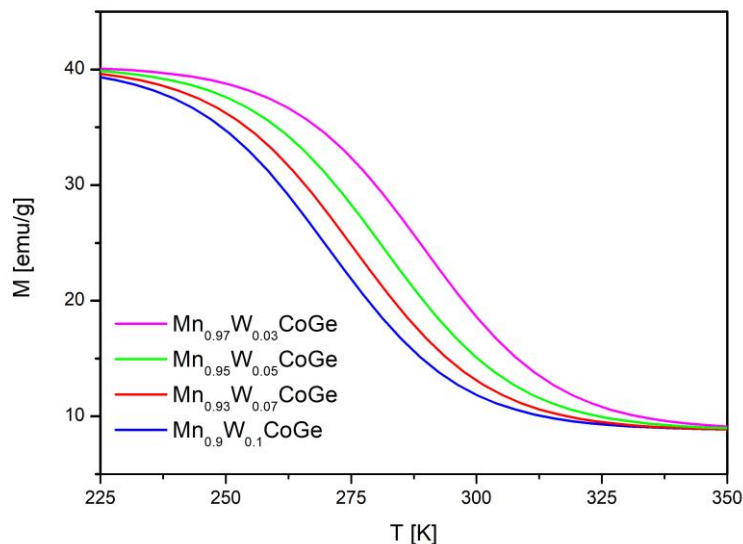


Rys. 2.9. Dyfraktogramy XRD wszystkich zbadanych próbek z dodatkiem W [A3]

Analiza jakościowa i ilościowa wsparta analizą Rietvela przeprowadzona z wykorzystaniem eksperymentalnych dyfraktogramów dyfrakcji rentgenowskiej dla stopu MnCoGe domieszkowanego W wykazała, że zawartość wolframu wpływa na nieznaczny wzrost stałych sieciowych. Efekt ten spowodowany jest różnicą promieni jonowych, ponieważ wartość promienia Mn ( $r_{\text{Mn}}=1,18\text{\AA}$ ) jest znacznie mniejsza niż promienia W ( $r_{\text{W}}=1,39\text{\AA}$ ). Różnica ta ma wpływ na ekspansję fazy rombowej, ponieważ dodatek wolframu w stopie MnCoGe sprzyja powstawaniu fazy rombowej TiNiSi. Aby potwierdzić wyniki analizy dyfraktogramów XRD oraz wyznaczyć temperatury przejść magnetycznych i strukturalnych przeprowadzono badania DSC dla stopów (Mn,W)–Co–Ge. We wszystkich badanych próbkach występują piki egzotermiczne oraz endotermiczne. Dla stopów z zawartością Wolframu równą  $x=0,03$ , a także  $x=0,05$  wykryto piki typu lambda w okolicach odpowiednio 285 i 300K. W przypadku pozostałych dwóch próbek nie zaobserwowano pików lambda.

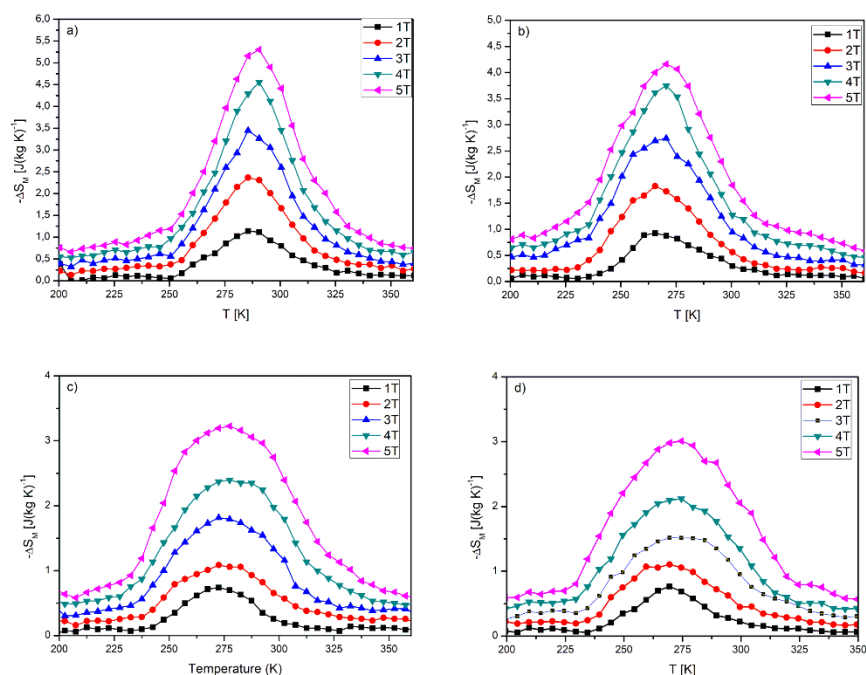
Kluczowym badaniem potwierdzającym występowanie efektu magnetokalorycznego (MCE) jest badanie temperatury Curie. W przypadku stopu MnCoGe domieszkowanym W obserwujemy stopniowy spadek wartości  $T_c$  wraz ze wzrostem dodatku wolframu, podobną sytuację można było zaobserwować dla dodatku Zr (Rys.2.10) [A1]. Wartości  $T_c$  wynoszą  $284 \pm 1\text{K}$ ,  $276 \pm 1\text{K}$ ,  $270 \pm 1\text{K}$ ,

