

Uniwersytet Rzeszowski



Kolegium Nauk Przyrodniczych

Instytut Nauk Fizycznych

**Elektronowy rezonans magnetyczny
w stopach Heuslera**

$\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

Łukasz Dubiel

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem
dra hab. Andrzeja Wala

Rzeszów 2019

Spis treści

Podziękowania	i
Streszczenie	iii
Abstract	v
Nazewnictwo	vii
Lista skrótów	vii
Lista symboli	ix
Stałe fizyczne	xiii
Wstęp	1
Cel pracy i uzasadnienie badań	3

Część teoretyczna

Rozdział 1. Podstawowe własności stopów Heuslera	9
1.1. Własności strukturalne	9
1.1.1. Przemiana martenzytyczna	11
1.1.2. Efekt pamięci kształtu	13
1.2. Własności magnetyczne	14
1.2.1. Gigantyczny magnetoopór	16
1.2.2. Anizotropia typu <i>Exchange bias</i>	16
1.2.3. Efekt magnetokaloryczny	17
Rozdział 2. Elektronowy rezonans magnetyczny	19
2.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny w ujęciu klasycznym	20
2.2. Równania Blocha	22
2.3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny w ujęciu kwantowym	26
2.4. Rezonans ferromagnetyczny	30
2.5. Elektronowy rezonans magnetyczny w metalach	31

Część badawcza

Rozdział 3. Metodyka pomiarów	39
3.1. Charakterystyka badanych materiałów	39
3.2. Technika EMR	42
3.2.1. Przyrząd pomiarowy	42
3.2.2. Mechanizm detekcji sygnału	44
3.3. Magnetometr wibracyjny	47
Rozdział 4. Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	51
4.1. Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	51
4.1.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR	51
4.1.2. Pomiary zależności kątowych widm EMR	64
4.2. Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddane obróbce cieplnej	71
4.2.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR dla starzonej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	72
4.2.2. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	75
4.3. Podsumowanie	86
Rozdział 5. Taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	91
5.1. Taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	91
5.2. Wygrzewane taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	101
5.3. Proszek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	112
5.4. Podsumowanie	122
Rozdział 6. Taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	127
6.1. Taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	127
6.1.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR	127
6.1.2. Pomiary zależności kątowych magnetyzacji	136
6.2. Wygrzewane taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	141
6.3. Podsumowanie	148
Wnioski końcowe	153
Spis rysunków	157
Spis tabel	165
Bibliografia	167

Podziękowania

Szczególne podziękowania kieruję do mojego promotora Pana dr hab. Andrzeja Wala, prof. UR za poświęcony czas, pomoc przy wykonaniu rozprawy doktorskiej oraz życzliwość okazaną przy rozwiązywaniu różnych problemów napotkanych w trakcie trwania studiów doktoranckich.

Równie serdecznie dziękuję Panu dr hab. Marianowi Kuźmie, za pomoc w wyborze tematyki pracy doktorskiej, opiekę naukową w pierwszym roku studiów doktoranckich oraz owocną dyskusję i uwagi.

Panu dr hab. Ireneuszowi Stefaniukowi, prof. UR, dziękuję za cenną dyskusję dotyczącą techniki EMR.

Pragnę podziękować Panu dr hab. inż. Wojciechowi Maziarzowi, prof. PAN z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, za udostępnienie wszystkich próbek opisanych w niniejszej rozprawie.

Dziękuję dr Antoniemu Żywczakowi z Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH w Krakowie za pomoc przy pomiarach magnetyzacji. Dziękuję również mgr Bogumiłowi Cieńkowi za pomoc przy realizacji pomiarów EMR.

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej zaprezentowano własności magnetyczne stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) w formie taśm, wyznaczone z wykorzystaniem techniki elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR), a w szczególności omówiono jak wygrzewanie oraz zawartość kobaltu wpływa na te własności.

Dla niewygrzewanych i wygrzewanych w temperaturze 1173 K taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$), taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej starzeniu w temperaturze 600 K oraz sproszkowanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowano zależności temperaturowe widm EMR, a także dodatkowo zmierzono magnetyzację w funkcji temperatury (za wyjątkiem próbki w formie proszku). Dla otrzymanych linii rezonansowych w zakresie temperatur paramagnetycznych wykonano dopasowania funkcją opisującą kształt linii Dysona. W oparciu o otrzymane parametry dopasowania przeprowadzono dyskusje szerokości ΔB linii rezonansowej. Ponadto wyznaczono temperatury Curie dla poszczególnych próbek w oparciu o następujące metody: z pochodnej magnetyzacji $dM(T)/dT$, z zależności temperaturowej odwrotności intensywności całkowitej linii EMR $1/I_{int}(T)$ oraz z zależności temperaturowej $\Delta B(T)$. Wyznaczono również temperatury charakterystyczne dla przemiany strukturalnej. Dla próbek w formie taśm, które w fazie rodzimej wykazywały własności ferromagnetyczne w widmie EMR zaobserwowano dodatkową linię w słabym polu, w literaturze anglojęzycznej znaną jako *low-field microwave absorption*.

Wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w analizator EDX przebadano morfologię i skład wygrzewanych taśm. Dla taśm $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zaobserwowano, że na granicy ziaren w wyniku wygrzewania wydzieliła się druga faza o zwiększonej względem składu osnowy zawartości kobaltu.

Abstract

The dissertation presents the magnetic properties of Heusler alloys $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ ($x = 0, 3, 5$) in form of ribbons determined using electron magnetic resonance (EMR), and in particular, the discussion on how annealing and cobalt content affect these properties.

The temperature dependence of the EMR spectra was registered for: as cast ribbons of $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ ($x = 0, 3, 5$), these ribbons annealed at 1173 K, ribbon of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ annealed at 600 K and powder of $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$. Additionally, the temperature dependences of magnetization for these samples (except for the sample in the form of powder) were measured. The obtained resonance lines in the paramagnetic temperature range were well fitted by Dysonian line shape. The temperature dependences of linewidth ΔB of EMR signals were discussed based on the value of fitting parameters. $\Delta B(T)$ was used to determine the Curie temperature. Two other methods were also used for calculation of Curie temperature, i.e. the temperature dependence of the inverse of integral intensity $1/I_{int}(T)$ of EMR line and the magnetization derivative relative to temperature $dM(T)/dT$. Furthermore, the characteristic temperatures of structural phase transitions were determined. The EMR spectra registered for samples which exhibit a ferromagnetic ordering in parental phase contain an additional line in the low field region. This line is known in the literature as *low-field microwave absorption*.

The morphology and composition of annealed samples were examined using a scanning electron microscope equipped with EDX. These studies reveal the existence of a second phase with increased cobalt content located on the grains borders on the surface of the $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ and $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ ribbons.

Nazewnictwo

Lista skrótów

AFM	Uporządkowanie antyferromagnetyczne
AFMR	Rezonans antyferromagnetyczny (<i>Antiferromagnetic resonance</i>)
bcc	Sieć przestrzennie centrowana
DE	Oddziaływanie podwójne (<i>Double exchange interaction</i>)
EB	Anizotropia jednokierunkowa indukowana oddziaływaniami wymiennymi (<i>Exchange bias</i>)
EDX	Mikroanalizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EMR	Elektronowy rezonans magnetyczny (<i>Electron magnetic resonance</i>)
EPR	Elektronowy rezonans paramagnetyczny (<i>Electron paramagnetic resonance</i>)
FC	Chłodzenie w polu magnetycznym (<i>Field cooling</i>)
fcc	Sieć ściennie centrowana
FM	Uporządkowanie ferromagnetyczne
FMR	Rezonans ferromagnetyczny (<i>Ferromagnetic resonance</i>)

FSME	Ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu (<i>Ferromagnetic shape memory effect</i>)
GMR	Gigantyczny magnetoopór (<i>Giant magnetoresistance</i>)
HAADF	Detektor pierścieniowy ciemnego pola (<i>High-angle annular dark-field imaging</i>)
ICSD	Krystalograficzna baza struktur nieorganicznych (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
LFMA	Sygnal nisko-polowy w widmie EMR (<i>Low-field microwave absorption</i>)
LRO	Porządek strukturalny dalekiego zasięgu (<i>Long range order</i>)
MCE	Efekt magneto-kaloryczny (<i>Magnetocaloric effect</i>)
MPT	Przemiana martenzytyczna (<i>Martensitic phase transition</i>)
MR	Magnetoopór (<i>Magnetoresistance</i>)
PM	Paramagnetyzm
RKKY	Oddziaływanie Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
SEM	Skanigowy mikroskop elektronowy (<i>Scanning electron microscope</i>)
SME	Efekt pamięci kształtu (<i>Shape memory effect</i>)
TEM	Transmisyjny mikroskop elektronowy (<i>Transmission electron microscope</i>)
VSM	Magnetometria wibracyjna (<i>Vibrating sample magnetometry</i>)

Lista symboli

μ, A	Sposób oznaczenia wielkości skalarnych użyty w pracy
$\boldsymbol{\mu}, \mathbf{A}$	Sposób oznaczenia wielkości wektorowych użyty w pracy
$10M$	Pięciowarstwowy martenzyt modulowany
$12M$	Sześciowarstwowy martenzyt modulowany
$14M$	Siedmiowarstwowy martenzyt modulowany
a	Szerokość resztkowa
$A2$	Struktura typu wolframu (W) (Ściennie centrowana)
A_f	Temperatura austenit „finish”
A_s	Temperatura austenit „start”
A/B	Parametr asymetrii linii EMR
b	Parametr Korringa
$B2$	Struktura typu chlorku cezu (ClCs) (Przestrzennie centrowana)
B_J	Funkcja Brilluina
B_{mod}	Amplituda modulacji
B_r	Pole rezonansowe
C	Stała Curie
$C1_b$	Wysokouporządkowana struktura fazy macierzystej (pół Heusler) (Przestrzennie centrowana)
DO_3	Struktura typu trifluorku bizmutu (BiF_3) (Przestrzennie centrowana)
e/a	Koncentracja elektronów walencyjnych na atom
g	W domyśle czynnik g_{eff}
g_L	Czynnik Landego
$\mathcal{H}$	Hamiltonian
H_E	Pole „exchange bias”

I_{int}	Intensywność całkowita linii rezonansowej
$L1_0$	Tetragonalny martenzyt
$L2_1$	Wysokouporządkowana struktura fazy macierzystej (faza Heuslera) (Ściennie centrowana)
m_J	rzut całkowitego momentu pędu
M_f	Temperatura martenzyt „finish”
M_s	Temperatura martenzyt „start”
M_S	Magnetyzacja nasycenia
$\mathcal{N}$	Tensor rozmagnesowania
N_x	Składowa tensora rozmagnesowania w kierunku x
N_y	Składowa tensora rozmagnesowania w kierunku y
N_z	Składowa tensora rozmagnesowania w kierunku z
T_1	Czas relaksacji spin-sieć
T_2	Czas relaksacji spin-spin
T_C^A	Temperatura Curie austenitu
T_C^M	Temperatura Curie martenzytu
T_D	Czas potrzebny na przebycie drogi równej δ przez elektron
$1/T_{eff}$	Relaksacja efektywna
T_N	Temperatura Neela
T_T	Czas potrzebny na przebycie przez elektron drogi równej grubości próbki
Q	Dobroć rezonatora
α	Parametr asymetrii
δ	Głębokość naskórkowa
ΔB	Szerokość linii rezonansowej
ΔB_{pp}	Szerokość pik-pik linii rezonansowej
Δg	Przesunięcie Knight’a
$\Delta g'$	Przesunięcie g zależne od temperatury
λ	Parametr pola molekularnego
μ	Moment magnetyczny

χ'	Składowa dyspersyjna dynamicznej podatności magnetycznej
χ''	Składowa absorpcyjna dynamicznej podatności magnetycznej
χ_0	Statyczna podatność magnetyczna
χ_e^0	Podatność statyczna elektronów przewodnictwa
χ_s^0	Podatność statyczna jonów

Stałe fizyczne

Czynnik giromagnetyczny	γ	$1,760859644(11) \cdot 10^{11} \text{ rad/s} \cdot \text{T}$
Ładunek elektronu	e	$1,6021766208(98) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Magneton Bohra	μ_B	$9,27409994(57) \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$
Masa elektronu	m_e	$9,10938356(11) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Przenikalność magnetyczna próżni	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$
Prędkość światła	c	$299\,792\,458 \text{ m/s}$
Stała Boltzmanna	k_B	$1,38064852(79) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Stała Plancka	h	$6,626070040(81) \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Współczynnik g dla elektronu	g_e	2,0023

Wstęp

Stopy Heuslera, to bardzo interesująca grupa materiałów, które ze względu na swoje własności strukturalne i magnetyczne, mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w wielu dziedzinach. Mówiąc o stopach Heuslera należy zaznaczyć, że nie jest to nowa grupa materiałów. Już w roku 1901 niemiecki inżynier górnictwa i chemik dr F. Heusler donosił [1], że przypadkowo uzyskał magnetyczne stopy manganu. Odkrycie to zapoczątkowało badania nad magnetycznymi własnościami stopów manganu. W roku 1903 F. Heusler, W. Stark i E. Haupt [1] odkryli, że stop Cu – Mn nie jest magnetyczny, jednak z nieferromagnetycznych składników uzyskali trójskładnikowe stopy ferromagnetyczne, dodając do stopu Cu – Mn pierwiastki z grupy *sp* takie jak (Al, In, Sn, Sb, Bi). Podstawowe własności stopów zależały od wcześniejszej obróbki cieplnej poszczególnych składników, ale zauważono, że aby uzyskać silnie magnetyczne stopy, zawartość atomów manganu i glinu w stopie musi być proporcjonalna [1]. Pierwsze badania namagnesowania zostały przeprowadzone również w roku 1903 [1]. Zmierzono wówczas namagnesowanie stopów Heuslera zawierających Al i Sn oraz wyznaczono maksymalne namagnesowanie dla stopów Cu_2MnAl , $\text{Cu}_6\text{Mn}_3\text{Sn}$. Ponowne badania namagnesowania dla stopów Cu – Mn – Sn zostały przeprowadzone w roku 1910 przez Rossa i Graya [2].

Struktura krystalograficzna stopów Heuslera została częściowo określona dopiero przez Perssona [3] w roku 1928 przy użyciu promieniowania X. Stwierdził on, że stop Cu_2MnAl posiada strukturę kubiczną przestrzennie centrowaną z atomami Al tworzącymi podsieć ściennie centrowaną. Nie udało się określić położenia pozostałych atomów, a dokonali tego dopiero w 1934 roku Bradley i Rodgers [4]. Przedstawili pracę, w której pokazali, że struktura stopu złożona jest z czterech wzajemnie przenikających się podsieci fcc.

Silny związek między stechiometrią a własnościami stopów oraz wynikające z tego ciekawe własności fizyczne powodują, że stopy Heuslera są wciąż in-

tensywnie badane. Szczególnie interesująca jest grupa stopów Ni-Mn-Z, gdzie $Z = (\text{In}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Sb}, \text{Ga})$. Przy odpowiednio dobranej ilości atomów Z stopy Heuslera typu Ni-Mn-Z mogą przechodzić przemianę martenzytyczną (*martensitic phase transition* - *MPT*) - z wysokotemperaturowego austenitu do niskotemperaturowego martenzytu [5]. W stopach Ni-Mn-Z moment magnetyczny jest zlokalizowany głównie na atomach manganu [6]. Wystąpienie przemiany martenzytycznej obniża lokalną symetrię oraz zmienia odległości między atomami Mn, tym samym zmieniając typ oddziaływania. Oznacza to, że przemianie strukturalnej zazwyczaj towarzyszy przemiana magnetyczna drugiego rzędu. Z przemianami magneto-strukturalnymi związane są liczne zjawiska fizyczne, takie jak efekt pamięci kształtu (*Shape Memory Effect* - *SME*) [6], efekt magneto-kaloryczny (*magnetocaloric effect* - *MCE*) oraz odwrotny efekt magneto-kaloryczny [7, 8], duży magnetoopór *Magnetoresistance* - *MR* [9], czy anizotropia jednokierunkowa typu *exchange bias* (EB) [10, 11, 12].

Obserwowane jest duże zainteresowanie stopami Ni-Mn-In oraz Ni-Co-Mn-In wywodzącymi się z rodziny tak zwanych metamagnetycznych stopów Heuslera Ni-Co-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$), co potwierdza liczna literatura przedmiotu. Zainteresowanie związane jest między innymi z zaobserwowaniem w tych materiałach gigantycznego odwrotnego MCE, co daje możliwości zastosowania w ekologicznym chłodnictwie [7]. Ponadto w stopach Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sb}$), o zawartości indu lub antymonu na poziomie 10-16 % at., przemiana martenzytyczna jest dobrze zdefiniowana oraz obserwuje się obniżenie temperatury przemiany wraz ze wzrostem koncentracji indu lub antymonu [13]. Jednym z problemów przy przemysłowym wykorzystaniu stopów Ni-Mn-In jest ich kruchość. Jak pokazali Feng i inni [14], dodając do bazowego stopu kobalt można zmniejszyć kruchość i poprawić plastyczność materiału. W stopach Ni-Co-Mn-Z wraz ze wzrostem koncentracji kobaltu do poziomu 5 % at. temperatura przemiany martenzytycznej rośnie. Powyżej tej zawartości Co temperatura przemiany spada o około 30 K, co jest tłumaczone wydzielaniem się fazy γ [14]. Faza γ to nieuporządkowany roztwór o strukturze typu *A2*.

Alternatywą dla polikrystalicznych materiałów litych mogą być materiały warstwowe. Technologia wytwarzania cienkich warstw Heuslera jest dobrze znana np. dla stopu Ni-Mn-Ga [15, 16], lecz prac dotyczących warstw Ni-Co-Mn-In jest stosunkowo niewiele [17].

Cel pracy i uzasadnienie badań

Celem niniejszej rozprawy jest wyznaczenie własności magnetycznych stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla różnej koncentracji kobaltu ($x = 0, 3, 5$), wykonanych w formie teksturowanych taśm, przy wykorzystaniu techniki elektronowego rezonansu magnetycznego. Szczególny nacisk położony jest na zbadanie wpływu zawartości kobaltu na wartości temperatur przemian fazowych oraz rozmieszczenie temperatur przemiany magnetycznej i strukturalnej względem siebie. Takie informacje są szczególnie ważne przy wykorzystaniu materiałów w celach aplikacyjnych, na przykład pod kątem efektu magneto-kalorycznego. Dodatkowym zadaniem jest zbadanie wpływu obróbki cieplnej na własności tych materiałów.

Rodzina stopów Heuslera $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{In}$ cieszy się dużym zainteresowaniem badaczy, a fakt, że ich własności silnie zależą od składu, metody wytwarzania, obróbki termicznej i od rodzaju próbek (mono- i polikryształy, próbki lite, taśmy, warstwy)[18, 19], otwiera wciąż nowe możliwości badań (tabela 1). Dodatkową motywacją do badania tych materiałów z wykorzystaniem rezonansu elektronowego jest stosunkowo niewielka liczba publikacji opisujących badania EMR w stopach Heuslera. Istnieją prace przedstawiające rezonans ferromagnetyczny w proszkach Ni-Mn-In [20] i Ni-Co-Mn-In [21], elektronowy rezonans spinowy w polikrystalicznym stopie Ni-Mn-In-Si [22] oraz kilka prac dotyczących badań FMR w warstwach Ni-Mn-Z [23, 24, 25], co na tle obszernej literatury zawierającej badania na temat stopów Heuslera na podstawie Ni-Mn-Z jest naprawdę niewielką liczbą.

Dodatkowo, uzasadnieniem wykorzystania techniki EMR w badaniach materiałowych jest wysoka czułość metody na lokalne zmiany otoczenia jonu magnetycznego. Na podstawie widm EMR można określić rodzaj uporządkowania magnetycznego oraz wyznaczyć temperatury przejść fazowych, a co więcej uzyskać informacje na temat dynamiki badanego układu spinów.

Wybór próbek w formie taśm nie był przypadkowy. Teksturowane taśmy

mają między innymi znacznie lepsze własności związane z pamięcią kształtu niż materiały polikrystaliczne, a jednocześnie są znacznie tańsze niż monokryształy. Prosty proces produkcji, gdzie w jednym kroku otrzymujemy materiał o określonych własnościach jest dodatkowym atutem przy wytwarzaniu na szerszą skalę - można modyfikować własności taśm zmieniając prędkość wirującego walca (opis metody w podrozdziale 3.1).

Stosując obróbkę cieplną można radykalnie zmienić własności magnetyczne stopów Ni-Mn-In lub Ni-Co-Mn-In. Wygrzewając taki stop powyżej temperatury przemiany porządek $\leftrightarrow$ nieporządek można zmienić strukturę materiału, a w konsekwencji przesunąć temperaturę uporządkowania magnetycznego w stronę wyższych temperatur, a temperaturę przemiany strukturalnej w stronę niższych temperatur. Podobne zmiany można uzyskać wprowadzając do bazowego stopu Ni-Mn-In kobalt, którego obecność nie tylko zmienia temperatury przejść fazowych, ale również zwiększa magnetyzację względem bazowego stopu oraz zmienia własności plastyczne.

Główną metodą badawczą taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w niniejszej pracy jest technika EMR. Ponieważ własności magnetyczne tych materiałów silnie zależą od temperatury i koncentracji, zarejestrowano i przeanalizowano widma EMR w paśmie X w funkcji temperatury i koncentracji kobaltu. Dodatkowo przeprowadzono badania EMR w zależności od orientacji pola magnetycznego względem próbki $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Przy wyznaczaniu własności magnetycznych wykorzystano również magnetometr wibracyjny (VSM).

Tabela 1: Temperatury przemian i struktura krystaliczna martenzytu dla stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In w oparciu o literaturę.

Ni	Skład (at. %)			Temperatura (K)						Struktura (Martenzyt)	Próbka	Literatura
	Co	Mn	In	M _s	M _f	A _s	A _f	T _C ^A	T _C ^M			
50	-	36	14	342	319	341	358			10M/14M	Lita	[26]
50	-	36	14	262	245	262	270	284	192	10M	Taśma	[27]
50	-	35,5	14,5	310	293	310		293		14M	Taśma	[28]
50	-	35	15	305	299	304	312			10M	Proszek	[29]
				297	283	301	310		135	10M/14M	Lita	[26]
				311				316		Ortorombowa	Proszek	[30]
50	-	34,5	15,5	258	248	259	271	278	153	10M	Lita	[26]
50	-	34	16	228	208	221	249	288		10M/14M	Lita	[26]
45	5	36,7	13,3	328				375		L1 ₀ i 12M	Lita ¹	[26]
				248				402		L1 ₀ i 12M	Lita ²	[26]
45	5	36,6	13,4	305	280	303	325	374		10M i 14M	Lita	[26]
45	5	36	14	-	-	-	-	372		10M i 14M	Lita	[26]
45	5	35,5	14,5	-	-	-	-	343		14M	Taśma	[28]

¹Temperatura wyżarzania 923K

²Temperatura wyżarzania 623K

Część teoretyczna

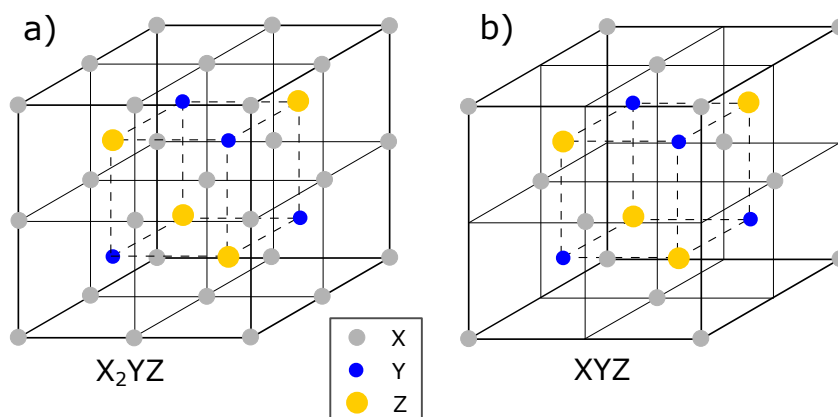
Rozdział 1

Podstawowe własności stopów Heuslera

1.1. Własności strukturalne

Ze względu na strukturę krystaliczną stopy Heuslera można sklasyfikować w dwóch grupach. Mówi się o pełnych stopach Heuslera (ang. *full-Heusler*) opisanych symbolicznie wzorem X_2YZ występujących w strukturze $L2_1$ (oznaczenie według Strukturbericht) i należących do grupy przestrzennej $Fm\bar{3}m$. Strukturę pełnego stopu Heuslera tworzą 4 wzajemnie przesunięte podsieci fcc: dwie dla atomów X ułożonych w pozycjach $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ w notacji Wyckoff'a oraz po jednej dla atomów Y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ i Z $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (Rys. 1.1). Drugą grupą są stopy Heuslera, które mają komórkę elementarną zbudowaną z trzech podsieci fcc, złożonych w strukturę $C1_b$ i należące do grupy przestrzennej $F43m$. W literaturze ta grupa materiałów nazywana jest pół-Heuslerami (ang. *half-Heusler*). Pół-Heuslery opisane są ogólnym wzorem XYZ, ułożenie atomów w sieciach jest takie samo jak w przypadku pełnego Heuslera, z tym że podsieć $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ jest pusta. W literaturze można znaleźć jeszcze jeden typ struktury stopów Heuslera, tak zwany odwrócony Heusler (ang. *inverse Heusler*), krystalizujący w strukturze typu $CuHg_2Ti$, a przykładem odwróconego Heuslera jest między innymi stop Mn_2CoSn [31]. Jednak ze względu na fakt, że mówiąc o stopach Heuslera najczęściej ma się na myśli dwie z wymienionych wcześniej struktur, to również tutaj odwrócone stopy Heuslera zostaną pominięte w dalszych rozważaniach.

Dla obydwu rodzajów stopów Heuslera pozycje X i Y są obsadzone atomami 3d. Elementy X to silnie elektroujemne metale przejściowe, takie jak Cu, Pd, Au, Co, Ni, Fe i tym podobne, natomiast elementami Y są również metale przejściowe lecz wykazujące mniejszą elektroujemność, takie jak Ti, Zr, Hf, V, Mn, Cr. Elementy Z to atomy z grupy IIIA-VA, takie jak Al, Sn, In, Sb, Ge, Ga i tak dalej [32]. Stopy Heuslera są intensywnie badane od



Rysunek 1.1: Komórka elementarna stopu Heuslera o wzorze X_2YZ krystalizującego w strukturze $L2_1$ (a) oraz stopu Heuslera XYZ ze strukturą $C1_b$ (b).

początku XIX stulecia. Do dnia dzisiejszego rodzina stopów Heuslera liczy ponad 1000 stopów (rys. 1.2).

X_2YZ Heusler compounds

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

Rysunek 1.2: Układ okresowy pierwiastków przedstawiający możliwe konfiguracje stopów Heuslera [33].

W stopach o stechiometrycznym składzie może wystąpić nieporządek, spowodowany wymianą atomów pomiędzy różnymi podsieciami. Definiuje się parametr opisujący nieporządek w stopach X_2YZ , a wielkość tego parametru określa ilość atomów Y lub Z wchodzących do innej podsieci [34]. Wymiana atomów między podsieciami skutkuje tym, że uporządkowana struktura $L2_1$ przechodzi w inny typ struktury, a lokalna symetria zostaje zredukowana. Uporządkowaniem struktury można sterować stosując między innymi obrób-

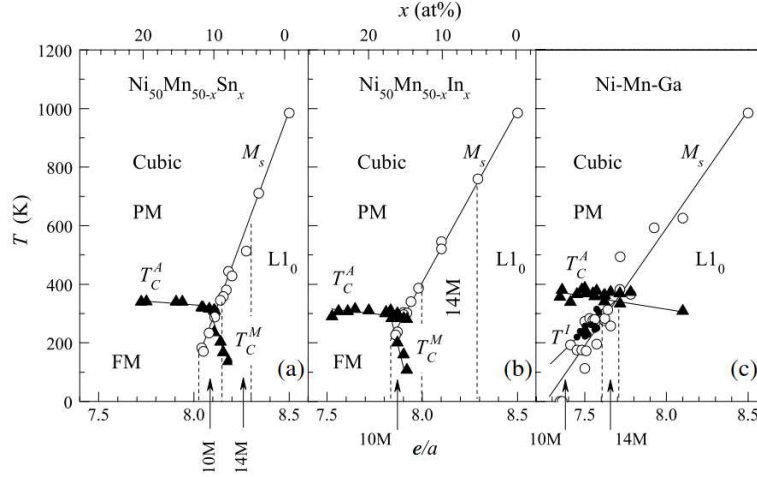
kę termiczną. Można wyróżnić kilka typów struktur występujących w stopach Heuslera na skutek nieporządku:

- Struktura typu DO_3 - w przypadku tej struktury grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$ zostaje zachowana. Struktura tego typu powstaje na skutek wymiany atomów X i Y lub X i Z w ich pozycjach krystalograficznych. Według krystalograficznej bazy struktur nieorganicznych ICSD (ang. *Inorganic Crystal Structure Database*) odpowiada to strukturze BiF_3 .
- Struktura typu $B2$ - o strukturze $B2$ można mówić wtedy, gdy elementy Y i Z są przypadkowo rozmieszczone na swoich pozycjach krystalograficznych, w taki sposób, że pozycje Y i Z zaczynają być równoważne. Symetria zostaje zredukowana i jest opisywana przez grupę przestrzenną $Pm\bar{3}m$. W notacji ICSD odpowiada to strukturze chlorku cezu.
- Struktura typu $A2$ - ta struktura cechuje się zupełnym brakiem uporządkowania i wymieszaniem elementów na pozycjach $2a$ w notacji Wyckoff'a. Symetria jest znacznie niższa niż dla przedstawionych wcześniej typów struktur nieuporządkowanych i opisana jest przez grupę przestrzenną $Im\bar{3}m$. Obsadzenie miejsc w podsieciach X, Y i Z jest równoważne co prowadzi do struktury bcc. Zgodnie z ICSD odpowiada to strukturze wolframu.

Mówiąc o fazie macierzystej stopów Ni-Mn-In często wspomina się wyłącznie o wysoko uporządkowanej strukturze Heuslera, jednocześnie marginalizując obecność faz charakteryzujących się niższą symetrią, a także ich wkład we własności stopu. Najczęstszym powodem obniżenia porządku dalekiego zasięgu (LRO ang. *Long Range Order*) w fazie wysokotemperaturowej jest występowanie lokalnego uporządkowania typu $B2$ [35, 36, 37]. Co więcej należy zaznaczyć, że stopy Heuslera nie krystalizują w strukturze $L2_1$, a w strukturze $B2$.

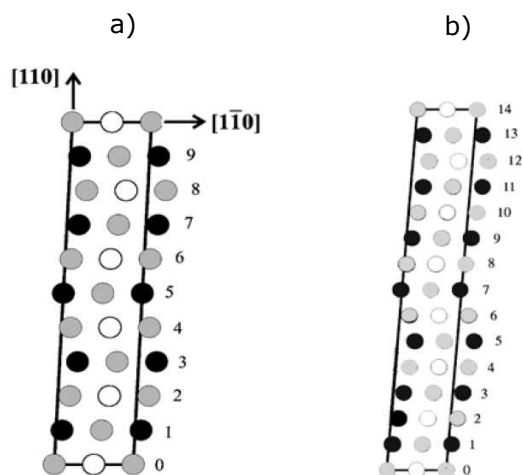
1.1.1. Przemiana martenzytyczna

Przemiana martenzytyczna jest bezdyfuzyjną przemianą polegającą na zmianie uporządkowania struktury krystalicznej, a jej nazwa pochodzi od nazwiska niemieckiego metalurga Adolfa Martensa. W stopach Heuslera z reguły fazą macierzystą jest wysokouporządkowany austenit $L2_1$. Jeśli obniżymy temperaturę może nastąpić przejście martenzytyczne, czego skutkiem jest odkształcenie sieci krystalicznej (tzw. odkształcenie Baina) i wynikająca z tego zmiana struktury. W zależności od koncentracji poszczególnych elementów,



Rysunek 1.3: Diagram fazowy dla stopów Heuslera Ni-Mn-Sn (a), Ni-Mn-In (b) i Ni-Mn-Ga (c) [38].

stopu Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb, Ga}$) mogą przechodzić z fazy $L2_1$ o wysokiej symetrii do struktury tetragonalnej, rombowej lub jednoskośnej. Rysunek 1.3 przedstawia diagramy fazowe stopów Ni-Mn-Z dla $Z = \text{Sn, In, Ga}$, gdzie między innymi przedstawiono zależność temperatury przemiany martenzytycznej w funkcji koncentracji elektronów walencyjnych na atom e/a . Widać, że ze wzrostem e/a lub inaczej ze zmniejszaniem koncentracji indu (przy stałej zawartości Ni 50 % at. i ustalonej odpowiednio temperaturze), struktura będzie zmieniała się od struktury kubicznej do odpowiednio $10M \rightarrow 14M \rightarrow L1_0$ [38]. Podobnie jest dla stopów Ni-Mn-Sn, natomiast dla stopów z galem sytuacja wygląda inaczej, ponieważ stop Ni-Mn-Ga w grupie Ni-Mn-Z może przechodzić przemianę martenzytyczną w formie stechiometrycznej [6]. W większości stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In w wyniku przemiany obserwuje się występowanie modulowanych struktur martenzytycznych 10M lub 14M [28, 38] (rys. 1.4). Stopy z grupy Ni-Mn-In oraz Ni-Mn-Sb są dobrze przebadane pod kątem własności strukturalnych oraz mają dobrze zdefiniowaną przemianę martenzytyczną dla koncentracji indu i antymonu na poziomie 10 – 16 %. Temperatura przemiany martenzytycznej zależy od koncentracji tych składników w stopie i spada wraz ze wzrostem ich zawartości [26, 19]. Oprócz zmiany zawartości poszczególnych składników, czynnikiem pozwalającym modyfikować temperaturę przejścia martenzytycznego może być zastosowanie odpowiedniej procedury wygrzewania [26] lub metody wytwarzania materiału.



Rysunek 1.4: Schemat ułożenia atomów w strukturach modulowanego martenzytu 10M (a) i 14M (b) [38].

1.1.2. Efekt pamięci kształtu

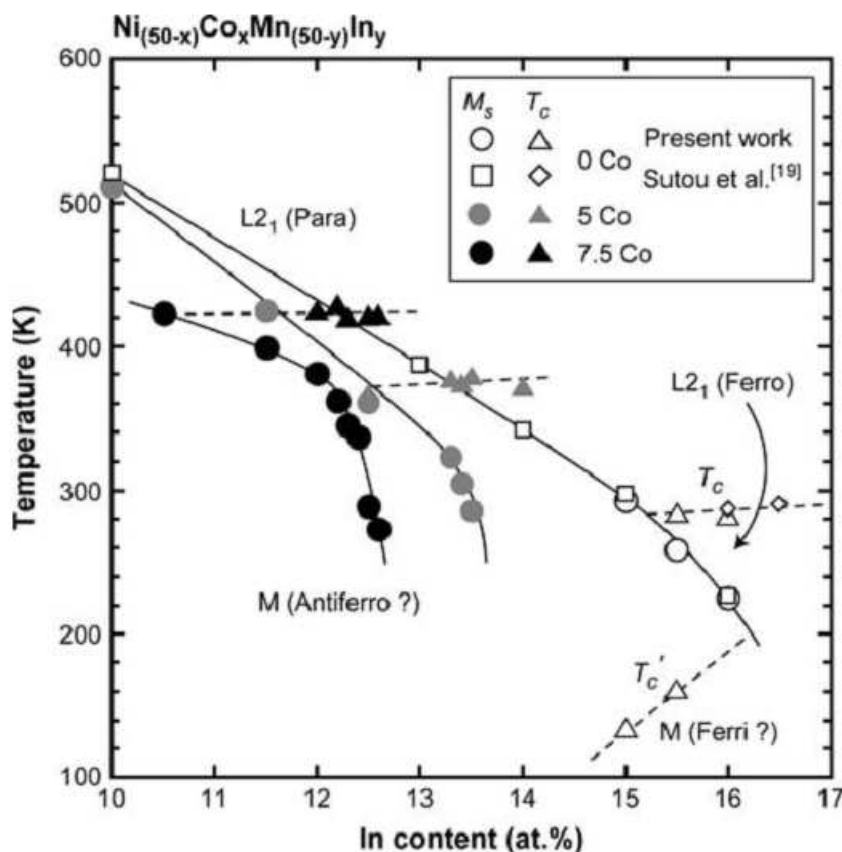
Występowanie zjawisk pamięci kształtu, wiąże się bezpośrednio z przemianą martenzytyczną, która jest indukowana między innymi w procesie chłodzenia. Jednym z rodzajów zjawisk pamięci kształtu, jest ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu (FSME z ang. *ferromagnetic shape memory effect*), który związany jest z odwracalną przemianą martenzytyczną indukowaną polem magnetycznym lub rekonfiguracją wariantów orientacji płytek martenzytu poprzez ruch granic bliźniaczych pomiędzy poszczególnymi płytkami, co powoduje makroskopową zmianę kształtu. Stopy Heuslera są grupą materiałów, które wykazują magnetyczną pamięć kształtu, a szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się stopy Ni_2MnGa . Intensywne prace nad stopem Ni_2MnGa jako materiałem, który może znaleźć praktyczne zastosowanie np. w aktuatorach, zapoczątkowała praca Ullakko [39], gdzie uzyskano odkształcenie na poziomie 0,2 % pod działaniem zewnętrznego pola. Do uzyskania większego odkształcenia oprócz obecności pola magnetycznego wymagane jest przyłożenie naprężenia w odpowiednim kierunku, a materiał powinien charakteryzować się relatywnie niską wartością naprężeń progowych koniecznych do przemieszczenia granic bliźniaczych. Uzyskane w ten sposób odkształcenie liniowe dla stopów Ni_2MnGa sześćdziesięciokrotnie przewyższa wartość uzyskiwaną dla klasycznych materiałów magnetostrykcyjnych [40]. Problemem jest duża kruchość stopów Ni-Mn-Ga, a także duży koszt galu oraz procesu hodowli i obróbki monokryształów [40, 41]. Alternatywą dla monokrystalicznych stopów Ni_2MnGa mogą być polikrystaliczne stopy

Ni₂MnGa, również w niestechiometrycznym składzie [42, 43] oraz inne stopy z grupy Ni-Mn-Z [44, 45]. Ciekawą alternatywą oraz stosunkowo dobrze przebadaną pod kątem ferromagnetycznego efektu pamięci kształtu są również stopy czteroskładnikowe Ni-Co-Mn-Z [45, 46, 47, 48]. Dodając kobalt do stopów z dobrze znanej rodziny stopów Ni-Mn-Z można między innymi zmniejszyć kruchość materiału, czy zmienić temperaturę przemian fazowych.

1.2. Własności magnetyczne

Grupa stopów Heuslera typu Ni-Mn-Z cechuje się wieloma interesującymi własnościami magnetycznymi, a niektóre z nich w temperaturze pokojowej posiadają uporządkowanie ferromagnetyczne. Dodatkowo wiele ze stopów Heuslera wykazuje własności półmetaliczne [49, 50], co czyni je potencjalnymi kandydatami do zastosowań w spintronice. Bardzo dużym zainteresowaniem cieszy się rodzina stopów Ni-Mn-In, ponieważ w obrębie jednej grupy materiałów można obserwować bardzo wiele różnych zjawisk magnetycznych, czy ciekawych własności strukturalnych [51, 9, 6, 26, 19, 52]. Rodzaj oddziaływania magnetycznego w tych materiałach zależy od rozmieszczenia atomów w poszczególnych podsięciach, a główny wkład do magnetyzmu pochodzi od atomów manganu. W stopach Ni₂MnIn moment magnetyczny na jednostkę strukturalną Ni₂MnIn (ang. *formula unit*) wynosi około $4\mu_B$. Wartość ta została potwierdzona eksperymentalnie ($4,1\mu_B$) [19], jak również wyliczona teoretycznie z pierwszych zasad ($4,208\mu_B$) [53], z czego wartość momentu magnetycznego zlokalizowanego na atomach Mn to $3,59\mu_B$ [5]. Dla niestechiometrycznych stopów moment magnetyczny na jednostkę strukturalną Ni₂Mn_{1+x}In_{1-x} równy jest $\mu = 2\mu_{Ni} + (1+x)\mu_{Mn} + (1-x)\mu_{In}$ [19], a sam rodzaj oddziaływania zależy głównie od rozmieszczenia nadmiarowych Mn oraz odległości między nimi. Takie atomy Mn znajdujące się w podsięci Ni lub In będą oddziaływały antyferromagnetycznie z Mn w podsięci Mn, natomiast oddziaływanie pomiędzy Mn ulokowanymi w podsięci Mn będzie miało charakter ferromagnetyczny [54].

Do opisu magnetyzmu w stopach Heuslera zastosowano model zaproponowany przez Zenera [55, 41]. Odległość pomiędzy Mn w powyższych stopach jest na tyle duża (ponad 4 Å), że bezpośrednie oddziaływanie wymienne, ma niewielki wkład, co jest zgodne z modelem Zenera, gdzie oddziaływanie pomiędzy spinami 3d jest niewielkie i antyferromagnetyczne. Większe znaczenie ma oddziaływanie niebezpośrednie, czyli oddziaływanie podwójne (ang.



Rysunek 1.5: Diagram fazowy dla stopów $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ [26].

double exchange interaction - DE), pomiędzy spinami 3d i spinami 4s elektronów przewodnictwa o charakterze ferromagnetycznym [41]. Model Zenera jest historycznie pierwszy, ale obecnie autorzy do opisu zjawisk magnetycznych w stopach Heuslera stosują model RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*), będący granicznym przypadkiem oddziaływania DE [53, 56].

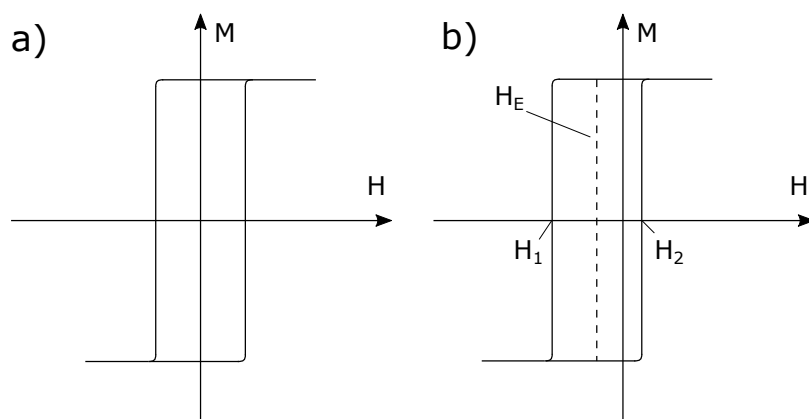
Oprócz trójskładnikowych stopów Heuslera Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb, Ga}$), stosunkowo dobrze przebadane są stopy wieloskładnikowe z dodatkiem kobaltu, gdzie atomy Co podmieniają atomy Ni bądź atomy Z. Efektem dodania Co może być między innymi zmiana uporządkowania magnetycznego fazy rodzimej i znaczna zmiana wartości namagnesowania, przesunięcie temperatury przemiany drugiego rzędu w kierunku wyższych temperatur względem bazowego stopu, czy zmiana temperatury przemiany pierwszego rodzaju, czy wręcz jej zablokowania [26, 28]. Jest to dobrze widoczne na rysunku 1.5 przedstawiającym diagram fazowy dla stopów $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$.

1.2.1. Gigantyczny magnetoopór

W materiałach wykazujących uporządkowanie magnetyczne magnetoopór ma charakter anizotropowy, ponieważ wielkość magnetooporu jest zależna od kierunku przepływu prądu względem namagnesowania. W ogólności, jeżeli prąd płynie prostopadle do kierunku namagnesowania, wówczas opór elektryczny jest niższy niż w przypadku, gdy prąd płynie wzdłuż kierunku namagnesowania. Różnica ta wynosi około 2-3 %, a takie zjawisko anizotropowego magnetooporu zostało wykorzystane do zapisu danych. Jednak gwałtowny rozwój w magnetycznym zapisie informacji związany jest z odkrytym przez A. Ferta i P. Grünberga zjawiskiem gigantycznego magnetooporu (ang. *giant magnetoresistance* GMR). W materiałach wykazujących GMR, anizotropia jest znacznie większa niż poprzednio i wynosi około kilkudziesięciu procent. Gigantyczny magnetoopór został zaobserwowany również w stopach Heuslera typu Ni-Mn-Z, między innymi w stopach Ni-Mn-In [57, 51] oraz stopach Ni-Mn-Sn [58].

1.2.2. Anizotropia typu *Exchange bias*

Anizotropia jednokierunkowa indukowana oddziaływaniami wymiennymi, tzw. *Exchange bias* (EB), pierwszy raz została zaobserwowana w 1956 przez Meiklejohna i Beana w nanocząstkach Co/CoO [59]. Gdy cząstki chłodzono w obecności pola (field cooling - FC) do temperatury 77 K zaobserwowano nieprawidłowe przesunięcie pętli histerezy. Efekt ten tłumaczono oddziaływaniem między ferromagnetyczną warstwą Co i antyferromagnetyczną CoO [59]. Efekt EB można obserwować jeśli próbkę posiadającą fazę FM i AFM schłodzimy w stałym polu magnetycznym do temperatury poniżej temperatury Néela (T_N). Zjawisko anizotropii jednokierunkowej polega na tym, że na styku FM/AFM, kierunek namagnesowania warstwy ferromagnetycznej jest ograniczany przez sprzężenie z warstwą antyferromagnetyczną [60], co widoczne jest w postaci niesymetrycznej pętli histerezy (Rys. 1.6). Po schłodzeniu materiału do tak zwanej temperatury blokowania, pętla histerezy staje się niesymetryczna i przesunięta w punkcie $H = 0$ o wartość pola „exchange bias” $H_E = \frac{H_1 + H_2}{2}$, gdzie odpowiednio H_1 i H_2 to ujemne i dodatnie pole pętli histerezy odpowiadające zerowej magnetyzacji. Zazwyczaj pętla histerezy przesunięta jest w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola, co oznacza, że pole H_E jest ujemne. Wielkość H_E zależy od orientacji fazy FM oraz orientacji momentów magnetycznych w podsieci AFM [61].