$265 \pm 1$  K odpowiednio dla stopu  $\text{Mn}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,93}\text{W}_{0,07}\text{CoGe}$  i  $\text{Mn}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{CoGe}$ .



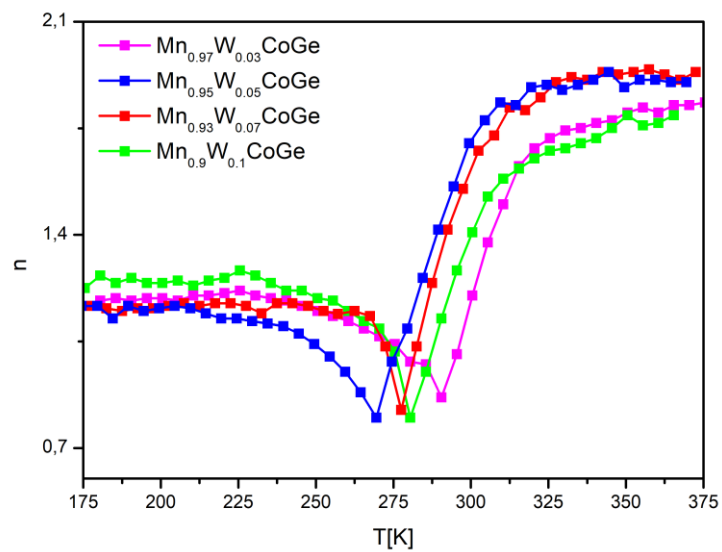
Rys. 2.10. Wykres zależności temperatury namagnesowania w zewnętrznym polu magnetycznym 0,01T dla wszystkich próbek (Mn,Zr)-Co-Ge. Wartości zostały znormalizowane do wartości maksymalnych [A3]

Wartość zmiany entropii magnetycznej  $\Delta S_M$  została zmierzona w zewnętrznym polu magnetycznym  $\Delta(\mu_0 H) = 5$  T (Rys. 2.11). Najlepszy wynik otrzymany został dla zawartości wolframu  $x = 0,03$  równy  $5,30 \text{ J} \cdot (\text{kgK})^{-1}$ . Dla pozostałych próbek wartość  $\Delta S_M$  wyniosła: 4,16; 3,23 i  $3,01 \text{ J} \cdot (\text{kgK})^{-1}$  odpowiednio dla dodatku wolframu  $x = 0,05$ ; 0,07 i 0,1. Obliczona najwyższa wartość RC dla stopu  $\text{Mn}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{CoGe}$  wyniosła  $142 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Dla pozostałych próbek otrzymano zbliżone wartości RC równe 134, 132 i 135 odpowiednio dla  $\text{Mn}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{CoGe}$ ,  $\text{Mn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{CoGe}$  i  $\text{Mn}_{0,93}\text{W}_{0,07}\text{CoGe}$ .



Rys. 2.11. Zależności temperaturowe zmian entropii magnetycznej obliczonej dla stopów a)  $\text{Mn}_{0,97}\text{W}_{0,03}\text{CoGe}$ , b)  $\text{Mn}_{0,95}\text{W}_{0,05}\text{CoGe}$ , c)  $\text{Mn}_{0,93}\text{W}_{0,07}\text{CoGe}$ , d)  $\text{Mn}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{CoGe}$  [A3]

Krzywe  $n$  od  $T$  skonstruowane dla stopów  $(\text{Mn,W})\text{-Co-Ge}$  charakterystyczne są dla przejścia fazowego drugiego rodzaju (Rys. 2.12). W okolicy temperatury Curie można zaobserwować charakterystyczny garb, który typowy jest dla przekształceń strukturalnych. Wartości wykładnika  $n$  ujawnione w punkcie Curie wynoszą 0,86; 0,79; 0,82 i 0,79 odpowiednio dla dodatku wolframu  $x=0,03$ ; 0,05; 0,07 i 0,1.



Rys. 2.12. Wykres zmian wykładnika  $n$  obliczonego dla badanych próbek (Mn, W)–Co–Ge [A3]

Krzywe namagnesowania zmierzona dla stopów  $Mn_{1-x}W_xCoGe$  ujawniły powstanie nieznacznej pętli histerezy dla stopu z dodatkiem wolframu  $x=0,03$ , a dla pozostałych trzech stopów  $x=0,05$ ;  $0,07$  i  $0,1$  wykresy tracą charakterystyczny wygląd krzywej histerezy.

## Wnioski i podsumowanie

- We wszystkich badanych stopach  $Mn_{1-y}X_yCoGe$  (gdzie  $X = W, Pd, Zr$ ; a  $y = 0,03; 0,05; 0,07$  i  $0,1$ ) występują dwie fazy krystaliczne: wysokotemperaturowa faza heksagonalna typu  $Ni_2In$  oraz niskotemperaturowa faza rombowa typu  $NiSiTi$ .
- Domieszki  $W, Pd$  i  $Zr$  wpływają na transformację strukturalną oraz wzrost stałych sieciowych ze względu na różnicę pomiędzy promieniami jonowymi  $W, Pd$  czy  $Zr$ , a wartością promienia  $Mn$ .
- Wyniki badań DSC ujawniły występowanie pików endotermicznych i egzotermicznych oraz pików  $\lambda$  we wszystkich badanych stopach z dodatkiem  $W, Pd$  i  $Zr$ .
- Najwyższe wartości temperatury Curie uzyskano dla próbek z dodatkiem  $Pd$ . Dla pozostałych stopów z dodatkiem  $Zr$  i  $W$  obserwujemy spadek wartości  $T_C$  wraz ze wzrostem dodatku.
- Najlepsze wartości zmiany entropii magnetycznej i pojemności chłodzenia w zewnętrznym polu magnetycznym  $(\Delta\mu_0H)=5T$  otrzymano dla stopu z dodatkiem  $Pd$   $y=0,05$ , gdzie  $\Delta S_M=23,99 J \cdot (kgK)^{-1}$ , a  $RC=463 J \cdot kg^{-1}$ .
- Najkorzystniejsze wyniki badań wykładnika  $n$  w punkcie Curie otrzymano dla próbek z dodatkiem  $Pd$   $y=0,05$  oraz  $0,07$ , które wynosiły odpowiednio  $0,34$  i  $0,45$ . Wartości te potwierdzają przejście fazowe pierwszego rzędu w badanych próbkach. W przypadku dodatku  $Zr$   $y=0,05$  także występuje przejście fazowe pierwszego rodzaju. W przypadku stopów z dodatkiem  $W$  nie występują przejścia pierwszego rodzaju tylko drugiego rodzaju. W pozostałych stopach  $Pd$  i  $Zr$  także obserwujemy przejście fazowe drugiego rodzaju.



- Ujawniono występowanie pętli histerezy dla stopów z dodatkiem Zr ( $y=0,03$  i  $0,1$ ), Pd ( $y=0,03$  i  $0,05$ ) oraz W ( $y=0,03$  i  $0,07$ ) w pozostałych próbkach powstałe wykresy tracą charakterystyczny wygląd krzywej namagnesowania. Ze względu na to, że badane stopy MnCoGe z dodatkiem W, Pd, Zr są paramagnetykami, nie jest możliwe uzyskanie typowego wykresu pętli histerezy jak dla materiałów ferromagnetycznych.

Przeprowadzone badania potwierdzają, że stopy można wykorzystać do uzyskania aktywnego regeneratora magnetycznego o optymalnych właściwościach magnetycznych oraz niskim koszcie wytworzenia.

W przyszłości planowane są badania na wpływem sposobu wytwarzania na strukturę i właściwości termomagnetyczne stopów MnCoGe. Planuje się wykorzystanie technik takich jak melt- spinning oraz suction-casting. Powinno to doprowadzić do rozdrobnienia mikrostruktury, co może mieć istotny wpływ na właściwości magnetyczne.