Rysunek 1.6: Symetryczna pętla histerezy (a) oraz niesymetryczna pętla histerezy (b).

Oprócz międzypowierzchni AFM/FM anizotropia EB może występować na międzypowierzchniach ferrimagnetyk/FM, ferrimagnetyk/AFM, szkło spinowe/FM, FM/FM. Efekt anizotropii jednokierunkowej indukowanej oddziaływaniami wymiennymi jest obserwowany także w materiałach takich, jak magnetyczne nanocząstki [62], szkła spinowe [60], polikrystaliczne stopy Ni-Mn-Sn [11] i Ni-Mn-Sb [10], czy Ni-Mn-In [12, 61].

W niestechiometrycznych stopach Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$) większośćowy wkład do momentu magnetycznego mają atomy Mn i właśnie z oddziaływaniami pomiędzy manganami związane jest występowanie efektu EB.

1.2.3. Efekt magnetokaloryczny

Występowanie efektu magnetokalorycznego zaobserwowano w różnych materiałach, a sam efekt bazuje na fakcie, że przy ustalonej temperaturze entropię układu można zmienić stosując pole magnetyczne. Intensywne badania nad materiałami wykazującymi efekt magnetokaloryczny są między innymi umotywowane perspektywą wykorzystania w ekologicznym chłodnictwie.

Efekt magnetokaloryczny jest własnością, którą wykazują wszystkie materiały magnetyczne. Wynika on ze sprzęgania podsieci magnetycznej pod wpływem działania zewnętrznego pola magnetycznego. W uproszczeniu można powiedzieć, że w warunkach adiabatycznego chłodzenia, po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego do materiału magnetycznego, jego momenty magnetyczne są porządkowane, co oznacza, że zmniejszony zostaje magnetyczny wkład do entropii całkowitej układu, a przy stałym ciśnieniu, wkład do całkowitej entropii układu pochodzi od następujących składników

[63]:

$$S(H, T) = S_M(H, T) + S_l(T) + S_e(T), \quad (1.1)$$

gdzie $S_M(H, T)$ oznacza wkład magnetyczny namagnesowanego materiału do entropii całkowitej, $S_l(T)$ jest entropią związaną z drganiami sieci krystalicznej, $S_e(T)$ entropia elektronów swobodnych. Równanie (1.1) jest w pełni słuszne dla materiałów magnetycznych zawierających elementy ziem rzadkich, nieco inaczej jest dla materiałów, w których własności magnetyczne związane są z elektronami $3d$. Magnetyzm pochodzący od elektronów $3d$ ma charakter wędrowny, i wówczas rozróżnienie entropii sieci krystalicznej jest możliwe tylko wtedy, gdy oddziaływanie elektron-fonon nie jest uwzględniane [64].

Effekt magnetokaloryczny można dobrze zobrazować na przykładzie układu spinów, który znajduje się w fazie paramagnetycznej bądź ferromagnetycznej w temperaturze bliskiej temperaturze uporządkowania magnetycznego. Jak zostało wcześniej wspomniane, przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do uporządkowania struktury magnetycznej, a tym samym zmniejszenia S_M . Zakładając, że proces jest adiabatyczny, całkowita entropia układu jest stała, więc człon S_l musi być większy, a tym samym wzrośnie temperatura układu. W wyniku zjawiska odwrotnego, czyli roznamagnesowania temperatura układu zmaleje i właśnie ten efekt jest podstawą działania chodziarek magnetycznych.

Rozdział 2

Elektronowy rezonans magnetyczny

Paramagnetyki to grupa materiałów magnetycznych, które posiadają stały, niewielki moment magnetyczny (znacznie mniejszy niż w ferromagnetykach). Po włączeniu zewnętrznego pola magnetycznego, momenty magnetyczne będą się ustawiać w kierunku równoległym do pola, jednak proces porządkowania materiału, a tym samym wypadkowy moment magnetyczny jest znacznie ograniczony przez fluktuacje termiczne. Energia drgań termicznych jest na tyle duża w stosunku do oddziaływań wymiennych, że po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetyzacja znów spada.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (ang. *electron paramagnetic resonance* - EPR) pierwszy raz został zaobserwowany przez Zawojskiego w 1944 roku w trakcie badań nad solami metali przejściowych. Dzięki odkryciu Zawojskiego powstała metoda pozwalająca badać strukturę elektronową molekuł oraz ciał stałych. Obecnie technika EPR jest stosowana między innymi do badania: rodników, jonów metali przejściowych, defektów w ciałach stałych, metali.

Substancje paramagnetyczne nie są jedyną grupą, którą można badać metodami rezonansu elektronowego. Dla materiałów ferromagnetycznych mówi się o rezonansie ferromagnetycznym (FMR), dla antyferromagnetyków o rezonansie antyferromagnetycznym (AFMR), dlatego istnieje bardziej ogólna nazwa - elektronowy rezonans magnetyczny (EMR, z ang. *electron magnetic resonance*), która zawiera w sobie wszystkie wcześniej wymienione typy rezonansów.

2.1. Elektronowy rezonans paramagnetyczny w ujęciu klasycznym

Elektronowy rezonans magnetyczny może być wyjaśniony na gruncie fizyki klasycznej, w oparciu o zjawisko precesji Larmora. Do opisu układu spinów można użyć równań analogicznych, do tych stosowanych w mechanice bryły sztywnej do opisu ruchu bąka symetrycznego [65, 66]. Umieszczając w jednorodnym polu magnetycznym $\mathbf{B}_0$ dipol magnetyczny (przyjmujemy, że wektor $\mathbf{B}_0$ jest równoległy do osi z układu współrzędnych związanego z dipolem) o momencie magnetycznym $\boldsymbol{\mu}$ i momencie pędu $\mathbf{J}$, można zauważyć, że $\boldsymbol{\mu}$ będzie wirował wokół kierunku $\mathbf{B}_0$ z tak zwaną częstością Larmora ω_0 , równą:

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0, \quad (2.1)$$

gdzie, γ współczynnik giromagnetyczny (dla momentu magnetycznego elektronu jest on równy $\gamma = -g_e \frac{|e|}{2m_e}$). Moment magnetyczny i moment pędu są do siebie proporcjonalne:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J}. \quad (2.2)$$

Działanie pola magnetycznego na moment magnetyczny $\boldsymbol{\mu}$ skutkuje pojawieniem się w płaszczyźnie xy momentu siły $\mathbf{N}_\mu$

$$\mathbf{N}_\mu = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0, \quad (2.3)$$

który powoduje precesję wektora $\boldsymbol{\mu}$ wokół wektora indukcji (Rys. 2.1). Po uwzględnieniu (2.2) i (2.3), równanie ruchu obrotowego wygląda następująco:

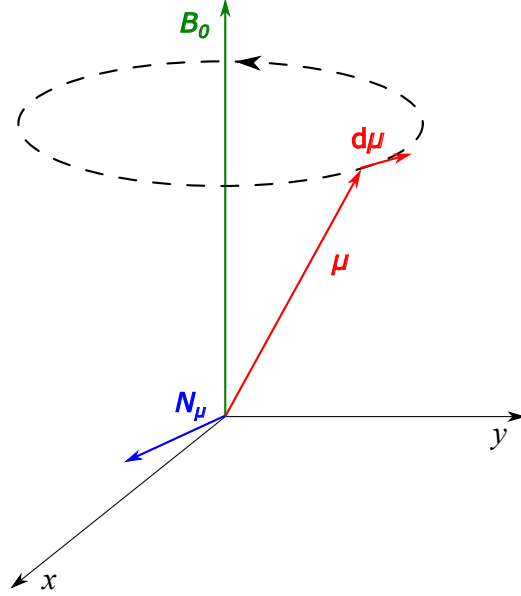
$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0. \quad (2.4)$$

Dla ułatwienia dalszych rozważań, zwyczajowo wprowadza się rotujący układ współrzędnych $x'y'z'$ (Rys. 2.2), wirujący z częstością ω . Transformacja pochodnej wektora $\mathbf{A}$ po czasie, ze stacjonarnego układu współrzędnych do układu wirującego opisana jest relacją [67]:

$$\left(\frac{d\mathbf{A}}{dt} \right)_{x'y'z'} = \frac{d\mathbf{A}}{dt} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A}. \quad (2.5)$$

gdzie $\boldsymbol{\omega}$ jest prędkością z jaką wiruje układ. Po uwzględnieniu (2.5) równanie ruchu (2.4) wygląda następująco:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} \right)_{x'y'z'} = \gamma \boldsymbol{\mu} \times \left(\mathbf{B}_0 - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} \right). \quad (2.6)$$

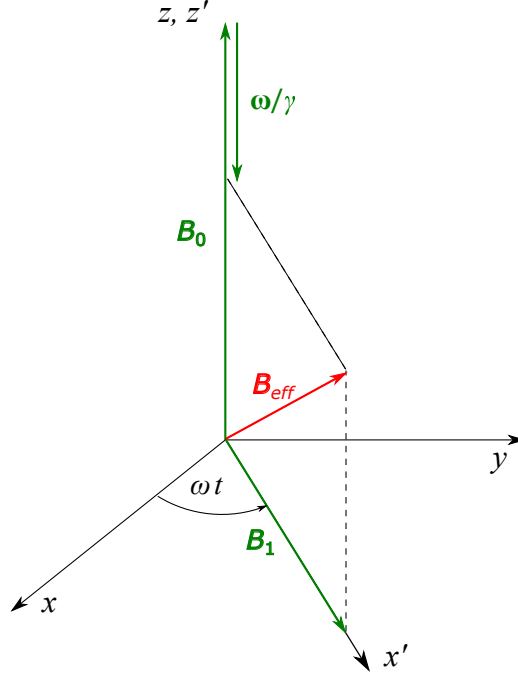


Rysunek 2.1: Schemat przedstawiający precesję Larmora na przykładzie rotacji wektora momentu magnetycznego μ elektronu wokół wektora $\mathbf{B}_0$ oraz działający na niego moment siły $\mathbf{N}_\mu$

W układzie współrzędnych $x'y'z'$ moment magnetyczny nie oddziałuje z polem $\mathbf{B}_0$, a z polem efektywnym $\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B}_0 - \boldsymbol{\omega}/\gamma$ i wiruje wokół kierunku $\mathbf{B}_{eff}$. Gdy częstość ω jest równa częstości Larmora, wówczas pole $\mathbf{B}_{eff}$ będzie równe zero, a moment magnetyczny μ będzie w spoczynku względem wirującego układu. Wprowadzamy dodatkowe słabe pole $\mathbf{B}_1$ o wysokiej częstości, które leży w płaszczyźnie xy oraz w układzie współrzędnych xyz zmienia się z częstością ω , natomiast względem układu wirującego jest niezmiennie. Po uwzględnieniu pola $\mathbf{B}_1$, równanie (2.6) przyjmuje następującą postać:

$$\left(\frac{d\mu}{dt} \right)_{x'y'z'} = \gamma \mu \times \left(\mathbf{B}_0 - \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \mathbf{B}_1 \right). \quad (2.7)$$

Jeśli wartość pola efektywnego w kierunku z spełnia warunek $B_{eff}^{(z)} \gg B_1$, to pole $\mathbf{B}_1$ nie wpływa na precesję momentu μ . Natomiast w przypadku, gdy $B_{eff}^{(z)} \approx B_1$, wpływ pola oscylującego będzie widoczny, a przy spełnieniu warunku $\omega = \omega_0$, jedynym polem, które działa na moment μ będzie słabe pole $\mathbf{B}_1$. Przyłożenie znacznie słabszego, zmiennego pola $\mathbf{B}_1$, pozwala zmienić orientację momentu magnetycznego względem pola $\mathbf{B}_0$ i wówczas mówimy, że pole $\mathbf{B}_1$ jest w rezonansie z momentem μ [65].



Rysunek 2.2: Efektywne pole magnetyczne $\mathbf{B}_{eff}$ w wirującym układzie współrzędnych $x'y'z'$.

2.2. Równania Blocha

Chcąc opisać zjawisko rezonansu magnetycznego w układach makroskopowych, gdzie moment magnetyczny jest momentem magnetycznym związanym ze spinem jądrowym lub spinem niesparowanych elektronów, wprowadza się wektor magnetyzacji, nazywany inaczej namagnesowaniem:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (2.8)$$

gdzie, V jest objętością próbki. W odróżnieniu od rozważanego w podrozdziale 2.1 momentu magnetycznego $\boldsymbol{\mu}$, związanego z pojedynczym dipolem magnetycznym, makroskopowa wielkość $\mathbf{M}$ nie wykonuje precesji w stałym polu o indukcji $\mathbf{B}_0$. Rozbieżność tę można wyjaśnić rozkładając wektor $\boldsymbol{\mu}$ na składowe. Składowe μ_x i μ_y rotują w płaszczyźnie xy , natomiast składowa μ_z pozostaje w spoczynku. Dla n wektorów $\boldsymbol{\mu}_i$, ze względu na brak koherencji między poszczególnymi składowymi $\mu_x^{(i)}$ i $\mu_y^{(i)}$ magnetyzacja w płaszczyźnie xy jest równa zero:

$$M_x = M_y = 0. \quad (2.9)$$

Natomiast składowe $\mu_z^{(i)}$ dadzą wkład do składowej magnetyzacji M_z równoległej do wektora indukcji $\mathbf{B}_0$. Przy włączonym polu $\mathbf{B}_0$, wektor namagnesowania $\mathbf{M}$ będzie miał składowe $M_x = M_y = 0$ oraz $M_z = M_0$, gdzie $|M_0|$

jest magnetyzacją nasycenia. Magnetyzacja wzdłuż kierunku z osiągnie maksimum po pewnym czasie, a dynamika tego procesu opisana jest równaniem:

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1}, \quad (2.10)$$

gdzie T_1 to czas charakterystyczny dla polaryzacji magnetycznej próbki. Rozwiązanie równania (2.10) wygląda następująco:

$$M_z(t) = M_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]. \quad (2.11)$$

Analizując równanie (2.11) widać, że czas T_1 jest związany z narastaniem składowej $M_z(t)$ w przypadku obecności pola $\mathbf{B}_0$ lub jej zaniku przy wyłączeniu pola. Ponieważ w tym procesie obserwujemy się wyłącznie zmiany namagnesowania wzdłuż kierunku z , dlatego czas T_1 nazywany jest czasem relaksacji podłużnej.

Przyrost składowej M_z następuje wskutek porządkowania spinów względem kierunku $\mathbf{B}_0$, co zgodnie z wzorem $U = -\mathbf{M}_0 \cdot \mathbf{B}_0$ prowadzi do zmniejszenia energii próbki (najmniejsza energia, gdy $\mathbf{M}_0 \parallel \mathbf{B}_0$). Ponieważ traktujemy próbkę jako układ izolowany, to nadmiar energii od układu spinów musi zostać przekazany do „reszty” próbki, nazywanej siecią. W związku z tym czas relaksacji T_1 nazywany jest również czasem relaksacji spin-sieć [65].

Przyłożenie wirującego pola $\mathbf{B}_1$, które jest prostopadłe do $\mathbf{B}_0$ i którego częstość jest bliska lub równa częstości Larmora, skutkuje pojawieniem się poprzecznej magnetyzacji, ponieważ ruch poszczególnych momentów magnetycznych $\boldsymbol{\mu}_i$ staje się uporządkowany. Proces pojawienia się lub zanikania składowych M_x oraz M_y opisuje równanie różniczkowe

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (2.12)$$

a jego rozwiązaniem jest funkcja wykładnicza

$$M_{x,y} = M_{0\perp} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (2.13)$$

gdzie T_2 jest czasem związanym z zanikiem lub narastaniem magnetyzacji poprzecznej, więc nazywany jest czasem relaksacji poprzecznej, bądź czasem relaksacji spin-spin, ponieważ jest czasem ustalania równowagi w układzie spinów.

Fundamentalne równanie w teorii rezonansów magnetycznych zostało sformułowane w 1946 roku przez Feliksa Blocha [68]. Bloch zauważył, że oddziaływanie między spinami ma wpływ na makroskopową wielkość $\mathbf{M}$, a samo

równanie można wyprowadzić dodając do (2.4) człony relaksacyjne magnetyzacji (2.10) i (2.12):

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}) - \hat{\mathbf{i}} \frac{M_x}{T_2} - \hat{\mathbf{j}} \frac{M_y}{T_2} - \hat{\mathbf{k}} \frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (2.14)$$

Przez $\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}}$ oznaczamy odpowiednio wersory osi x, y, z . Tak jak w równaniu (2.4), lewa strona równania (2.14) opisuje dynamikę zmiany, w tym wypadku magnetyzacji $\mathbf{M}$, na skutek działania momentu siły $\mathbf{M} \times \mathbf{B}$. Jeśli wektor $\mathbf{M}$ jest ustawiony równolegle do osi z , wówczas równanie znacznie się upraszcza i po jego prawej stronie zostaje tylko ostatni człon opisujący relaksację podłużną.

Nie będziemy szczegółowo przedstawiać sposobu rozwiązywania równania (2.14), a przedstawimy jedynie najważniejsze wyniki. Dokładne rozwiązanie można znaleźć między innymi w podręczniku Stankowskiego i Hilczera [65]. Równanie Blocha rozwiązuje się przyjmując, że wektor namagnesowania $\mathbf{M}$ znajduje się w stanie ustalonym, czyli

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = 0. \quad (2.15)$$

Aby warunek (2.15) był spełniony, pole $\mathbf{B}_1$ musi działać przez okres czasu potrzebny na uzyskanie stanu równowagi pomiędzy ruchem precesyjnym a procesami relaksacji spin-spin oraz spin-sieć. Jako rozwiązanie otrzymujemy trzy równania na składowe wektora namagnesowania:

$$M_x = M_0 \gamma B_1 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2 \cos \omega t + \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.16)$$

$$M_y = M_0 \gamma B_1 T_2 \frac{\cos \omega t - (\omega_0 - \omega) T_2 \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.17)$$

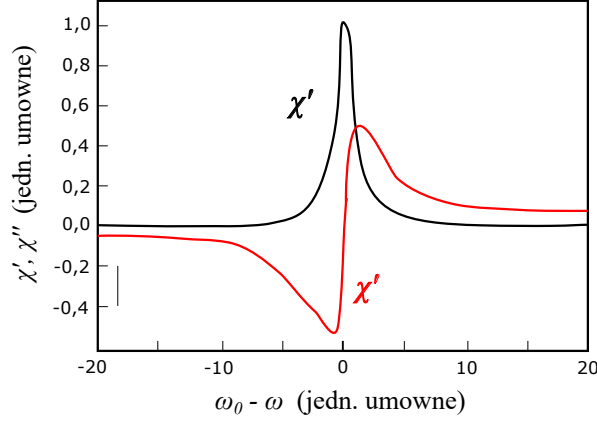
$$M_z = M_0 \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \quad (2.18)$$

Wprowadzamy pojęcie dynamicznej podatności magnetycznej, która jest związana z polem B_1 . Podatność dynamiczna ($\chi = \chi' - i\chi''$) składa się z dwóch części: dyspersyjnej χ' zgodnej w fazie z oscylującym polem B_1 oraz absorpcyjnej χ'' przesuniętej w fazie o $\pi/2$. Składowa M_x zapisana przy pomocy χ' i χ'' , wygląda następująco:

$$M_x = B_1 (\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t). \quad (2.19)$$

Wprowadzając statyczną podatność magnetyczną $\chi_0 = M_0/B_0$, można wyznaczyć χ' i χ''

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.20)$$

Rysunek 2.3: Wykresy funkcji $\chi'(\omega_0 - \omega)$ i $\chi''(\omega_0 - \omega)$.

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \quad (2.21)$$

Jeżeli B_1 jest małe, to $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, wówczas równania (2.20) i (2.21) będą wyglądały następująco [69]:

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \quad (2.22)$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}. \quad (2.23)$$

Wykresy funkcji $\chi'(\omega_0 - \omega)$ i $\chi''(\omega_0 - \omega)$ przedstawione są na rysunku 2.3. Gdy spełniony jest warunek rezonansu $\omega = \omega_0$, część dyspersyjna χ' wynosi zero, natomiast χ'' przyjmuje wartość maksymalną

$$\chi''(0) = \omega_0 \chi_0 T_2. \quad (2.24)$$

Wykres funkcji $\chi''(\omega_0 - \omega)$ opisanej wzorem (2.23) ma kształt linii Lorentza, właśnie taki kształt linii, a dokładniej jej pochodnej obserwujemy w spektroskopii EPR. Wprowadzając szerokość funkcji Lorentza $1/T_2 \equiv \Delta\omega$, równania (2.22) i (2.23) można zapisać w bardziej popularnej formie

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 \frac{\omega_0 - \omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 - \omega)^2}, \quad (2.25)$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (2.26)$$

2.3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny w ujęciu kwantowym

Zjawisko EMR można opisać również stosując metody fizyki kwantowej, wówczas spinowy moment magnetyczny elektronu wyraża się następującym równaniem:

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_e \mu_B \mathbf{S}, \quad (2.27)$$

gdzie g oznacza współczynnik rozszczepienia spektroskopowego i dla swobodnego elektronu wynosi $g_e = 2,0023$, μ_B to magneton Bohra ($\mu_B = 9,27409994 \cdot 10^{-24}$ J/T), $\mathbf{S}$ – spin elektronu. Z równania (2.27) widać, że wektor $\boldsymbol{\mu}_S$ przyjmuje wartości dyskretne ze względu na kwantowanie spinu $\mathbf{S}$. Ponadto znak minus oznacza, że wektory $\boldsymbol{\mu}_S$ i $\mathbf{S}$ są antyrównoległe. Jeśli umieścimy taki dipol magnetyczny w stałym polu magnetycznym, zadanym przez wektor indukcji magnetycznej $\mathbf{B}$, to energia ich oddziaływania wyrażona będzie wzorem:

$$E = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B}. \quad (2.28)$$

Przyjmując, że wektor $\mathbf{B}$ posiada tylko składową z ($\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$), wówczas równanie (2.28) przyjmuje postać:

$$E = -\mu_z \cdot B_0. \quad (2.29)$$

Składowa momentu magnetycznego μ_z jest równa:

$$\mu_z = -g \mu_B m_S, \quad (2.30)$$

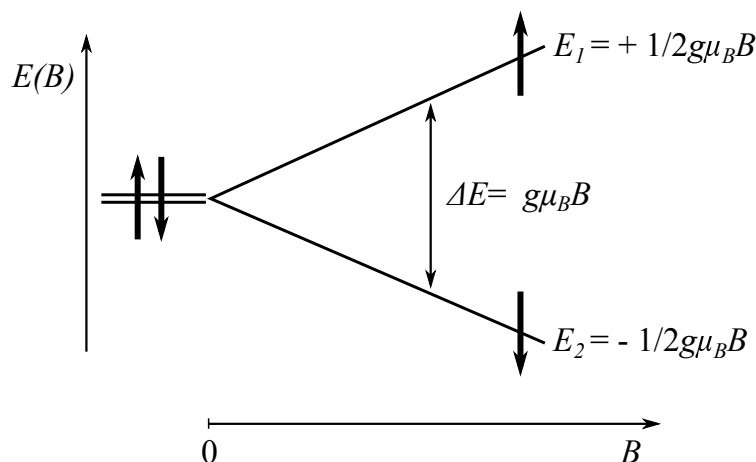
gdzie m_S jest spinową magnetyczną liczbą kwantową. Podstawiając równanie (2.30) do (2.29) otrzymujemy wyrażenie na energię elektronu w polu magnetycznym w postaci:

$$E = m_S g \mu_B B. \quad (2.31)$$

Widać, że energia układu spinów w polu magnetycznym również jest skwantowana. Biorąc najprostszy przykład, czyli pojedynczy elektron, spinowa magnetyczna liczba kwantowa będzie przyjmować wartości $m_S = \pm \frac{1}{2}$. Jak widać w zewnętrznym polu magnetycznym powstają dwa dozwolone poziomy energetyczne E_α (stan α , $m_S = +\frac{1}{2}$) i E_β (stan β , $m_S = -\frac{1}{2}$):

$$E_\alpha = +\frac{1}{2} g \mu_B B,$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g \mu_B B.$$



Rysunek 2.4: Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych elektronu w zewnętrznym polu B .

Znika degeneracja występująca w zerowym polu, a tak powstałe poziomy energetyczne nazywamy poziomami Zeemana (Rys. 2.4), natomiast sam efekt rozszczepienia poziomów energetycznych w polu, zjawiskiem Zeemana.

Różnica energii między poziomem E_α a E_β jest funkcją liniową indukcji magnetycznej $\mathbf{B}$ przyłożonego pola i dana jest wzorem:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = +\frac{1}{2}g\mu_B B - -\frac{1}{2}g\mu_B B = g\mu_B B. \quad (2.32)$$

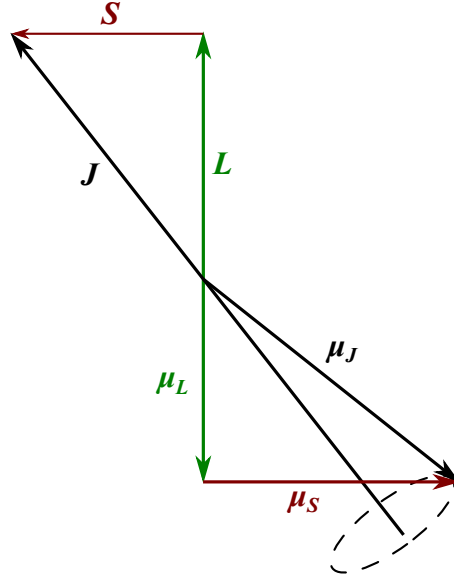
Jeżeli do układu przedstawionego na rysunku 2.4 dostarczy się kwant promieniowania elektromagnetycznego $h\nu$ o odpowiedniej częstotliwości, przy określonej wartości indukcji B można wywołać przejścia pomiędzy poziomami E_α i E_β spełniając warunek rezonansu:

$$h\nu = g\mu_B B_r, \quad (2.33)$$

gdzie h – stała Plancka, ν – częstotliwość pola elektromagnetycznego, B_r – pole, przy którym następuje rezonans (pole rezonansowe). Na skutek rezonansowej absorpcji promieniowania może nastąpić przejścia z dolnego poziomu na górny lub na odwrót, z jednakowym prawdopodobieństwem. Takie zjawisko nazywa się elektronowym rezonansem paramagnetycznym. Standardowo w technice EPR zmienne pole jest polem mikrofalowym (najczęściej pasmo X – 9,4 GHz) o ustalonej częstotliwości, a ze względów aparaturowych w celu zaobserwowania rezonansu liniowo zmienia się wartość pola B .

Gdy mamy do czynienia z atomami lub jonami, należy rozważać całkowity spin będący sumą wszystkich spinów w atomie:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \quad (2.34)$$



Rysunek 2.5: Wektorowe dodawanie momentów pędu $\mathbf{S}$ i $\mathbf{L}$ oraz momentów magnetycznych $\boldsymbol{\mu}_S$ i $\boldsymbol{\mu}_L$.

oraz całkowity orbitalny moment pędu $\mathbf{L}$, który dla atomu zdefiniowany jest jako:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i. \quad (2.35)$$

Zarówno wartość $\mathbf{S}$, jak i $\mathbf{L}$ jest różna od zera tylko dla atomów z niezapełnioną zewnętrzną powłoką, a sprzężenie spin-orbita daje wektor całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$:

$$\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}. \quad (2.36)$$

W polu magnetycznym z wektorem całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$ związany jest całkowity moment magnetyczny $\boldsymbol{\mu}_J$ (Rys. 2.5), będący sumą spinowego momentu magnetycznego $\boldsymbol{\mu}_S = -g\mu_B\mathbf{S}$ i orbitalnego momentu magnetycznego $\boldsymbol{\mu}_L = -g\mu_B\mathbf{L}$:

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_S + \boldsymbol{\mu}_L. \quad (2.37)$$

W odróżnieniu od wektorów $\mathbf{L}$ i $\mathbf{S}$ i odpowiadających im momentów magnetycznych, wektor całkowitego momentu pędu $\mathbf{J}$ i wektor całkowitego momentu magnetycznego $\boldsymbol{\mu}_J$ nie muszą być kolinearne. Wektor $\boldsymbol{\mu}_J$ wykonuje precesję wokół kierunku wektora $\mathbf{J}$, a wielkością mierzalną jest rzut $\boldsymbol{\mu}_J$ na kierunek $\mathbf{J}$, równy:

$$\boldsymbol{\mu}_J = -g_J\mu_B\mathbf{J}, \quad (2.38)$$

gdzie czynnik g_J jest równy:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.39)$$

i znany jest jako czynnik Landego.

Rzeczywisty eksperyment EPR nie jest realizowany na pojedynczym dipolu magnetycznym, jak było pokazane na przykładzie powyżej (Rys. 2.4), a na dużej populacji. Jej wielkość jest proporcjonalna do intensywności całkowitej sygnалу EPR.

Innym parametrem związanym z liczbą momentów magnetycznych w jednostce objętości jest magnetyzacja. Jej wartość zależy od obsadzenia poziomów energetycznych w polu magnetycznym. W temperaturze 0 K obsadzone będą tylko poziomy o najniższej energii. Zakładając, że mamy do czynienia z układem N atomów, magnetyzację można wyrazić jako:

$$M = -Ng_JJ\mu_B. \quad (2.40)$$

W wyższych temperaturach obsadzane będą również poziomy o wyższej energii i dla takiego przypadku wzór (2.40) nie będzie prawdziwy. Taki układ podlega statystyce Boltzmanna, więc prawdopodobieństwo P_i , że atom w temperaturze T znajduje się w stanie o energii E_i równe jest:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_BT)}{\sum_i \exp(-E_i/k_BT)}, \quad (2.41)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna ($k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23}$ J/K). Magnetyzację M można wyrazić przy pomocy wartości średniej momentu magnetycznego $\langle \mu \rangle$:

$$M = N \langle \mu \rangle. \quad (2.42)$$

Średnia wartość $\langle \mu \rangle$, liczona jest z uwzględnieniem wszystkich stanów wraz z prawdopodobieństwem ich wystąpienia w danej temperaturze. Równanie (2.42) może być zapisane następująco:

$$M = N \frac{\sum_{m=-m_J}^{m_J} -g_J m \mu_B \exp(-g_J m \mu_B B / k_B T)}{\sum_{m=-J}^J \exp(-g_J m \mu_B B / k_B T)}, \quad (2.43)$$

gdzie m_J oznacza rzut całkowitego momentu pędu. Po przekształceniach, które są szczegółowo przedstawione w pozycji [70], otrzymujemy:

$$M = Ng_J\mu_B J B_J(y), \quad (2.44)$$

gdzie $B_J(y)$ jest funkcją Brillouina:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J}, \quad (2.45)$$

a zmienna y jest równa:

$$y = \frac{g_J \mu_B B}{k_B T}. \quad (2.46)$$

Wyrażenie (2.44) opisujące magnetyzację znacznie się uprości przy założeniu, że $y \ll 1$ (wysoka temperatura i małe pole B). Rozwijając funkcję Brillouina $B_J(J)$ względem y otrzymamy:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J}y - \frac{((J+1)^2 + J^2)(J+1)}{90J^3}y^3 + \dots \quad (2.47)$$

Ze względu na małą wartość y istotny jest tylko pierwszy człon rozwinięcia (2.47). Podstawiając ten wynik do równania (2.44) otrzymujemy:

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{J} \cdot \frac{Jg\mu_B B}{k_B T} = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2 B}{3k_B T}. \quad (2.48)$$

Korzystając z definicji podatności magnetycznej $\chi = M/H$, ($B = \mu H$) można zapisać:

$$\chi = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (2.49)$$

Równanie (2.49) to prawo Curie, gdzie stałą C nazywamy stałą Curie:

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B}. \quad (2.50)$$

2.4. Rezonans ferromagnetyczny

Szczególnym przypadkiem EMR jest rezonans ferromagnetyczny (FMR). Opis zjawiska jest analogiczny do przedstawionego wcześniej elektronowego rezonansu paramagnetycznego w ujęciu klasycznym (podrozdziały 2.1 i 2.2). Jeżeli potraktujemy układ oddziałujących momentów magnetycznych jako makrospin, wówczas poprawne będzie użycie równania [67]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}_0). \quad (2.51)$$

W ferromagnetykach oprócz zewnętrznego pola $\mathbf{H}_0 = \mathbf{B}_0/\mu_0$ mówi się o polu wewnętrznym $\mathbf{H}_{int} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_d$ obecnym wewnątrz próbki, gdzie $\mathbf{H}_d$ jest polem rozmagnesowania:

$$\mathbf{H}_d = -\mathcal{N}\mathbf{M}, \quad (2.52)$$

a $\mathcal{N}$ oznacza tensor rozmagnesowania i przyjmując, że ma postać diagonalną:

$$\mathcal{N} = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix}. \quad (2.53)$$

W przypadku materiałów wykazujących anizotropię magnetokrystaliczną, w równaniach trzeba uwzględnić również pole anizotropii H_a

Przykładając stałe pole magnetyczne oraz przyjmując następujące założenia:

- tensor rozmagnesowania jest diagonalny,
- pole mikrofalowe jest znacznie słabsze od pola stałego (warunek identyczny jak przy klasycznym opisie EPR),
- $\mathbf{M} \approx M_s \mathbf{e}_z + \mathbf{m}(t)$, gdzie $\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}_0 e^{i\omega t}$,

można znaleźć częstość rezonansową, która jest rozwiązaniem równania (2.51):

$$\omega_0^2 = \mu_0^2 \gamma^2 [H'_0 + (N_x - N_y) M] [H'_0 + (N_y - N_z) M]. \quad (2.54)$$

Istnieją szczególne przypadki, dla różnych kształtów próbki, kiedy równanie (2.54), nazywane równaniem Kittela, znacznie się upraszcza.

Do rejestracji sygnału FMR wykorzystuje się standardowe spektrometry EPR. Ze względu na fakt, że magnetyzacja ferromagnetyka jest spowodowana głównie przez elektrony, to pasma częstotliwości wykorzystywane do detekcji sygnału FMR są takie same jak w przypadku EPR. Niepożądanym zjawiskiem towarzyszącym rezonansowi elektronowemu w metalach jest efekt naskórkowy (dokładniej opisany w podrozdziale 2.5), ograniczający głębokość wnikania promieniowania mikrofalowego wewnątrz próbki. W rezonansie FMR promieniowanie mikrofalowe powinno penetrować całą objętość próbki, tak aby wszystkie spiny obracały się kolektywnie, tworząc duży, wypadkowy moment. Tak więc, aby zaobserwować, rezonans ferromagnetyczny, należy nałożyć ograniczenia dotyczące maksymalnych wymiarów próbek (dla częstotliwości 10 GHz głębokość wnikania to około $1 \cdot 10^{-6}$ m). Dlatego w praktyce rezonans FMR najczęściej obserwuje się dla cienkich warstw, bądź proszków [67].

2.5. Elektronowy rezonans magnetyczny w metalach

Rozpatrzmy wpływ oddziaływania pomiędzy jonami magnetycznymi a elektronami przewodnictwa na dynamikę jonów. Oddziaływanie między nimi można przybliżyć poprzez użycie pola molekularnego. W takim przypadku statyczną magnetyzację dla jonów $\mathbf{M}_s$ i elektronów przewodnictwa $\mathbf{M}_e$ zapisujemy [71]

$$\mathbf{M}_s \equiv \chi_s \mathbf{H}_0 = \chi_s^0 (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e), \quad (2.55)$$

$$\mathbf{M}_e \equiv \chi_e \mathbf{H}_0 = \chi_e^0 (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_s), \quad (2.56)$$

a χ_s^0 i χ_e^0 są odpowiednio równe

$$\chi_s^0 = (g_s \mu_B)^2 \frac{S(S+1)}{3k_B T}, \quad (2.57)$$

$$\chi_e^0 = \frac{1}{2} (g_e \mu_B)^2 \varrho, \quad (2.58)$$

gdzie ϱ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego, g_s jest czynnikiem g jonu, natomiast λ jest parametrem pola molekularnego, zdefiniowanym w następujący sposób:

$$\lambda = \frac{2J}{g_e g_s \mu_B^2}.$$

Postępując jak w pracy [71] możemy zapisać Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{H}. \quad (2.59)$$

Magnetyzację $\mathbf{M}_s$ możemy zapisać jako

$$\mathbf{M}_s = g_s \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i. \quad (2.60)$$

Podstawiając równanie (2.60) do (2.59) oraz za $\mathbf{H}$ wyrażenie $\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e$ otrzymamy

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -g_s \mu_B \left(\sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{H}_0 + \lambda \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{M}_e \right) = \\ &= -g_s \mu_B \sum_i (\mathbf{S}_i \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{S}_i \chi_e \mathbf{H}_0) = \\ &= -g_s \mu_B (1 + \lambda \chi_e) \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{H}_0. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Równanie ruchu dla momentu magnetycznego jonu (pomijając wyraz tłumiący) wyraża się wzorem

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{M}_s &= g_s \mu_B \mathbf{M}_s \times (\mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{M}_e) = \\ &= g_s \mu_B \mathbf{M}_s \times (\mathbf{H}_0 + \lambda \chi_e \mathbf{H}_0) = \\ &= g_s \mu_B (1 + \lambda \chi_e) \mathbf{M}_s \times \mathbf{H}_0. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Wprowadźmy efektywny czynnik g_{eff}

$$\begin{aligned} g_{eff} &= g_s (1 + \lambda \chi_e) = g_s \left(1 + \lambda \chi_e^0 (1 + \lambda \chi_s) \right) = \\ &= g_s \left(1 + \lambda \chi_e^0 + \lambda^2 \chi_e^0 \chi_s^0 \right) = g_s + g_s \lambda \chi_e^0 + g_s \lambda^2 \chi_e^0 \chi_s^0. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Pierwsze dwa człony równania (2.63)

$$g_s + g_s \lambda \chi_e^0 \equiv g_s + \Delta g_s \quad (2.64)$$

są niezależne od koncentracji i temperatury. Symbol g_s oznacza czynnik g dla jonu a Δg_s to tak zwane przesunięcie Knight'a (ang. *Knight g-shift*). Ostatni wyraz w równaniu (2.63) zależy natomiast od temperatury T i koncentracji c zgodnie z poniższym wzorem

$$g_s \lambda^2 \chi_e^0 \chi_s \equiv \Delta g'_s \sim \frac{c}{T}. \quad (2.65)$$

W przypadku, gdy $\mathbf{M}_e$ nie zmienia się wystarczająco szybko, żeby „nadażyć” za polem mikrofalowym (to jest zmieniać się zgodnie ze zmianami pola) widoczne są oba przesunięcia czynnika g . Mówi się wtedy o tak zwanym reżimie adiabatycznym. Przypadek, w którym $\mathbf{M}_e$ zmienia się zgodnie ze zmiennym polem wewnętrznym nazywamy reżimem izotermicznym. Wówczas obserwuje się tylko przesunięcie Knight'a, a wyraz $\Delta g'_s$ nie jest widoczny. Ten przypadek określony jest mianem izotermicznego.

Oba omówione przypadki różnią się także zależnością szerokości linii rezonansowej jonów magnetycznych od temperatury. Dla reżimu adiabatycznego szerokość linii związana jest z relaksacją Korringa i zmienia się proporcjonalnie do temperatury $\Delta B \propto T$. W przypadku izotermicznym zależność także jest liniowa, ale dodatkowo występuje wyraz stały:

$$\Delta B \propto a + bT.$$

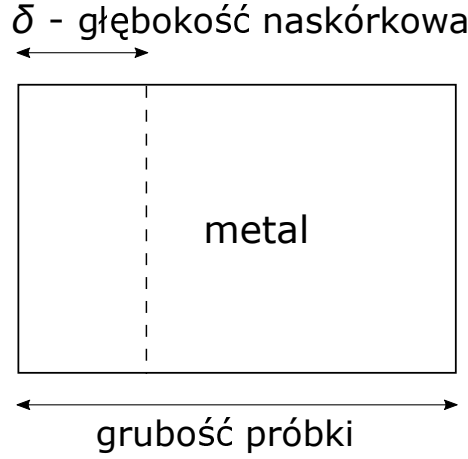
Szerzej te zależności przedstawione są w podrozdziale 4.1 przy omawianiu zależności temperaturowych linii rezonansowych dla stopu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Elektronowy rezonans spinowy elektronów przewodnictwa w metalach opisany został przez Fehera i Kipa [72] oraz Dysona [73], który przedstawił teoretyczny opis zjawiska. Teoria Dysona opiera się na dwóch głównych parametrach parametrach - pierwszy z nich, to $\lambda = d/\delta$ (d to grubość próbki, δ to głębokość naskórkowa (rys. 2.6)) natomiast drugi parametr $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ (T_D czas, w którym elektron wnika na głębokość naskórkową; T_2 czas relaksacji - w metalach $T_1 = T_2$). Promieniowanie mikrofalowe w przypadku próbek metalicznych może wnikać na bardzo niewielką głębokość δ nazywaną głębokością naskórkową [73], definiowaną jako (układ CGS)

$$\delta = \sqrt{\frac{c^2}{2\pi\sigma\omega}}, \quad (2.66)$$

gdzie c jest prędkością światła, σ to przewodnictwo elektryczne metalu, a ω to częstotliwość mikrofalowa.

Można rozróżnić dwa główne przypadki rezonansu w próbkach metalicznych. Kiedy czas T_T potrzebny na przebycie przez elektron drogi równej

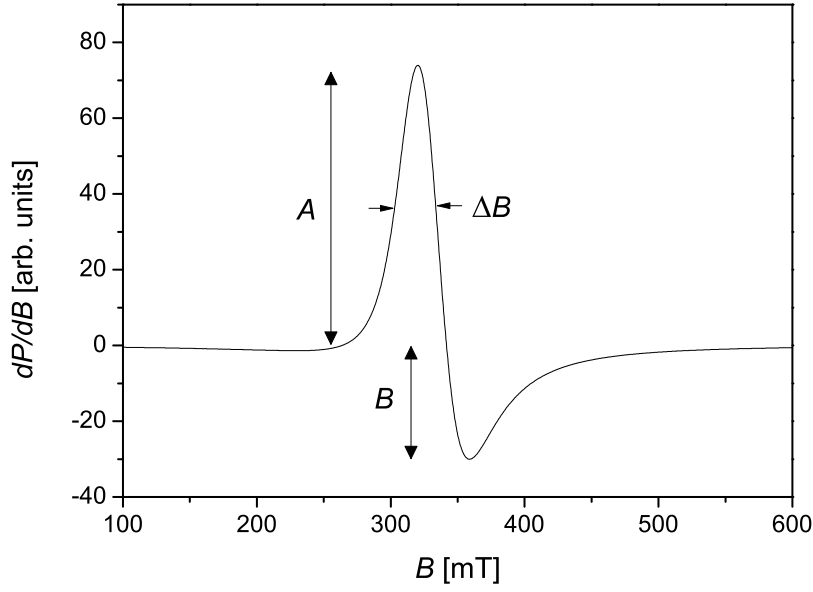


Rysunek 2.6: Schemat oddziaływania promieniowania mikrofalowego z próbką - ilustracja głębokości naskórkowej.

grubości próbki spełnia warunek $T_T \ll T_D$, lub inaczej kiedy głębokość naskórkowa jest większa od grubości próbki np. w przypadku cienkiej warstwy, wówczas obserwuje się symetryczną linię Lorentza. W teorii Dysona przyjmuje się, że elektrony zachowują się jak swobodne cząstki i moment magnetyczny elektronu też traktuje się jak moment swobodnej cząstki. Takie elektrony są wrażliwe na zmiany amplitudy i fazy pola mikrofalowego w próbce, a więc pola mikrofalowe oddziałuje z momentami magnetycznymi elektronów, co powoduje zniekształcenie linii rezonansowej. W przypadku, gdy głębokość naskórkowa δ jest znacznie mniejsza niż grubość próbki ($T_T \gg T_D$), wówczas promieniowanie mikrofalowe wnika jedynie na niewielką głębokość i jest częściowo rozpraszane, co skutkuje tym, że obserwowana linia rezonansowa jest asymetryczna (rys. 2.7). Linie o kształcie Dyonowskim występują także w przypadku sygnałów EMR rejestrowanych dla jonów w metalach [72, 71, 75]. Wzór opisujący taki kształt linii można wyprowadzić na podstawie równań (2.25) i (2.26) zawartych w podrozdziale 2.2. Funkcja opisująca linię o kształcie Dysona χ_D'' oprócz części absorpcyjnej podatności dynamicznej, będzie zawierała również wkład od części dyspersyjnej [75]:

$$\chi_D''(\omega) = \chi''(\omega) - \alpha \chi'(\omega), \quad (2.67)$$

gdzie α jest współczynnikiem asymetrii i może przyjmować wartości $0 \leq \alpha \leq 1$. Wartość $\alpha = 0$ odpowiada przypadkowi, gdy grubość próbki jest znacznie mniejsza od głębokości naskórkowej, a obserwowana linia jest zwykłą linią Lorentza. Drugi przypadek graniczny, gdy $\alpha = 1$ odpowiada sytuacji, gdy grubość próbki w kierunku prostopadłym do pola mikrofalowego, jest znacz-



Rysunek 2.7: Typowy kształt (linia Dysona) pierwszej pochodnej absorpcji elektronowego rezonansu magnetycznego dla próbki przewodzącej.

nie większa od głębokości naskórkowej. Równania (2.25) i (2.26) dobrze opisują linie EMR w przypadku, gdy obserwowane linie są dostatecznie wąskie $\Delta\omega < \omega_0$ [74]. Aby dobrze dopasować szersze linie, równania (2.25) i (2.26) należy uzupełnić o dodatkowy człon [75], wówczas zapiszemy je w formie

$$\chi' = \omega_0 \chi_0 \left[\frac{\omega_0 - \omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{\omega_0 + \omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \right], \quad (2.68)$$

$$\chi'' = \omega_0 \chi_0 \left[\frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 - \omega)^2} + \frac{\Delta\omega}{\Delta\omega^2 + (\omega_0 + \omega)^2} \right]. \quad (2.69)$$

Ponieważ w standardowym eksperymencie EMR częstotliwość pola mikrofalowego $\nu = \omega/2\pi$ jest ustalona, a dostraja się wartość stałego pola, tak aby uzyskać rezonans, więc korzystając z równości $\omega = \gamma B$ otrzymujemy

$$P \propto \chi_D''(B) = C \left[\frac{\Delta B - \alpha(B_r - B)}{\Delta B^2 + (B_r - B)^2} + \frac{\Delta B - \alpha(B_r + B)}{\Delta B^2 + (B_r + B)^2} \right], \quad (2.70)$$

gdzie, C jest współczynnikiem proporcjonalności, ΔB oznacza szerokość linii zdefiniowaną zgodnie z rysunkiem 2.7 [74], a B_r to pole rezonansowe. W dalszej części pracy krzywą opisaną równaniem (2.70) będzie nazywana linią Dysona.

Na podstawie parametrów linii Dysona otrzymanych z dopasowania widma EMR pierwszą pochodną równania (2.70) można wyliczyć intensywność

całkowitą (I_{int}) linii EMR, która jest proporcjonalna do podatności magnetycznej. Dla linii EMR o Dysonowskim charakterze I_{int} zdefiniowana jest wzorem [76]:

$$I_{int} = I \cdot \Delta B^2 (1 + \alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.71)$$

gdzie $I = (A + B)$ oznacza amplitudę linii EMR. Dla linii niedyspersyjnych ($\alpha = 0$), np. dla próbek nieprzewodzących wyrażenie (2.71) wygląda następująco:

$$I_{int} = I \cdot \Delta B^2. \quad (2.72)$$

Innym sposobem wyznaczenia I_{int} jest skorzystanie szerokości ΔB_{pp} , która może być wyznaczona graficznie. Dla linii Lorentza między szerokością ΔB a ΔB_{pp} zachodzi relacja:

$$\Delta B = \sqrt{3} \Delta B_{pp}. \quad (2.73)$$

Jeszcze innym sposobem na wyznaczenie intensywności całkowitej EMR jest scałkowanie widma EMR. Całkując linię EMR (dP/dB) otrzymuje się linię absorpcyjną, a przez kolejne całkowanie otrzymuje się intensywność linii EMR. Zastosowanie podwójnego całkowania pochodnej absorpcji jest możliwe tylko jeśli cały sygnał jest widoczny.

Część badawcza

Rozdział 3

Metodyka pomiarów

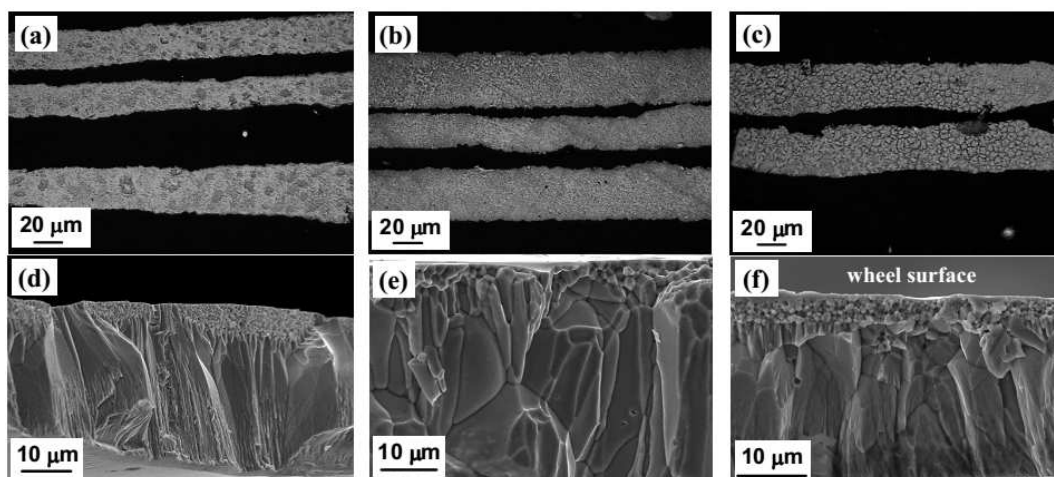
3.1. Charakterystyka badanych materiałów

Badane próbki zostały przygotowane przez zespół prof. Wojciecha Maziarza z Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie.

Polikrystaliczne taśmy $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ z różną koncentracją kobaltu ($x = 0, 3, 5$) zostały wykonane metodą „melt-spining”. Materiał był przetopiony indukcyjnie w atmosferze argonu z elementów o czystości powyżej 99,9 %. Następnie wlewki o wielkości 15 mm zostały pocięte na mniejsze kawałki i homogenizowane w próżni przez 6 godzin w temperaturze 1000° C, a następnie przetapiane w kwarcowych ampułach, z których pod wpływem ciśnienia 25 MPa materiał był wylewany na wirujące miedziane koło, obracające się z prędkością 25 m/s. Grubość uzyskanych w ten sposób taśm jest rzędu 20 – 40 μm . Po procesie hartowania powstają płatki o szerokości 1 – 2 mm oraz długości 4 – 12 mm [28].

Struktura krystaliczna i skład chemiczny badanych materiałów został dokładnie przebadany przez prof. Maziarza przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) PFEI XL30 ESEM TMP oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Tecnai G2 wyposażonego w mikroanalizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX) oraz detektor pierścieniowy ciemnego pola (HAADF) [28].

Na rysunku 3.1 przedstawiono obrazy z mikroskopu optycznego (a) (b) (c) oraz zdjęcia SEM przełomów (d) (e) (f) zarejestrowane odpowiednio dla taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (d), $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (e) oraz $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ [28]. Wszystkie trzy taśmy charakteryzują się kolumnowym wzrostem ziaren, typowym dla metody „melt-spinning”. Kierunek wzrostu ziaren jest prostopadły do płaszczyzny taśmy, a wielkość ziaren oraz ich kształt jest zależny od zawartości kobaltu, co jest szczególnie widoczne dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, gdzie morfologia taśmy znacznie się różni od pozostałych stopów. Dla 5 %



Rysunek 3.1: Obrazy z mikroskopu optycznego przedstawiające taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (a), $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (b) oraz $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (c). W dolnym wierszu przedstawiono zdjęcia SEM z wyraźnie zaznaczonymi kolumnami, odpowiednio dla taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (d), $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (e) oraz $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (f) [28].

zawartości kobaltu łatwo można rozróżnić powierzchnię styku taśmy z wirującym kołem oraz powierzchnię wzrostu, a na całej grubości taśmy widoczne są dwa obszary charakteryzujące się różną wielkością ziaren. Na skutek szybkiego krzepnięcia stopu na powierzchni stykającej się z kołem widoczna jest struktura drobnoziarnista, z ziarnami wielkości około $1\text{ }\mu\text{m}$, natomiast dalej w kierunku wzrostu widoczne są znacznie większe kolumny.

Specyfikację przebadanych próbek $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz użyte metody eksperymentalne zestawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1: Tabela badanych próbek $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Symbol	Skład	Opis	Wykonane badania
NMI-1	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma	Badanie morfologii - SEM Temperaturowe pomiary EMR Kątowe pomiary EMR Temperaturowe pomiary VSM
NMI-2	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma wygrzewana*	Temperaturowe pomiary EMR
NMI-3	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma wygrzewana**	Badanie morfologii - SEM Temperaturowe pomiary EMR Kątowe pomiary EMR
NC3MI-1	$\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma	Badanie morfologii - SEM Temperaturowe pomiary EMR Temperaturowe pomiary VSM
NC3MI-2	$\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma wygrzewana**	Badanie morfologii - SEM Temperaturowe pomiary EMR
NC3MI-3	$\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Proszek	Temperaturowe pomiary EMR
NC5MI-1	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma	Temperaturowe pomiary EMR Temperaturowe pomiary VSM Kątowe pomiary VSM
NC5MI-2	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	Taśma wygrzewana**	Badanie morfologii - SEM Temperaturowe pomiary EMR

*Wygrzewanie w 600 K

**Wygrzewanie w 1173 K

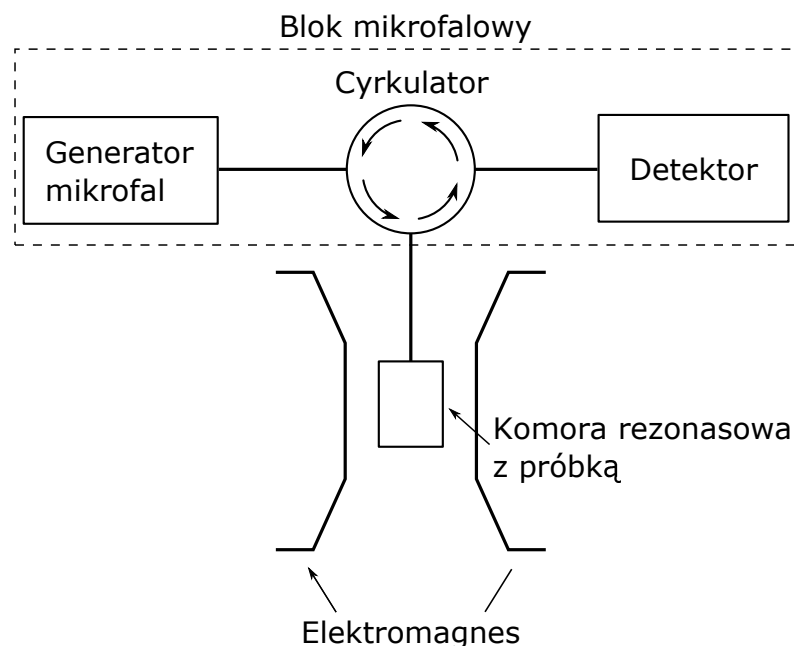
3.2. Technika EMR

Podstawowe równania oraz opis fizyczny metody EMR w ujęciu klasycznym, jak również kwantowym zamieszczono w rozdziale 2 *Elektronowy Rezonans Magnetyczny*. Poniższy podrozdział zawiera natomiast najważniejsze informacje dotyczące detekcji sygnału EMR, takie jak schemat spektrometru EMR, mechanizm powstawania sygnału, czy czułość techniki EMR.

3.2.1. Przyrząd pomiarowy

Na rysunku 3.2 przedstawiono schemat blokowy typowego spektrometru EMR. Schemat przedstawia najważniejsze elementy spektrometru, ale oprócz tego każdy zestaw wyposażony jest w elektronikę i komputer sterujący procesem rejestracji widm EMR.

Pierwszym elementem w bloku mikrofalowym jest generator mikrofal. W zależności od generacji spektrometru źródłem promieniowania mikrofalowego może być lampa próżniowa nazywana klistronem, lub dioda Gunna w przypadku nowszych rozwiązań [77]. Promieniowanie mikrofalowe po opuszczeniu źródła przechodzi przez tłumik, którego zadaniem jest kontrola mocy mikrofal. Następnym elementem na drodze promieniowania mikrofalowego jest cyrkulator, skąd promieniowanie mikrofalowe falowodem dociera do rezonatora z próbką. W komorze rezonansowej umieszczonej między nadbiegunnikami elektromagnesu promieniowanie mikrofalowe przechodzi przez próbkę, a następnie zostaje odbite w rezonatorze. Jeśli następuje absorpcja mikrofal przez próbkę, wówczas natężenie promieniowania odbitego jest znacznie mniejsze. Spektrometr EMR mierzy zmiany natężenia promieniowania odbitego, co jest możliwe właśnie dzięki zastosowaniu cyrkulatora. Cyrkulator steruje biegiem mikrofal tak, że mikrofałe ze źródła trafiają do rezonatora, natomiast promieniowanie odbite w rezonatorze trafia bezpośrednio do detektora. Detektor, to nic innego jak dioda mikrofalowa, ustawiona w kierunku równoległym do wektora składowej elektrycznej odbitego, liniowo spolaryzowanego promieniowania mikrofalowego [78]. Prąd indukowany przez promieniowanie mikrofalowe jest proporcjonalny do mocy promieniowania, więc zamiast diody można by zastosować mikroamperomierz, jednak np. Bruker w swoich urządzeniach stosuje diody Schottky'ego. Ze względu na charakterystykę prądową, w zależności od mocy promieniowania mikrofalowego dioda będzie się zachowywała jak detektor kwadratowy (dla małych



Rysunek 3.2: Schemat blokowy spektrometru EMR.

mocy), lub detektor liniowy (dla większych mocy). W praktyce optymalne warunki pracy diody to zakres liniowy około $200 \mu\text{A}$ [77].

Blok mikrofalowy mieści w sobie generator oraz detektor mikrofal, a ponadto elementy elektroniczne oraz zasilacz, które są niezbędne do uzyskania sygnału EMR, jednak zostały one w opisie pominięte, co nie przeszkadza w zrozumieniu mechanizmu powstawania i detekcji sygnału.

Warunek rezonansu opisany równaniem (2.33), może zostać spełniony dobierając odpowiednią częstotliwość ν mikrofal, bądź wartość indukcji B . Częściej spotykanym rozwiązaniem w spektrometrach EMR jest pomiar przy ustalonej częstotliwości pola mikrofalowego i przemiataniu polem B , dlatego spektrometr EMR oprócz elektromagnesu z odpowiednio dużym układem zasilającym, wyposażony jest również układ kontroli i regulacji wartości pola B . Odpowiednią wartość pola magnetycznego uzyskuje się poprzez regulację wartości prądu płynącego przez cewki elektromagnesu, jednak konieczna jest kontrola wartości pola B w trakcie rejestracji widma EMR, ponieważ wartość pola rezonansowego (lub g) jest jedną z ważniejszych informacji uzyskiwanych w pomiarach EMR. Najczęściej spotykanym rozwiązaniem kontrolującym wartość pola magnetycznego jest sonda Halla montowana między biegunami elektromagnesu, jednak nie w centrum, żeby uniknąć wpływu modulowanego pola magnetycznego. Indukowane napięcie zależy od pola prostopadłego do sondy, jednak nie jest to liniowa zależność, a ponadto napięcie

Tabela 3.2: Parametry wybranych pasm wykorzystywanych w spektrometrach EMR.

Pasmo	ν (GHz)	λ (cm)	B_r (mT) ¹
L	1,1	27	39
S	3,0	10	107
X	9,5	3,2	340
K	24	1,2	860
Q	35	0,85	1250
W	95	0,31	3400

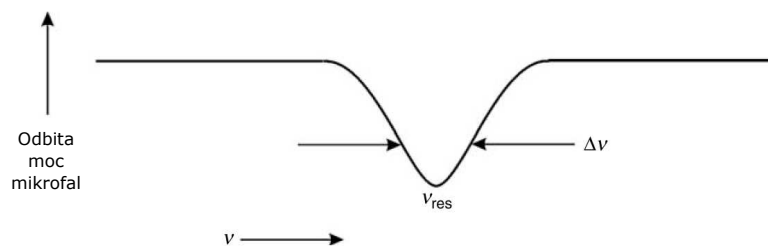
¹Pole rezonansowe dla elektronu

zmienia się z temperaturą. Napięcie z sondy Halla jest dodatkowo porównywane z napięciem referencyjnym. W celu ustalenia dokładnego położenia linii EMR oprócz sondy Halla, stosuje się dodatkowo znaczniki spinowe, które mają dobrze określoną wartość g . Popularnym znacznikiem spinowym jest 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl (DPPH), dla którego wartość $g = 2,0048$. Spektrometr wykorzystany do rejestracji widm EMR prezentowanych w niniejszej pracy był kalibrowany, właśnie z pomocą znacznika DPPH. Przy tak skalibrowanym przyrządzie dokładność wyznaczenia pola rezonansowego, w przypadku prawidłowo dobranych parametrów pracy spektrometru, sprowadza się w praktyce do dokładności odczytu położenia linii rezonansowej, czyli jest ograniczona grubością tej linii.

3.2.2. Mechanizm detekcji sygnału

W spektrometrii EMR wyróżnia się kilka podstawowych częstotliwości mikrofalowych (tabela 3.2). W tradycyjnych spektrometrach najczęściej spotykanym pasmem częstotliwości mikrofalowej jest pasmo X ($\sim 9,5$ GHz). Należy mieć na uwadze, że wybór pasma narzuca wielkość badanych próbek, ponieważ wielkość komory jest w przybliżeniu równa długości zastosowanego promieniowania mikrofalowego, tak więc typowa komora dla pasma X będzie mieć wymiary około 3 cm. Chcąc badać większe obiekty, wykorzystuje się spektrometry pracujące w pasmach o niższej częstotliwości, co jednak ogranicza możliwość rozdzielenia linii leżących blisko siebie [77, 78].

Komora rezonansowa, lub inaczej mówiąc rezonator jest kluczowym elementem mającym wpływ na rejestrowany sygnał EMR. Dwa podstawowe



Rysunek 3.3: Wykres odbitej mocy mikrofalowej w funkcji częstotliwości mikrofal - definicja współczynnika Q rezonatora [79].

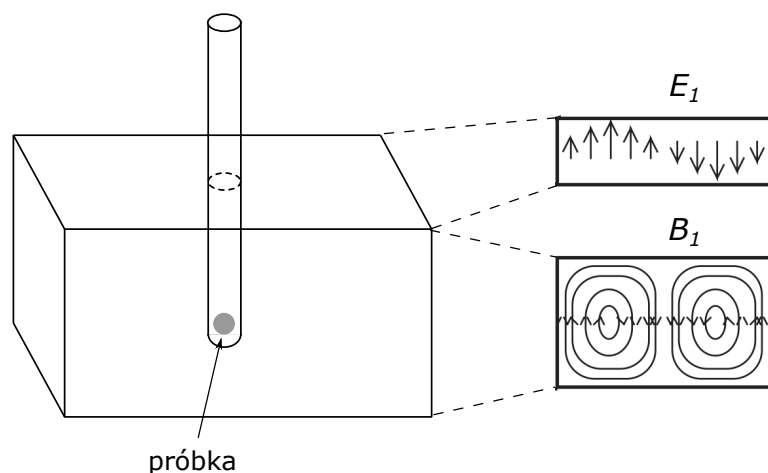
zadania jakie ma spełniać rezonator są następujące. Po pierwsze powinien wygenerować wystarczająco duże mikrofalowe pole magnetyczne w miejscu umieszczenia próbki, aby uzyskać rezonans EMR, po drugie powinien przekształcać odpowiedź próbki na możliwy do wykrycia sygnał mikrofalowy. Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym rezonator jest dobroć Q :

$$Q = \frac{\nu_{rez}}{\Delta\nu}, \quad (3.1)$$

gdzie ν_{rez} oznacza częstotliwość rezonansową komory, natomiast $\Delta\nu$ jest szerokością linii rezonansowej (Rys. 3.3). Rezonans oznacza, że rezonator magazynuje energię mikrofalową, w rzeczywistości jednak, tylko część energii jest gromadzona, reszta jest rozpraszana przez opór komory. Wraz ze wzrostem Q wzrasta czułość spektrometru i tak na przykład dla spektrometru Bruker ELEXYS E580 minimalna liczba spinów wynosi $1,2 \cdot 10^9$ spinów.

Bardzo ważnym aspektem przy projektowaniu rezonatora jest rozkład przestrzenny składowej magnetycznej B_1 i elektrycznej E_1 pola mikrofalowego. Tylko składowa B_1 jest odpowiedzialna za indukowanie rezonansu magnetycznego w badanej próbce, natomiast składowa E_1 odpowiedzialna jest za nierezonansowe pochłaniania promieniowania mikrofalowego, i w konsekwencji niepożądane ogrzewanie próbki. Dlatego próbka powinna być umieszczona we wnęce rezonansowej w taki sposób, aby znajdowała się maksimum natężenia pola magnetycznego i minimum elektrycznego. Umieszczenie próbki w rezonatorze oraz rozkład pól: elektrycznego i magnetycznego, przedstawiony jest na rysunku 3.4.

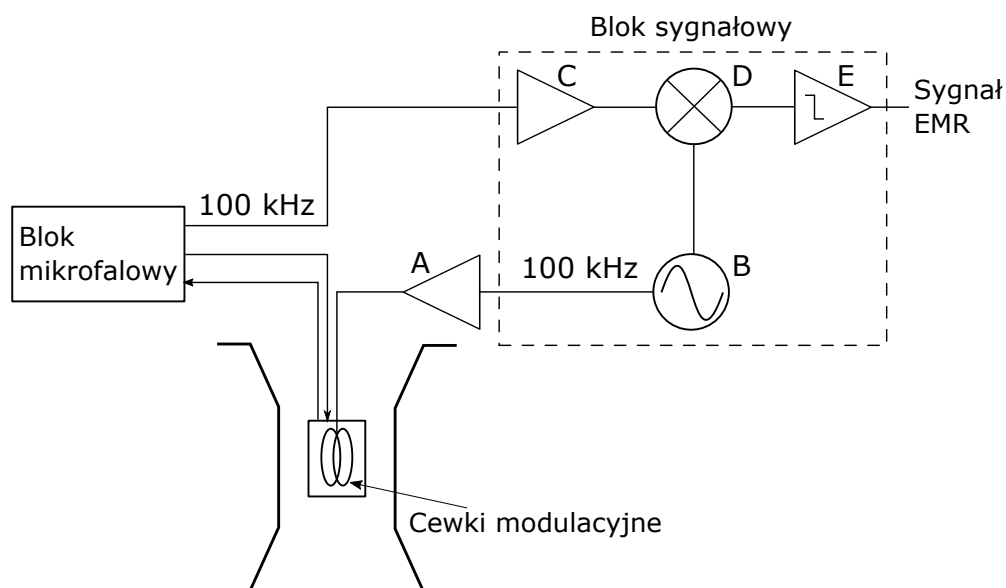
W wyniku rezonansu we wnęce rezonansowej powstaje fala stojąca, jednak wprowadzając próbkę do komory obniżamy dobroć komory, a tym samym zmieniamy warunki rezonansu. Ze względu na fakt, że nie można zmieniać wymiarów komory, przed każdym pomiarem należy dostroić odpowiednio spektrometr.



Rysunek 3.4: Umieszczenie próbki oraz rozkład pola elektromagnetycznego wewnątrz rezonatora (na podstawie [79]).

W spektrometrach EMR stosuje się metodę modulacji pola, polegającą na tym, że zewnętrzne pole magnetyczne B , w którym znajduje się próbka jest modulowane sinusoidalnie z odpowiednią częstotliwością modulacji. Modulacja jest realizowana poprzez cewki znajdujące się w komorze rezonansowej, które wytwarzają dodatkowe pole magnetyczne (Rys. 3.5) o amplitudzie B_{mod} , które jest równoległe do zewnętrznego pola B , jednak jest znacznie słabsze. Kiedy wartość pola jest taka, że spełniony jest warunek rezonansu, wówczas modulowane pole magnetyczne nałożone na pole wytworzone przez główny elektromagnes spektrometru, powoduje, że odpowiedź rezonansowa wysyłana przez próbkę do detektora, również jest modulowana z tą samą częstotliwością. Najczęściej stosuje się modulację 100 kHz, lub mniejszą. Generalnie większa częstotliwość daje lepszy stosunek sygnału do szumu, a amplituda modulacji ma wpływ na intensywność sygnału EMR - ze zmniejszaniem amplitudy modulacji sygnał EMR także słabnie.

Dokładny opis modulacji sygnału EMR można znaleźć między innymi w podręczniku [77], ale tutaj nie będziemy go przytaczać, jednak należy wspomnieć o najważniejszych zaletach stosowania modulacji. Bardzo ważną zaletą tego rozwiązania jest możliwość rozdzielenia stosunkowo słabego sygnału EMR od szumów przy wykorzystaniu filtrów dolnoprzepustowych. Ponadto w wyniku modulacji widmo EMR rejestrowane jest w postaci pochodnej absorpcji względem pola, co daje lepszą możliwość rozróżnienia sygnałów, które się nakładają - pochodna jest bardziej czuła na zmiany nachylenia niż krzywa absorpcji.



Rysunek 3.5: Uproszczony schemat realizacji metody modulacji pola w spektrometrze EMR: A - wzmacniacz modulacji, B - oscylator, C - przedwzmacniacz, D - mikser, E - stała czasowa.

3.3. Magnetometr wibracyjny

Jak wynika z tytułu niniejszej rozprawy, główną techniką eksperymentalną wykorzystaną w naszych badaniach jest elektronowy rezonans magnetyczny, ale w celu dokładnego scharakteryzowania próbki będziemy posługiwali się innymi metodami doświadczalnymi. Jedną z nich jest magnetometria wibracyjna (VSM - z ang. *Vibrating Sample Magnetometry*). Metoda VSM pozwala uzyskać informacje na temat makroskopowych własności magnetycznych badanego materiału. Technika VSM rozwinęła się pod koniec lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku, a obecnie najpopularniejszym wariantem układu VSM jest pomiar z wibrującą próbką i prostopadłym do niej polem magnetycznym zaprezentowany przez S. Fonera [80]. Współczesne układy posiadają wiele nowych rozwiązań, które je odróżniają od swojego pierwowzoru, ale sama zasada pomiaru jest identyczna.

VSM jest metodą pośrednią pomiaru własności magnetycznych [80], a zasada pomiaru w magnetometrze wibracyjnym opiera się na prawie indukcji elektromagnetycznej Faradaya. Badana próbka zostaje umieszczona w jednorodnym polu magnetycznym i poddana drganiom o określonej amplitudzie i częstotliwości. Na skutek drgań próbki w cewkach detekcyjnych indukuje się napięcie zmienne o amplitudzie i częstotliwości proporcjonalnej do amplitudy i częstotliwości drgań oraz momentu magnetycznego próbki [80]. Opis

zjawisk fizycznych w metodzie VSM należy zacząć od przypomnienia definicji strumienia magnetycznego Φ

$$\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.2)$$

gdzie $\mathbf{B}$ oznacza wektor indukcji magnetycznej, natomiast $\mathbf{S}$ to wektor powierzchni S . Korzystając z prawa indukcji elektromagnetycznej Faradaya, które mówi, że zmiany $d\Phi/dt$ strumienia magnetycznego w czasie powodują powstanie siły elektromotorycznej ε w zamkniętym obwodzie, wówczas dla przypadku n zwojów, można zapisać

$$\varepsilon = -n \frac{d\Phi}{dt}. \quad (3.3)$$

Korzystając z równań (3.2) i (3.3) otrzymujemy:

$$\varepsilon = -nS \frac{dB}{dt}. \quad (3.4)$$

Pole magnetyczne wyrażone przez indukcję $B = \mu_0 H$ jest stałe, więc umieszczając w nim próbkę z magnetyzacją M , zwiększymy pole do wartości

$$B = \mu_0 (H + M), \quad (3.5)$$

i uwzględniając (3.5) widać, że wartość B zmieni się o

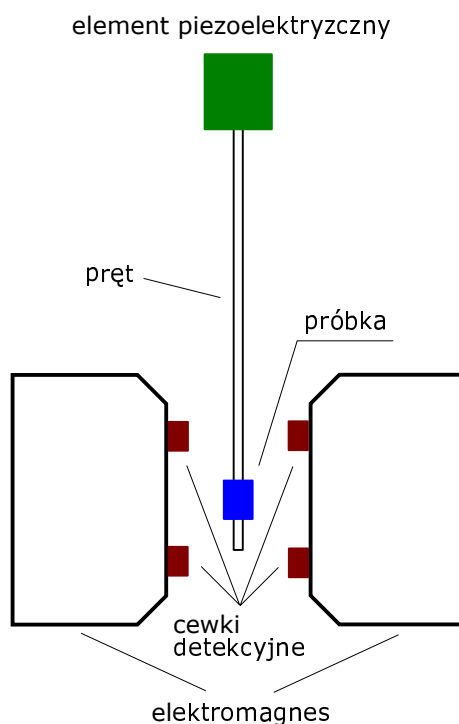
$$\Delta B = \mu_0 M. \quad (3.6)$$

Z równań (3.4) i (3.6) otrzymujemy

$$\varepsilon dt = -nS\mu_0 M, \quad (3.7)$$

co oznacza, że sygnał rejestrowany w cewkach detekcyjnych jest proporcjonalny do wartości magnetyzacji M , natomiast jest niezwiązany z wielkością B , a co za tym idzie wartość pola B , w którym wyznaczano magnetyzację, nie ma wpływu na jej wielkość.

Schemat ideowy magnetometru VSM jest przedstawiony na rysunku 3.6. Próbka umieszczona jest pomiędzy biegunami elektromagnesu mogącego wytworzyć pole magnetyczne H_0 . Próbka umieszczana jest w uchwycie przymocowanym do pręta, którego drugi koniec jest połączony z elementem drgającym znajdującym się powyżej magnesu. Próbka drga z częstotliwością kilkudziesięciu herców. W najstarszych konstrukcjach jako element wykonawczy stosowano głośniki, jednak ze względu na fakt, że głośniki generowały szumy



Rysunek 3.6: Schemat ideowy magnetometru wibracyjnego.

Tabela 3.3: Podstawowe parametry magnetometru wibracyjnego LakeShore 7407.

Pole magnetyczne	do 2,5 T
Zakres pomiarowy	$10^{-7} - 103$ emu
Masa próbki	0 – 10 g

elektromagnetyczne, wpływające na indukowany sygnał, zastąpiono je elementami wykonawczymi takimi jak elementy piezoelektryczne. Przetwornik piezoelektryczny zamienia sinusoidalne napięcie na drgania, co oznacza, że wprowadza pręt utrzymujący próbkę w pionowe sinusoidalne drgania, tak więc próbka również będzie wykonywała sinusoidalny ruch w jednorodnym polu magnetycznym H_0 . Na biegunach magnesu zamontowane są cewki detekcyjne mające za zadanie zbieranie sygnału pochodzącego od drgającej próbki. Czułość takiego magnetometru, to około $10^{-5} - 10^{-6}$ emu.

Wszystkie pomiary magnetyzacji zawarte w niniejszej rozprawie zostały wykonane na magnetometrze wibracyjnym 7407 firmy LakeShore przy współudziale dra Antoniego Żywczaka.

Rozdział 4

Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

W poniższym rozdziale zebrano wyniki badań dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Wykonano dla niej pomiary zależności kątowych EMR w temperaturze pokojowej, na podstawie których wyznaczono tensor $\mathbf{g}$. Zarejestrowano również widma EMR oraz magnetyzację w funkcji temperatury (NMI-1). Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddano dodatkowej obróbce cieplnej polegającej na starzeniu (NMI-2) bądź wygrzewaniu (NMI-3) i dla tych próbek również zarejestrowano zależności temperaturowe EMR. Mikrostrukturę materiału zbadano wykorzystując skaningowy mikroskop elektronowy.

4.1. Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

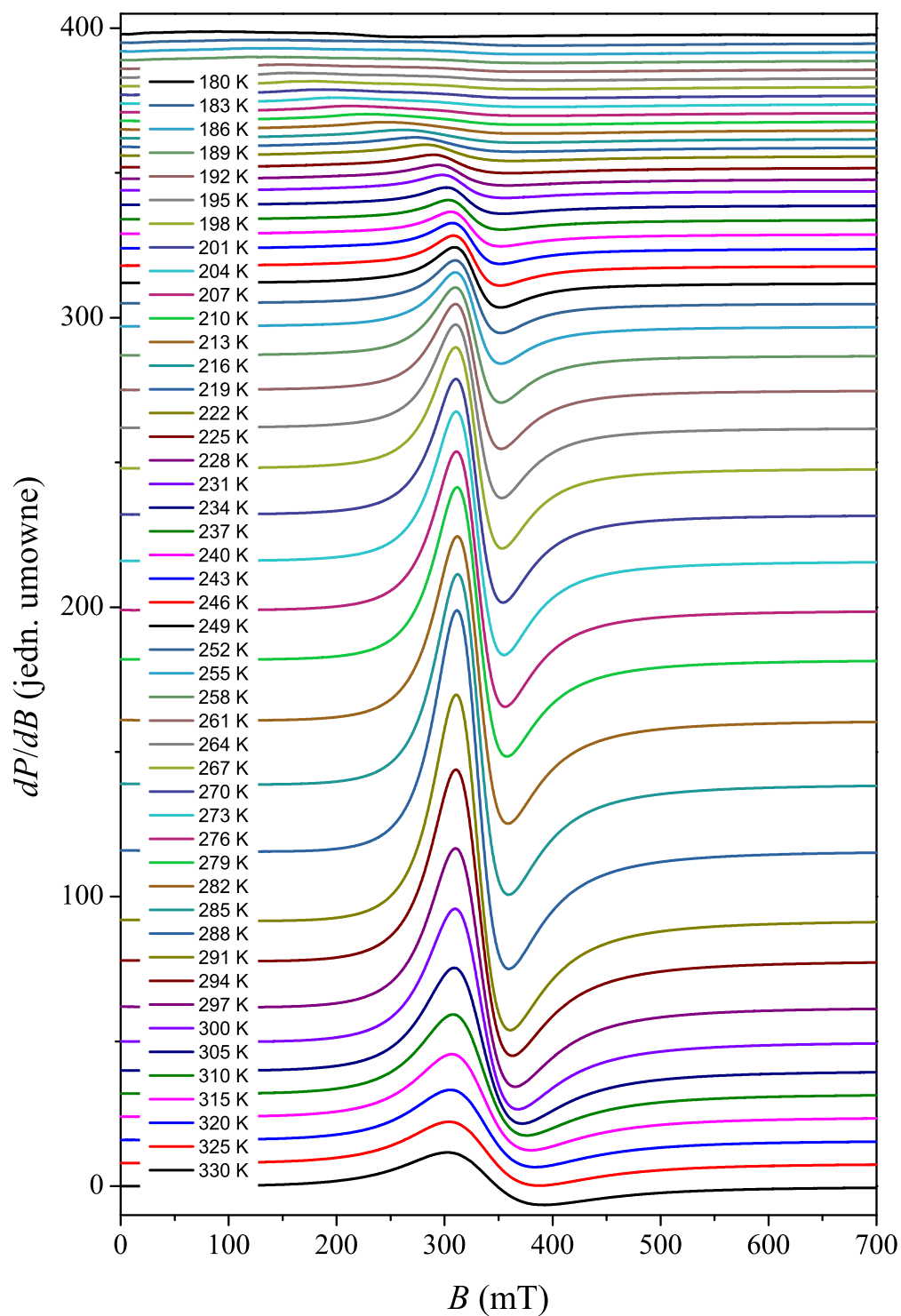
4.1.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR

Wykonując wstępne pomiary EMR dla taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zauważono, że rejestrując sygnał EMR w ustalonej temperaturze jego intensywność całkowita rośnie z każdym kolejnym skanowaniem polem B [81]. Dla zminimalizowania wpływu tego efektu na intensywność całkowitą linii EMR, najpierw próbkę schłodzono od temperatury pokojowej do temperatury poniżej temperatury T_C oraz poniżej temperatury M_f , to jest do 180 K. Następnie w tej temperaturze próbka była kilkakrotnie przemiatana polem B z zakresu od 0 do 1 T, aż do czasu, gdy intensywność sygnału EMR przestała się zmieniać przy ponownym skanowaniu polem B . Kilkukrotne przemiatanie polem w jednej temperaturze miało na celu ujednorodnienie struktury magnetycznej próbki. Kolejnym etapem był proces grzania próbki od 180 K do 330 K przy równoczesnej rejestracji linii EMR. Po osiągnięciu temperatury 330 K próbka poddana została schładzaniu, podczas którego rejestrowano linie EMR. Pomiary wykonano w paśmie X (9,43 GHz), przy mocy mikrofal 94,64 mW. Częstotliwość i amplituda modulacji wynosiła od-

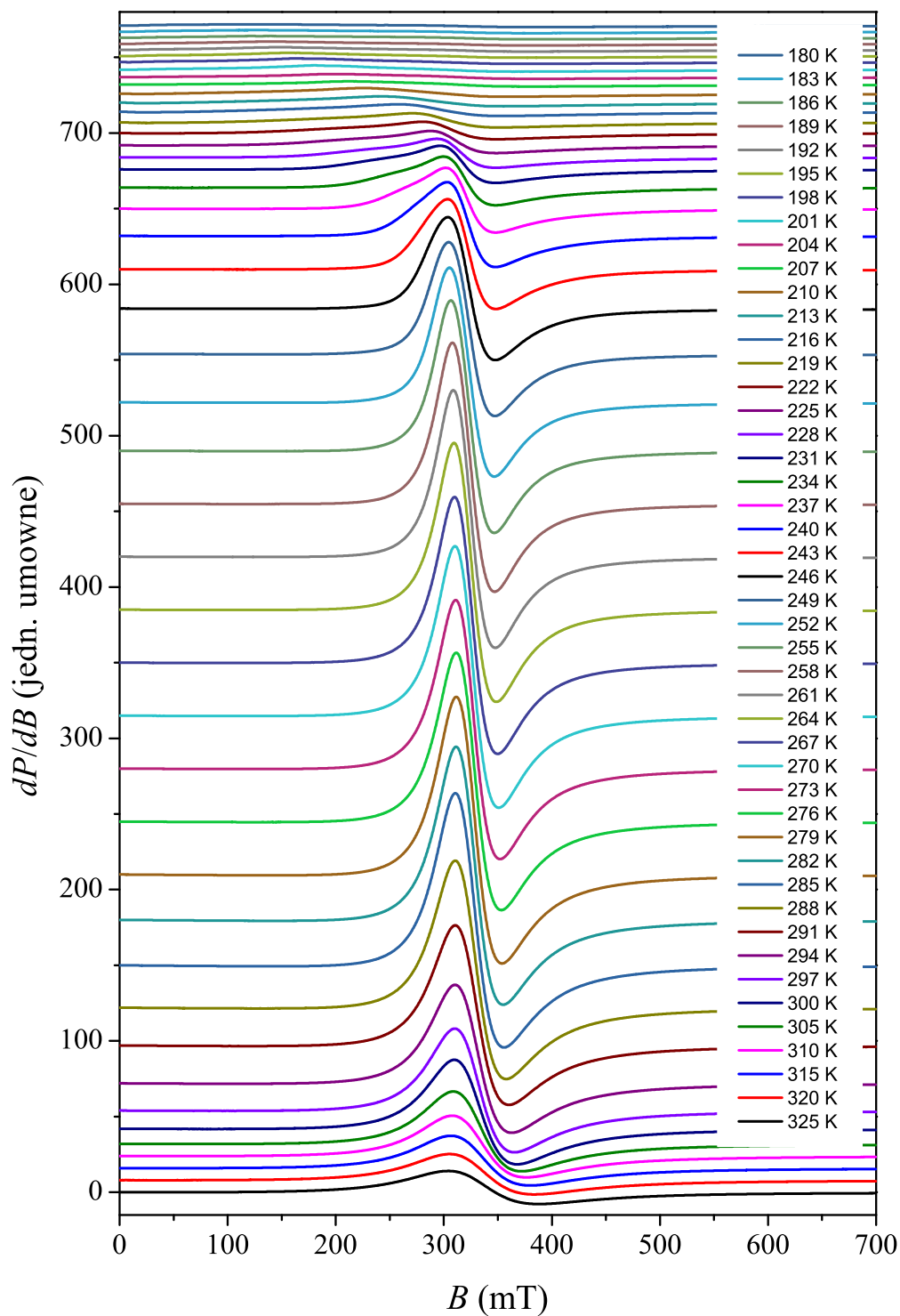
powiednio 100 kHz oraz 0.2 mT. W trakcie pomiarów próbka była ułożona w taki sposób, że jej powierzchnia była równoległa do pola **B**.

Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NMI-1) zarejestrowane w trakcie ogrzewania i ochładzania próbki przedstawione są na rysunkach 4.1 i 4.2. W górnym zakresie temperatur sygnał EMR to pojedyncza, asymetryczna Dysonowska linia, typowa dla próbek metalicznych w stanie paramagnetycznym (patrz wzór (2.70)). W tym przedziale temperatur uzasadniona jest interpretacja widm EMR w oparciu o teorię rezonansu paramagnetycznego w metalach, którą zaproponował Dyson [73]. Podczas zmniejszania temperatury od najwyższej zmierzonej wartości widoczny jest wzrost amplitudy sygnału EMR zarówno dla procesu ogrzewania jak i chłodzenia. Dla procesu zwiększenia temperatury takie zachowanie sygnału EMR obserwuje się do temperatury 288 K, po czym amplituda zaczyna maleć wraz z dalszym obniżaniem temperatury. Podobnie jest dla widm EMR uzyskanych podczas chłodzenia, jednak linia o największej amplitudzie obserwowana jest w temperaturze 279 K. Do temperatury 250 K sygnał EMR daje się dobrze dopasować pojedynczą linią, jednak wraz z dalszą redukcją temperatury, w widmie EMR pojawiają się dodatkowe linie, które są przekryte główną linią Dysonowską. Wkład tych linii do sygnału rośnie z dalszym obniżaniem temperatury, co objawia się pogorszeniem jakości dopasowania widma EMR pojedynczą linią. Temperaturowa zależność głębokości wnikania promieniowania mikrofalowego, która objawia się zmianami parametru asymetrii linii EMR, znacząco komplikuje rozkład linii. Poniżej 225 K linia EMR ulega deformacji i znacznemu osłabieniu, a rozłożenie widma EMR na składowe jest trudne do zrealizowania.

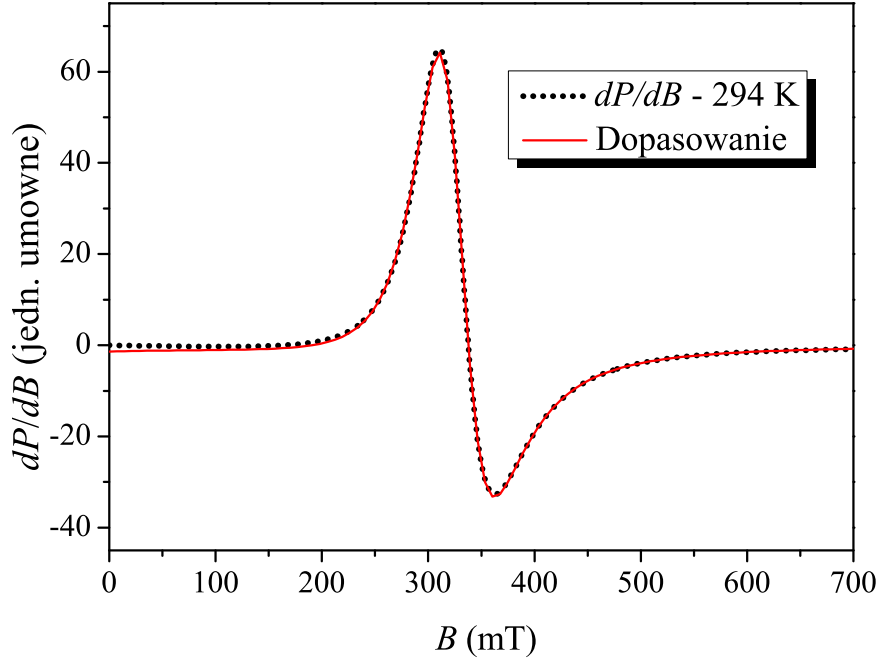
Na rysunku 4.3 przedstawiono przykładową linię EMR wraz z dopasowaniem, natomiast w tabeli 4.1 zebrano parametry linii EMR z zakresu temperatur $250 \leq T \leq 330$ K, wyznaczone z dopasowania pojedynczą linią Dysona. To dopasowanie i kolejne przedstawione w pracy wykonano w programie Origin. Dopasowanie funkcją Dysona zwraca dodatkowy parametr niewystępujący przy dopasowaniu na przykład funkcją Lorentza, a mianowicie parametr asymetrii α , czasami zapisywany w postaci A/B , czyli jako stosunek wysokości lewego piku do prawego w pochodnej absorpcji. Zależność temperaturowa parametru α jest przedstawiona na rysunku 4.4, gdzie widać histerezę temperaturową poniżej temperatury 291 K. Zmiana charakteru zależności temperaturowej parametru asymetrii oraz różnica w jego wartości poniżej tej temperatury wskazuje na wystąpienie przemiany strukturalnej,



Rysunek 4.1: Widmo EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane w trakcie procesu ogrzewania próbki od temperatury 180 K do 330 K.



Rysunek 4.2: Widmo EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane podczas ochładzania próbki od temperatury 325 K do 180 K.