Ponadto planuje się dalsze modyfikacje składu chemicznego pierwiastkami ziem rzadkich takimi jak Dy czy Ho, ze względu na ich wysoki moment magnetyczny, a co za tym idzie poprawę właściwości magnetycznych.

## Bibliografia

- [1] Pecharsky V.K., Gschneidner Jr K. A., Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44-56.
- [2] Warburg E., IX. Magnetische untersuchungen, *Ann. Phys.* 13 (1881) 141.
- [3] Debye P., Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur, *Ann. Phys.* 81 (1926) 1154.
- [4] Giauque W.F., A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 1864.
- [5] Pecharsky V.K. and Gschneidner, Jr K. A., Giant Magnetocaloric Effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ , *Phys. Rev. Lett.* 23 Vol.78 (1997) 4494 – 4497.
- [6] Liu E.K., Zhang H.G., Xu G.Z., Zhang X.M., Ma R.S., Wang W.H., Chen J.L., Zhang H.W., Wu G.H., Feng L., Zhang X.X., Giant magnetocaloric effect in isostructural MnNiGe-CoNiGe system by establishing a Curie-temperature window, *Appl. Phys. Lett.* (2013) 102, 122405 .
- [7] Li G.J., Liu E.K., Zhang H.G., Zhang Y.J., Chen J.L., Wang W.H., Zhang H.W., Wu G.H., Yu S.Y., Phase diagram, ferromagnetic martensitic transformation and magneto-responsive properties of Fe-doped MnCoGe alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 332, (2013), 146-150.
- [8] Zhang C.L., Wang D.H., Han Z.D., Qian B., Shi H.F., et al., The tunable magnetostructural transition in MnNiSi-FeNiGe system, *Appl. Phys. Lett.* (2013) 103, 132411.
- [9] Castelliz L., Kristallstruktur von  $Mn_5Ge_3$  und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* (1953) vol. 84, 765–776.
- [10] Ito M., Onda K., Kashima R., Matsuo A., Kindo K., Magnetocaloric effect in the Ru-doped MnNiGe system, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 546, (2022), 168767.
- [11] Si X., Zhou K., Zhang R., Qi J., Liu Y., Room-temperature magnetocaloric properties and universal curve of  $MnCo_{1-x}Sn_xGe$ , *Phys. Let. A*, Vol. 381, Issue 34, (2017), 2850-2855.

- [12] Fortunato N.M., Taubel A., Marmodoro A., Pfeuffer L., Ophale I., Ebert H., Gutfleisch O., Zhang H., High-Throughput Design of Magnetocaloric Materials for Energy Applications:  $MM'X$  alloys, *Advanced Science*, Vol. 10, Issue 17, (2023) 2206772.
- [13] Miedema A.R., de Châtel P.F., de Boer F.R., Cohesion in alloys—fundamentals of a semi-empirical model, *Physica B+C* (1980), 100, 1.
- [14] Hahn T., *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space Group Symmetry*. T. A. Berlin, Nowy York: Springer-Verlag, (2002).
- [15] Lin S., Tegus O., Brück E., Dagula W., Gortenmulder T., and Buschow K., Structural and magnetic properties of  $MnFe_{1-x}Co_xGe$  compounds, *IEEE Trans. Magn.* (2006), 42, 3776.
- [16] Bazela W., Szytuła A., Todorović J., Tomkowicz Z., Zięba A., Crystal and magnetic structure of  $NiMnGe$ , *Phys. Status Solidi*. 38 (1976) 721–729.
- [17] Trung N.T., Zhang L., Caron L., Buschow K.H.J., and Brück E., Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions, *Appl. Phys. Lett.* 96, (2010), 172504.
- [18] Garcia C.A.C., Bocarsly J.D., Seshadri R., Computational screening of magnetocaloric alloys, *Phys. Rev. Materials* 4 (2020), 024402.
- [19] Zhang C., Shi H., Ye E., Nie Y., Han Z., Wang D., Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in  $MnCoGe-NiCoGe$  system, *J. Alloys Compd.* (2015) 639, 36.
- [20] Zhang D., Nie Z., Wang Z., Huang L., Zhang Q., Wang Y.D., Giant magnetocaloric effect in  $MnCoGe$  with minimal Ga substitution, *J. Magn. Magn. Mater.* (2015) 387, 107.
- [21] Mieszczynski M., Rećko K., Kalska-Szostko B., Olszewski W., Szymański K., Satuła D., Hyperfine fields and site occupation of the Fe atoms in the  $Mn_{1-x}CoFe_xGe$  giant magnetocaloric materials, *J. Magn. Magn. Mater.* (2023), Vol. 574, 170697.
- [22] Koyama K., Okada H., Watanabe K., Kanomata T., Kainuma R., Ito W., Oikawa K., Ishida K., Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy  $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$  in high magnetic fields, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 2004–2007.