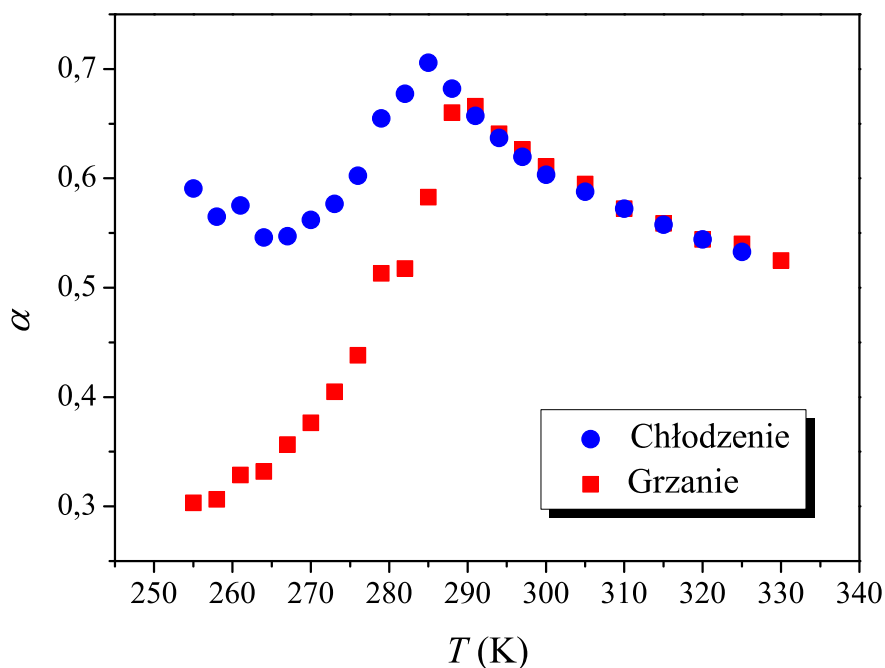
Rysunek 4.3: Linia EMR wraz z dopasowaniem krzywą Dysona dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w temperaturze 294 K.

która powoduje zmianę głębokości wnikania. Wartość $\alpha \leq 1$ w przedstawionym zakresie temperatur wskazuje, że spełniony jest warunek $T_D \gg T_2$ (patrz podrozdział 2.5 lub [72]), więc można stwierdzić, że linie EMR nie są związane z elektronami przewodnictwa. Potwierdza to również szerokość linii EMR. Linie rezonansowe dla elektronów przewodnictwa są bardzo wąskie i ich szerokość z reguły nie przekracza 1 mT [?]. Pochodzenie tej linii można natomiast przypisać jonom manganu. Na przykład dla jonu Mn^{2+} ($3d^5$), mimo wartości spinu równego $S = 5/2$, obserwujemy tylko pojedynczą linię bez rozdzielonej struktury subtelnej i nadsubtelnej, co jest typowe dla stopów z wysoką zawartością jonów magnetycznych $3d$ [82, 83].

Rysunek 4.5 przedstawia zależność temperaturową intensywności całkowitej $I_{int}(T)$ sygnału EMR zarejestrowaną dla procesu ogrzewania i schładzania próbki, uzyskaną przez podwójne scałkowanie pochodnej absorpcji względem indukcji dP/dB (patrz podrozdział 2.5). W przedziale temperatur $192 < T < 291$ K obserwowana jest histereza temperaturowa między krzywą grzania i chłodzenia, co wskazuje na występowanie przemiany pierwszego rodzaju [84]. Na rysunku 4.5 przedstawiającym zależność temperaturową in-

Tabela 4.1: Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α), oddzielnie dla ogrzewania i chłodzenia. W nawiasach zapisano niepewność wyznaczenia poszczególnych parametrów, ten sam sposób zapisu zastosowano w całej pracy.

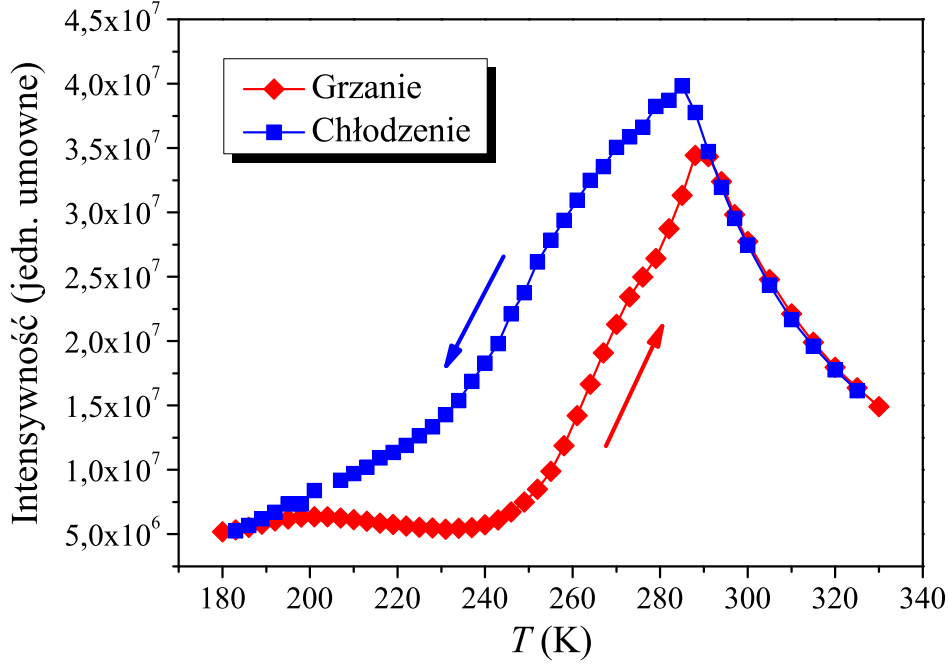
T (K)	Grzanie			Chłodzenie		
	α	ΔB (mT)	B_r (mT)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
330	0,525(3)	75,46(9)	330,56(9)			
325	0,540(3)	70,50(9)	329,95(8)	0,533(3)	70,78(5)	330,17(8)
320	0,544(3)	66,15(8)	329,63(7)	0,544(3)	66,15(5)	329,63(7)
315	0,559(3)	61,67(7)	329,02(7)	0,558(3)	61,65(5)	329,03(7)
310	0,572(3)	56,80(6)	328,38(6)	0,572(3)	57,34(7)	328,38(6)
305	0,595(3)	52,22(5)	327,47(5)	0,588(2)	52,59(6)	327,60(5)
300	0,611(3)	48,05(5)	326,67(5)	0,603(2)	48,11(5)	326,76(5)
297	0,626(3)	45,44(4)	326,02(4)	0,620(2)	45,52(5)	326,07(4)
294	0,641(2)	42,84(4)	325,36(4)	0,637(2)	43,02(4)	325,33(4)
291	0,666(2)	40,60(4)	324,68(4)	0,657(2)	40,46(4)	324,48(4)
288	0,660(2)	39,12(3)	324,93(3)	0,682(2)	38,11(4)	323,53(3)
285	0,583(2)	38,99(3)	326,27(3)	0,706(2)	36,17(3)	322,87(3)
282	0,518(2)	39,06(3)	326,70(3)	0,678(2)	35,17(3)	323,45(3)
279	0,513(2)	38,52(3)	326,29(3)	0,654(2)	34,22(3)	323,52(3)
276	0,438(2)	37,96(3)	326,38(3)	0,603(2)	33,82(3)	323,84(3)
273	0,405(2)	37,39(3)	326,35(3)	0,577(2)	33,23(3)	323,40(3)
270	0,377(2)	36,92(3)	326,27(3)	0,562(2)	32,58(3)	322,72(3)
267	0,356(2)	36,59(3)	326,14(3)	0,547(2)	32,05(3)	322,27(3)
264	0,332(2)	36,47(3)	326,33(3)	0,546(2)	31,38(3)	321,64(3)
261	0,329(2)	36,52(3)	326,03(3)	0,575(3)	30,73(3)	320,08(3)
258	0,307(2)	36,85(4)	326,13(4)	0,565(3)	30,83(4)	320,08(4)
255	0,303(3)	37,21(5)	326,12(5)	0,591(3)	31,15(4)	319,07(4)



Rysunek 4.4: Zależność temperaturowa parametru asymetrii α otrzymana dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

tensywności EMR widoczne są dwa charakterystyczne piki. Pierwszy z nich w temperaturze 285 K dla krzywej zarejestrowanej w trakcie chłodzenia oraz drugi w temperaturze 288 K dla grzania. Oba piki można powiązać z temperaturami charakterystycznymi dla przemiany martenzytycznej, odpowiednio będzie to temperatura martenzyt "start" (M_s) dla chłodzenia i austenit "finish" (A_f) dla grzania. Wartość temperatury M_s i A_f w pracach [28, 20] jest różna od temperatur otrzymanych z intensywności EMR. Taka różnica może wynikać z zastosowania odmiennych metod eksperymentalnych. Przede wszystkim należy pamiętać, że markerem w metodzie EMR jest jon magnetyczny, a ta technika jest czuła na zmianę otoczenia tego jonu, w mniejszym stopniu zaś na globalne zmiany struktury. Wykorzystując technikę EMR można wykryć lokalne zmiany efektów magnetycznych, zupełnie inaczej niż na przykład dla techniki VSM, która mierzy średnią magnetyzację całej próbki. Dlatego właśnie można powiedzieć, że temperatury charakterystyczne na wykresie 4.5 nie są równe temperaturom M_s i A_f zmierzonym przy pomocy VSM, choć są z nimi niewątpliwie związane.

W analizie zależności temperaturowych EMR wygodniejsze jest użycie



Rysunek 4.5: Zależność temperaturowa intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana podczas ogrzewania i schładzania próbki.

odwrotności intensywności całkowitej $1/I_{int}$. Ponieważ intensywność całkowita linii EMR jest proporcjonalna do podatności magnetycznej χ , prawo Curie-Weissa dla podatności (patrz rozdział 2):

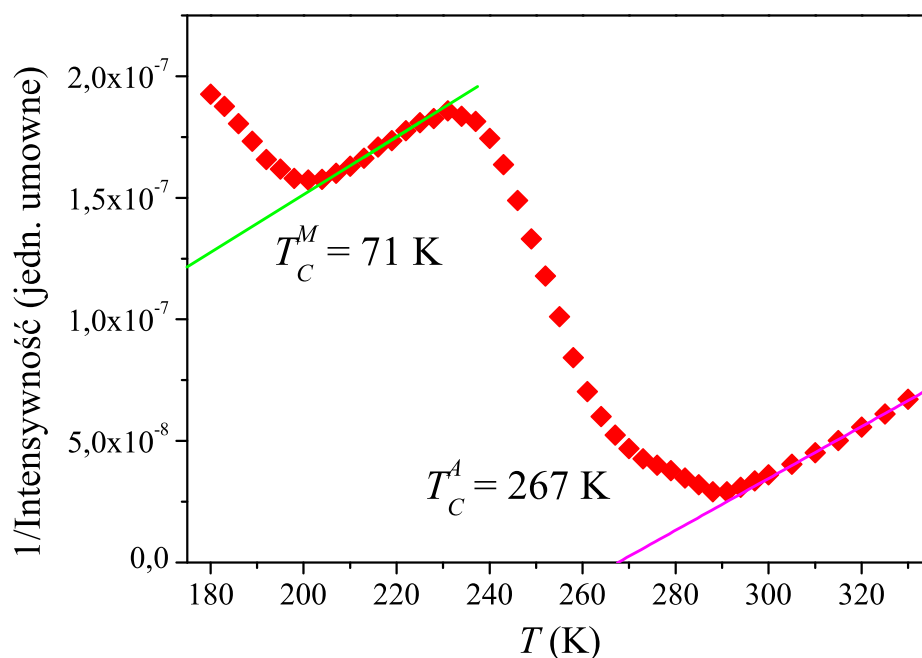
$$\chi(T) = \frac{T - T_C}{C} \quad (4.1)$$

można zapisać w następującej formie z użyciem I_{int} :

$$\frac{1}{I_{int}(T)} \propto \frac{1}{C}T - \frac{T_C}{C}, \quad (4.2)$$

gdzie C oznacza stałą Curie, a T_C temperaturę Curie. Zależność $1/I_{int}(T)$ dla materiału ferromagnetycznego, ale znajdującego się w stanie paramagnetycznym ($T > T_C$), będzie liniowa i wyznaczenie miejsca zerowego funkcji 4.2 daje wartość T_C . Na rysunku 4.6 przedstawiona została zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej EMR dla procesu grzania. Widoczne są na nim dwa obszary, w których dane można dopasować funkcją liniową: w wysokich temperaturach ($300 < T < 330$ K) oraz w niskich temperaturach ($207 < T < 228$ K). Dają one odpowiednio wartość temperatury Curie dla austenitu $T_C^A = 267$ K oraz dla martenzytu $T_C^M = 71$ K. Wyznaczona w ten

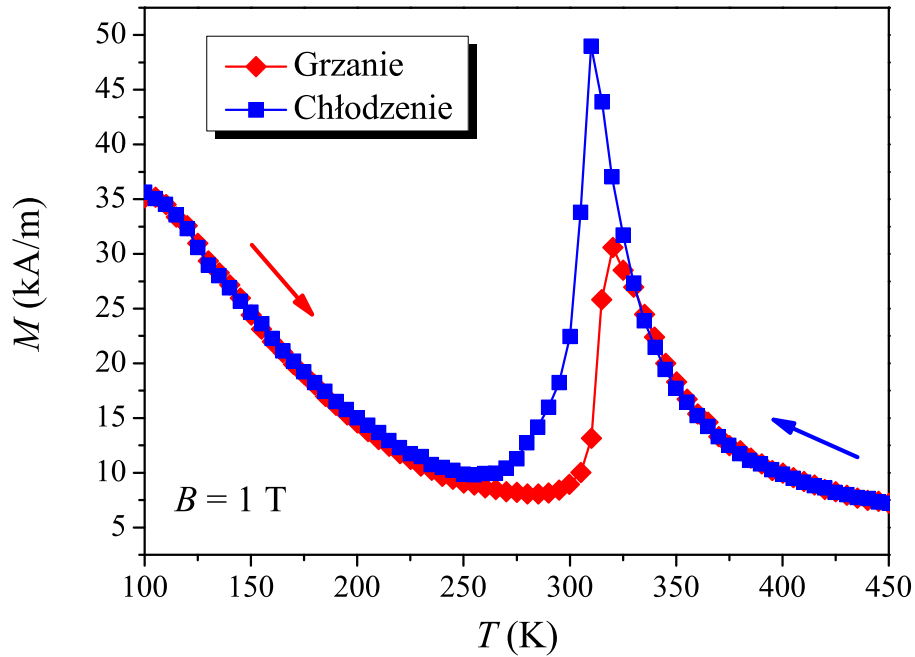
sposób temperatura T_C^A leży poniżej temperatury M_s . Skład chemiczny stopów Ni-Mn-In, a dokładnie zawartość indu decyduje o temperaturze przemiany magnetycznej i strukturalnej. Charakterystyczny dla taśm otrzymanych metodą „melt-spinning” jest wąski zakres temperatur, pomiędzy temperaturą T_C^A a M_s , co oznacza, że w fazie rodzimej (austenit) obszar ferromagnetyczny jest niewielki. Dodatkowo, porównując skład chemiczny dla naszego stopu z diagramami fazowymi dla Ni-Mn-In prezentowanymi przez innych autorów [19, 26, 85], można zauważyć, że temperatury przemian strukturalnej i magnetycznej leżą blisko siebie i właściwie dla naszego stopu zachodzi przemiana magneto-strukturalna [86], a sama T_C^A jest „wirtualna”, ponieważ w wyższej temperaturze następuje przemiana strukturalna. Innymi słowy układ przy obniżaniu temperatury dąży do stanu ferromagnetycznego, ale przemiana strukturalna zmienia charakter tego procesu [86].



Rysunek 4.6: Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana podczas grzania. Z dopasowania liniowego w wysokich temperaturach wyznaczono temperaturę Curie dla austenitu, z dopasowania w niskich temperaturach dla martenzytu.

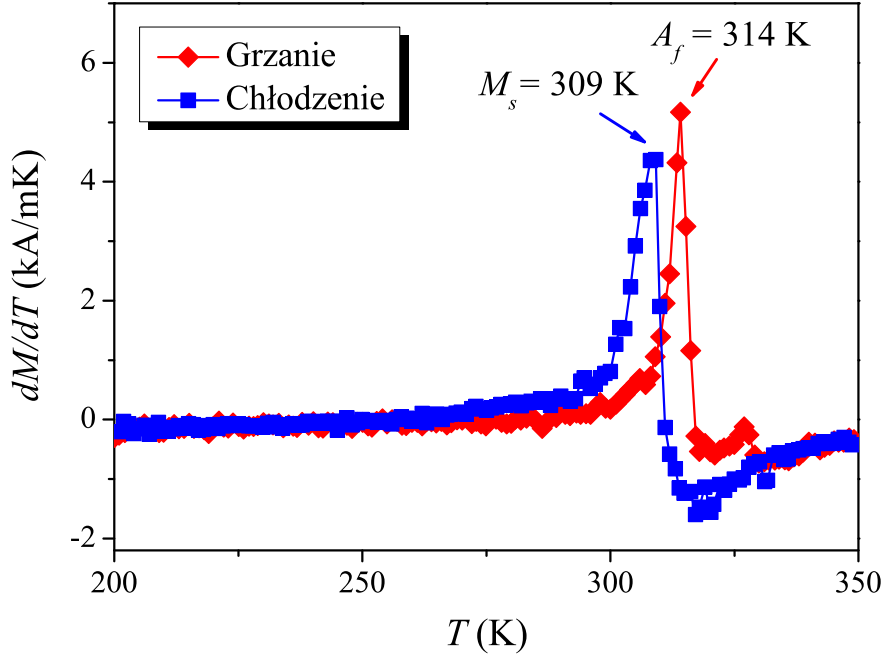
Dodatkowo dla taśmy NMI-1 wykonano pomiary namagnesowania. Na rysunku 4.7 zamieszczono wyniki pomiarów magnetyzacji w funkcji tem-

peratury ($M(T)$) zarejestrowanych dla grzania i chłodzenia próbki w polu $B = 1 \text{ T}$ w zakresie temperatury $100 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$. Przeprowadzenie pomiarów w stosunkowo dużym polu 1 T spowodowane jest niewielką magnetyzacją próbki. Przy zmniejszaniu temperatury obserwuje się gwałtowny wzrost magnetyzacji aż do temperatury 320 K dla krzywej grzania i 310 K dla chłodzenia. Przy dalszym obniżaniu temperatury wartość magnetyzacji raptownie spada, co jest charakterystyczne dla stopów Ni-Mn-In [27, 54]. W przedziale temperatur $246 \text{ K} < T < 328 \text{ K}$ występuje histereza temperaturowa, która wskazuje na przemianę pierwszego rzędu (strukturalną). Z dalszą redukcją temperatury wartość magnetyzacji znów zaczyna wzrastać, przy równoczesnym braku histerezy temperaturowej, co z kolei wskazuje na wystąpienie przemiany drugiego rodzaju.



Rysunek 4.7: Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana dla ogrzewania i chłodzenia próbki w polu $B = 1 \text{ T}$.

Temperatury charakterystyczne dla przemiany magnetycznej, bądź strukturalnej można wyznaczyć z zależności temperaturowej $dM(T)/dT$ przedstawionej na rysunku 4.8. Maksima w zależności temperaturowej pochodnej magnetyzacji związane są ze zmianą struktury, i są odpowiednio równe $M_s = 309 \text{ K}$ oraz $A_f = 314 \text{ K}$. Temperatura dla przemiany magnetycznej



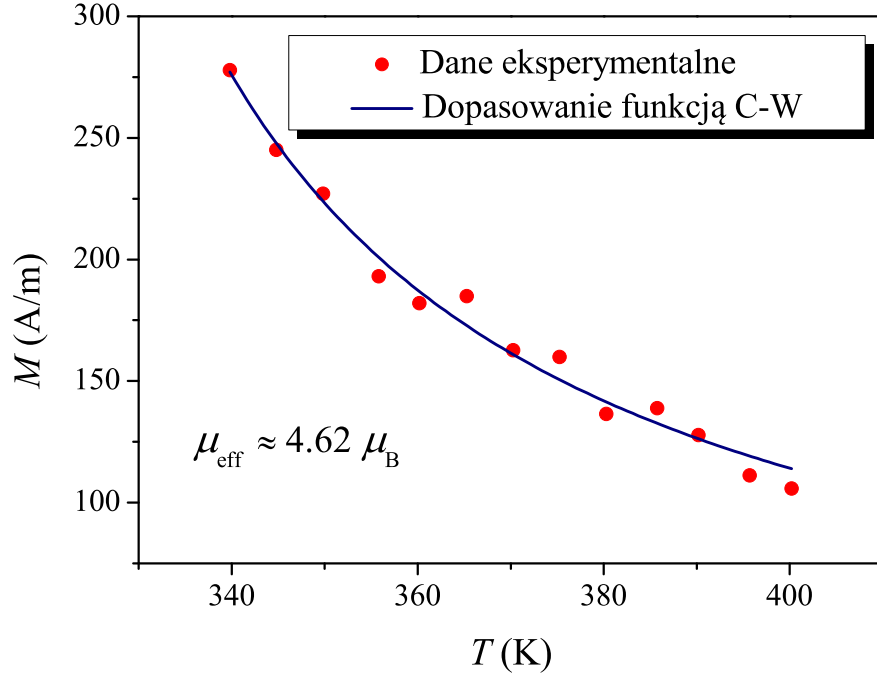
Rysunek 4.8: Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla grzania i chłodzenia.

(T_C) może być wyznaczona z minimum zależności $dM/dT(T)$, jednak dla badanego stopu nie obserwuje się wyraźnie zaznaczonego minimum. Jest to skutek równoczesnego występowania przemian magnetycznej i strukturalnej.

W wysokich temperaturach, powyżej temperatury Curie zależność $M(T)$ jest dobrze opisana prawem Curie-Weissa

$$M(T) = \frac{N}{3k_B} \mu_{eff}^2 \frac{B}{T - T_C}, \quad (4.3)$$

gdzie N oznacza koncentrację jonów magnetycznych ($1/\text{m}^3$), μ_{eff} to tak zwany moment efektywny, który jest równy $g^2 J(J+1) \mu_B$, natomiast B oznacza wartość zewnętrznego pola magnetycznego. Wysokotemperaturowe dopasowanie prawa Curie-Weissa zostało zamieszczone na rysunku 4.9. W celu dopasowania przyjęto, że główny wkład do magnetyzacji pochodzi od jonów manganu [5, 26, 53], których koncentracja wynosi $N = 2,6296 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3$. Wkład od pozostałych jonów, to jest niklu i indu jest znacznie mniejszy i dlatego nie został uwzględniony w obliczeniach [87]. Wartość N została oszacowana przyjmując, że Ni-Mn-In przy danej koncentracji krystalizuje w strukturze $L2_1$, ze stałą sieci $a = 5,99 \text{ \AA}$ (na podstawie Rys. 2 z [19]). Znając liczbę

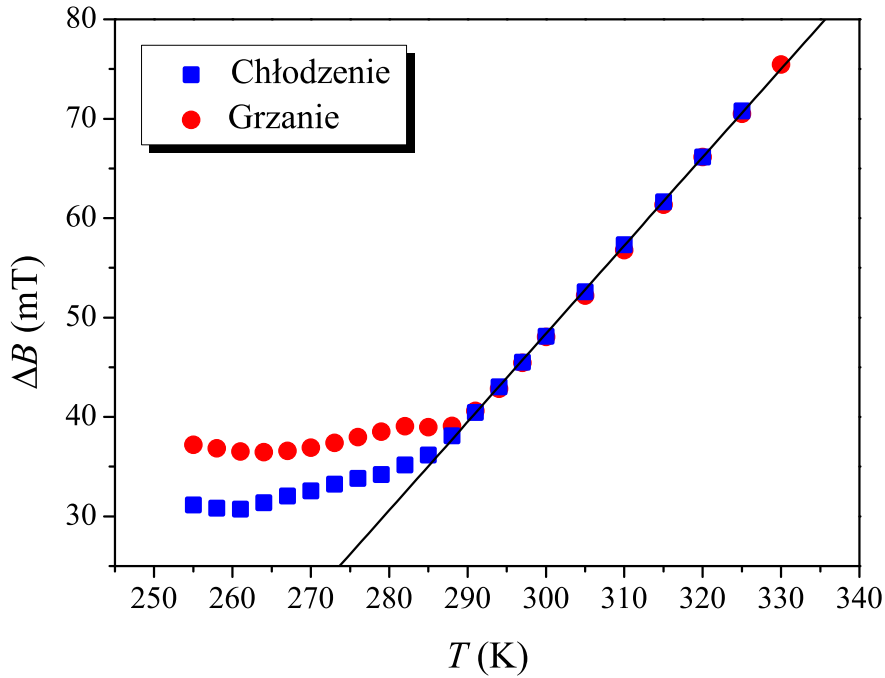


Rysunek 4.9: Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w polu $B = 0,01$ T oraz dopasowanie funkcją Curie-Weissa dla wyznaczenia efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} .

atomów manganu w komórce oraz objętość wyznaczono poszukiwaną gęstość jonów.

Dzięki dopasowaniu funkcją (4.3) wyznaczone zostały dwa parametry: T_C oraz μ_{eff} . Temperatura Curie równa 298 K wyznaczona tą metodą leży poniżej temperatur związanych z przemianą strukturalną, co obok wyników EMR jest kolejnym potwierdzeniem, że obserwujemy przemianę magnetostrukturalną i dla badanego stopu nie istnieje nawet wąski przedział temperatur występowania ferromagnetycznego austenitu. Wyznaczona wartość $\mu_{eff} = 4,62\mu_B$ wskazuje, że właściwości magnetyczne w taśmie $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ związane są z jonami Mn oraz że w tym zakresie temperatur nie obserwuje się mikrodomen ferromagnetycznych, czy wpływu superparamagnetyzmu [87]. Obliczając moment magnetyczny ze wzoru $\mu = g\mu_B J$ i przyjmując $g = 2$, a wartość J wyznaczając na podstawie μ_{eff} , można obliczyć wartość $\mu = 3,73\mu_B$. Potwierdza to, że magnetyzm w tym materiale jest związany z jonami Mn [5].

Szczególnie ważnym parametrem linii EMR jest jej szerokość. Przegląd



Rysunek 4.10: Zależność temperaturowa szerokości linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczona z dopasowania. Liniowość zależności w wysokich temperaturach wskazuje na relaksację typu Korringa.

zagadnień dotyczących EMR w metalach, w tym szerokości linii EMR, został przeprowadzony przez Taylora [83] i Barnesa [71]. Szerokość linii EMR w metalach pozwala (bezpośrednio na podstawie eksperymentu) wyznaczyć gęstości lokalną stanów elektronowych na poziomie Fermiego, a czas relaksacji jest zaś bezpośrednio związany z szerokością linii. Do opisu szerokości linii rezonansowej w metalach, powyżej temperatury uporządkowania magnetycznego, można użyć zależności liniowej:

$$\Delta B = a + bT, \quad (4.4)$$

gdzie, a to szerokość reszkowa (ang. residual width), a b wielkość charakteryzująca relaksację Korringa. Dodatkowo wpływ na szerokość linii ma otoczenie jonu, od którego pochodzi sygnał. Zależność temperaturowa $\Delta B(T)$ dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wraz z liniowym dopasowaniem w górnym zakresie temperatur przedstawiona jest na rysunku 4.10. Wyznaczona w ten sposób szerokość reszkowa a wynosi -218 mT. Ujemna wartość a jest charakterystyczna dla metali z dużą koncentracją jonów magnetycznych, takich jak jony manganu i była obserwowana przez innych autorów. Zarówno parametr

a , jak również nachylenie $\Delta B(T)$ w zakresie liniowym mówią dużo o dynamice spinów badanego układu. Można rozpatrywać szerokość linii ze względu na występowanie efektów tak zwanego „bottleneck” (z ang. wąskie gardło) lub „non-bottleneck”. Dodatkowo dla zjawiska non-bottleneck rozróżnia się przypadek adiabatyczny i izotermiczny. Jednym z parametrów pozwalającym określić, czy obserwowany sygnał EMR może być rozpatrywany w ujęciu adiabatycznym bądź izotermicznym (podrozdział 2.5) jest przesunięcie wartości czynnika g (ang. *g shift*) względem wartości dla swobodnego jonu. Dla przypadku adiabatycznego obserwowane są obydwie przesunięcia, tak zwane przesunięcie Knight’a Δg niezależne od temperatury oraz przesunięcie $\Delta g'$ zależne od temperatury i koncentracji. W zależności $g(T)$ dla badanej próbki (Rys. 4.11) obserwuje się dodatnie przesunięcie czynnika g , będące złożeniem $\Delta g'$ i Δg , co wskazuje na przypadek adiabatyczny.

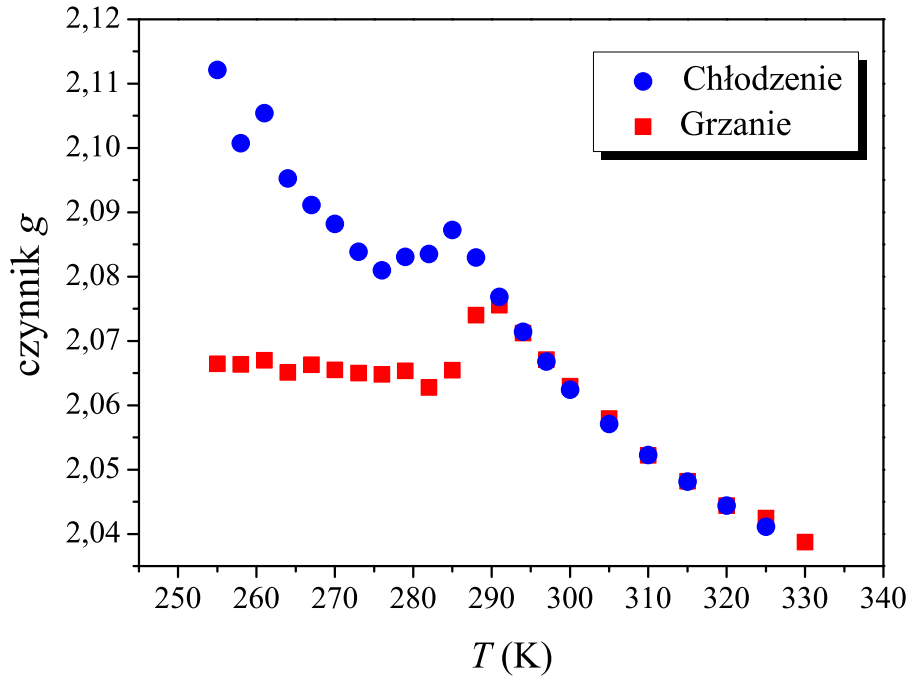
Dla widm EMR stopu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ można jednak mówić o przypadku pośrednim między reżimem adiabatycznym i izotermicznym. Na reżim adiabatyczny wskazuje wartość parametru Korringa $b \sim 9 \text{ G/K}$ oraz zachowanie temperaturowe czynnika g (Rys. 4.11), natomiast zmiany temperaturowe ΔB wskazują na reżim izotermiczny. Dla przypadku izotermicznego w okolicy przemiany magnetycznej, szerokość linii jest proporcjonalna do tak zwanej efektywnej relaksacji ($1/T_{eff}$) danej wzorem [71]:

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{4\pi}{\hbar} (\rho J)^2 k_B (T - T_C) \sim a + bT, \quad (4.5)$$

gdzie $\hbar$ jest stałą Plancka dzieloną przez 2π , ρ jest gęstością stanów dla elektronów na poziomie Fermiego, natomiast J jest stałą wymiany. Wyznaczona na podstawie powyższego równania wartość T_C wynosi 246 K, co jest wartością mniejszą o 20 K od temperatury Curie wyznaczonej przez podwójne całkowanie linii. W okolicy temperatury 291 K zależność $\Delta B(T)$ traci liniowy charakter i widoczne jest nasycenie, nie widać gwałtownego wzrostu szerokości linii, co wskazywałoby na oddziaływania magnetyczne. Ponadto tak jak dla pozostałych parametrów EMR, w tym punkcie temperaturowym zaczyna pojawiać się histereza.

4.1.2. Pomiary zależności kątowych widm EMR

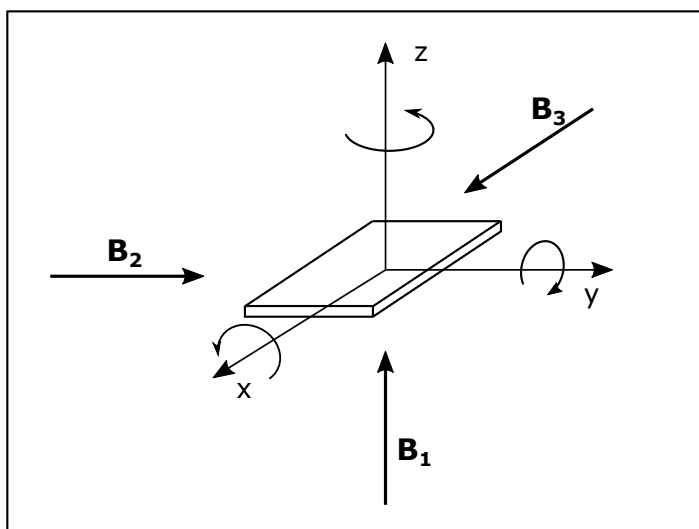
Wykonano pomiary kątowe EMR dla trzech orientacji próbki NMI-1 (nie wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$) w temperaturze pokojowej. Wprowadzono układ współrzędnych xyz , którego osie były związane z próbką w następujący sposób: oś x jest równoległa do kierunku powstawania taśmy, oś



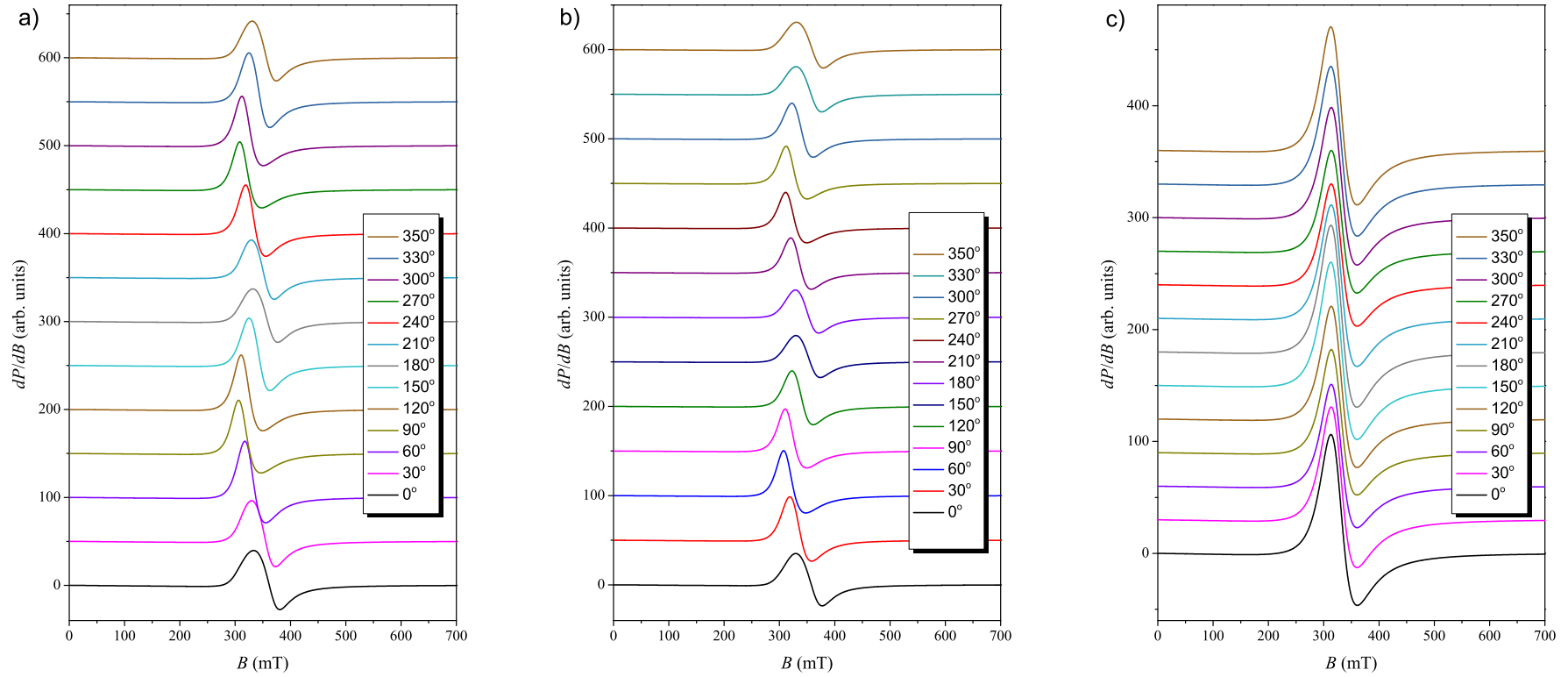
Rysunek 4.11: Zależność temperaturowa czynnika g wyznaczonego na podstawie pola rezonansowego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

y jest równoległa do szerokości taśmy oraz oś z równoległa do kierunku wzrostu kolumn. Ułożenie próbki w trakcie pomiarów zostało przedstawione na rysunku 4.12.

Wybrane linie EMR zostały przedstawione na rysunku 4.13. Dla wszystkich trzech orientacji próbki obserwuje się pojedyncze, asymetryczne linie rezonansowe. Przy obracaniu próbki wokół osi x i y widoczna jest wyraźna zależność kątowa pola rezonansowego. Od ustawienia próbki względem zewnętrznego pola zależy również amplituda linii (Rys. 4.13a i 4.13b). Nieco inaczej jest dla trzeciej orientacji próbki. Podczas obracania próbki względem osi równoległej do kierunku wzrostu kolumn, tak jak dla pozostałych ustawień próbki, rejestruje się pojedynczą asymetryczną linię rezonansową, jednak o dwa razy większej amplitudzie. Ponadto nie wykazuje ona wyraźnej zależności kątowej pola rezonansowego (Rys. 4.13c). Parametry takie jak pole rezonansowe (B_r), szerokość linii ΔB wyznaczone z dopasowania oraz parametr asymetrii linii A/B dla kąta z zakresu od 0° do 180° zostały zestawione w tabeli 4.2.



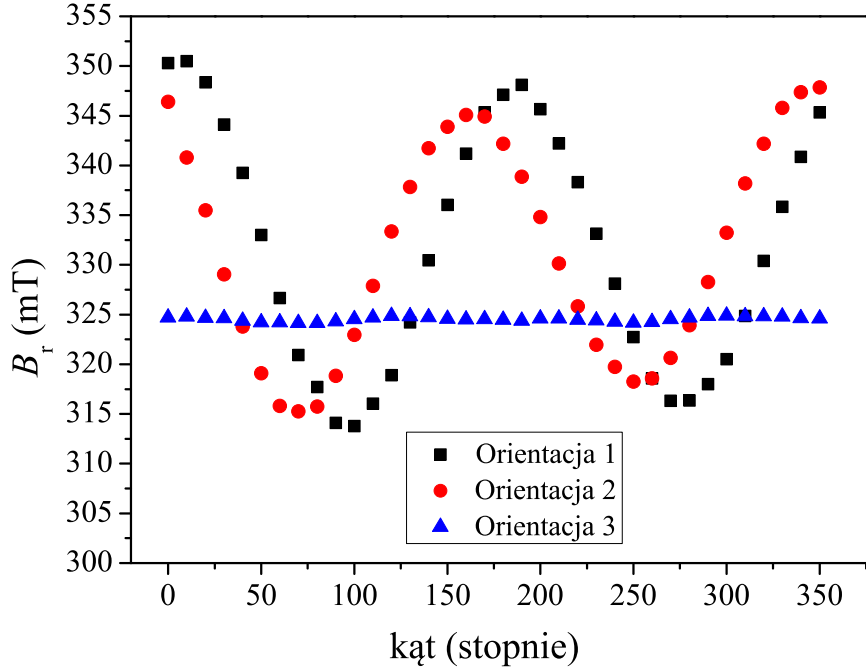
Rysunek 4.12: Ustawienie próbki w formie taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem zewnętrznego pola $\mathbf{B}_i$. Przez $\mathbf{B}_i$ oznaczono wektor pola magnetycznego dla poszczególnych ustawień próbki w trakcie pomiarów.



Rysunek 4.13: Zależności kątowe zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla trzech orientacji próbki względem zewnętrznego pola $\mathbf{B}_1$ i obroty wokół osi x - pole $\mathbf{B}_1$ (a), y - pole $\mathbf{B}_2$ (b) i z - pole $\mathbf{B}_3$ (c).

Tabela 4.2: Parametry linii EMR dla różnych kątów i ustawień próbki otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (A/B).

Kąt ($^\circ$)	Obroty wokół osi x			Obroty wokół osi y			Obroty wokół osi z		
	B_r (mT)	ΔB (mT)	A/B	B_r (mT)	ΔB (mT)	A/B	B_r (mT)	ΔB (mT)	A/B
0	350,3(2)	37,0(3)	1,44	346,4(2)	36,4(3)	1,49	324,71(4)	37,92(7)	2,27
10	350,5(2)	37,1(3)	1,42	341,8(1)	33,7(2)	1,66	324,79(4)	37,77(7)	2,29
20	348,4(2)	35,8(3)	1,50	335,48(7)	31,2(2)	1,81	324,66(4)	37,23(7)	2,34
30	344,1(1)	33,5(2)	1,59	329,03(5)	29,7(1)	2,11	324,62(4)	37,00(7)	2,34
40	339,27(8)	30,9(2)	1,75	323,81(5)	28,59(9)	2,31	324,38(4)	36,64(7)	2,42
50	333,02(5)	28,57(9)	1,98	319,10(5)	28,42(9)	2,47	324,22(4)	36,56(7)	2,44
60	326,66(4)	28,01(8)	2,19	315,28(5)	28,4(1)	2,55	324,21(4)	36,58(4)	2,45
70	320,95(4)	28,02(9)	2,46	315,27(5)	28,53(9)	2,64	324,15(4)	36,59(7)	2,47
80	317,71(5)	28,20(9)	2,57	315,74(5)	28,37(9)	2,56	324,14(4)	36,38(7)	2,51
90	314,12(5)	28,5(1)	2,75	318,82(4)	28,26(8)	2,48	324,33(4)	36,32(7)	2,44
100	313,78(5)	28,6(1)	2,76	322,94(4)	28,27(8)	2,37	324,54(4)	36,41(7)	2,48
110	316,03(5)	28,38(9)	2,64	327,89(4)	28,62(8)	2,16	324,70(4)	36,42(7)	2,42
120	318,90(5)	28,15(9)	2,56	333,37(5)	29,4(1)	1,98	324,85(4)	36,86(7)	2,34
130	324,33(4)	27,86(8)	2,33	337,83(7)	30,9(2)	1,80	324,82(3)	37,05(7)	2,32
140	330,47(4)	27,74(7)	2,10	341,72(9)	32,9(2)	1,72	324,72(4)	37,27(7)	2,30
150	336,03(5)	29,0(1)	1,90	343,9(1)	34,0(2)	1,68	324,56(4)	37,64(7)	2,30
160	341,19(8)	33,4(2)	1,68	345,1(1)	34,6(2)	1,63	324,50(4)	37,85(7)	2,28
170	345,3(2)	33,7(2)	1,59	342,17(8)	32,8(2)	1,65	324,54(4)	37,75(7)	2,28
180	347,1(2)	35,0(2)	1,59	338,87(6)	31,0(2)	1,72	324,48(4)	37,36(7)	2,31



Rysunek 4.14: Zależności kątowe pola rezonansowego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla trzech orientacji próbki względem pola $\mathbf{B}$ (patrz rys. 4.12) zarejestrowane w temperaturze pokojowej.

Na rysunku 4.14 zebrano wartości pola rezonansowego w funkcji kąta obrotu wokół trzech osi: oś x odpowiada orientacji 1, oś y orientacji 2, a oś z orientacji 3 [88]. Na podstawie wielkości pola rezonansowego B_r wyznaczonego z dopasowania można wyliczyć wartość efektywnego czynnika g , zdefiniowanego następująco

$$g_{eff} = \frac{h\nu}{\mu_B B_r} \quad (4.6)$$

dla poszczególnych orientacji próbki względem pola $\mathbf{B}$. W dalszej części pracy jeśli nie zaznaczono inaczej podawany współczynnik g jest tożsamy z g_{eff} .

W układach krystalograficznych widmo EMR wykazuje anizotropię względem kierunku zewnętrznego pola B odniesionego do lokalnej symetrii otoczenia jonu magnetycznego. Taką symetrię można sklasyfikować w trzech grupach [89]:

- symetria kubiczna,
- symetria jednoosiowa, czyli istnieje przynajmniej trójkrotna oś symetrii,
- symetria rombowa jest najbardziej złożoną z symetrii lokalnych.

W przypadku symetrii rombowej, gdy znane są osie główne X , Y i Z centrum paramagnetycznego, wartość g przy dowolnej orientacji takiego układu względem pola B wyraża się jako pierwiastek z wyrażenia [89]:

$$g^2 = g_X^2 \cos^2 \theta_{B,X} + g_Y^2 \cos^2 \theta_{B,Y} + g_Z^2 \cos^2 \theta_{B,Z}, \quad (4.7)$$

gdzie g_X , g_Y oraz g_Z oznaczają wartości g mierzone w kierunkach osi głównych, natomiast $\theta_{B,X}$, $\theta_{B,Y}$ i $\theta_{B,Z}$ to kąty jakie tworzy pole z tymi osiami. Równanie (4.7) można zapisać w prostszej formie oznaczając kosinusy powyższych kątów przez c_X , c_Y , c_Z :

$$g^2 = g_X^2 c_X^2 + g_Y^2 c_Y^2 + g_Z^2 c_Z^2. \quad (4.8)$$

Równanie (4.8) można również zapisać w formie macierzowej:

$$g^2 = \begin{bmatrix} c_X & c_Y & c_Z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_X^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_Y^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_Z^2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_X \\ c_Y \\ c_Z \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Dla najogólniejszego przypadku, to jest gdy dokonujemy pomiarów przy nieznanej orientacji osi głównych układu wartość g^2 wyraża się wzorem:

$$g^2 = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (\mathbf{g}\mathbf{g})_{xx} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{xy} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{xz} \\ (\mathbf{g}\mathbf{g})_{yx} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{yy} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{yz} \\ (\mathbf{g}\mathbf{g})_{zx} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{zy} & (\mathbf{g}\mathbf{g})_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix}, \quad (4.10)$$

gdzie c_x , c_y i c_z oznaczają wektor jednostkowy $\mathbf{n}$ kierunku pola $\mathbf{B}$ (podany w układzie współrzędnych xyz związanych na przykład z próbką)

$$\mathbf{n} = \mathbf{B}/B = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix}^T.$$

Z powyższych wzorów wynika, że wartość g zmienia się w zależności od kierunku $\mathbf{n}$ pola magnetycznego. Jeśli przeprowadzimy pomiary w płaszczyznach xy , yz i xz możliwe jest wyznaczenie wszystkich składowych tensora $\mathbf{g}$ (patrz np. [89]).

Wyznaczenie B_r z dopasowania pochodną funkcji Dysona dla poszczególnych położeń próbki, a następnie wyliczenie wartości czynnika g_{eff} pozwala skonstruować efektywny tensor $\mathbf{g}$ [89].

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}. \quad (4.11)$$

Składowe tensora $\mathbf{g}$ dla naszej próbki zostały wyznaczone numerycznie przy użyciu programu EPR-NMR (wersja 6.5v) [90]

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} 2,0829(15) & -0,0014(15) & 0,0783(22) \\ & 2,0774(14) & 0,0946(22) \\ & & 1,9932(17) \end{bmatrix}. \quad (4.12)$$

W programie EPR-NMR przeprowadzono diagonalizację tensora $\mathbf{g}$, co dało następujące wartości główne:

$$g_{xx} = 2,1657(23) \quad g_{yy} = 2,0821(18) \quad g_{zz} = 1,9057(24)$$

oraz orientację osi głównych $x'y'z'$ tensora $\hat{g}$ względem układu laboratoryjnego xyz . Wyniki znajdują się w tabeli 4.3.

Tabela 4.3: Współrzędne osi głównych $x'y'z'$ elipsoidy g w układzie xyz wyrażone przez kąty θ i ϕ .

	x'	y'	z'
θ	54,56(3)	91,17(6)	144,54(4)
ϕ	48,69(2)	319,52(2)	51,16(2)

Wyniki przedstawione w powyższym rozdziale zostały opublikowane w pracy [88].

4.2. Taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddane obróbce cieplnej

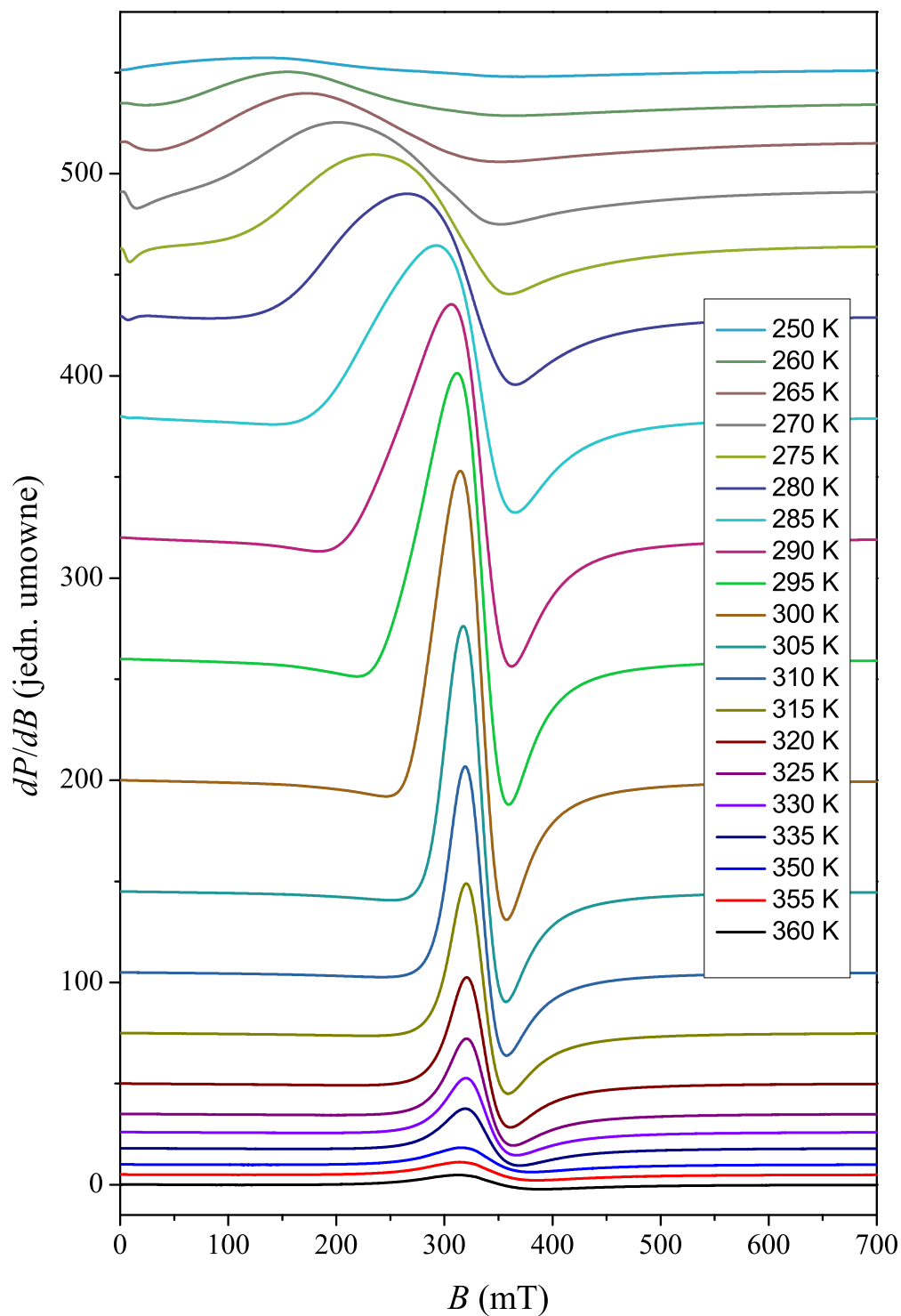
Wlewki wykorzystane do wytworzenia taśm, były wyżarzane, jednak sam proces produkcji taśm polegający na wylewaniu płynnego materiału na obracające się miedziane koło, czyli tak zwana metoda „melt-spining” powoduje powstawanie naprężeń oraz niejednorodności. Jak pokazują liczni autorzy, zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej względem materiałów w formie taśm, bądź próbek objętościowych Ni-Mn-In powoduje wzrost ilości fazy wysoko-uporządkowanej $L2_1$ [37, 91, 92, 93]. Istnieją różne procedury obróbki cieplnej stopów Heuslera, próbki mogą być wygrzewane w temperaturze powyżej 1000 K, a następnie hartowane bądź powoli chłodzone w piecu. Sam czas wygrzewania również może być różny, niezależnie jednak od użytej procedury, wygrzewanie rozdziela temperaturę Curie i temperaturę M_s , to jest powoduje wzrost T_C i zmniejszenie M_s .

4.2.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR dla starzonej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

W tym podrozdziale zamieszczono wyniki badań EMR dla próbki poddanej procesowi starzenia w temperaturze 600 K. Próbki umieszczono w kwarcowych ampulach, a po odpompowaniu umieszczono je w piecu, gdzie były wygrzewane w temperaturze 600 K przez 6 godzin, po czym powoli schłodzono w piecu. Pomiary EMR wykonano przy takiej samej konfiguracji spektrometru, jak dla próbki niewygrzewanej.

Na rysunku 4.15 przedstawiono temperaturową ewolucję sygnału EMR dla postarzonej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NMI-2) w zakresie $250 \leq T \leq 360$ K. Idąc od strony najwyższych temperatur, podobnie jak dla niewygrzewanej taśmy, widoczna jest pojedyncza asymetryczna linia, a jej intensywność rośnie wraz z obniżaniem temperatury. Parametry linii EMR dla temperatur $310 \leq T \leq 360$ K, gdzie dopasowanie pojedynczą funkcją Dysona jest najlepsze, zamieszczono w tabeli 4.4. Widoczny jest wyraźny wzrost asymetrii sygnału przy jednoczesnym zwięźeniu linii, względem taśmy niewygrzewanej. W temperaturze 300 K zarejestrowano linię EMR o największej intensywności, jednak w tej temperaturze dopasowanie pojedynczą linią Dysona jest słabsze niż w wyższych temperaturach. Z dalszym obniżaniem temperatury sygnał EMR przemieszcza się w stronę słabszych pól, a ponadto zaczyna się poszerzać i tracić na intensywności. W temperaturze 280 K w okolicy zerowego pola pojawia się słaba linia, która będzie szerzej dyskutowana w następnym podrozdziale. W tej temperaturze główna linia uległa deformacji i zupełnie straciła Dysonowski charakter. Amplituda znacznie spada a szerokość linii znacznie wzrasta, co jednoznacznie wskazuje na ferromagnetyczny charakter linii.

Na rysunku 4.16 przedstawiono zależność temperaturową odwrotności intensywności całkowitej sygnału EMR. Na podstawie dopasowania liniowego wyznaczono temperaturę Curie równą 298 K. Jak widać efektem zastosowania obróbki cieplnej było przesunięcie temperatur - temperatury przemiany strukturalnej w dół, natomiast przemiany magnetycznej w górę [54], co pozwoliło zaobserwować ferromagnetyzm. Dla porównania T_C wyznaczone z pomiarów EMR dla niewygrzewanej taśmy wynosi 267 K. We wstawce do tego rysunku zamieszczono również dopasowanie danych eksperymentalnych prawem Curie-Weissa. Wartości temperatury Curie dla stopów Ni-Mn-In nie



Rysunek 4.15: Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (ochładzanie od 360 K do 250 K) poddanej procesowi starzenia .

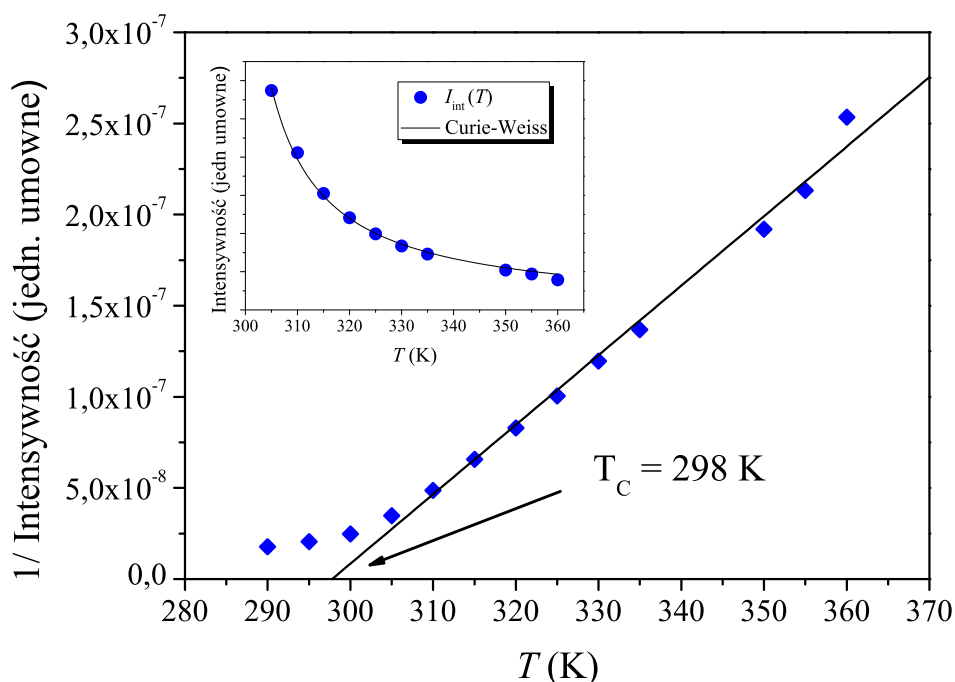
Tabela 4.4: Parametry linii EMR z zakresu temperatur paramagnetycznych dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α).

T (K)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
360	0,754(4)	61,37(8)	332,15(8)
355	0,767(3)	56,93(5)	332,18(5)
350	0,788(3)	51,88(4)	332,01(4)
335	0,843(2)	40,02(3)	331,40(8)
330	0,873(3)	36,62(3)	331,01(3)
325	0,915(3)	33,63(3)	330,46(3)
320	0,965(3)	31,06(3)	329,78(3)
315	1,039(5)	29,24(4)	328,77(4)
310	1,129(7)	28,61(5)	327,39(5)

zależy w wyraźny sposób od zawartości indu, a wartość T_C dla badanej próbki, koreluje z danymi przedstawionymi w literaturze [19, 26].

Analogicznie jak dla prezentowanej wcześniej taśmy, również dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia, można przeprowadzić podobną dyskusję szerokości linii. Na podstawie zależności $\Delta B(T)$ przedstawionej na rysunku 4.17, a właściwie jej liniowego fragmentu, wyznaczono parametry dopasowania a i b wynoszące odpowiednio -216 mT i 7,7 G/K. Widać, że proces starzenia niewiele zmienił parametry dopasowania i podobnie jak dla próbki (NMI-1) obserwowany jest przypadek pośredni pomiędzy reżimem adiabatycznym, a izotermicznym. Potwierdzeniem tego, jest również zachowanie czynnika g powyżej temperatury uporządkowania magnetycznego, który wykazuje dodatnie przesunięcie względem wartości g dla swobodnego jonu (Rys. 4.18). Wartość g jest zbliżona do wartości 2,02 zmierzonej w (Ga,Mn)As dla jonu Mn^{2+} . Wartość temperatury Curie wyznaczona z szerokości linii (równanie (4.5)) wynosi 284 K, a więc wartość T_C wyznaczonej w ten sposób i na podstawie intensywności całkowitej różni się o około 14 K, a rozbieżność ta jest mniejsza niż w przypadku taśmy niewygrzanej (NMI-1).

Zależność $\Delta B(T)$ wyznaczona z dopasowania (tabela 4.4) kończy się w temperaturze 310 K i niewidoczny jest charakter szerokości linii poniżej temperatury uporządkowania magnetycznego. Na we wstawce na rysun-

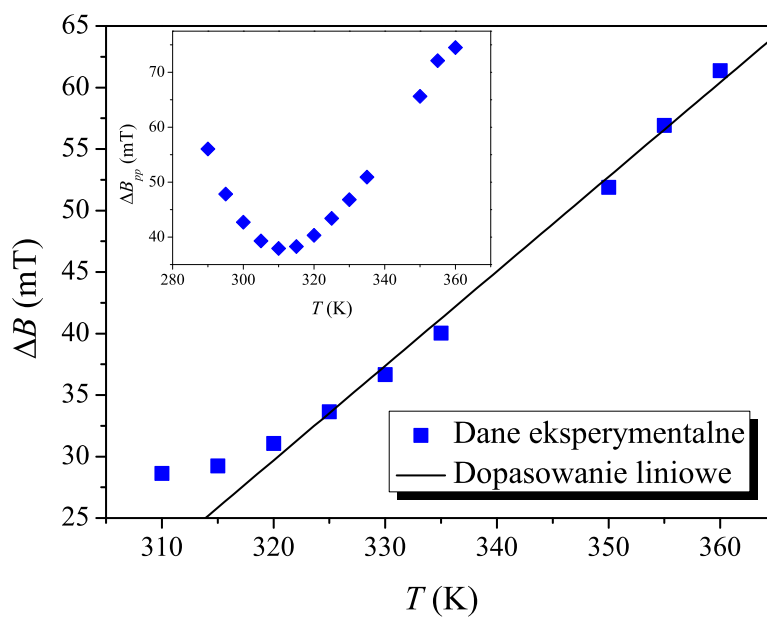


Rysunek 4.16: Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia. We wstawce zamieszczono zależność temperaturową intensywności całkowitej wraz z dopasowaniem funkcją Curie-Weissa.

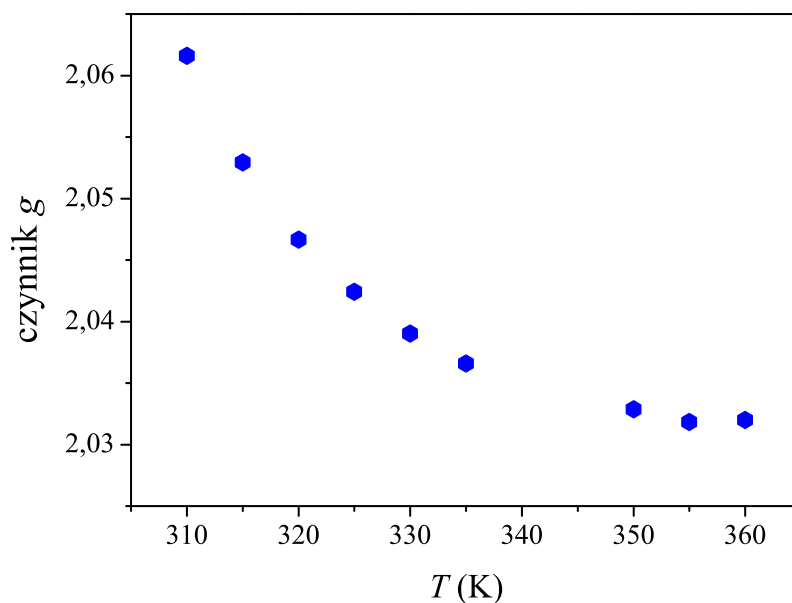
ku 4.17 przedstawiono zależność temperaturową ΔB_{pp} , w szerszym przedziale temperatur. Na tym wykresie zależności $\Delta B_{pp}(T)$ widoczny jest zarówno liniowy obszar związany z paramagnetyzmem i obszar poniżej T_C , gdzie szerokość linii zaczyna gwałtownie rosnąć. Takie charakter zmian wskazuje na wystąpienie oddziaływań magnetycznych dalekozasięgowych.

4.2.2. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

Oprócz wspomnianego wcześniej procesu starzenia, taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddano innej obróbce cieplnej, a mianowicie wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 30 min z powolnym chłodzeniem w piecu do temperatury 303 K w czasie 12 h. Taki dobór temperatury wyżarzania wykonano w oparciu o dane literaturowe [37, 92]. Temperatura przemiany porządek-nieporządek dla stopów Ni-Mn-In wynosi około 950 K, dlatego ogrzewając materiał powyżej tej temperatury, w stopie powinien wystąpić większościowy udział wysoko



Rysunek 4.17: Zależność temperaturowa szerokości linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia. We wstawce zamieszczono zależność temperaturową $\Delta B_{pp}(T)$.



Rysunek 4.18: Zależność temperaturowa czynn timer g dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia, wyznaczona na podstawie pola rezonansowego.

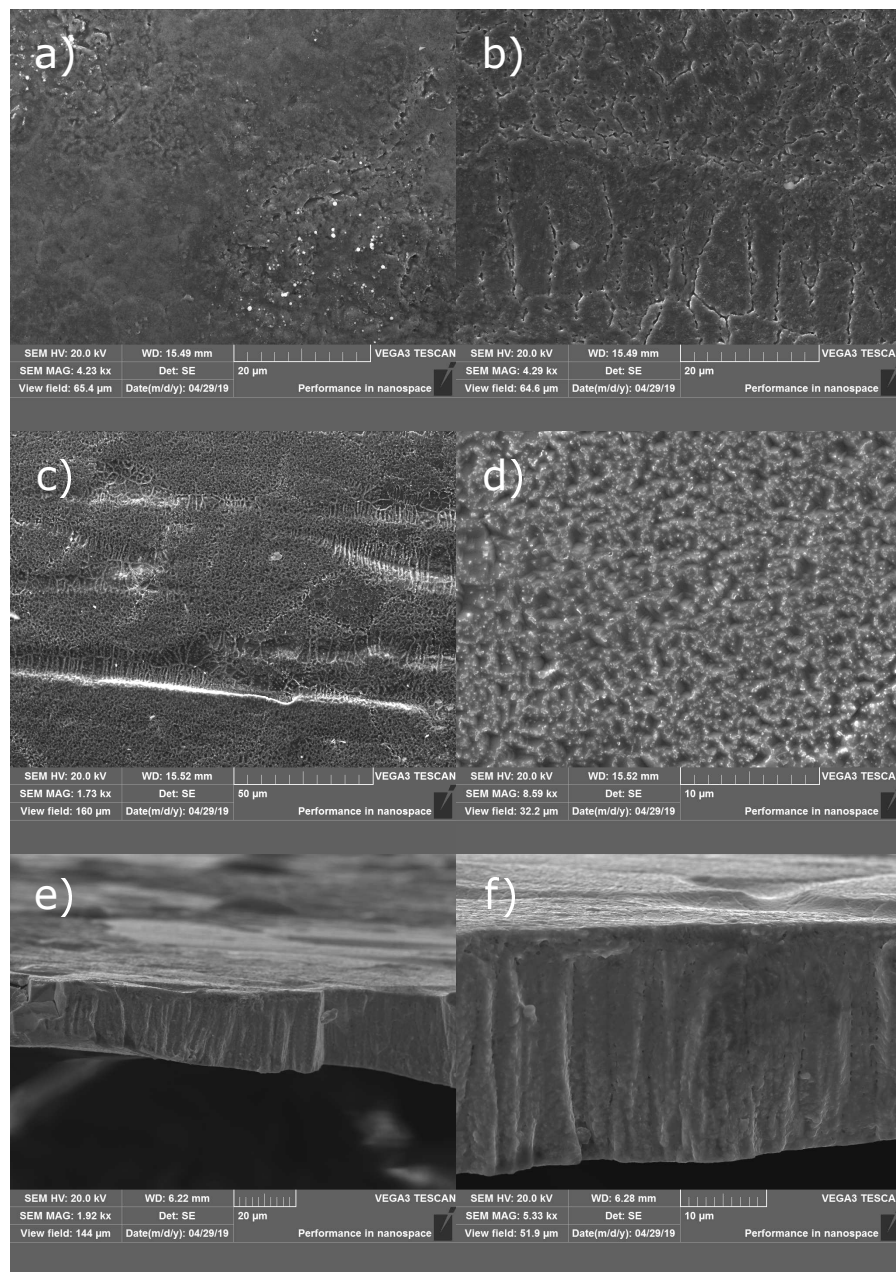
uporządkowanej fazy $L2_1$. W stopach niestechiometrycznych jak na przykład w taśmach $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, gdzie nadmiarowe atomy Mn zajmują miejsce w podsieciach innych niż podsieć manganowa, uzyskanie tylko typowej struktury Heuslera $L2_1$ nie jest możliwe. Na rysunku 4.19 przedstawiono zdjęcia SEM obydwu powierzchni wygrzewanej taśmy (próbka NMI-3)(a) (b) (c) (d) oraz przełom próbki (e) (f). Na powierzchni próbki nie widać wydzieleni dodatkowych faz, co wskazuje, że stop po wygrzewaniu ma jedną fazę. Potwierdziło to również badanie EDX. Mikrostruktura stopu składa się z ziaren różnej wielkości, na granicach ziaren widoczne są defekty. Główną różnicą jaka jest widoczna między obrazami SEM dla wygrzewanej próbki i nie wygrzewanej [86] jest brak płytek martenzytu w temperaturze pokojowej, ponieważ wygrzewanie obniżyło temperaturę przemiany martenzytycznej.

Dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NMI-3) poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1173 K zarejestrowano widma EMR w zakresie temperatur $112 \leq T \leq 450$ K. Ponieważ sygnał EMR był znacznie silniejszy niż dla wcześniejszych taśm, zmniejszono moc mikrofal do 23,77 mW oraz amplitudę modulacji do 0,1 mT.

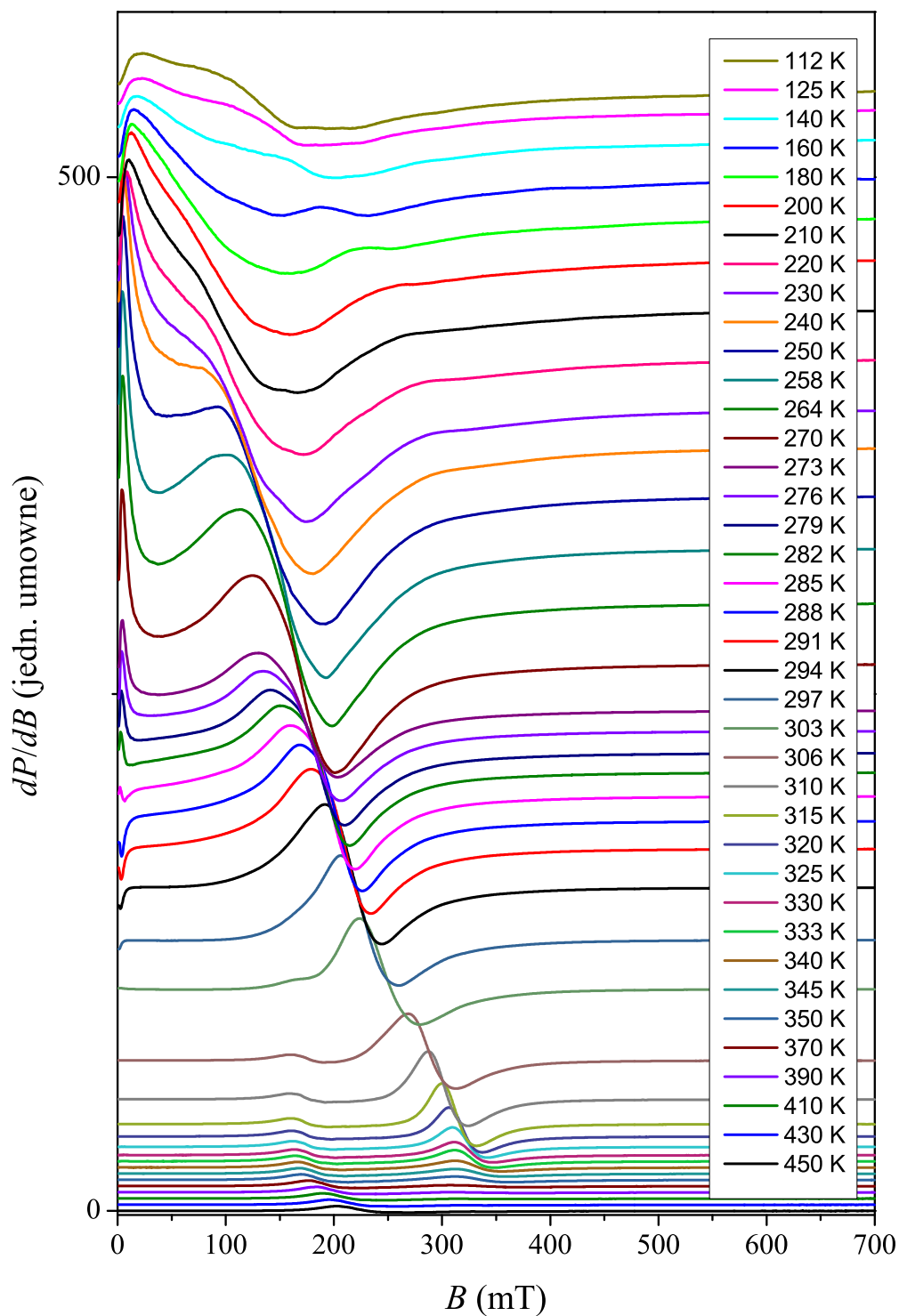
Na rysunku 4.20 zebrano linie EMR dla wygrzanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowane podczas chłodzenia. W najwyższych temperaturach w widmie EMR można wyróżnić dwie wyraźnie rozdzielone Dysonowskie linie: bardzo słabą linię 1 ($B_r \sim 330$ mT) oraz wyraźną linię 2 ($B_r \sim 200$ mT). W temperaturach $400 < T \leq 450$ K amplituda linii 1 jest na tyle słaba, że można pominąć jej wkład do sygnału EMR w tych temperaturach. Linia 2 wraz z obniżaniem temperatury przesuwa się w lewo, aż do 350 K, kiedy to zmiany pola rezonansowego stają się niewielkie. Poniżej 400 K stopniowo rośnie amplituda linii 1, a w temperaturze około ~ 345 K, linia 1 osiąga wysokość równą linii 2. Wraz z dalszą redukcją temperatury, intensywność linii 1 rośnie i linia ta przesuwa się w stronę słabszych pól, a w 300 K przekrywa linię 2. Dla tej próbki linia główna (linia 1) ma charakter podobny do linii paramagnetycznych obserwowanych dla dwóch prezentowanych wcześniej próbek.

W przedziale temperatur $315 \leq T \leq 450$ K omawiane linie są dobrze rozdzielone, ale ich amplituda jest mała w porównaniu do innych linii z wykresu 4.20, więc aby lepiej pokazać charakter zmian widma EMR w zakresie wysokich temperatur wydzielono je na osobnym rysunku (4.21).

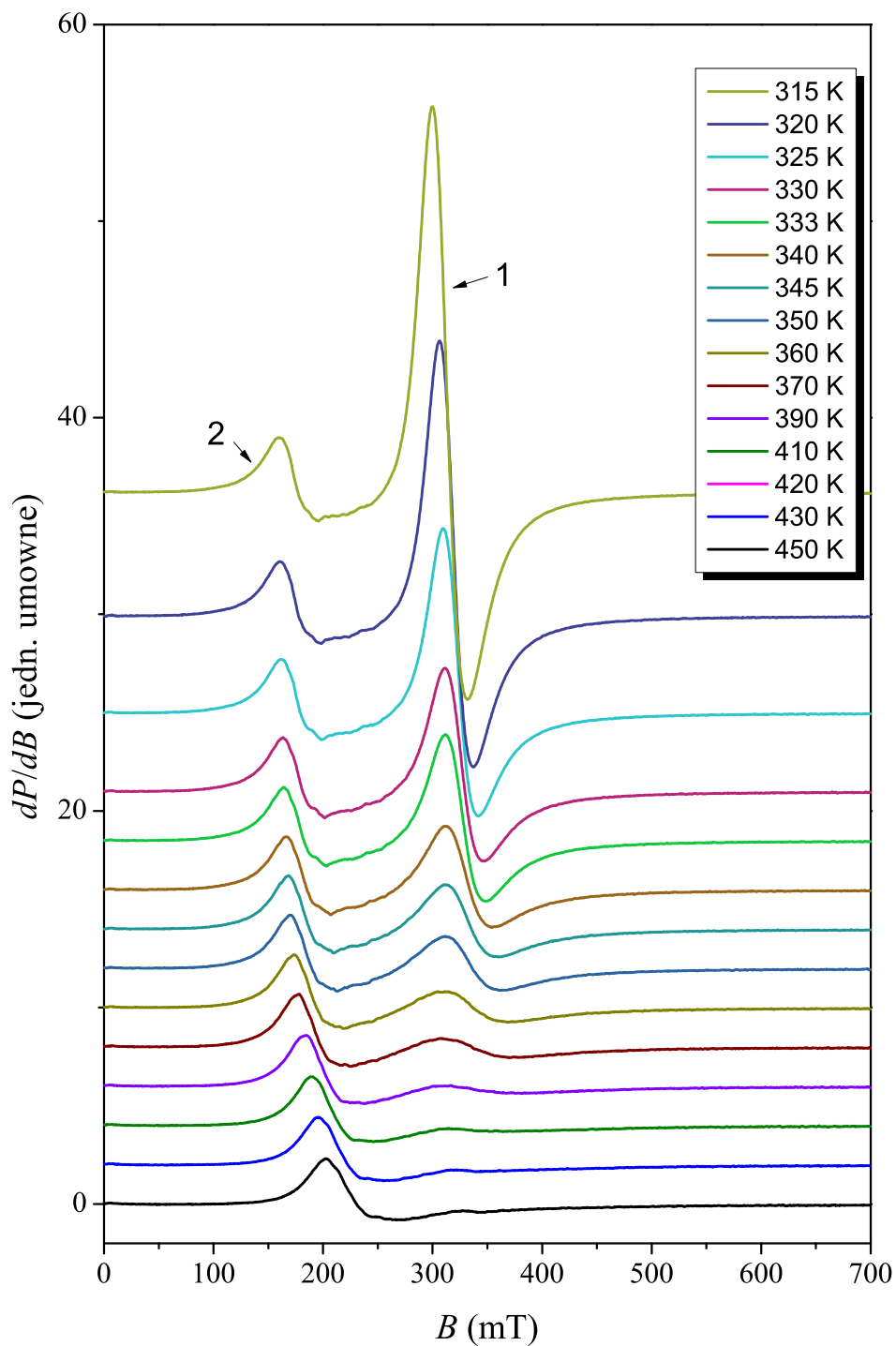
W tabeli 4.5 zamieszczono parametry dopasowania dla linii 1 i 2. Przy zmniejszaniu temperatury od 450 K do 400 K widmo EMR jest dopasowane jedną linią (linia 2). Amplituda linii 1, jest znacznie mniejsza, a błędy dopa-



Rysunek 4.19: Mikrografy SEM dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przedstawiające morfologię wierzchniej warstwy taśmy, czyli powierzchni wzrostu (a), (b) oraz powierzchni styku z wirującym kołem (c), (d). Zdjęcia (e) i (f) przedstawiają przekroje poprzeczne taśmy w różnych miejscach próbki. Obraz został zarejestrowany w temperaturze pokojowej.



Rysunek 4.20: Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 450 K do 112 K.



Rysunek 4.21: Widmo EMR zarejestrowane w przedziale temperatur $315 \leq T \leq 450$ K dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, składające się rozdzielonych linii oznaczonych odpowiednio jako 1 i 2.

sowania dla poszczególnych parametrów są na tyle duże, że nie uwzględniono tej linii w dopasowaniach z tego przedziału temperatur.

Poniżej 300 K, linia główna całkowicie przekrywa linię 2, co więcej, podobnie jak dla postarzonej próbki, w widmie EMR pojawia się linia w zerowym polu, nazywana w literaturze anglojęzycznej *low-field microwave absorption* (LFMA). Linia w zerowym występuje w widmach (rys. 4.20) EMR/FMR dla miękkich ferromagnetyków, i obserwowana była między innymi dla amorficznych taśm, magnetycznych cienkich warstw, nanocząstek ferrytu i magnetycznych nanodrutów [94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103]

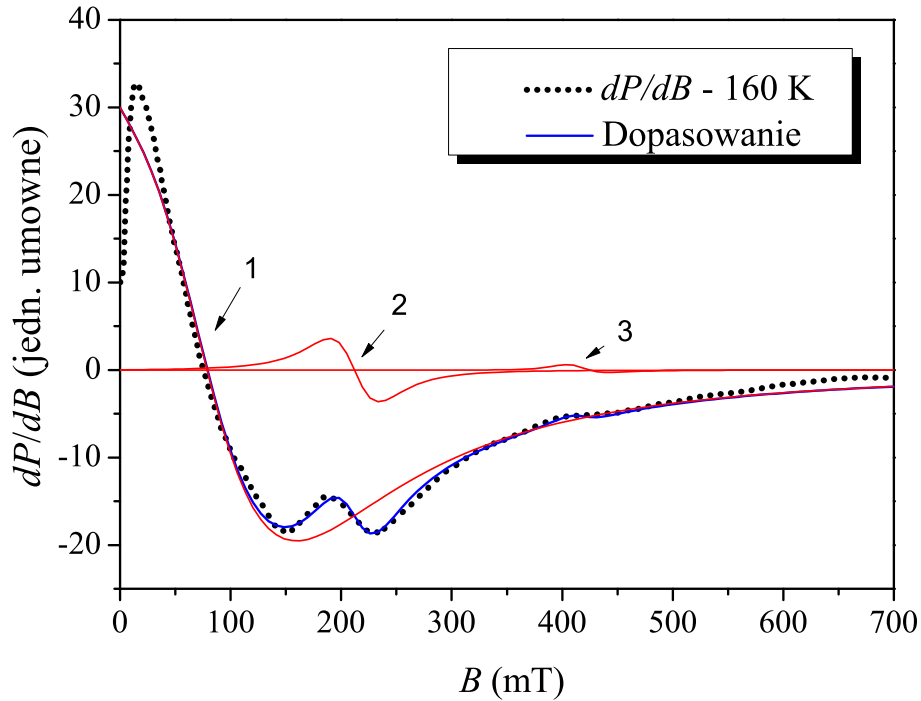
Występowanie sygnału LFMA jest uzależnione od uporządkowania magnetycznego, i pojawia się dopiero w stanie ferromagnetycznym, gdy występują daleko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne. W literaturze można znaleźć różne wyjaśnienia występowania w materiałach ferromagnetycznych piku w zerowym polu, w tym niektórzy autorzy mówią o nierezonansowym pochodzeniu tego piku [94, 96]. W amorficznych taśmach $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$ obecność tak zwanego LFMA jest związana z absorpcją promieniowania elektromagnetycznego przez układ spinów, który jest związany z konfiguracją domen magnetycznych, a także silnie zależy od anizotropii magnetokrystalicznej. Ponadto istnieje związek pomiędzy tym zjawiskiem a magneto-impedancją [95, 104]. Badania omawiane w tych pracach pokazują związek między maksimum krzywej magneto-impedancji a minimum lub maksimum sygnału w zerowym polu. Dla materiałów nadprzewodzących obecność sygnału zero-polowego w widmach rezonansowych jest natomiast znakiem pojawienia się fazy nadprzewodzącej [105, 106, 107].

Sygnał badanej próbki w zerowym polu jest tylko częściowo widoczny, ale jest zgodny w fazie z właściwą linią EMR. W temperaturze 282 K sygnał zmienia fazę, a jego intensywność rośnie wraz z obniżaniem temperatury podczas, gdy całe widmo EMR przesuwają się w stronę słabszych pól tak, że w 210 K sygnał LFMA i EMR są na siebie nałożone. Co więcej sygnał EMR traci na intensywności, ale dodatkowo widoczne stają się linie przesunięte w prawo względem głównej linii. Rozłożenia widma EMR na poszczególne składowe w tych temperaturach jest bardzo trudne, a wynik takiego rozkładu jest obciążony dużym błędem oraz cechuje go duża przypadkowość wartości parametrów dopasowania. W niskich temperaturach w widmie EMR można wyróżnić co najmniej trzy składowe. Na rysunku 4.22 przedstawiono próbę dopasowania widma EMR trzema liniami.

Na rysunku 4.23 przedstawiono zależność temperaturową parametru asy-

Tabela 4.5: Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α).

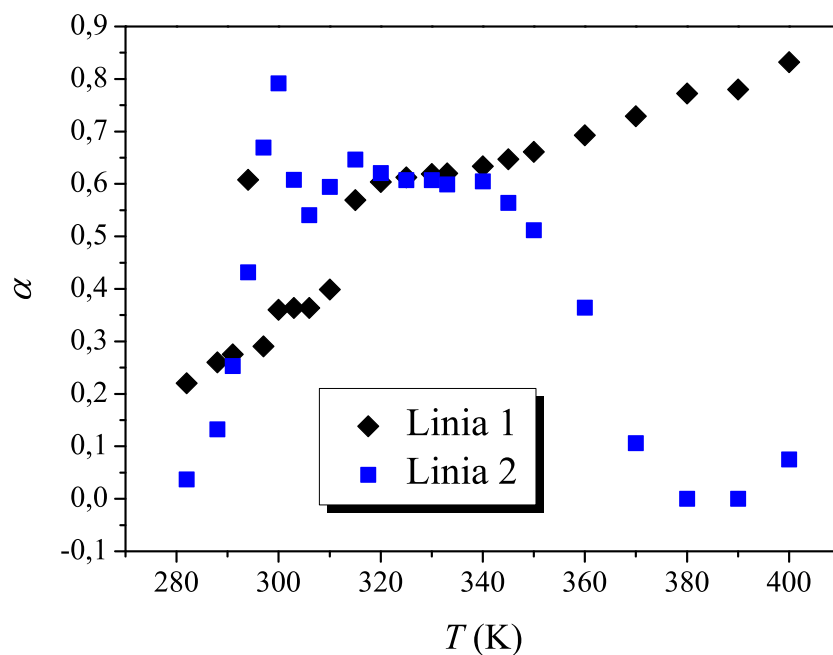
T (K)	Linia 1			Linia 2		
	α	ΔB (mT)	B_r (mT)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
450				0,99(2)	41,8(3)	214,7(2)
440				0,99(2)	40,8(2)	211,2(2)
430				1,05(2)	39,6(2)	207,0(2)
420				1,03(2)	38,2(2)	204,5(2)
410				1,03(2)	37,5(2)	199,9(2)
400	0,075	85,93	338,64	0,83(1)	36,8(2)	197,9(2)
390	0,00(2)	82,15(3)	339,64(2)	0,780(4)	35,92(4)	194,53(3)
380	0,00(2)	69,82(2)	348,7(5)	0,772(4)	34,78(5)	190,41(2)
370	0,11	57,4	340,2	0,729(9)	34,6(2)	187,3(2)
360	0,36(2)	49,3(4)	332,4(4)	0,69(1)	34,69(2)	183,9(2)
350	0,51(1)	41,8(2)	328,1(2)	0,661(9)	34,3(2)	180,5(2)
345	0,564(9)	38,4(2)	326,5(2)	0,647(8)	34,2(2)	178,8(2)
340	0,60(1)	34,8(2)	324,9(2)	0,634(7)	34,0(1)	177,1(2)
333	0,60(1)	29,47(6)	322,64(6)	0,620(4)	33,89(2)	174,8(2)
330	0,61(1)	28,30(6)	321,78(5)	0,619(5)	33,7(2)	174,0(6)
325	0,61(2)	25,49(4)	319,21(4)	0,613(4)	33,7(2)	172,3(2)
320	0,62(2)	23,84(4)	315,43(4)	0,604(4)	34,4(3)	171,2(3)
315	0,65(3)	24,11(5)	309,07(5)	0,569(5)	36,6(5)	171,2(4)
310	0,59(3)	27,83(3)	298,09(3)	0,399(4)	33,8(5)	173,6(5)
306	0,54	35,2	281,9	0,364	35,2(6)	171,2
303	0,61	37,3	241,4	0,364	31,7	170,7
300	0,79	41,1	237,8	0,36	31,3	168,1(5)
297	0,67	42,1	220,5	0,29(3)	28,9	174,5
294	0,431(5)	44,4	210,5(2)	0,61(8)	28,7	165(1)
291	0,25	46,1	203,9	0,28(7)	31,9	170



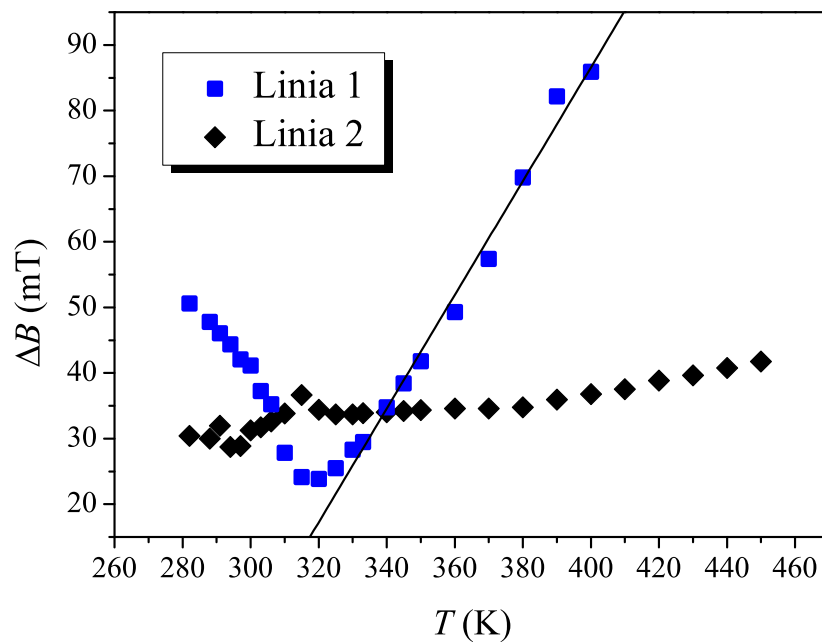
Rysunek 4.22: Dopasowanie widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i rozkład na trzy składowe.

metrii α dla dwóch składowych widma EMR w przedziale $280 \leq T \leq 450$ K. Dla temperatur powyżej 400 K wkład linii 1 jest na tyle mały, że widmo EMR można dopasować jedną linią. W tym przedziale wartość parametru α dla linii 2 oscyluje w okolicy 1, czyli na granicy kryterium $T_D \gg T_2$. Poniżej 400 K wartość α dla linii 1 zaczyna stopniowo maleć, przy jednoczesnym wzroście asymetrii linii 2. Dla temperatur $320 \leq T \leq 340$ K parametr asymetrii obydwu linii wynosi około 0,6. Wraz z dalszą redukcją temperatur wartość α dla linii 2 znów zaczyna maleć, natomiast dla linii 1 widoczne są nieregularne zmiany, aż do 300 K, gdzie widoczny jest skok parametru α , a następnie gwałtowny spadek. Taki charakter zmian parametru asymetrii w tym zakresie temperatur można związać z przemianą fazową (magnetyczną).