- [23] Yu S.Y., Liu Z.H., Liu G.D., Chen J.L., Cao Z.X., Wu G.H., Zhang B., Zhang X.X., Large magnetoresistance in single-crystalline  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$  alloys ( $x=14-16$ ) upon martensitic transformation, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 1–4.
- [24] Krenke T., Duman E., Acet M., Wassermann E.F., Moya X., Manosa L., Planes A., Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys, *Nat. Mater.* 4 (2005) 450–454.
- [25] Oikawa K., Ito W., Imano Y., Sutou Y., Kainuma R., Ishida K., Okamoto S., Kitakami O., Kanomata T., Effect of magnetic field on martensitic transition of  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$  Heusler alloy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–4.
- [26] Ullakko K., Huang J.K., Kantner, Handley R.C.O., Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals Large magnetic-field-induced strains in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 69 (2013) 1966–1998.
- [27] Sozinov A., Likhachev A.A., Lanska N., Ullakko K., Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1746–1748.
- [28] Kanomata T., Ishigaki H., Suzuki T., Yoshida H., Abe S., Kaneko T., Magnetovolume effect of  $\text{MnCo}_{1-x}\text{Ge}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ), *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 131–132.
- [29] Nizioł S., Bombik A., Bazela W., Szytuła A., Fruchart D., Crystal and magnetic structure of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$  system, *J. Magn. Magn. Mater.* 27 (1982) 281–292.
- [30] Zeng J., Wang Z., Nie Z., Wang Y., Crystal structural transformation accompanied by magnetic transition in  $\text{MnCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$  alloys, *Intermetallics.* 52 (2014) 101–104.
- [31] Kuang Y., Hao X., Zhang Z., Yang B., Li B., Li Z., Yan H., Zhang Y., Esling C., Zhao X., Zuo L., Barocaloric and magnetocaloric effects in isostructurally alloyed (MnCoGe)-(CuCoSn) systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 543 (2022), 168639.
- [32] Torrens-Serra J., Biffi C.A., Santamarta R., Recarte V., PérezLandazábal J.I., Tuiss A., Cesari E., The effect of annealing on the transformation and the microstructure of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{CoGe}$  alloys, *Materials Characterization*, (2014) Vol. 93, P.24-31.

- [33] Oesterreicher H. and Parker F.T., Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K, *J. Appl. Phys.* (1984) 55, 4336.
- [34] Arrott A., Noakes J.E., Approximate equation of state for nickel near its critical temperature, *Phys. Rev. Lett.* (1967) 19, 786.
- [35] Franco V., Blazquez J.S., Conde A., Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 222512.
- [36] Law J.Y., Franco V., Moreno-Ramirez L.M., Conde A., Karpenkov D.Y., Radulov I., Skokov K.P., Gutfleisch O., A quantitative criterion for determining the order of magnetic phase transitions using the magnetocaloric effect. *Nat. Commun.* (2018), 9, 2680.
- [37] Gębara P., Hasiak M., Determination of Phase Transition and Critical Behavior of the As-Cast GdGeSi-(X) Type Alloys (Where X = Ni, Nd and Pr). *Materials*, 14, (2021) 185.
- [38] Kraus W., Nolze G., PowderCell 2.0 for Windows. *Powder Diffr.* (1998), 13, 256.
- [39] Pecharsky V.K. and Gschneidner Jr. K.A., Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 565–575.
- [40] Franco V., Conde A., Provenzano V., Shull R., Scaling analysis of the magnetocaloric effect in  $Gd_5Si_2Ge_{1.9}X_{0.1}$  (X=Al, Cu, Ga, Mn, Fe, Co). *J. Magn. Mater.* (2010), 322, 218–223.

## **Kopie opublikowanych artykułów wchodzących w skład cyklu publikacji**