Rysunek 4.24 przedstawia zależność $\Delta B(T)$ dla dwóch składowych widma EMR w przedziale temperatur $280 \leq T \leq 450$ K. Dla linii 2 w przedstawionym zakresie temperatur nie obserwuje się gwałtownych zmian szerokości, a jej wartość waha się między 30-40 mT. Inaczej jest dla linii 1. W przedziale temperaturowym $330 \leq T \leq 400$ K szerokość tej linii zachowuje się

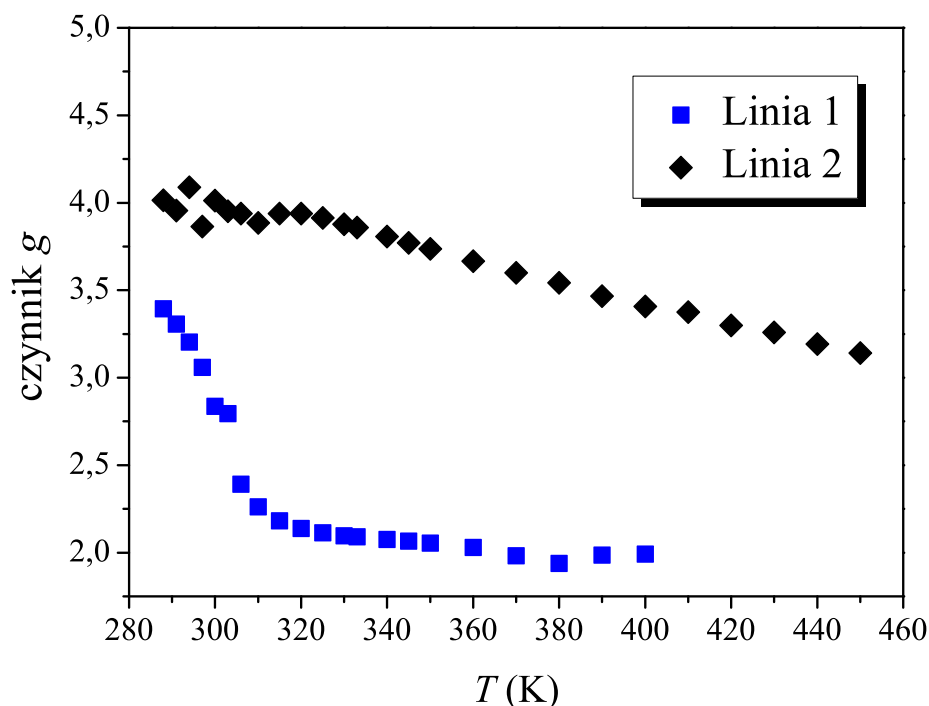


Rysunek 4.23: Zależność temperaturowa parametru asymetrii α dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.



Rysunek 4.24: Zależność temperaturowa szerokości linii dla dwóch składowych sygnału EMR otrzymanego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.

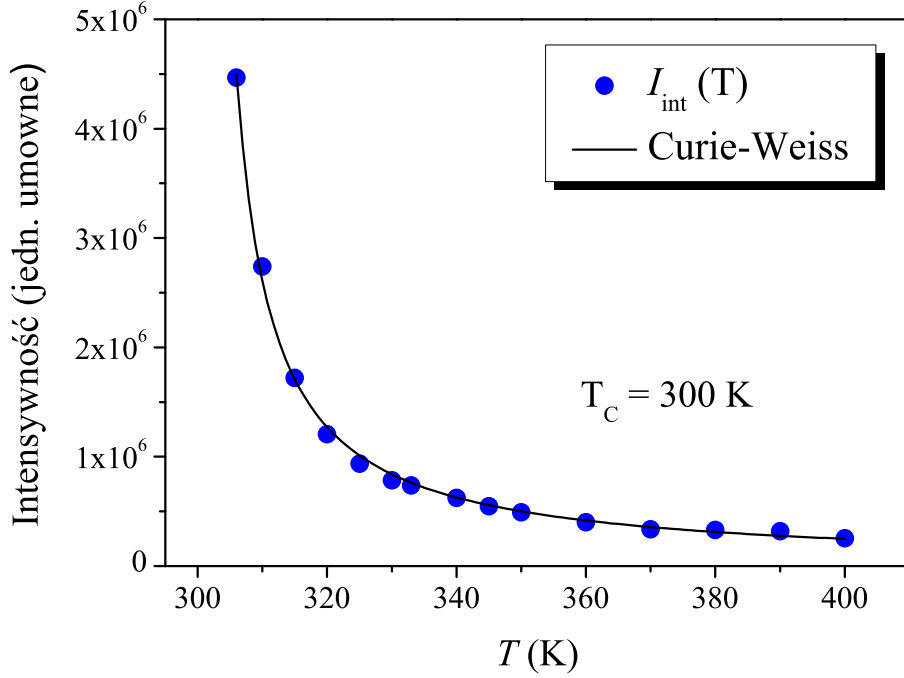
liniowo, a parametry dopasowania wynoszą odpowiednio: szerokość resztkowa $a = -260$ mT oraz parametr Korringa $b = 8,7$ G/K. Parametr a jest o około 40 mT mniejszy niż w przypadku dwóch poprzednich taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, natomiast b dla wszystkich trzech taśm jest zbliżone.



Rysunek 4.25: Zależność temperaturowa czynnika g dla dwóch składowych sygnału EMR otrzymanego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.

Na rysunku 4.25 przedstawiono zmiany temperaturowe czynnika g wyznaczonego na podstawie wartości pola rezonansowego otrzymanego z dopasowania linii EMR krzywą Dysona.

Na rysunku 4.26 widoczna jest zależność temperaturowa intensywności całkowitej linii EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. W wysokich temperaturach widmie EMR widoczne są dwie linie (Rys. 4.20), jednak prezentowana zależność temperaturowa dotyczy tylko linii 1, a sama zależność temperaturowa została wykonana w oparciu o wartości ΔB otrzymane z dopasowania dla poszczególnych temperatur. Uzyskane w ten sposób dane spełniają prawo Curie-Weissa, a wyznaczona na jego podstawie temperatura przemiany magnetycznej dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wynosi 300 K. Wartość ta jest zbliżona do temperatury Curie dla taśmy wygrzewanej w 600 K (298 K).

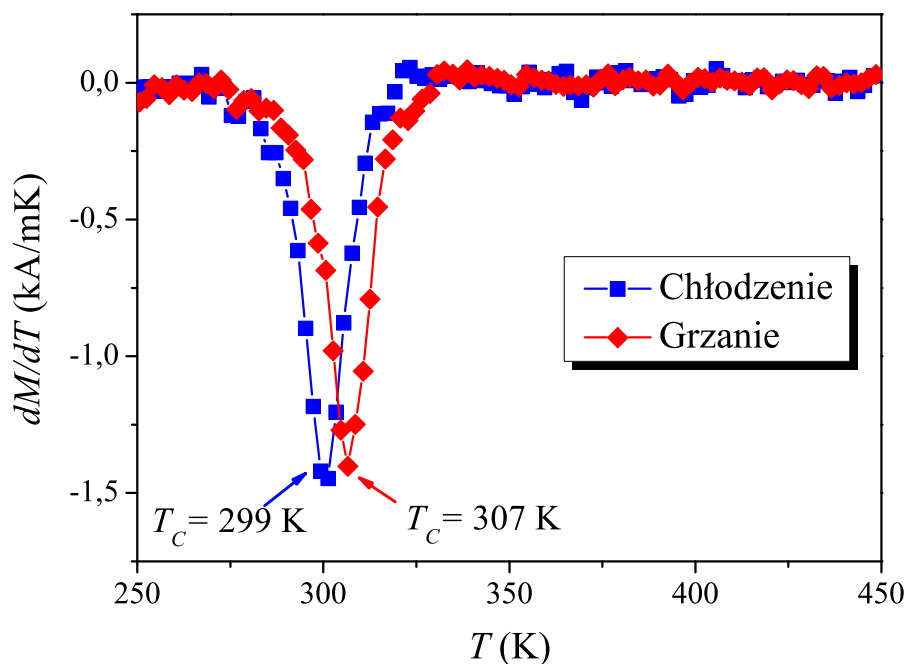


Rysunek 4.26: Zależność temperaturowa intensywności linii 1 dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu, wyznaczona na podstawie dopasowania.

Dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zmierzono namagnesowanie, a na podstawie tych pomiarów wyznaczono pochodną magnetyzacji $dM(T)/dT$ względem temperatury. Przedstawiona na rysunku 4.27 zależność temperaturowa $dM(T)/dT$ pozwala wyznaczyć temperatury przejść fazowych. Widoczna jest niewielka histereza temperaturowa pomiędzy krzywą otrzymaną w trakcie ogrzewania i chłodzenia, jednak pomimo to, niewidoczne są piki, które można by związać z temperaturami przemian strukturalnych, a jedynie minimum wskazujące temperaturę Curie. Temperatura T_C wyznaczona dla krzywej uzyskanej dla grzania i chłodzenia jest różna i wynosi odpowiednio 307 K i 299 K. Wartości te są zbliżone do wartości temperatury Curie wyznaczonej na podstawie intensywności całkowitej linii EMR.

4.3. Podsumowanie

W rozdziale 4 zamieszczono wyniki badań EMR oraz VSM dla trzech próbek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. W tabeli 4.6 zestawiono najważniejsze wielkości charakteryzujące wszystkie trzy próbki $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, wyznaczone na podstawie



Rysunek 4.27: Zmiany temperaturowe pochodnej magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.

zarejestrowanych widm EMR, a także porównanie parametrów linii EMR dla wybranej temperatury.

Na podstawie zebranych wyników można sformułować następujące wnioski:

1. Dla wszystkich trzech taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zmierzono zależności temperaturowe widm EMR. Dla taśm NMI-1 i NMI-2 w górnym zakresie temperatur (powyżej T_C), obserwuje się pojedynczą, asymetryczną linię, bez zaznaczonej struktury subtelnej. W widmie EMR zarejestrowanym w przedziale temperatur $T > T_C$ dla taśmy NMI-2 widoczne są natomiast dwie dobrze rozdzielone linie. Linie EMR dla próbek NMI-1, NMI-2 oraz NMI-3 pochodzą od jonów manganu, a istnienie dwóch linii w obszarze paramagnetycznym w przypadku próbki NMI-3 może być związane z występowaniem jonów Mn w dwóch różnych otoczeniach. Wartość czynnika g wyznaczona dla poszczególnych próbek jest zbliżona do danych literaturowych, gdzie taka wartość g związane jest z jonami Mn. Co więcej, temperaturowa zależność magnetyzacji dla taśmy NMI-1 spełnia prawo Curie-Weissa, a na podstawie dopasowania do danych eksperymentalnych

Tabela 4.6: Porównanie parametrów EMR dla trzech taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej (NMI-1), wygrzanej w 600 K (NMI-2) oraz wygrzanej w 1173 K (NMI-3). Przez T_C^* oznaczono temperaturę Curie wyznaczoną na podstawie szerokości linii.

Próbka	Parametry linii w 310 K						
	T_C	T_C^*	a (mT)	b (G/K)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
NMI-1	267	246	-218	8,9	0,572(3)	57,34(7)	328,38(6)
NMI-2	298	284	-216	7,7	1,129(7)	28,61(5)	327,39(5)
NMI-3	300		-260	8,7	0,59(3)	27,83(3)	298,09(3)

wyznaczono $\mu_{eff} = 4,62 \mu_B$. Wartość ta wskazuje, że magnetyzm w tym materiale związany jest z jonami, o momencie magnetycznym równym $\mu = 3,73 \mu_B$ co potwierdza, że są to jony Mn. Asymetryczny charakter rejestrowanych linii EMR tłumaczy się występowaniem czynnika dyspersyjnego, w tym wypadku efektu naskórkowego. Krzywe dP/dB zarejestrowane w temperaturach $T > T_C$ dopasowania krzywą Dysona i wyznaczono parametry poszczególnych linii EMR, takie jak: parametr asymetrii, szerokość linii i pole rezonansowe. Zaobserwowano, że zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej względem taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ma wpływ na sygnał EMR. Dysonowski kształt linii jest zachowany, zmieniają się natomiast parametry dopasowania.

2. W oparciu o wartości szerokości ΔB wyznaczone z dopasowania krzywą Dysona przeprowadzono dyskusję szerokości linii. W zakresie $T > T_C$, gdzie zaobserwowano liniowy charakter zależności $\Delta B(T)$, wykonano analizę w oparciu o model relaksacji Korringa i dla taśm NMI-1, NMI-2 oraz NMI-3 wyznaczono parametr Korringa b , a także szerokość resztkową a . Wartość parametru b dla poszczególnych próbek wskazuje na tak zwany przypadek *non-bottleneck*. Przyjmując założenia reżimu izotermicznego wyznaczono temperatury Curie T_C^* na podstawie szerokości linii. Jednak, dodatkowo biorąc pod uwagę zmiany temperaturowe czynnika g dla taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, a dokładniej wyraźne przesunięcie g złożone z wkładu niezależnego od temperatury oraz części związanej z temperaturą, to można wnioskować, że dynamika spinów w tym układzie odpowiada założeniom reżimu adiabatycznego. Dlatego w przypadku badanych próbek można mówić o przypadku pośrednim między reżimem izotermicznym a adiabatycznym. Wyniki analizy zestawiono w tabeli 4.6.
3. Wyznaczono intensywność całkowitą linii EMR dla trzech próbek, a jej za-

leżność temperaturowa $I_{int}(T)$ spełnia prawo Curie-Weissa, co pozwoliło wyznaczyć T_C . Dla próbek NMI-1 i NMI-3 wykonano pomiary temperaturowe magnetyzacji i wyznaczając wartości pochodnej magnetyzacji względem temperatury również uzyskano wartość T_C . Z pomiarów magnetyzacji próbki NMI-1 nie można jednoznacznie wyznaczyć temperatury Curie, a ta wyznaczona na podstawie zależności $I_{int}(T)$ została nazwana „wirtualną”. W przypadku próbki NMI-1 nie zaobserwowano uporządkowania ferromagnetycznego w fazie rodzimej, ze względu na to, że temperatury charakterystyczne dla przemiany pierwszego i drugiego rzędu nakładają się, co w konsekwencji skutkuje przemianą magneto-strukturalną.

4. Zaobserwowano, że zastosowana obróbka cieplna powoduje zmiany uporządkowania materiału. Przeprowadzone badania SEM+EDX nie wykazały obecności drugiej fazy po wygrzewaniu, jednak sama morfologia próbki zmieniła się. Poddanie taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ procesowi starzenia skutkowało rozdzieleniem temperatur przemiany magnetycznej i strukturalnej, a temperatura Curie przesunięta jest o ~ 30 K względem T_C wyznaczonej dla taśmy *in-situ*. Wygrzewanie w 1173 K, czyli w temperaturze powyżej temperatury przemiany porządek $\leftrightarrow$ nieporządek, dało podobne rezultaty, a T_C otrzymane przez dopasowanie prawem Curie-Weissa zależności $I_{int}(T)$ dla próbek NMI-2 i NMI-3 różnią się zaledwie o 2 K i wynoszą odpowiednio 298 K i 300 K, jednak dla próbki NMI-3 nie obserwuje się przemiany strukturalnej.
5. W widmach EMR zarejestrowanych dla próbek NMI-2 i NMI-3, w temperaturze poniżej T_C wykryto zgodną w fazie z sygnałem EMR linię nazywaną w literaturze anglojęzycznej *low-field microwave absorption* (LFMA). Występowanie sygnału LFMA ma silny związek z przewodnictwem elektrycznym próbki oraz anizotropią magnetokrystaliczną, jednak warunkiem koniecznym do jego pojawienia się jest uporządkowanie ferromagnetyczne.
6. Pomiary magnetyzacji taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wskazują na gwałtowny spadek magnetyzacji w fazie martenzytycznej, co ma również przełożenie na intensywność całkowitą linii EMR. Poniżej T_C , wraz ze zmniejszaniem temperatury widmo EMR dla poszczególnych próbek przesuwa się w kierunku słabszych pól oraz jego amplituda maleje. Dla temperatur $T < 250$ K w przypadku próbki NMI-3 widmo EMR i sygnał LFMA zaczynają się nakładać.
7. Oprócz zależności temperaturowych dla taśmy NMI-1 zmierzono także

zależności katowe widm EMR w trzech różnych orientacjach próbki. Korzystając z programu EPR-NMR na podstawie zarejestrowanych widm EMR wyznaczono składowe tensora $\mathbf{g}$ oraz przeprowadzono diagonalizację i wyliczono wartości główne $g_{xx} = 2,1657(23)$, $g_{yy} = 2,0821(18)$, $g_{zz} = 1,9057(24)$. Wyznaczono także zależność pomiędzy osiami głównymi elipsoidy g a osiami układu laboratoryjnego.

Rozdział 5

Taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

W poniższym rozdziale zebrano wyniki badań EMR dla taśm $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymanych metodą opisaną w rozdziale 3. Wykonano również pomiary magnetyzacji metodą VSM w celu weryfikacji wyników. Oprócz taśm uzyskanych bezpośrednio z metody „melt-spinning” przebadano także materiał poddany obróbce cieplnej polegającej na wygrzewaniu w 1173 K i porównano własności magnetyczne oraz mikrostrukturę obydwu rodzajów próbek. Część materiału została sproszkowana.

5.1. Taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

Rysunki 5.1 i 5.2 przedstawiają wybrane widma EMR z zakresu temperatur $140 \text{ K} \leq T \leq 384 \text{ K}$ dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC3MI-1) zarejestrowane podczas chłodzenia i ogrzewania próbki. Powyżej 340 K, zarówno w procesie ogrzewania, jaki i chłodzenia próbki obserwuje się pojedynczą, asymetryczną linię, dobrze dopasowaną pochodną funkcji opisującej kształt linii Dysona zdefiniowanej wzorem (2.70). Dopasowanie pojedynczą linią daje dobre rezultaty jedynie w wąskim zakresie temperatur - w strukturze austenitu oraz powyżej temperatury Curie. Rysunek 5.3 przedstawia przykładowe dopasowanie widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ pojedynczą linią. Parametry linii otrzymane z dopasowania zebrano w tabeli 5.1.

Linia EMR wraz z obniżaniem temperatury przesuwa się w lewo, czyli w kierunku słabszych pól, a jej intensywność rośnie aż do temperatury 340 K. Dodatkowo poniżej tej temperatury widać, że sygnał EMR znacznie się poszerza i można go rozłożyć na dwie linie Dysona o różnym polu rezonansowym, lecz podobnej szerokości. Pojawienie się drugiej linii w zakresie temperatur blisko T_C wskazuje na to, że obserwujemy różne linie rezonansowe od obszarów próbki o różnym składzie. Kontynuując redukcję temperatury obserwuje się, że amplituda linii zmniejsza się, a po przekroczeniu tempera-

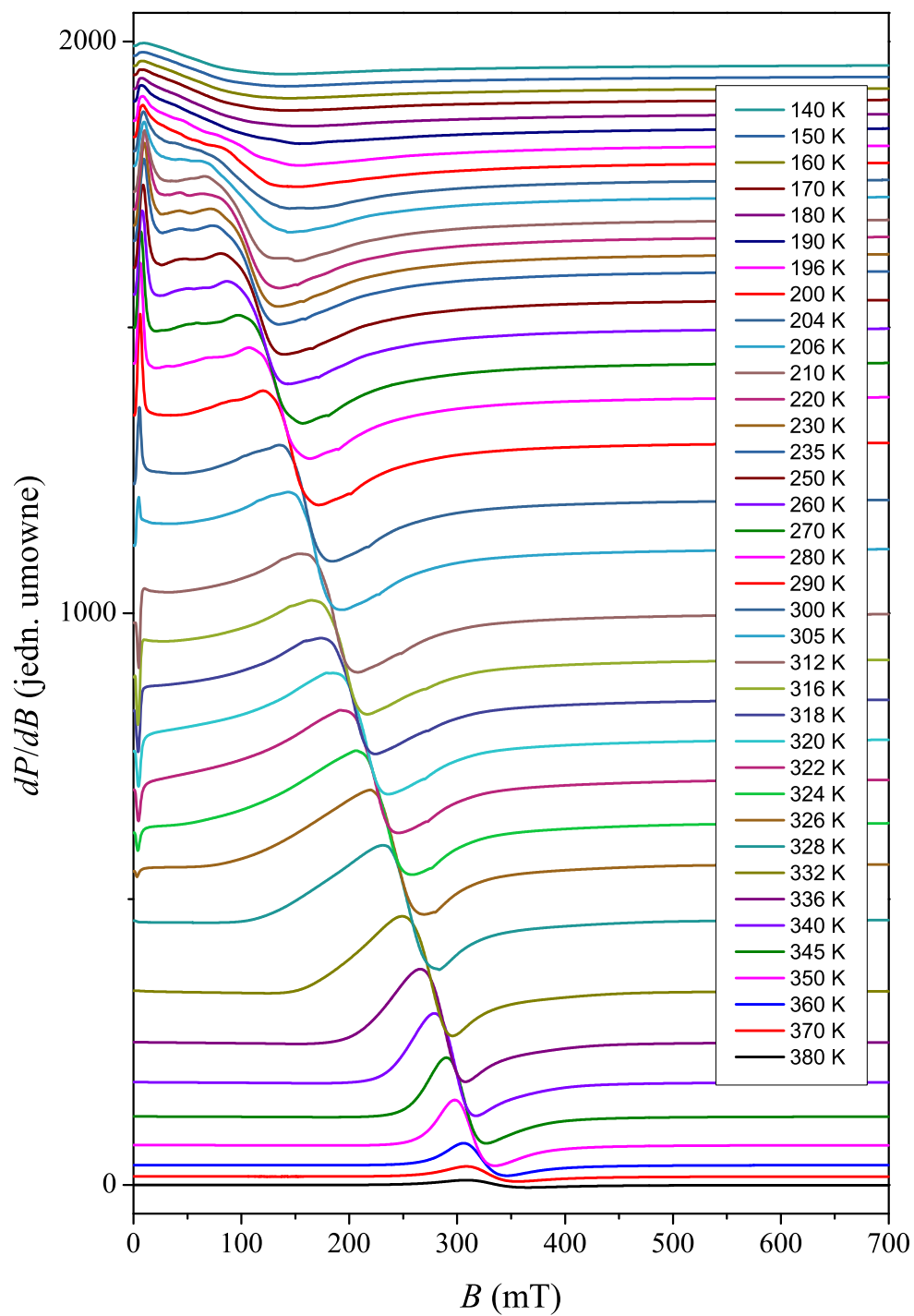
Tabela 5.1: Parametry linii EMR zarejestrowanej (grzanie i chłodzenie) dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczone na podstawie dopasowania jedną linią.

T (K)	α	Grzanie		α	Chłodzenie	
		ΔB (mT)	B_r (mT)		ΔB (mT)	B_r (mT)
384	0,618(2)	46,11(4)	324,49(4)			
380	0,628(2)	42,74(3)	323,47(3)	0,659(3)	47,12(4)	324,60(4)
370	0,650(2)	35,32(3)	320,08(3)	0,676(2)	38,33(3)	321,77(3)
360	0,708(3)	30,60(3)	313,79(3)	0,711(2)	31,82(3)	316,89(3)
350	0,823(3)	30,21(4)	301,05(4)	0,785(3)	29,23(3)	307,41(3)
345	0,828(6)	33,07(7)	290,70(7)	0,821(4)	30,50(4)	299,49(4)

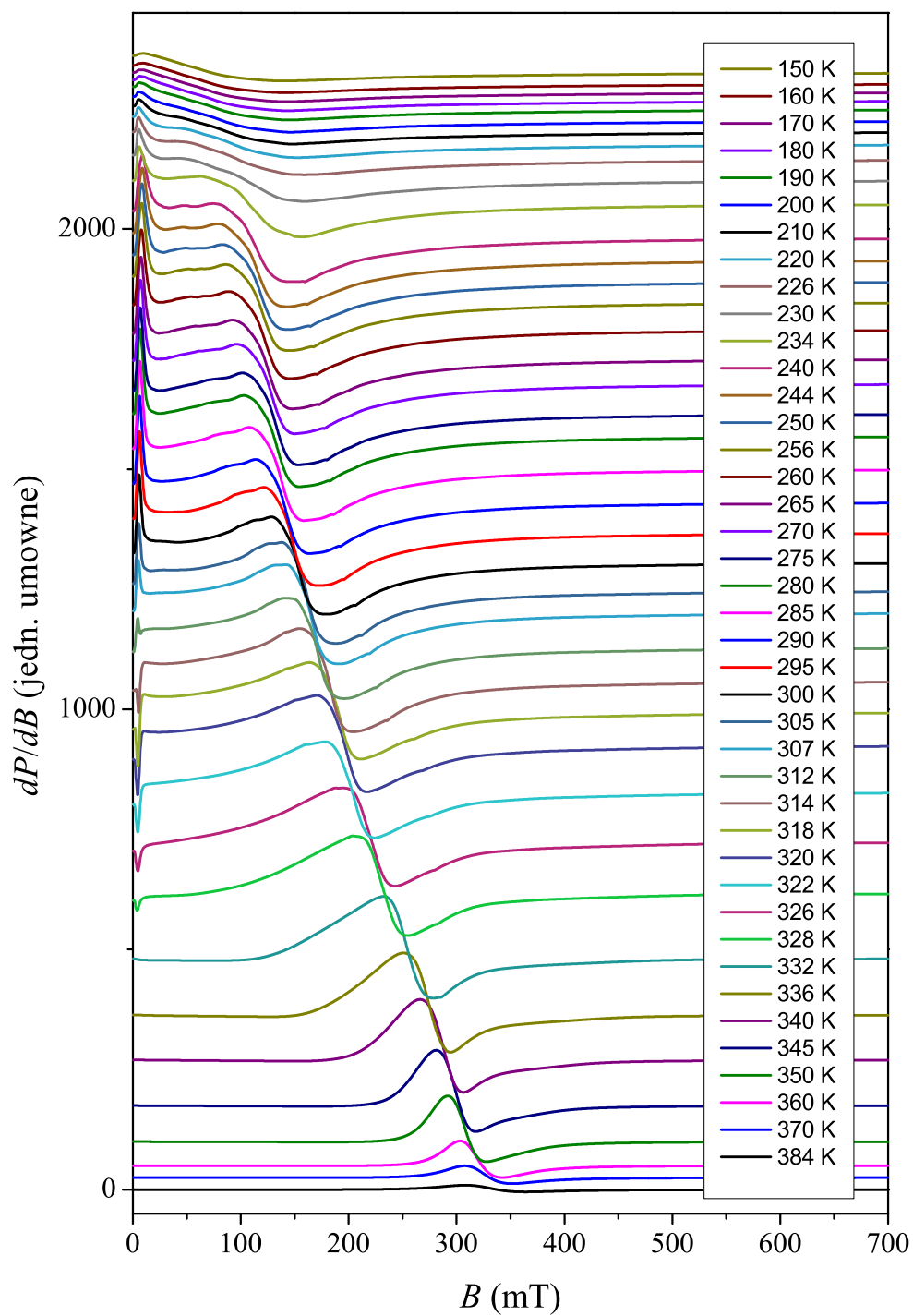
tury 326 K i 328 K, odpowiednio dla chłodzenia i grzania, w widmach EMR pojawia się dodatkowa linia w zerowym polu, tak jak dla wygrzewanych taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

W wysokich temperaturach ($345 \text{ K} \leq T \leq 384 \text{ K}$) linie EMR dla poszczególnych temperatur można dopasować pojedynczą linią Dysona i na podstawie parametrów wyznaczonych z dopasowania można wyliczyć intensywność całkowitą linii EMR (wzór 2.72). Rysunek (5.4) zawiera zależność temperaturową $1/I_{int}$ dla grzania i chłodzenia, a także wyznaczoną na ich podstawie temperaturę Curie. Jak widać T_C wyznaczona z zależności temperaturowej $1/I_{int}$ dla grzania i chłodzenia jest różna, oraz wynosi odpowiednio 344 K i 340 K. Takie przesunięcie o 4 K między procesem grzania i chłodzenia obserwowane jest dla wszystkich linii EMR w tym zakresie temperatur. Próbkę najpierw została podgrzana do temperatury 380 K, a następnie zaczęto stopniowo zmniejszać temperaturę równocześnie rejestrując sygnał EMR. Po osiągnięciu temperatury 140 K zaczęto ogrzewać próbkę i rejestrować widma EMR w procesie grzania. Taka procedura pomiarowa, mogła spowodować powstanie magnetyzacji reszkowej, która może prowadzić do różnicy amplitudy sygnału EMR uzyskanego w danej temperaturze podczas grzania lub chłodzenia próbki (Rys. 5.5), a także może być wyjaśnieniem rozbieżności w wartości T_C . Należy zaznaczyć, że ta różnica nie powstała na skutek błędnego odczytu temperatury, czy różnej dynamiki procesu ogrzewania i chłodzenia, a co więcej, temperatura przed każdą rejestracją widma była stabilizowana.

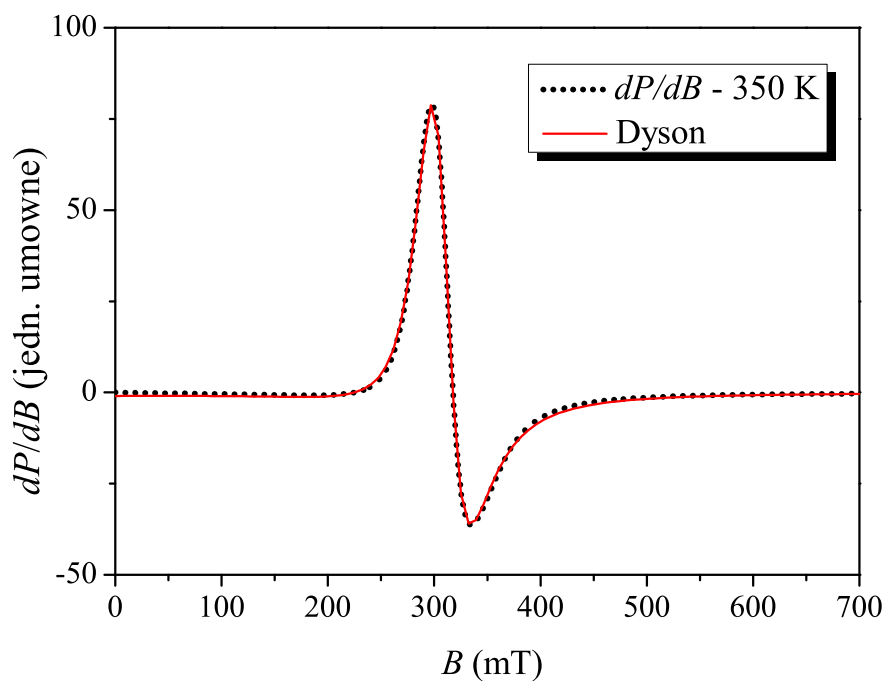
Jednym ze szczególnych przypadków rozwiązania równania Kittela (2.54), jest przypadek cienkiej płytki. Taśmę $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w poniższych obli-



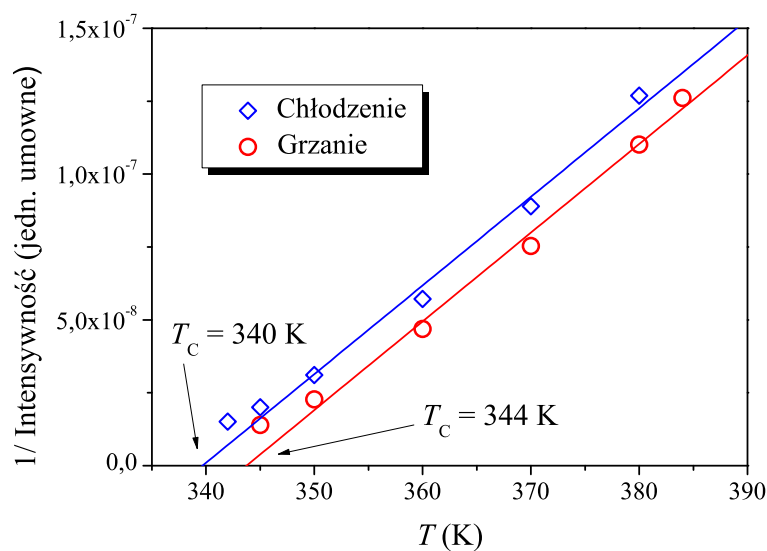
Rysunek 5.1: Wybrane widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowanych w trakcie ochładzania próbki od temperatury 380 K do 140 K.



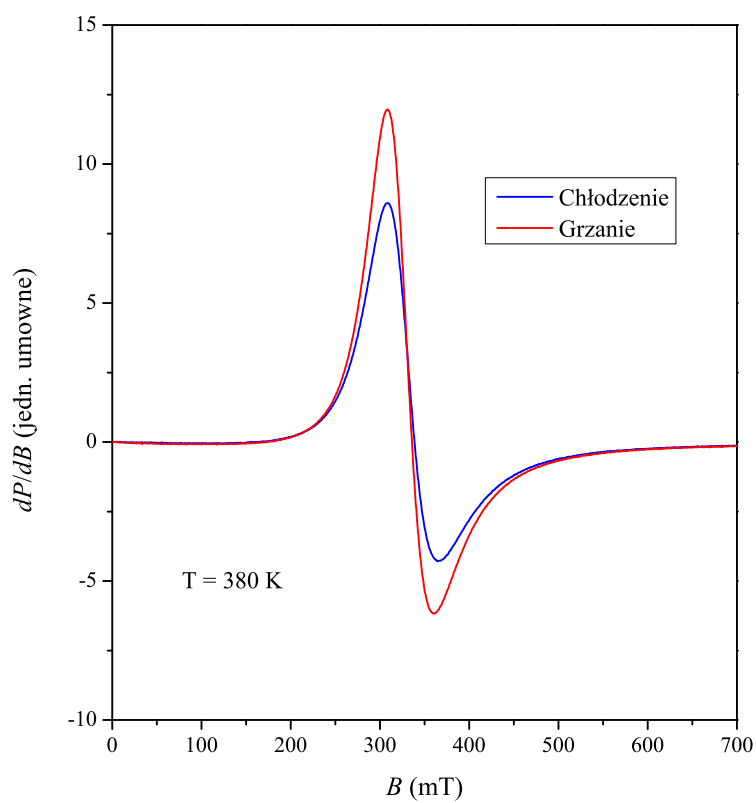
Rysunek 5.2: Wybrane widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowanych w trakcie ogrzewania próbki od temperatury 140 K do 380 K.



Rysunek 5.3: Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wraz z dopasowaniem krzywą Dysona zarejestrowana w temperaturze 350 K.



Rysunek 5.4: Zależności temperaturowe odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla procesu ochładzania i ogrzewania próbki. Wartość temperatury wyznaczona z poszczególnych prostych różni się o 4 K.



Rysunek 5.5: Efekt namagnesowania próbki widoczny w liniach EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowanych w temperaturze 380 K, widoczny jako histereza temperaturowa dla grzania i chłodzenia próbki.

zeniach potraktujemy jak cienką płytkę, a właściwie prostopadłościan o znacznie mniejszej grubości w porównaniu z pozostałymi wymiarami. W trakcie eksperymentu EMR próbka była ustawiona w ten sposób, że pole magnetyczne było równoległe do większej powierzchni próbki. Dla przeprowadzenia obliczeń wprowadza się układ współrzędnych związany z próbką taki sposób, że oś x jest równoległa do najkrótszej krawędzi próbki (grubości), a pole magnetyczne jest równoległe do osi z leżącej w płaszczyźnie próbki. Zakładając, że anizotropia magnetokrystaliczna nie występuje, wektor magnetyzacji będzie układał się wzdłuż kierunków o najmniejszym współczynniku demagnetyzacji. Dla uproszczenia można przyjąć, że grubość próbki jest znikoma, natomiast wymiary w płaszczyźnie yz , w porównaniu z grubością, są nieskończone. Wówczas składowe tensora demagnetyzacji dla poszczególnych kierunków wynoszą: $N_x = 1$, $N_y = 0$ oraz $N_z = 0$, a równanie Kittela przyjmuje postać:

$$\omega_0 = \mu_0 \gamma \sqrt{H_0 [H_0 + M]}. \quad (5.1)$$

Wektor magnetyzacji M dla takiego modelu leży w płaszczyźnie yz , a jego kierunek pokrywa się z kierunkiem pola zewnętrznego. Zewnętrzne pole magnetyczne stosowane w pomiarach EMR zmienia się od 0 do 0,7 T, co w przypadku badanych próbek w obszarze poniżej T_C jest wartością wystarczającą do osiągnięcia magnetyzacji nasycenia M_S , wtedy $M = M_S$. Ponieważ w EMR pole zewnętrzne opisane jest przez indukcję magnetyczną, to we wzorze (5.1) wygodnie jest zamienić natężenie pola H_0 na indukcję magnetyczną B_0 . Znając wartość magnetyzacji, na podstawie równania (5.1) można wyliczyć wartość pola rezonansowego. Pozostałe wartości w równaniu (5.1) są stałe, a częstość ω_0 może być wyrażona poprzez częstotliwość fal mikrofalowych $\omega_0 = 2\pi f$. Podstawiając to do równania (5.1), które jest równaniem kwadratowym ze względu na H_0 , otrzymuje się dwie wartości pola rezonansowego:

$$B_0 = -\frac{1}{2}\mu_0 M_S \pm \frac{1}{2}\sqrt{M_S^2 \mu_0^2 + 16\pi^2 \frac{f^2}{\gamma^2}}. \quad (5.2)$$

Dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla temperatur poniżej temperatury Curie wyznaczono pole rezonansowe (patrz tabela 5.2) z równania (5.1), wykorzystując wartość M_S odczytaną z pętli histerezy, wyznaczonych za pomocą VSM, dla poszczególnych temperatur (patrz rysunek 5.6). Wielkości pola rezonansowego odczytanego z widma EMR i wyliczonego na podstawie równania Kittela są zbliżone. To sugeruje, że główna linia rezonansowa, która

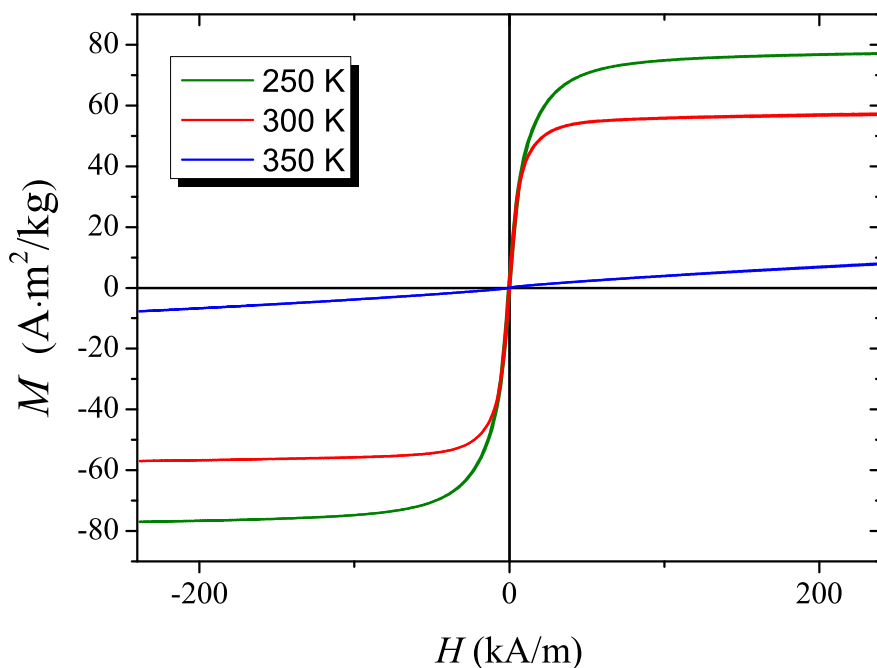
Tabela 5.2: Porównanie pola rezonansowego B_0 wyznaczonego ze wzoru (5.1) oraz pola rezonansowego B_r odczytanego z widma EMR dla stopu $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 250 K i 300 K.

T (K)	M_S (A/m)	B_r (mT)	B_0 (mT)
250	$6,27 \cdot 10^5$	112	126
300	$4,63 \cdot 10^5$	157	156

dobrze spełnia równanie (5.1) jest związana z oddziaływaniami ferromagnetycznymi. Promieniowanie mikrofalowe wnika do próbki na niewielką głębokość, więc trudno rozpatrywać ten przypadek w standardowym podejściu do rezonansu FMR, gdzie obserwuje się kolektywną precesję momentów magnetycznych w całej objętości próbki. Dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ obserwuje się linię związaną z oddziaływaniami ferromagnetycznymi, jednak ze względu na metaliczny charakter próbki (efekt naskórkowy) rezonans ferromagnetyczny nie dotyczy całej objętości próbki.

W widmie EMR taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ uzyskanym w trakcie chłodzenia jak i grzania, wraz z redukcją temperatury pojawiają się dodatkowe linie oraz linia w zerowym polu, co nie pozwala na dalsze wykorzystanie dopasowania jedną linią w celu wyznaczenia zależności $1/I_{int}(T)$. Ponadto całe widmo EMR przesuwają się znacznie w stronę słabszych pól, a w najniższych temperaturach widoczny jest tylko fragment sygnału EMR. Dodatkowo sygnał EMR nakłada się na sygnał LFMA, więc niemożliwe jest również wyznaczenie intensywności całkowitej linii EMR przez podwójne całkowanie pochodnej absorpcji, tak więc intensywność całkowitą $I_{int}(T)$ głównej linii może być wyznaczona w oparciu o szerokość ΔB_{pp} (patrz podrozdział 2.5).

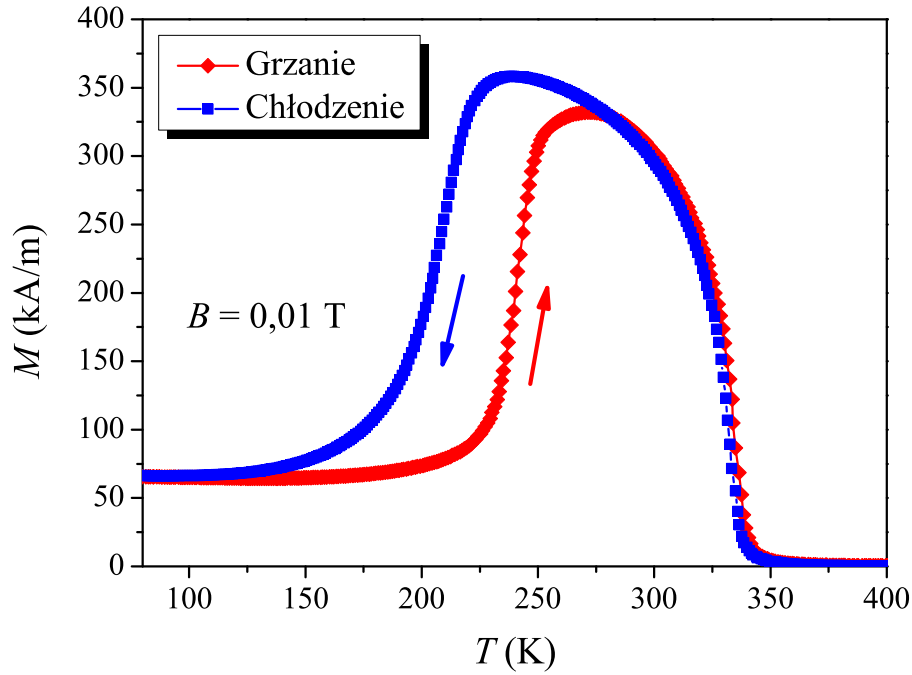
Dla niewygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wykonano pomiary magnetyzacji w funkcji temperatury dla przedziału temperatur $80 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ w polu $\mathbf{B} = 0,01 \text{ T}$ w trakcie ogrzewania i chłodzenia próbki. Idąc od wyższych w kierunku niskich temperatur, poniżej 350 K widoczny jest gwałtowny wzrost magnetyzacji, a poniżej 275 K krzywe $M(T)$ dla grzania i chłodzenia rozchodzą się i widoczna jest szeroka histereza temperaturowa $\Delta T = 165 \text{ K}$. $M(T)$ osiąga maksimum w temperaturze 272 K i 240 K, odpowiednio dla grzania i chłodzenia, a następnie raptownie spada. Wartość magnetyzacji w niskich temperaturach ustala się i wynosi około



Rysunek 5.6: Pętle histerezy otrzymane dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w trzech temperaturach 250 K, 300 K i 350 K.

65 kA/m, czyli znacznie więcej niż dla paramagnetyzmu fazy rodzimej, gdzie wartość magnetyzacji była bliska zeru.

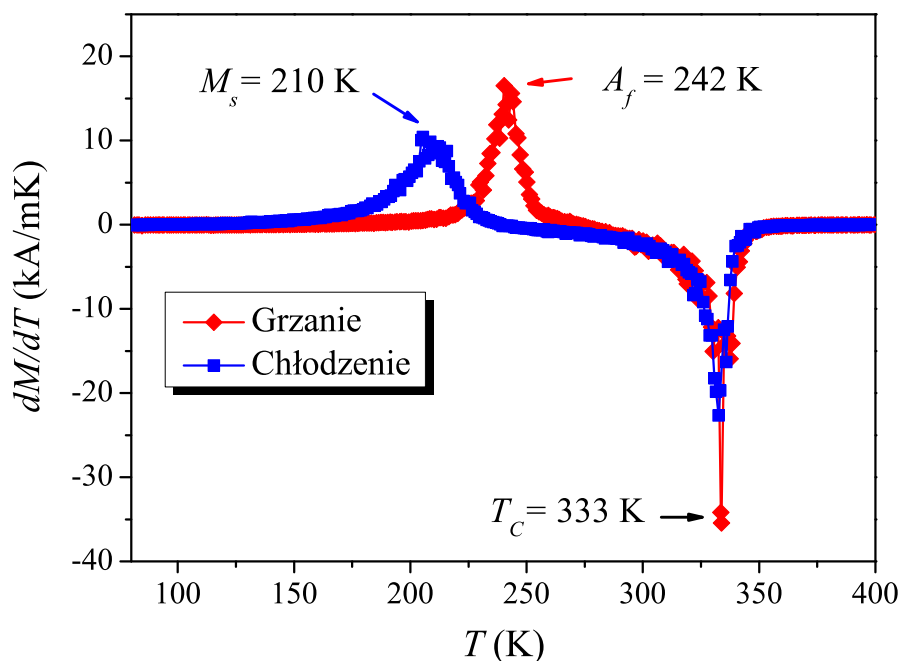
Z zależności $dM/dT(T)$ zawartej na rysunku 5.8 można wyznaczyć temperaturę przemiany martenzytycznej oraz przemiany odwrotnej, a także temperaturę przejścia $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$. Temperatura Curie wyznaczona dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ z minimum $dM/dT(T)$ wynosi 333 K. Temperatura przemiany martenzytycznej wyznaczona z $dM/dT(T)$ wynosi 210 K, natomiast temperatura zakończenia przemiany odwrotnej, to 242 K. Jak widać, dla taśmy z 3 % zawartością kobaltu, w odróżnieniu od taśmy bez kobaltu, przemiana magnetyczna i strukturalna są wyraźnie rozdzielone. Również kształt krzywej magnetyzacji dla obydwu próbek jest odmienny. Jak widać z rysunków 5.7 i 5.8 dla taśm z kobaltem zakres temperatur w fazie rodzimej (powyżej M_s), gdzie materiał jest ferromagnetyczny jest stosunkowo szeroki. Podobny kształt $M(T)$ obserwowano między innymi dla stopu $\text{Ni}_{47,5}\text{Co}_{2,5}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ [108]. Krzywa namagnesowania narasta łagodniej w porównaniu do $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, a wartość maksymalna magnetyzacji jest siedmiokrotnie większa. Moment magnetyczny związany z atomami Co w tych



Rysunek 5.7: Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana dla grzania i chłodzenia w polu $B = 0,01$ T.

związkach wynosi $\sim 1,0\mu_B$ [108], podczas, gdy wartość momentu magnetycznego dla niklu w stechiometrycznym stopie Ni_2MnIn wyznaczona z pierwszych zasad wynosi $0,29\mu_B$ [5]. Tłumaczy to wzrost magnetyzacji względem stopu trójskładnikowego. Własności magnetyczne i strukturalne dla metamagnetycznych stopów Ni-Mn-In, jak i Ni-Co-Mn-In silnie zależą od stechiometrii, co również ujawniło się w wynikach magnetyzacji dla taśm opisanych w niniejszej dysertacji. W bazowym stopie Ni-Mn-In zastępując Ni poprzez atomy Co (tak, aby sumaryczna zawartość atomów Ni i Co wynosiła 50 %) można podnieść temperaturę Curie przy równoczesnym obniżeniu temperatury przemiany martenzytycznej [26, 109, 110]. Dodatkowo odpowiednio dobierając koncentrację indu można sterować wartością temperatury przemiany martenzytycznej lub ją zablokować.

Na rysunku 5.9 przedstawiona jest zależność temperaturowa $\Delta B(T)$ szerokości linii EMR wyznaczonej z dopasowania pochodną funkcji (2.70). W zakresie temperatur $360\text{ K} \leq T \leq 385\text{ K}$ szerokość zmienia się liniowo. Linie dopasowane do danych otrzymanych w trakcie ogrzewania i chłodzenia mają takie samo nachylenie $b = 7,7\text{ G/K}$, ale w zależności $\Delta B(T)$ podobnie jak dla

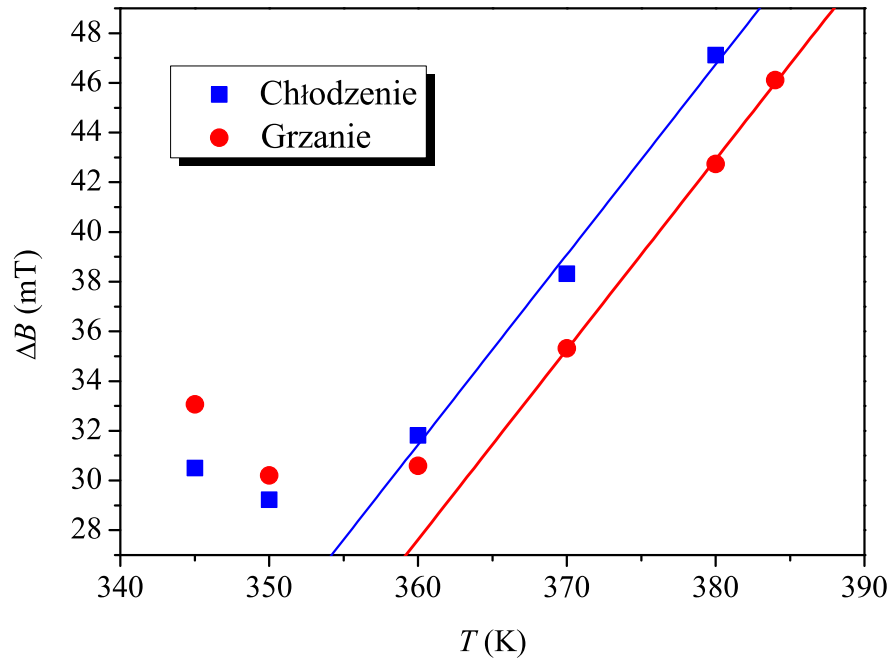


Rysunek 5.8: Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla grzania i chłodzenia.

pozostałych parametrów widoczne jest przesunięcie o 4 K, co skutkuje tym, że również T_C wyznaczona z szerokości linii jest różna dla widm EMR zarejestrowanych podczas ogrzewania i ochładzania i wynosi odpowiednio 324 K i 319 K. Tutaj podobnie jak dla taśmy NMI-1 różnica między temperaturami Curie wyznaczonymi z zależności temperaturowej $1/I_{int}(T)$ i $\Delta B(T)$ wynosi o około 20 K. Prosta dopasowana do wysokotemperaturowego fragmentu zależności $\Delta B(T)$ otrzymana dla ogrzewania i ochładzania taśmy przetnie oś ΔB , tak więc szerokość resztkowa a dla ogrzewania i chłodzenia wynosi odpowiednio -244 mT i -248 mT.

5.2. Wygrzewane taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

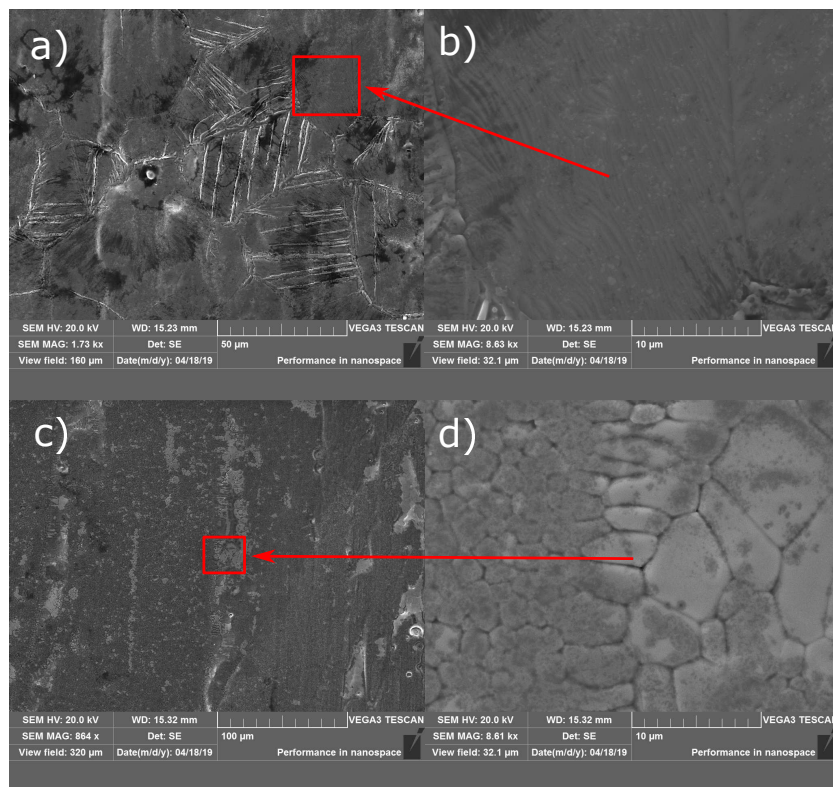
Część z próbek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ badanych w niniejszej pracy poddano dodatkowej obróbce cieplnej. Próbki zostały zamknięte w kwarcowych ampulach, z których odpompowano powietrze, a następnie umieszczone w piecu. Procedura wygrzewania składała się z trzech etapów. Pierwszym etapem było osiągnięcie temperatury 1173 K w ciągu 1 godziny. Następnie próbki



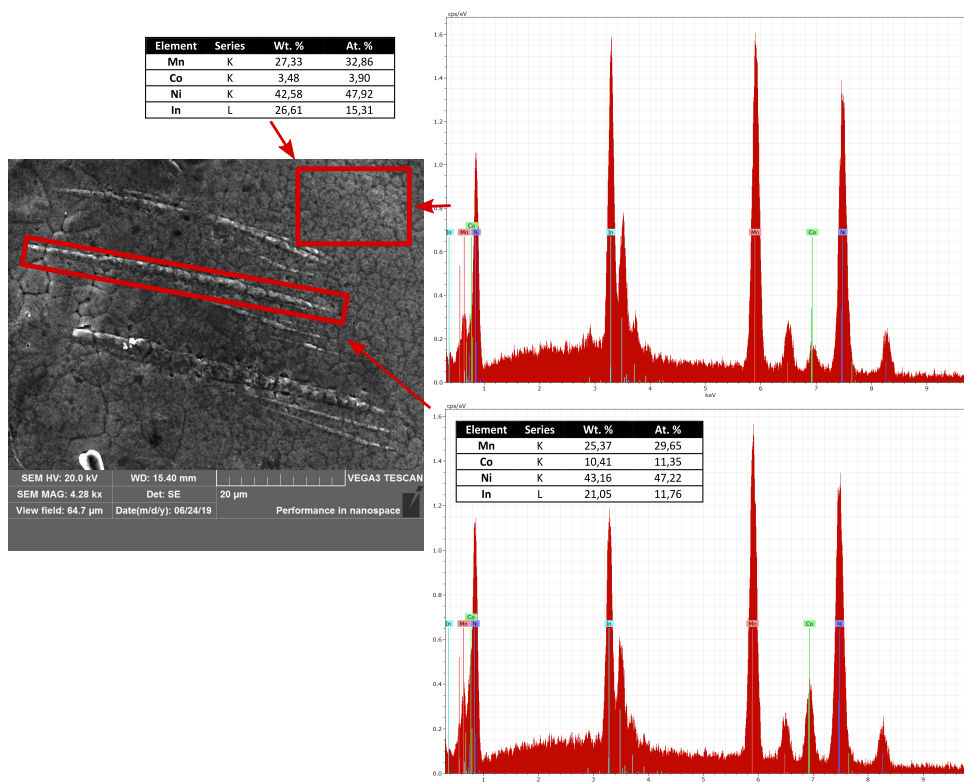
Rysunek 5.9: Wysokotemperaturowa część zależności szerokości linii $\Delta B(T)$ wyznaczonej na podstawie dopasowania krzywą Dysona dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana dla ogrzewania i ochładzania próbki wraz z dopasowaniem liniowym (4.4).

były wyżarzane w tej temperaturze przez 30 min, a potem powoli chłodzone w piecu do temperatury 303 K w czasie 12 h.

Na rysunku 5.10 przedstawione są zdjęcia SEM dla wygrzewanej i niewygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Widoczna jest wyraźna różnica w morfologii obydwu próbek. Próbka niewygrzewana ma drobnoziarnistą mikrostrukturę, którą tworzą ziarna o średnicy do 10 μm (Rys. 5.10c i 5.10d), a taki wygląd powierzchni próbki jest charakterystyczny dla materiałów otrzymanych w metodzie "melt-spinning". Taśma $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC3MI-2) poddana wygrzewaniu ma znacznie bogatszą mikrostrukturę (Rys. 5.10a i 5.10b). Pierwszym widocznym efektem wygrzewania jest zmniejszenie ziarnistości materiału tak, że widoczna jest typowa mikrostruktura dla fazy austenitycznej. Ziarnistość jest bezpośrednio związana z szybkością krystalizacji. Materiał był chłodzony przez 12 godzin od temperatury 1173 K do 303 K, więc niewielki gradient chłodzenia w rezultacie dał strukturę gruboziarnistą. Powiększenie rozmiaru ziaren po wygrzewaniu obserwowano również dla



Rysunek 5.10: Obrazy SEM zarejestrowane w temperaturze pokojowej, przedstawiające powierzchnię taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przed wygrzaniem (c), (d) oraz po wygrzaniu (a), (b).

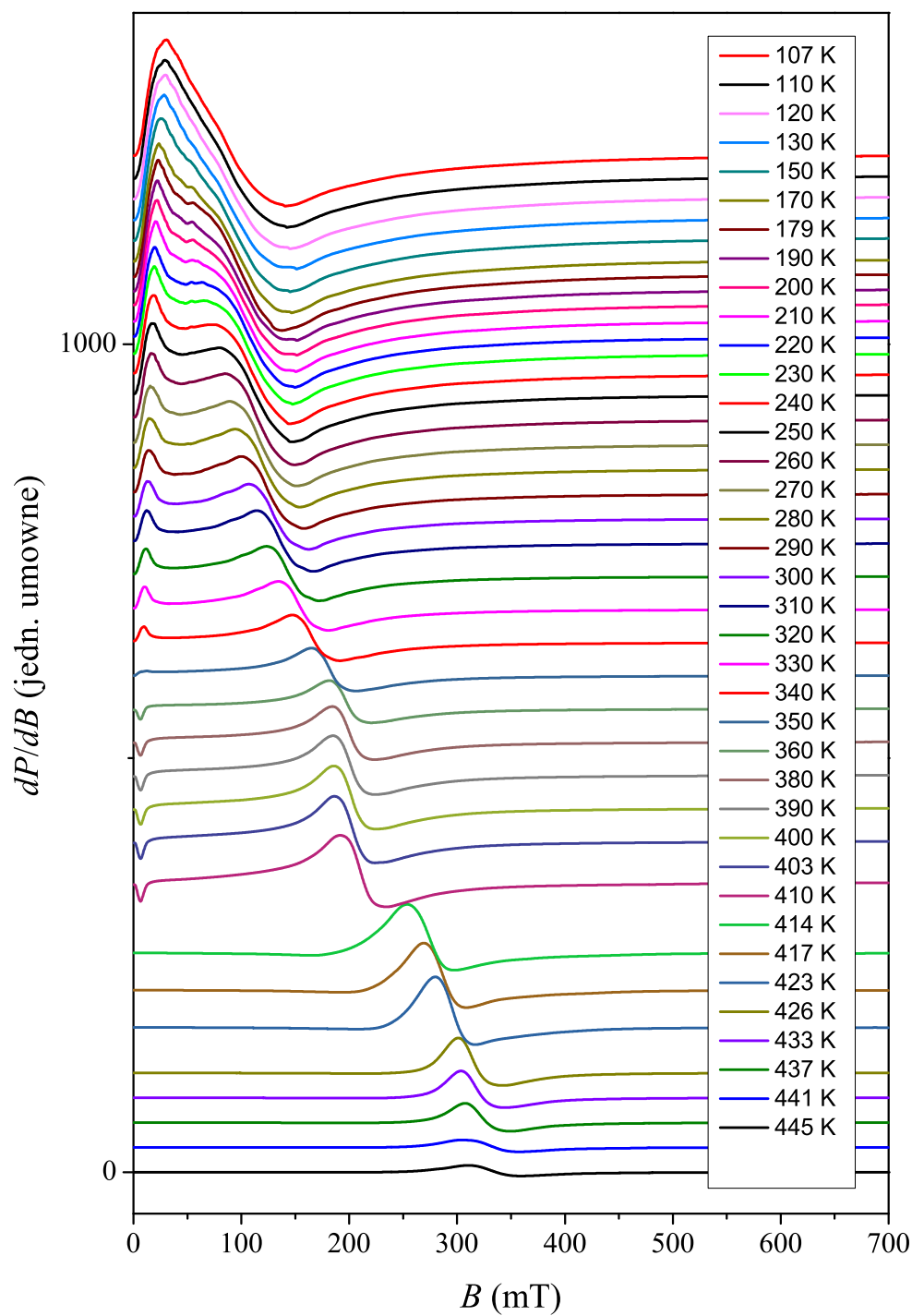


Rysunek 5.11: Zdjęcie SEM powierzchni wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz widma EDX z załączonymi tabelami składu otrzymane dla ziaren a także wydzieleni drugiej fazy.

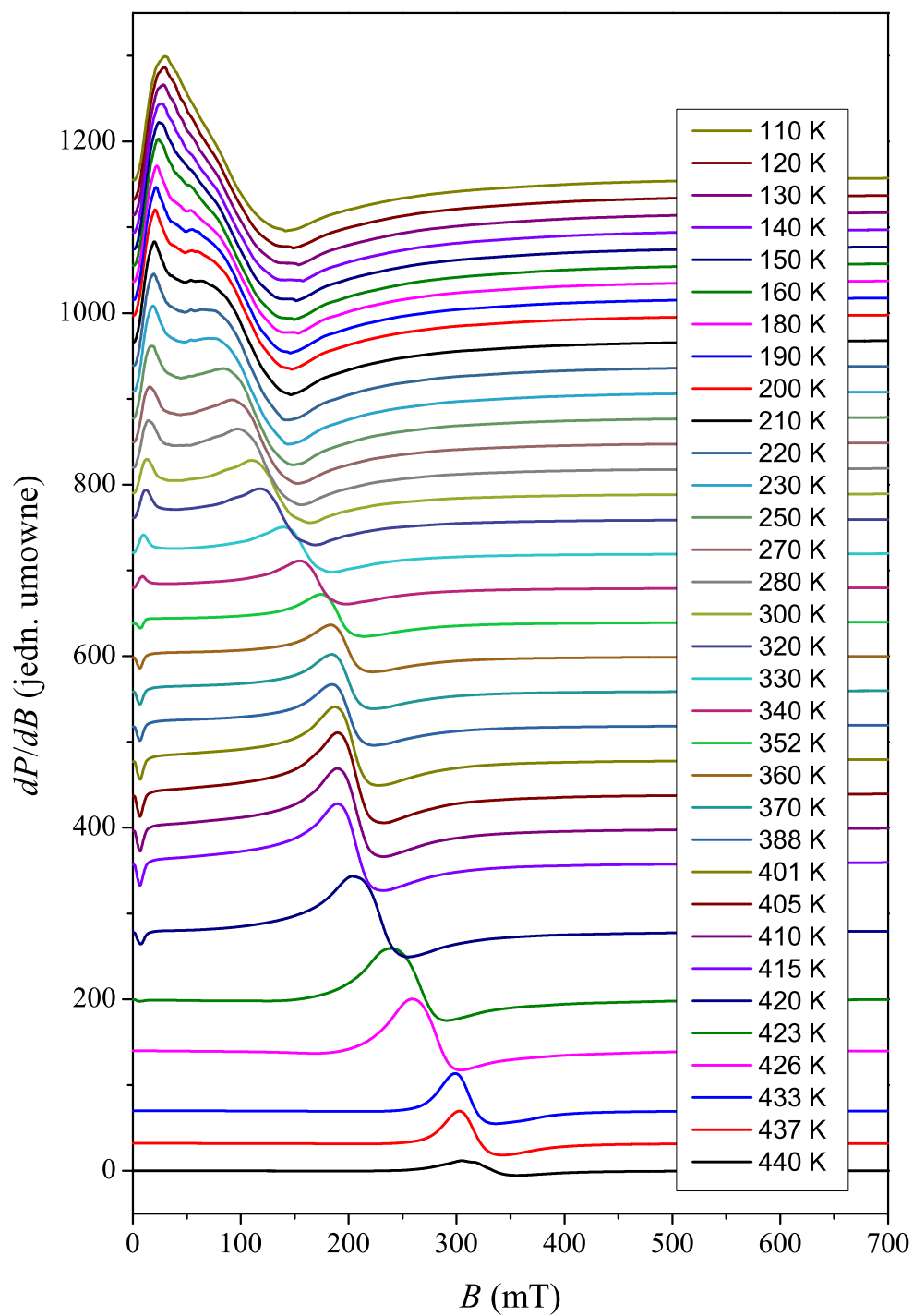
Ni-Mn-Sn [111]. Oprócz zmiany ziarnistości materiału po wygrzewaniu na powierzchni widoczne są obszary, ze strukturą dendrytyczną, oraz co ciekawe, niektóre ziarna mają strukturę typową dla martenzytu (Rys. 5.10b).

Korzystając z analizatora EDX zmierzono skład wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Zmierzono skład zarówno wydzieleń powstałych w skutek wygrzewania jak też ziaren. Skład ziaren nie odbiega znacznie od składu taśmy przed wygrzewaniem. Skład wydzieleń różni się od nominalnego składu zwiększoną zawartością kobaltu (11,35 % at.) kosztem atomów manganu (29,65 % at.) i indu (11,76 % at.).

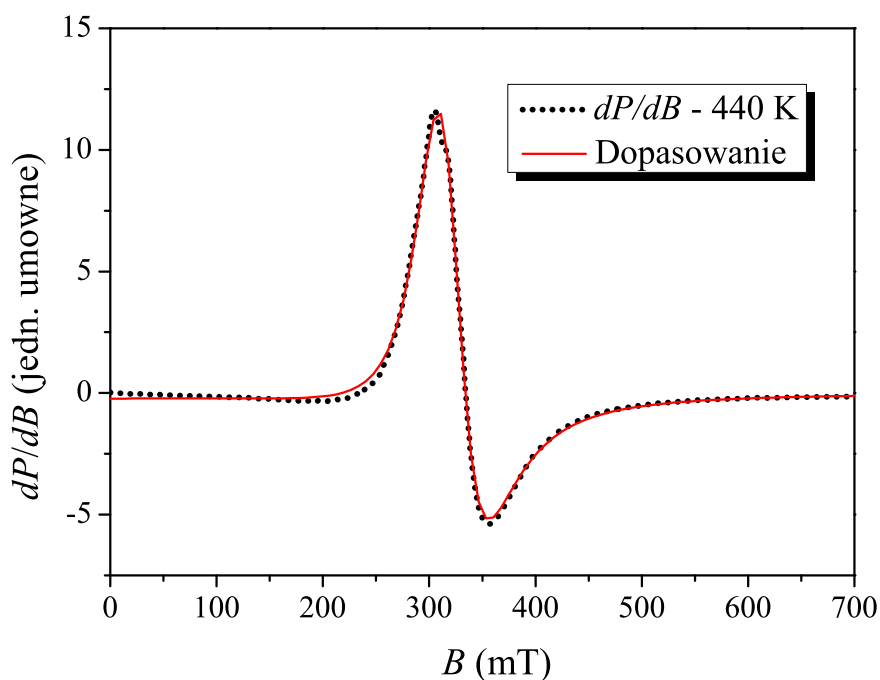
Na rysunkach 5.12 i 5.13 przedstawiono wybrane linie EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie chłodzenia i grzania próbki w przedziale temperatur $107 \text{ K} \leq T \leq 445 \text{ K}$. Na rysunku 5.12 można wyróżnić obszar wysokotemperaturowy ($426 \text{ K} \leq T \leq 445 \text{ K}$), gdzie obserwuje się pojedynczą, asymetryczną linię, typową dla metalicznej próbki w stanie paramagnetycznym. Przykład takiej linii wraz z dopasowaniem pierwszą pochodną dP/dB funkcji Dysona danej wzorem (2.70) w temperaturze 440 K,



Rysunek 5.12: Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 445 K do 107 K.



Rysunek 5.13: Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania próbki od temperatury 107 K do 440 K.



Rysunek 5.14: Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w temperaturze 440 K wraz z dopasowaniem. Linia otrzymana w trakcie ogrzewania.

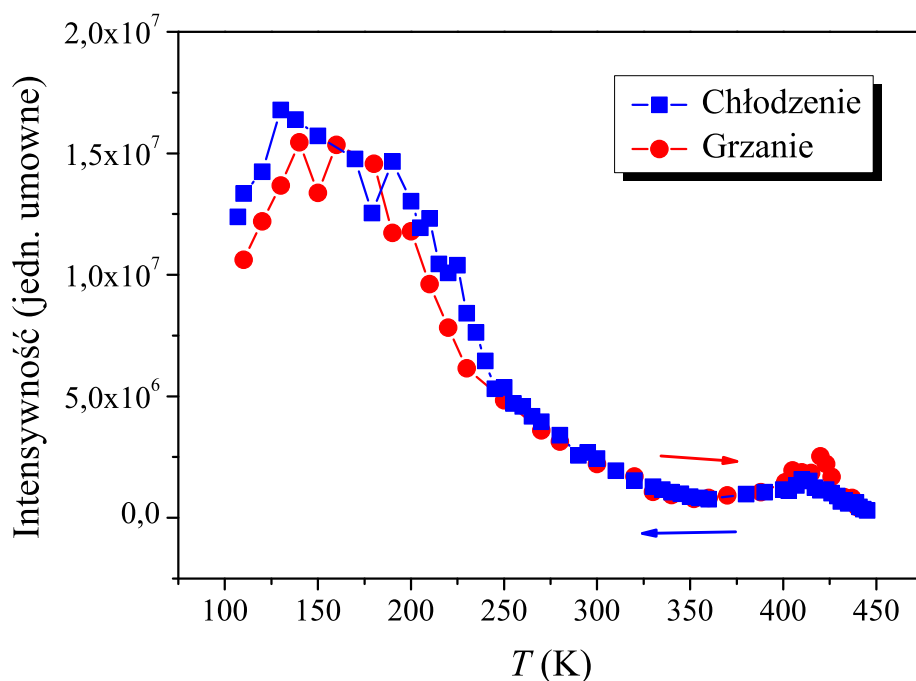
zamieszczono na rysunku 5.14. Parametry linii EMR wyznaczone z dopasowania linią Dysona zebrano w tabeli 5.3. Wraz z obniżaniem temperatury amplituda linii EMR rośnie, a poniżej temperatury 426 K (dla chłodzenia) widmo EMR poszerza się i przesuwają się w kierunku słabych pól. W temperaturze 410 K następuje gwałtowne przesunięcie linii oraz pojawia się dodatkowa linia w zerowym polu, obserwowana również dla niewygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Widmo EMR zarejestrowane w trakcie ogrzewania próbki ma podobny charakter, natomiast widoczne jest niewielkie przesunięcie temperaturowe względem linii otrzymanych podczas chłodzenia.

Widmo EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, podobnie jak dla taśmy niewygrzewanej, wraz z obniżaniem temperatury przesuwają się znacznie w stronę słabszych pól, a w najniższych temperaturach widoczny jest tylko fragment sygnału EMR, więc tutaj również wyznaczono intensywność całkowitą linii EMR w oparciu o szerokość ΔB_{pp} głównej linii EMR, co dało informację o całościowym charakterze oddziaływań magnetycznych w materiale.

Tabela 5.3: Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi wygrzewania otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α).

T (K)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
445	0,593(3)	40,04(5)	325,29(3)
443	0,762(3)	38,60(4)	323,13(4)
441	0,572(5)	40,11(8)	323,66(8)
439	0,854(5)	30,87(5)	316,03(5)
437	0,782(5)	30,50(5)	317,34(5)
435	0,884(4)	30,53(4)	315,60(4)
433	1,018(5)	29,21(4)	311,70(4)
431	0,967(7)	27,46(6)	309,66(6)



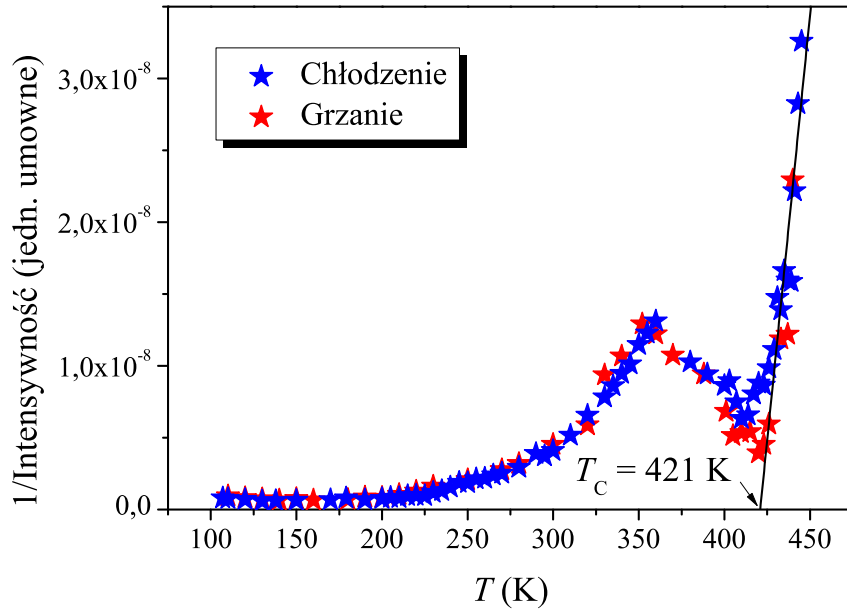
Rysunek 5.15: Zależność temperaturowa intensywności całkowitej linii EMR otrzymana dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Rysunek 5.15 przedstawia zależność temperaturową $I_{int}(T)$ dla linii EMR zarejestrowanych w trakcie ogrzewania i chłodzenia próbki. Idąc od najwyższych temperatur w stronę niższych temperatur można zaobserwować niewielką histerezę temperaturową w przedziale $400 < T < 430$ K, która sugeruje wystąpienie przemiany pierwszego rodzaju, a dokładniej przemiany pre-martenzytycznej.

Przemiana pre-martenzytyczna jest znanym zjawiskiem w ferromagnetycznych stopach Ni-Mn-Ga i była obserwowana przez wielu autorów [112, 113, 114, 115], ale oprócz tego zaobserwowano ją również dla stopu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{15,5}\text{Al}_{0,5}$ [116]. Przemian pre-martenzytyczna ma charakter „słabej” przemiany pierwszego rzędu i z reguły obserwowana jest w temperaturach znacznie powyżej właściwej przemiany pierwszego rzędu i objawia się anomalią we własnościach magnetycznych [117], termicznych [112], czy elektrycznych materiałów [114]. Sama faza pre-martenzytyczna wykazuje symetrię zbliżoną do kubicznej, a dokładniej mówiąc jest to struktura fazy rodzimej z mikro-modulowanymi domenami.

Idąc dalej w stronę niższych temperatur intensywność całkowita linii rośnie, a charakterystyki dla grzania i chłodzenia przekrywają się. Poniżej temperatury 250 K, znów ujawnia się histereza temperaturowa, która ze względu na swój charakter nie może być potwierdzeniem wystąpienia przemiany martenzytycznej. Cały przedział występowania histerezy temperaturowej nie jest widoczny, ze względu na ograniczenia nakładane na najniższą możliwą do osiągnięcia w pomiarach temperaturę, a wynikające z zastosowania ciekłego azotu do chłodzenia próbki. Charakter krzywych $I_{int}(T)$ dla grzania i chłodzenia jest odmienny niż na przykład dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, ze względu na brak wyraźnych pików. Brak ostrych maksimów wiąże się niedokładnością wyznaczenia $I_{int}(T)$. Szerokość ΔB_{pp} jest dobrze określona, natomiast wartość I_{pp} wyznaczona dla linii EMR w niższych temperaturach obciążona jest błędem ze względu na nakładanie się różnych sygnałów, w tym absorpcji w niskich polach.

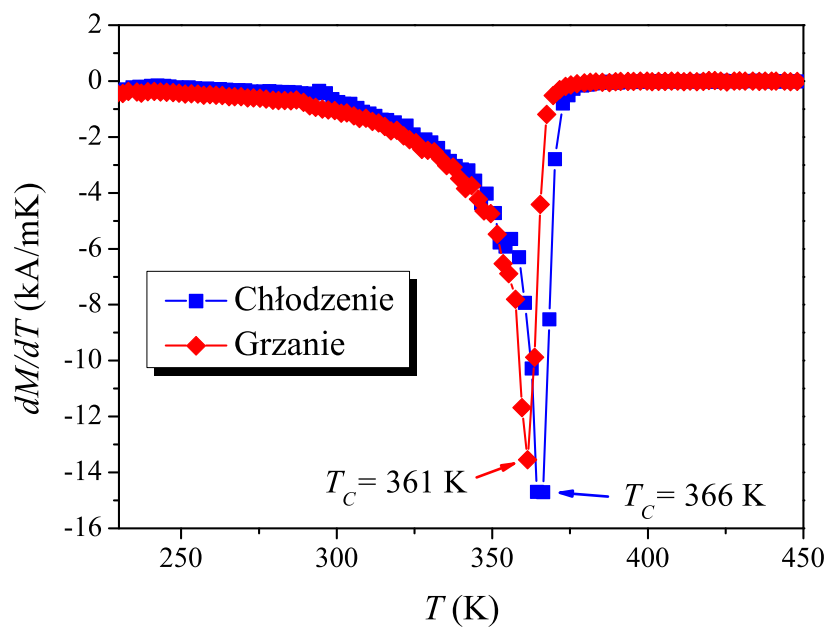
Na rysunku 5.16 przedstawiono zależność temperaturową odwrotności intensywności całkowitej sygnału EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczoną dla linii zarejestrowanych w trakcie procesu ochładzania i ogrzewania próbki. Z zależności $1/I_{int}(T)$ można wyznaczyć temperaturę T_C , a dokładniej z jej prostoliniowego fragmentu dla zakresu temperatur $425 < T < 445$ K. Wyznaczona w ten sposób temperatura Curie wynosi 421 K. Dla porównania temperatura Curie dla tego samego stopu, ale



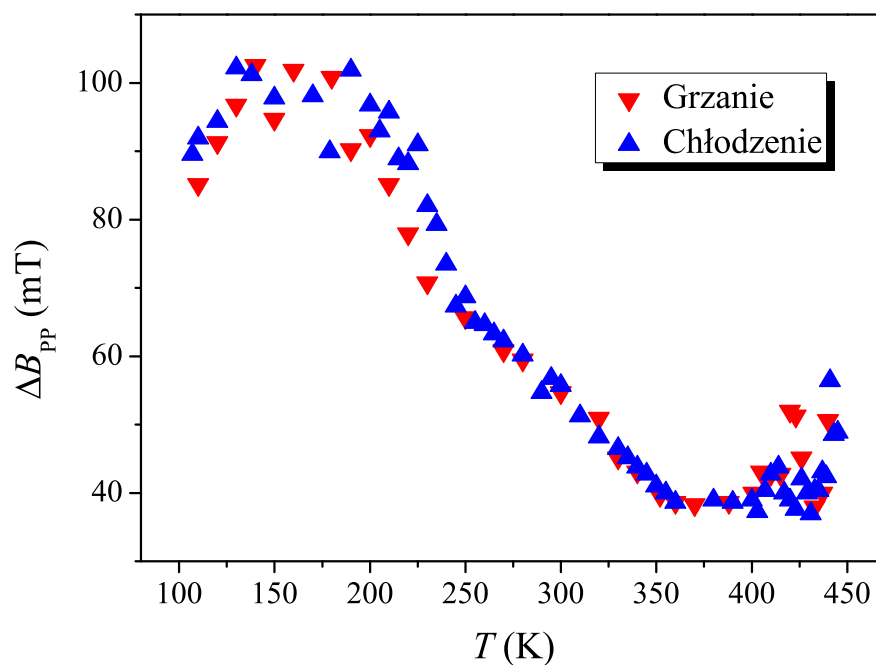
Rysunek 5.16: Odwrotność intensywności całkowitej sygnału EMR w funkcji temperatury dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana dla chłodzenia i grzania próbki.

wyznaczona na podstawie zależności $dM(T)/dT$ wynosi odpowiednio 361 K i 366 K dla ogrzewania i ochładzania próbki (rys. 5.17). W tym przypadku podobnie jak dla próbki NMI-1 widoczna jest duża różnica między T_C wyznaczoną w oparciu o wyniki EMR a VSM. Tutaj również wystąpienie takiej rozbieżności może być spowodowane różną czułością na efekty lokalne obydwu metod oraz występowanie słabej przemiany strukturalnej, widocznej w wynikach EMR, natomiast na tyle słabej w skali makro, że nieobserwowanej w wynikach pomiarów magnetyzacji.

Mimo, że z zależności $I_{int}(T)$ nie wyznaczono wartości T_C zbliżonej do tej otrzymanej na podstawie VSM, to w zależności $1/I_{int}(T)$ (Rys. 5.16) widoczny jest wyraźny pik w okolicy temperatury 350 K. Pewne anomalie są widoczne również w zachowaniu linii EMR w okolicy temperatury 350 K. Na rysunku 5.12 widać, że w zakresie temperatur $352 \leq T \leq 415 \text{ K}$ sygnał (również LFMA) oprócz zmniejszania amplitudy wraz z obniżaniem temperatury nie zmienia się. Poniżej tej temperatury linia wyraźnie przesuwa się w kierunku słabszych pól, a co więcej sygnał LFMA zmienia swoją fazę. To wszystko może świadczyć o tym, że w okolicy 350 K pojawia się uporządkowanie magnetyczne.



Rysunek 5.17: Zależność temperaturowa pochodnej magnetyzacji dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.



Rysunek 5.18: Zależność temperaturowa szerokości ΔB_{pp} dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Na rysunku 5.18 przedstawiono zależność temperaturową szerokości ΔB_{pp} . W obszarze najwyższych temperatur ($T > 390$ K), w odróżnieniu na przykład od próbki NC3MI-1, nie obserwuje się liniowego zachowania $\Delta B_{pp}(T)$, które mogłoby wskazywać na relaksację typu Korringa. Duży rozrzut punktów w zakresie temperatur paramagnetycznych uniemożliwia jednoznaczne wyznaczenie parametrów Korringa. Takie zachowanie $\Delta B_{pp}(T)$ może być spowodowane tym, że oprócz przemiany drugiego rodzaju, sugerowanej liniowym charakterem $1/I_{int}(T)$ w przedziale temperatur $400 < T < 430$ K, może występować przemiana pierwszego rodzaju, tak zwana przemiana pre-martenzytyczna, na której występowanie może wskazywać niewielka histereza temperaturowa w zależności $I_{int}(T)$.

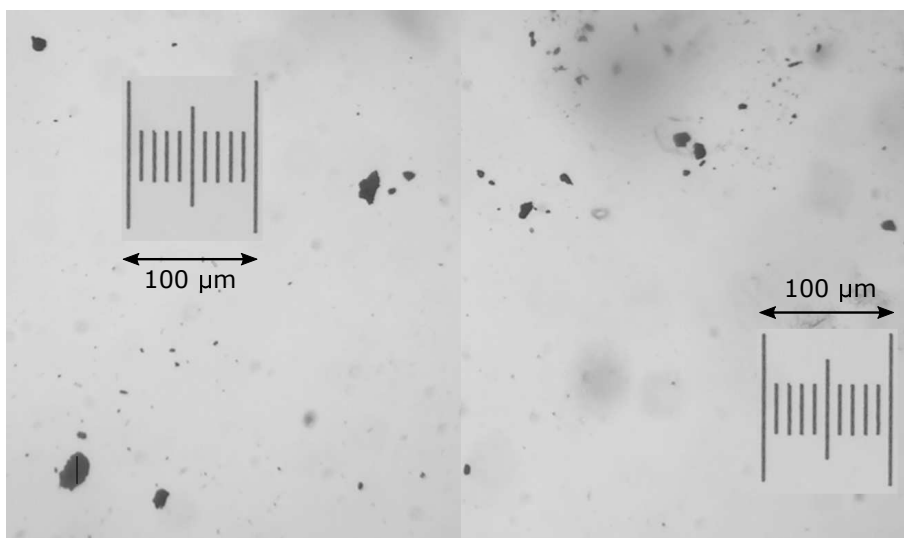
Poniżej temperatury 360 K szerokość linii zaczyna gwałtownie rosnąć, co świadczy, że oddziaływania o charakterze ferromagnetycznym zaczynają odgrywać znaczącą rolę.

5.3. Proszek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

Taśma $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ została rozdrobniona w agatowym mójdzie-rzu, a uzyskany w ten sposób proszek został wykorzystany do badań EMR. Rysunek 5.19 przedstawia obraz proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC3MI-3) widoczny pod mikroskopem optycznym. Wielkość ziaren otrzymanego proszku jest zróżnicowana i zmienia się w przedziale $1 - 20 \cdot 10^{-6}$ m. Zabieg rozdrobnienia próbki przeprowadzono, aby zredukować deformację linii częścią dyspersyjną podatności (patrz wzór (2.67)).

Na rysunku 5.20 przedstawiono porównanie linii EMR dla taśmy oraz próbki proszkowej zarejestrowanych w temperaturze 360 K. Porównanie parametrów EMR obydwu linii zamieszczono w tabeli 5.4. W odróżnieniu od widma EMR dla taśmy wysokotemperaturowy sygnał EMR dla proszku nie posiada typowego kształtu Dysona, a współczynnik asymetrii α jest znacznie mniejszy, co jest wynikiem zwiększenia głębokości naskórkowej w stosunku do grubości próbki na skutek rozdrobnienia materiału.

Charakter widm EMR dla próbki sproszkowanej i taśmy NC3MI-1 poniżej T_C , dla obydwu próbek jest zupełnie odmienny. Widma EMR zarejestrowane dla proszku widoczne na rysunku 5.21 i rysunku 5.22 są znacznie mniej złożone niż wcześniej prezentowane widma EMR otrzymane dla próbki w formie taśmy. W wysokich temperaturach, powyżej temperatury Curie występuje pojedyncza linia cechująca się niewielką asymetrią. Wraz z obniżaniem tem-



Rysunek 5.19: Zdjęcia obrazu z mikroskopu optycznego przedstawiające zróżnicowanie ziaren proszku otrzymanego ze skruszenia taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

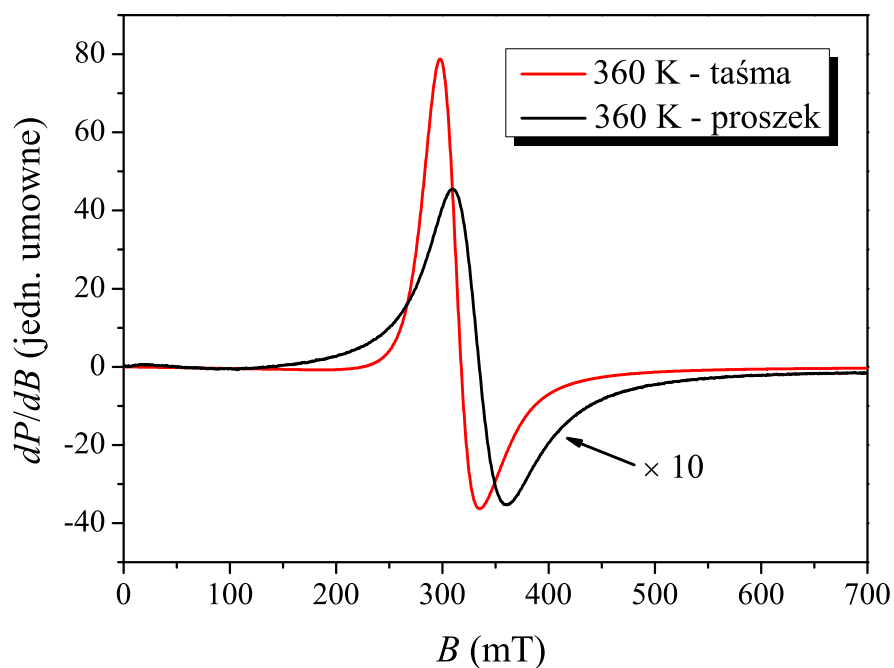
Tabela 5.4: Porównanie parametrów EMR otrzymanych z dopasowania linii funkcją Dysona dla taśmy i proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K.

	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
taśma	0,711(2)	31,82(3)	316,89(3)
proszek	0,207(5)	45,3(2)	330,9(2)

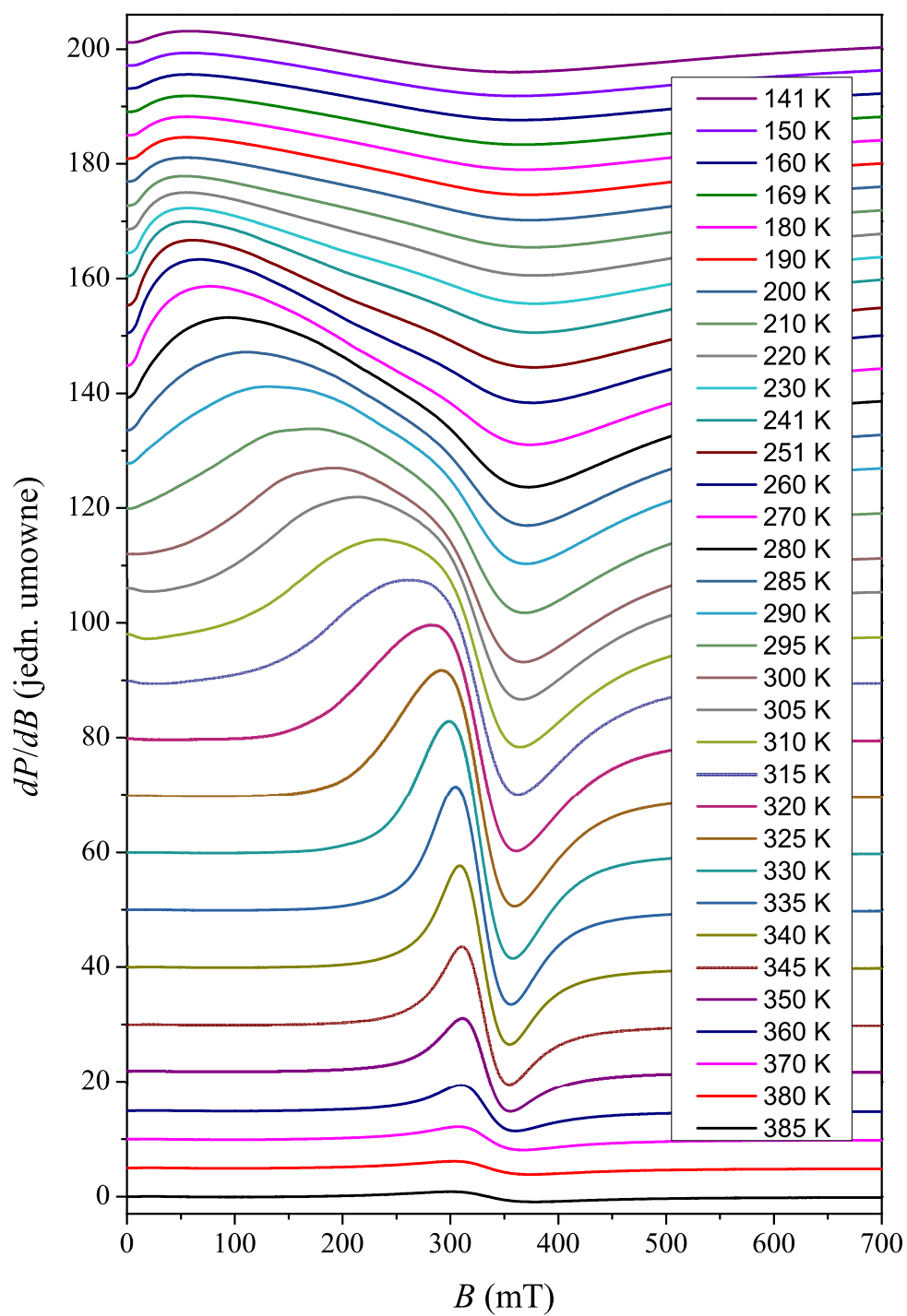
peratury amplituda sygnału rośnie. Zmniejszając dalej temperaturę w okolicy 335 K ujawnia się druga linia o znacznie mniejszej amplitudzie oraz przesunięta w kierunku słabszych pól. Pozycja linii paramagnetycznej, widocznej w widmie EMR od najwyższych temperatur, jest słabo zależna od temperatury, a jedynie ulega osłabieniu. Ze spadkiem temperatury dominująca staje się linia leżąca w słabszym polu, którą można związać z oddziaływaniem ferromagnetycznym.

W odróżnieniu od prezentowanych wcześniej widm EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ nie zaobserwowano w całym zbadanym zakresie linii LFMA. Proszkując taśmę redukujemy wpływ anizotropii magnetokrystalicznej i ewentualnej struktury domenowej, która jest silnie związana z występowaniem LFMA. Dla proszku cała linie sygnału EMR znajduje się w zakresie 0-0,7 T, więc intensywność całkowitą linii EMR można wyznaczyć poprzez podwójne scałkowanie sygnału EMR.

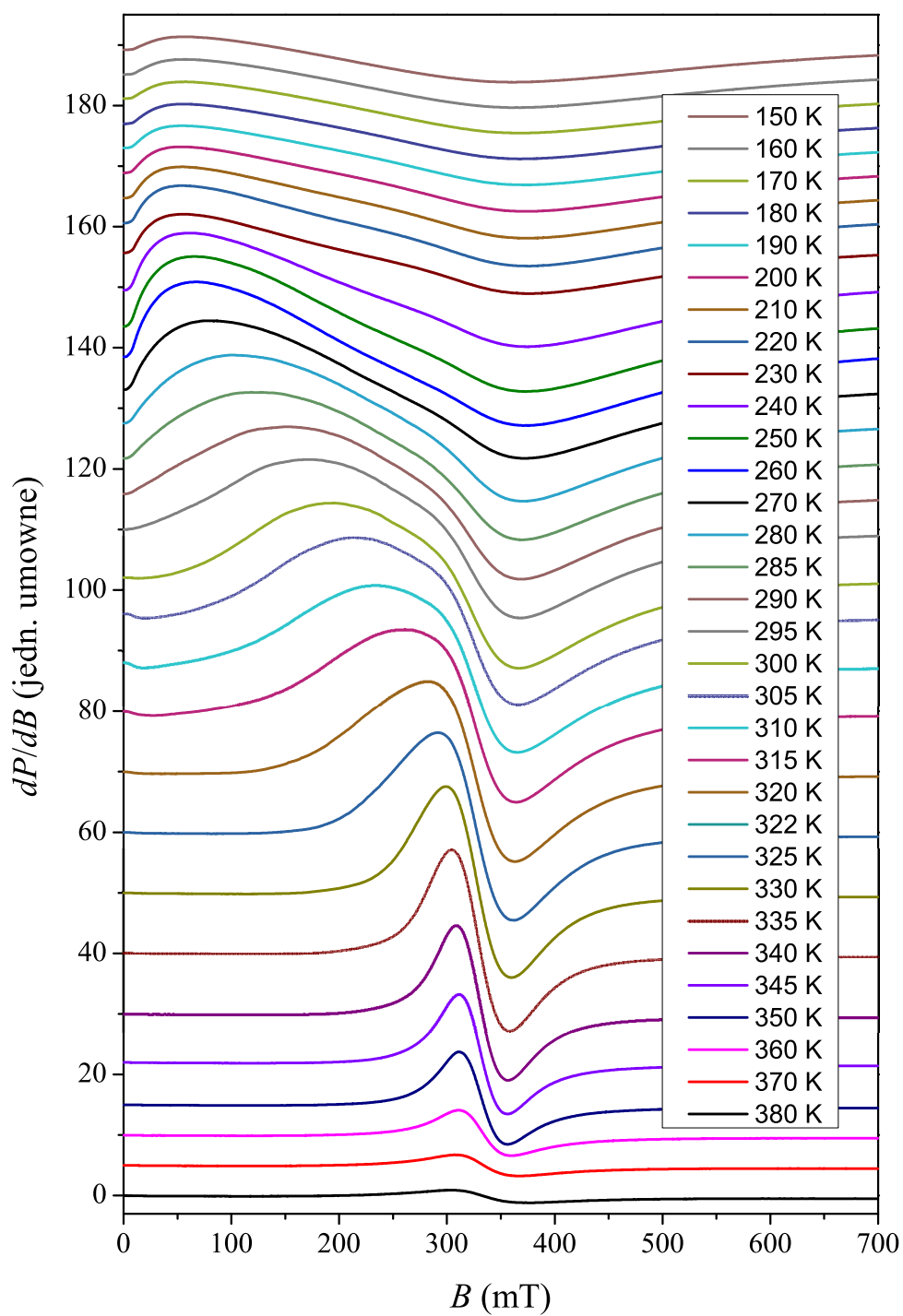
Temperaturową zależność intensywności całkowitej dla ogrzewania i ochł-



Rysunek 5.20: Porównanie linii EMR dla taśmy i proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K. Wartość pochodnej absorpcji względem pola dla próbki sproszkowanej została pomnożona 10 razy w celu lepszego zobrazowania różnic w kształcie linii.



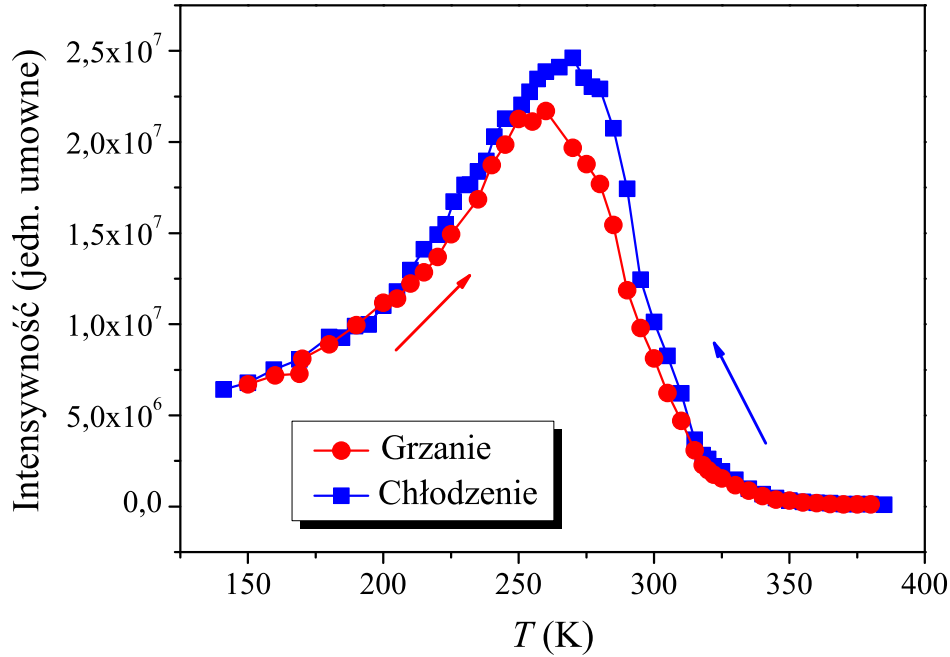
Rysunek 5.21: Widma EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 385 K do 141 K.



Rysunek 5.22: Widma EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania próbki od 141 K do 380 K.

Tabela 5.5: Parametry linii EMR zarejestrowanych w trakcie grzanie i chłodzenie dla proszku $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczone na podstawie dopasowania jedną linią w przedziale temperatur $330 \text{ K} \leq T \leq 385 \text{ K}$.

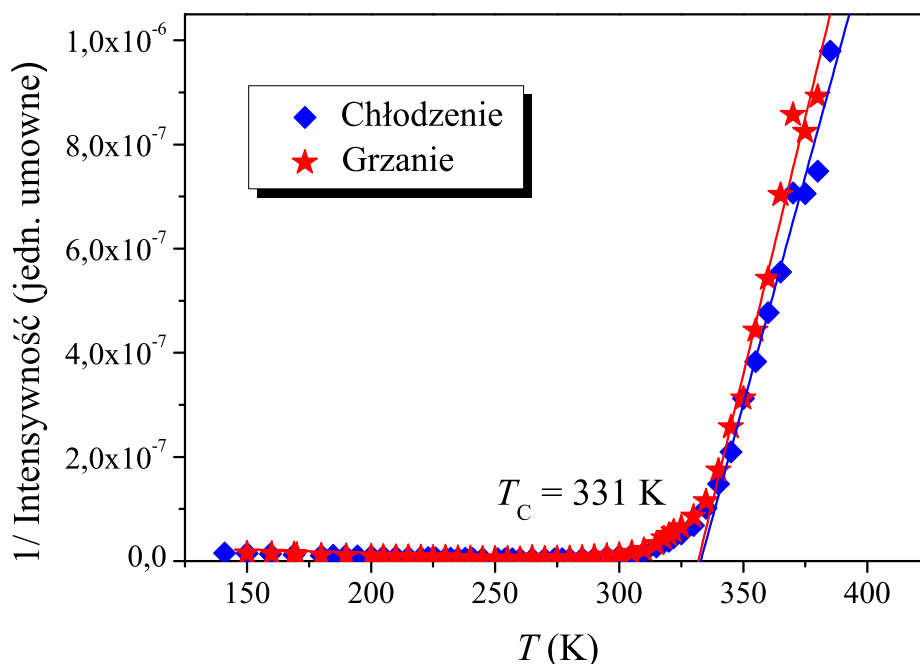
$T \text{ (K)}$	Grzanie			Chłodzenie		
	α	$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$	α	$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$
385				0	75,8(7)	338,6(4)
380	0	79(2)	339,3(7)	0	69,1(5)	338,2(3)
375	0	70(2)	338,6(6)	0,10(1)	62,4(4)	334,6(4)
370	0,08(3)	59,4(8)	335,5(8)	0,145(8)	56,2(3)	333,2(3)
365	0,16(2)	50,1(5)	332,9(5)	0,183(7)	50,1(2)	332,0(2)
360	0,21(2)	44,1(3))	331,5(3)	0,207(5)	45,3(2)	330,9(2)
355	0,244(9)	40,2(2)	331,5(2)	0,223(4)	41,32(9)	330,07(8)
350	0,293(7)	37,6(2)	329,1(2)	0,224(3))	38,60(6)	329,47(6)
345	0,271(5)	37,3(2)	328,9(1)	0,227(2)	36,89(4)	328,76(4)
340	0,273(5)	38,52(9)	327,72(9)	0,237(3)	37,35(5)	327,62(5)
335	0,280(4)	42,4(1)	325,76(9)	0,245(3)	40,61(7)	325,80(6)
330	0,254(4)	49,2(1)	323,8(1)	0,227(3)	47,36(8)	323,61(8)



Rysunek 5.23: Zależność temperaturowa intensywności linii EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane dla grzania i chłodzenia.

dzania próbki przedstawiono na rysunku 5.23. W przedziale temperatur $210\text{ K} < T < 315\text{ K}$ widoczna jest histereza temperaturowa w zależności $I_{int}(T)$, która wskazuje na występowanie przemiany martenzytycznej również w próbce proszkowej. Obszar występowania histerezy temperaturowej jest inny niż w przypadku taśmy i można wnioskować, że temperatura przemiany martenzytycznej dla proszku jest przesunięta w kierunku wyższych temperatur względem taśmy. Na podstawie rysunku 5.24 przedstawiającego odwrotność intensywności całkowitej EMR wyznaczono T_C . Różnica w temperaturze Curie wyznaczonej na podstawie linii EMR zarejestrowanych podczas chłodzenia i grzania jest znacznie mniejsza niż w przypadku taśmy i wynosi 0,4 K, a sama temperatura przemiany magnetycznej jest przesunięta o około 10 K. Wartości T_C dla sproszkowanej próbki poddanej ogrzewaniu i chłodzeniu wyniosły odpowiednio 330,8 K i 331,2 K. Wartości te są bliskie tej wyznaczonej dla $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC3MI-1) przy pomocy VSM ($T_C = 333\text{ K}$).

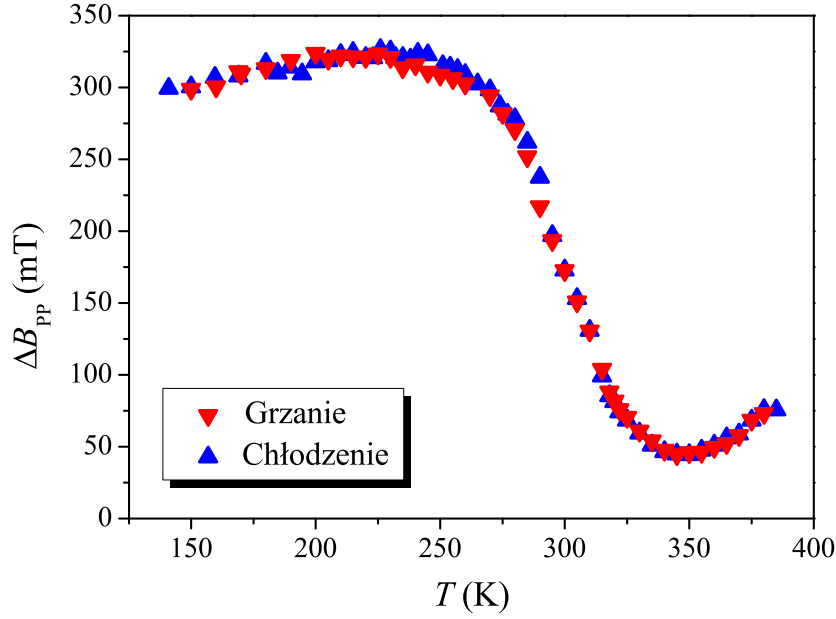
Podobnie jak dla niewygrzewanej taśmy (NC3MI-1), również dla proszku przeprowadzono dyskusję szerokości linii EMR. Rysunek 5.25 przedstawia zależność temperaturową szerokości pik-pik dla pełnego zakresu temperatur



Rysunek 5.24: Zależności temperaturowe odwrotności intensywności linii EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla chłodzenia i grzania.

$141 \text{ K} \leq T \leq 385 \text{ K}$, a samą zależność temperaturową $\Delta B_{pp}(T)$ ze względu na charakter można podzielić na trzy przedziały. Pierwszy z nich obejmuje zakres $350 \text{ K} < T \leq 385 \text{ K}$, gdzie $\Delta B_{pp}(T)$ zmienia się liniowo, i jest to obszar paramagnetyczny. Drugi zakres zawiera się przedziale temperatur $250 \text{ K} < T \leq 350 \text{ K}$, gdzie szerokość linii zaczyna gwałtownie rosnać. Jest to obszar, gdzie pojawia się uporządkowanie ferromagnetyczne. W ostatnim przedziale $141 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$ obserwuje się największą szerokość $\Delta B_{pp}(T)$, a jej zmiany są niewielkie.

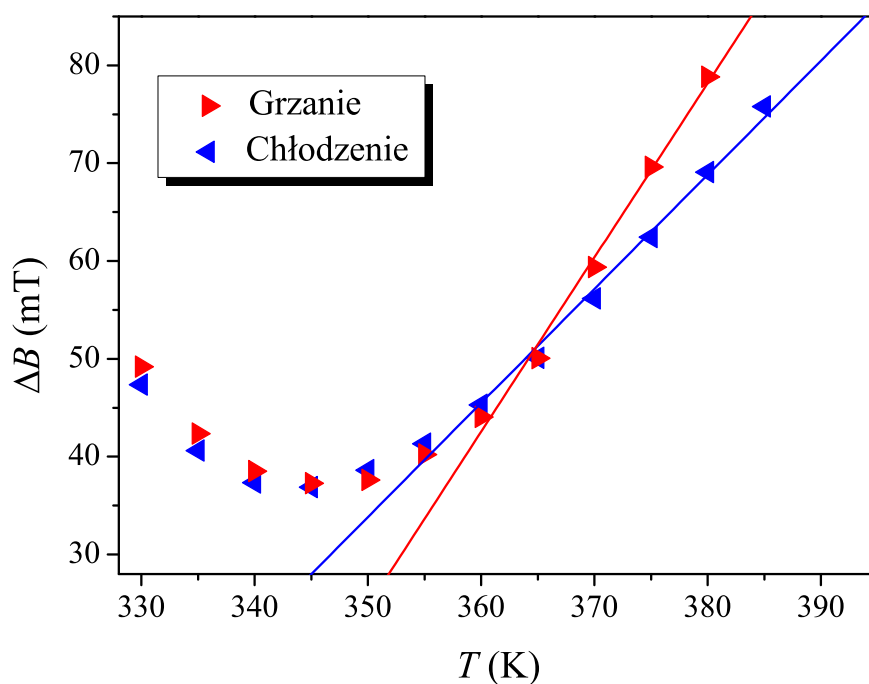
Oprócz zależności temperaturowej $\Delta B_{pp}(T)$ dla przedziału temperatur $330 \text{ K} \leq T \leq 385 \text{ K}$ możliwe było wyznaczenie zależności temperaturowej $\Delta B(T)$ na podstawie dopasowania funkcją opisującą kształt linii Dysona, co przedstawiono na rysunku 5.26. Podobnie jak dla prezentowanych wcześniej próbek, również dla liniowego fragmentu zależności $\Delta B(T)$ wyznaczonej dla proszku możliwe było dopasowanie funkcją (4.4), co pozwoliło wyznaczyć dla tej próbki parametr Korringa b oraz szerokość resztkową a . W przedziale temperatur $365 \text{ K} < T \leq 385 \text{ K}$ wielkość ΔB dla poszczególnych temperatur zmierzona dla linii otrzymanych w trakcie ogrzewania i chłodzenia próbki



Rysunek 5.25: Zmiana szerokości ΔB_{pp} w funkcji temperatury dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla widm EMR zarejestrowanych podczas grzania i chłodzenia.

jest różna. Co za tym idzie, inne jest nachylenie prostych dopasowanych do liniowego fragmentu $\Delta B(T)$ dla procesu ogrzewania i chłodzenia. Współczynnik kierunkowy prostej, który w równaniu (4.4) odpowiada parametrowi Korringa wyznaczony dla procesu ogrzewania i schładzania próbki wynosi odpowiednio 17,8 G/K i 11,6 G/K. Obie wartości są znacznie większe od b wyznaczonego dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przed sproszkowaniem bądź taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, gdzie parametr Korringa wynosił ~ 8 G/K. Różnice widoczne są także w wartościach szerokości resztkowej a , której wartość wyznaczona na podstawie zależności $\Delta B(T)$ otrzymanej dla ochładzania próbki wynosi -374 mT, natomiast wartość a otrzymana podczas ogrzewania próbki jest znacznie mniejsza i wynosi -599 mT. Ujemną wartość szerokości resztkowej, podobnie jak dla taśm Ni-Mn-In, można tłumaczyć dużą koncentracją jonów magnetycznych [71]. W przypadku tej próbki chodzi głównie o jony manganu i kobaltu.

Kolejną wielkością wyznaczoną bezpośrednio z temperaturowej zależności szerokości linii EMR jest temperatura Curie. Konsekwencją histerezy temperaturowej w zakresie najwyższych temperatur jest rozbieżność w T_C wyznaczonej na podstawie szerokości linii otrzymanych podczas ogrzewania



Rysunek 5.26: Wysokotemperaturowa część zależności szerokości linii $\Delta B(T)$ wyznaczona na podstawie dopasowania krzywą Dysona dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowana dla ogrzewania i ochładzania próbki wraz z dopasowaniem liniowym (4.4) w przedziale temperatur $355 \text{ K} \leq T \leq 384 \text{ K}$.

Tabela 5.6: Porównanie parametrów EMR dla trzech próbek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej taśmy (NC3MI-1), wygrzanej taśmy w 1173 K (NC3MI-2) oraz proszku (NC3MI-3). Przez T_C^* oznaczono temperaturę Curie wyznaczoną na podstawie szerokości linii.

Próbka	T_C	T_C^*	a (mT)	b (G/K)	Parametry linii w 380 K ²		
					α	ΔB (mT)	B_r (mT)
NC3MI-1	344 ¹	324	-248 ¹	7,7	0,659(3)	47,12(4)	324,60(4)
	340 ²	319	-244 ²				
NC3MI-2	421	-	-	-	0,38(2) ³	41,1(3) ³	197,4(3) ³
NC3MI-3	331	336 ¹	-599 ¹	17,8 ¹	0	69,1(5)	338,2(3)
	-	321 ²	-374 ²	11,6 ²			

¹Ogrzewanie

²Ochładzanie

³Parametry linii głównej

i ochładzania próbki, i tak dla ogrzewania $T_C = 336$ K, co jest zbliżone do $T_C = 331$ K wyznaczonej z zależności $1/I_{int}(T)$, natomiast dla procesu ochładzania wielkość ta jest znacznie mniejsza i wynosi 321 K.

5.4. Podsumowanie

W rozdziale 5 zebrano wyniki badań EMR uzupełnione pomiarami magnetyzacji dla stopu $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w formie trzech próbek: taśmy *in-situ* (NC3MI-1), taśmy wygrzanej w 1173 K (NC3MI-2) oraz proszku (NC3MI-3).

Wybrane wielkości wyznaczone dla powyższych próbek na podstawie wyników EMR zestawiono w tabeli 5.6, a na podstawie analizy wyników prezentowanych w tym rozdziale, można sformułować następujące wnioski:

1. W górnym zakresie temperatur ($T > T_C$) w widmach EMR zarejestrowanych dla taśm NC3MI-1 i NC3MI-2 oraz proszku NC3MI-3 obserwuje się pojedynczą, silną linię, jednak jej kształt dla różnych próbek jest inny. Dla taśm NC3MI-1 i NC3MI-2, podobnie jak dla taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ linia ta jest asymetryczna i podobnie dobrze dopasowuje się funkcją Dysona. Na podstawie dopasowania tą funkcją wyznaczono parametry linii EMR, takie jak: parametr asymetrii, szerokość linii oraz pole rezonansowe. Linie EMR otrzymane dla sproszkowanej taśmy mają inny kształt. Proszek

powstał poprzez rozkruszenie taśmy, a średnica uzyskanych w ten sposób ziaren oscyluje w granicy $1 \div 20 \mu\text{m}$. Oszacowana głębokość naskórkowa dla tego materiału wynosi $\sim 1 \mu\text{m}$, więc takie rozdrobnienie materiału jest wystarczające, aby zwiększyć efektywną głębokość wnikania. W ten sposób w najwyższych temperaturach obserwuje się symetryczną linię, dobrze dopasowaną krzywą Lorentza. Wraz ze zmniejszaniem temperatury linia staje asymetryczna i dopasowuje się linią o kształcie Dysona, jednak parametr asymetrii dla tej linii jest niewielki $\alpha < 0,3$.

2. Przeprowadzono dyskusję szerokości linii ΔB wyznaczonej na podstawie przeprowadzonych dopasowań. Zależność temperaturowa szerokości linii $\Delta B(T)$ dla taśmy NC3MI-1 i NC3MI-3 w zakresie temperatur paramagnetycznych ma liniowy charakter i jest dobrze opisana przez model relaksacji Korringa. Natomiast zależność temperaturowa szerokości linii dla taśmy NC3MI-2, czyli wygrzewanej w 1173 K, w temperaturach $T > T_C$ jest bardzo nieregularna i niemożliwa jest analiza w oparciu o model relaksacji Korringa. Wartość parametru b wyznaczona dla próbek NC3MI-1 i NC3MI-3 jednoznacznie świadczy o tym, że jest to relaksacja typu Korringa niezaburzona wpływem efektu *bottleneck*, więc podobnie jak dla próbek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ można wyznaczyć temperaturę Curie na podstawie szerokości linii. Parametr $b = 7,7 \text{ G/K}$ wyznaczony dla taśmy NC3MI-1 jest nieznacznie mniejszy od wartości otrzymanej dla próbek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Jeśli chodzi o próbkę NC3MI-3, nachylenie prostej dopasowanej do zależności $\Delta B(T)$ jest różne dla danych zarejestrowanych podczas chłodzenia i ogrzewania próbki. W konsekwencji oprócz różnicy w wartości parametru b , inna będzie szerokość resztkowa i temperatura Curie wyznaczona z szerokości linii. Mimo, że parametr b wyznaczony w oparciu o szerokość ΔB zmierzoną podczas ochładzania i ogrzewania próbki NC3MI-1 jest taki sam, jednak zależności są przesunięte względem siebie. Jest to wpływ namagnesowania powstałego na skutek wielokrotnego przemiatania polem w trakcie rejestracji sygnału EMR. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 5.6.
3. W oparciu o zarejestrowane zależności temperaturowe widm EMR trzech próbek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, wyznaczono zależności intensywności całkowitej linii EMR w funkcji temperatury. Powyższe zależności spełniają prawo Curie-Weissa, więc na ich podstawie wyznaczono temperaturę Curie dla poszczególnych próbek. Dla taśm NC3MI-1 i NC3MI-2 dodatkowo zmierzono magnetyzację w funkcji temperatury. Na przykładzie

zależności $M(T)$ stopu NC3MI-1 widać, że niewielka modyfikacja polegając na podmianie $\text{Ni} \rightarrow \text{Co}$ ze względu na stosunkowo duży moment magnetyczny związany z Co (w tych materiałach $\sim 1 \mu_B$), zwiększa magnetyzację stopu, a co więcej, zależność $M(T)$ traci metamagnetyczny charakter. W oparciu o dane doświadczalne wyznaczono wartość pochodnej magnetyzacji względem temperatury, a następnie z zależności $dM(T)/dT$ wyznaczono temperatury charakterystyczne przemiany strukturalnej: $M_s = 210 \text{ K}$ i $A_f = 242 \text{ K}$. Temperatura Curie wyznaczona z tej zależności wynosi 333 K , podczas gdy jej wartość wyznaczona na podstawie $I_{int}(T)$ wynosi odpowiednio 331 K dla sproszkowanej taśmy (NC3MI-3) oraz 344 K i 341 K taśmy NC3MI-1. Dwie różne wartości T_C , otrzymane z dopasowania $I_{int}(T)$ prawem Curie-Weissa dla procesu ogrzewania i ochładzania, w przypadku próbki NC3MI-1 związane są z magnesowaniem się próbki w trakcie pomiarów EMR, co może prowadzić do różnicy amplitud sygnałów EMR w tej samej temperaturze otrzymanych podczas ogrzewania i ochładzania próbki. Dla taśmy NC3MI-2 w zależnościach temperaturowych $M(T)$ oraz $I_{int}(T)$ zaobserwowano wyraźny wpływ wygrzewania. Sama wartość namagnesowania w poszczególnych temperaturach dla taśmy *in-situ* i wygrzewanej, jest bardzo podobna, jednak na podstawie analizy kształtu zależności $dM(T)/dT$ stwierdzono, że podobnie jak w przypadku taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wygrzewanie powoduje zablokowanie przemiany martenzytycznej (przynajmniej w tym obszarze, w którym występowała dla próbek niewygrzewanych), a T_C przesuwają się w kierunku wyższych temperatur i wynosi $\sim 364 \text{ K}$. Analizując zależność $I_{int}(T)$ dla temperatur $T < 250 \text{ K}$ można zauważyć, że pojawia się histereza temperaturowa, jednak nie można traktować jej jako czynnik wskazujący na występowanie przemiany strukturalnej. W tym przedziale temperatur intensywność całkowita linii EMR jest obciążona sporym błędem związanym z wyznaczeniem parametrów linii, ze względu na nakładanie się sygnału EMR i sygnału LFMA. W górnym zakresie temperatur ($T > 400 \text{ K}$) widoczna jest histereza, którą można związać ze słabą przemianą strukturalną, nazywaną przemianą pre-martenzytyczną. Temperatura Curie wyznaczona na podstawie wyników EMR wynosi 421 K , czyli znacznie więcej niż dla wyników VSM. Powodem takiej sytuacji jest czułość techniki EMR na lokalne zmiany otoczenia. Takie lokalne zmiany struktury niewidoczne dla metody VSM, ujawniają się w zarejestrowanym rezonansie elektronowym.

4. Sproszkowanie taśmy zwiększyło efektywną głębokość wnikania, co widać nie tylko w zakresie temperatur paramagnetycznych, ale również poniżej T_C . W widmach EMR otrzymanych dla taśm NC3MI-1 i NC3MI-2 w temperaturze poniżej T_C pojawia się linia LFMA, a jej intensywność rośnie wraz z obniżaniem temperatury. W widmach EMR próbki proszkowej nie ma sygnału LFMA, co pokazuje, że występowanie sygnału LFMA jest związane z kształtem i wielkością próbki. Co więcej, w tym przedziale temperatur widmo EMR jakie zarejestrowano dla próbki NC3MI-3 składa się z dwóch linii. Linii widocznej już w paramagnetyzmie, która słabnie wraz z obniżaniem temperatury oraz szerokiej linii związanej z ferromagnetyzmem. Dla próbki w formie taśmy, mimo iż promieniowanie mikrofalowe wnika tylko do zewnętrznej warstwy, główna linia w widmie EMR dla NC3MI-1 w przedziale $T < T_C$ spełnia warunek rezonansu ferromagnetycznego Kittela (przybliżenie cienkiej płytki).
5. Powierzchnia wygrzanej taśmy została przebadana skaningowym mikroskopem elektronowym wyposażonym w mikroanalizator EDX. Badania wykazały obecność drugiej fazy, która na powierzchni taśmy wydzieliła się w formie pasków. Ich skład różni się od osnowy zwiększoną zawartością kobaltu. Oprócz tego, wygrzewanie zmieniło ziarnistość taśmy, co pozwala twierdzić, że zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej umożliwia nie tylko modyfikację własności magnetycznych taśmy, ale również zmienia własności mechaniczne.

Rozdział 6

Taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

W tym rozdziale zebrano wyniki badań dla taśm $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Dla próbki NC5MI-1 zarejestrowano zależności temperaturowe widm EMR oraz magnetyzacji. W tej próbce wykryto spontaniczną anizotropię jednokierunkową indukowaną oddziaływaniami wymiennymi (ang. *Exchange bias*) w oparciu o zależności kątowe VSM zarejestrowane w temperaturze pokojowej. Podobnie jak dla prezentowanych wcześniej stopów (NMI-3 i NC3MI-2) taśmę $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC5MI-2) poddano wygrzewaniu w temperaturze 1173 K oraz zarejestrowano zależności temperaturowe widm EMR i zbadano morfologię próbki. Dla tej próbki zmierzono również magnetyzację w funkcji temperatury.

6.1. Taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

6.1.1. Pomiary zależności temperaturowych widm EMR

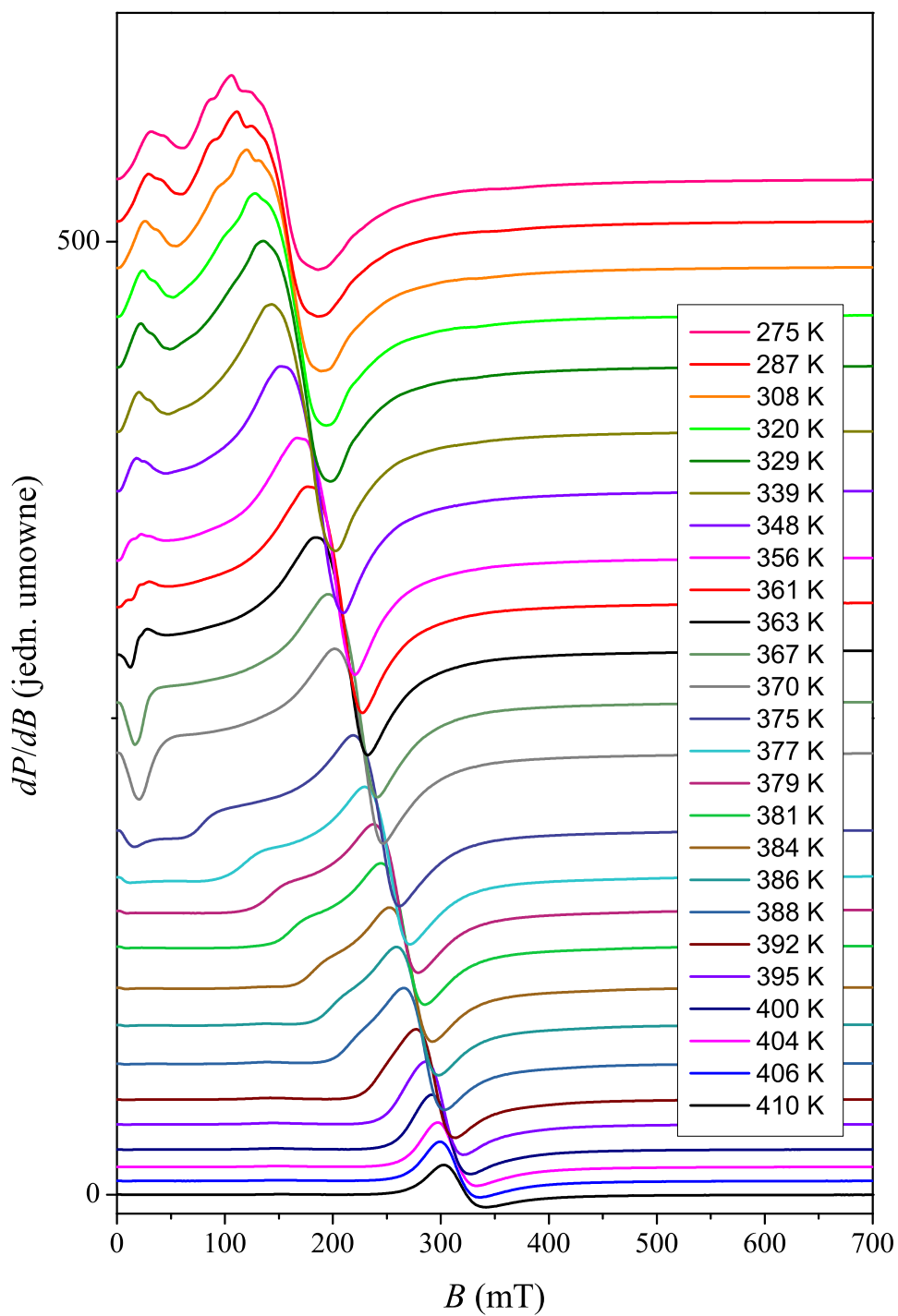
Na rysunku 6.1 przedstawiono wybrane widma EMR zarejestrowane dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC5MI-1) w zakresie temperatur $275 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$. Taśma $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w odróżnieniu od dwóch pozostałych taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, które zostały zaprezentowane w poprzednich rozdziałach, nie wykazuje przemiany strukturalnej [28, 81], więc pomiary EMR wykonano tylko w trakcie ochładzania próbki. Próbka, tak jak poprzednio była umieszczona równolegle w polu magnetycznym. Jednak ze względu na bardzo silny sygnał, pomiary wykonano przy większym tłumieniu 12 dB (moc mikrofalowa 9,464 mW), przy użyciu modulacji 100 kHz o amplitudzie 0,1 mT.

Dla taśmy NC5MI-1 w przedziale temperatury $395 \text{ K} < T \leq 410 \text{ K}$ obserwuje się silną, pojedynczą, asymetryczną linię dobrze dopasowaną pochodną funkcji Dysona. Po obniżeniu temperatury poniżej 395 K widać, że linia

EMR zaczyna się poszerzać, a właściwie sygnał staje się złożeniem dwóch linii. Powodem pojawienia się dwóch przekrywających się linii rezonansowych o zbliżonym kształcie i polu rezonansowym może być niejednorodność próbki ze względu na skład - dla różnych obszarów próbki obserwuje się różne linie rezonansowe. Dodatkowo oprócz wyraźnego sygnału EMR ($B_r \sim 300$ mT) w przedziale temperatur $386 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$ widoczny jest znacznie słabszy sygnał pojawiający się w polu poniżej 200 mT (Rys. 6.2), który wskazuje na istnienie dodatkowej fazy magnetycznej w stanie paramagnetycznym. Podobny charakter linii widma EMR/ESR był obserwowany przez kilku autorów w manganitach [118, 119, 120, 121], gdzie obecność słabej linii ferromagnetycznej w zakresie temperatur odpowiadających rezonansowi paramagnetycznemu przypisano występowaniu tak zwanej fazy Griffithsa [122]. Natomiast w amorficznym stopie $\text{Fe}_{100-x}\text{Zr}_x$ sygnał FMR w temperaturach powyżej T_C wyjaśniono w oparciu o model skończonych, izolowanych (brak sprzężenia ferromagnetycznego) klastrów spinowych zanurzonych w nieskończonej macierzy ferromagnetycznej [123]. W naszym przypadku istnienie dodatkowego pików można przypisać występowaniu w fazie paramagnetycznej obszarów (klastrów) ferromagnetycznych. Podobnie jak dla głównej linii EMR intensywność sygnału FMR rośnie wraz z obniżaniem temperatury, a poniżej 385 K linie zaczynają się nakładać, a widmo EMR jest złożeniem kilku linii rezonansowych.

Na rysunku 6.2 przedstawiono przykładowe dopasowanie pojedynczą linią Dysona (Linia 1). W temperaturze $T \leq 395 \text{ K}$ dla lepszego dopasowania sygnału trzeba było wprowadzić drugą linię (Linia 2). Pojawienie się drugiej linii przy zbliżaniu się do temperatury uporządkowania magnetycznego można łączyć z niejednorodnością składu. Własności magnetyczne stopów Ni-Mn-In oraz Ni-Co-Mn-In silnie zależą od stechiometrii. Gdy w badanym materiale występują obszary nawet z nieznacznie zaburzoną stechiometrią, wówczas można się spodziewać, że oprócz głównej linii pojawią się dodatkowe linie rezonansowe. Metoda „melt-spinning” sprzyja występowaniu niejednorodności składu w wytwarzanych taśmach. W obszarze paramagnetycznym, znacznie powyżej T_C efekt ten nie jest widoczny, ewentualne linie są słabe i przekryte główną linią. Dopasowanie dwoma liniami było możliwe tylko w wąskim zakresie temperatur. Przy zbliżaniu się do temperatury T_C dopasowanie jest coraz gorsze, a poniżej 388 K jednoznaczne rozłożenie sygnału na dwie składowe jest niemożliwe.

W tabeli 6.1 zebrano parametry wspomnianych dwóch linii dla poszcze-



Rysunek 6.1: Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane w trakcie chłodzenia próbki od 410 K do 270 K.

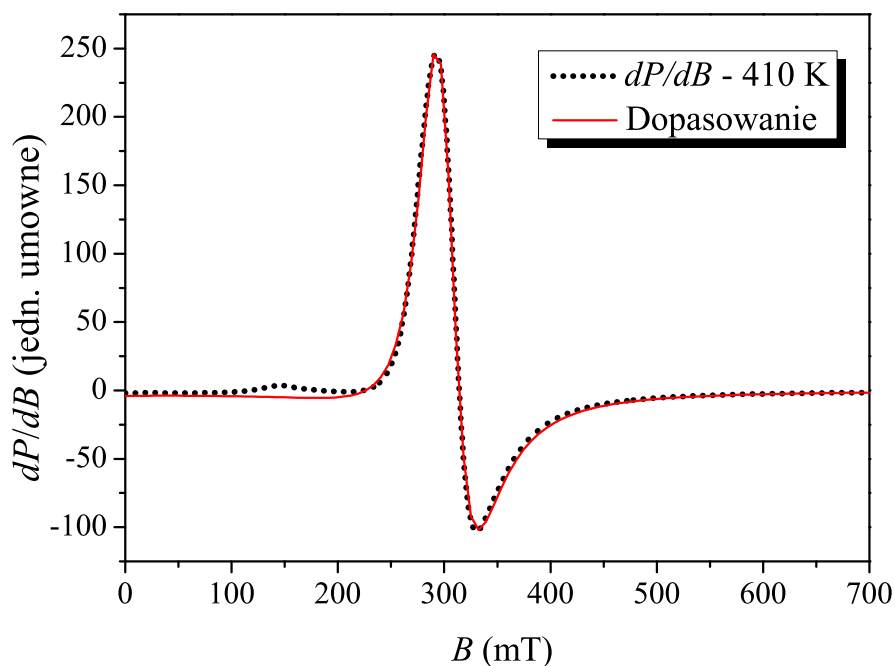
gólnych temperatur. Parametry, które nie mają określonego błędu dopasowania zostały przyjęte jako stałe w procedurze dopasowania, a ich wartości wybrano na podstawie charakteru zmian krzywych rezonansowych.

Tabela 6.1: Parametry linii EMR z zakresu temperatur $388 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$ dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

$T \text{ (K)}$	α	Linia 1		α	Linia 2	
		$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$		$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$
410	0,854(5)	30,84(6)	312,24(6)			
408	0,861(5)	30,15(5)	310,58(5)			
406	0,866(5)	29,53(5)	308,73(5)			
404	0,865(6)	29,19(6)	306,03(5)			
402	0,856(6)	29,13(6)	303,15(6)			
400	0,837(6)	29,32(6)	300,89(6)			
395	0,845(5)	27,6(3)	297,1(3)	0,85(17)	26,1(8)	276,7(9)
394	0,849(4)	27,6(3)	292,5(3)	0,87(16)	24,8(8)	270,2(9)
392	0,87(6)	26,7(4)	289,4(3)	0,94(14)	30,6(8)	267,2(9)
390	1,242(7)	23,8	284,9	0,956(6)	34,9	265,1
388	1,7(2)	20,4	281,4(3)	0,956(6)	38,3(8)	265,5(9)

W temperaturze 370 K w widmie EMR pojawia się zgodny w fazie z główną linią EMR sygnał w zerowym polu, który był widoczny również dla dwóch pozostałych stopów $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Pojawienie się sygnału LFMA w tej temperaturze jest potwierdzeniem stanu ferromagnetycznego. W niskich temperaturach sygnał ten staje się słabiej rozróżnialny od linii EMR. Wraz ze spadkiem temperatury sygnał EMR przesuwają się w stronę słabych pól aż do temperatury 305 K, poniżej której jego kształt nie zmienia się.

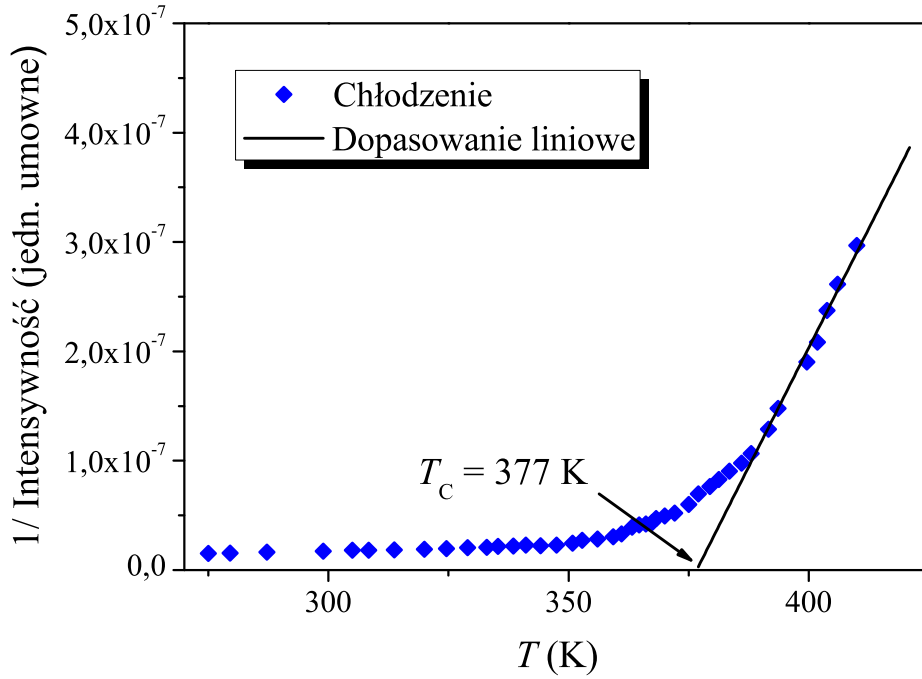
Rysunek 6.3 przedstawia zależność temperaturową odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, która została wyznaczona na podstawie szerokości ΔB_{pp} (patrz podrozdział 2.5). Wysokotemperaturowy fragment zależności $1/I_{int}(T)$ ($390 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$) jest liniowy i z dopasowania funkcją liniową w tym przedziale można wyznaczyć temperaturę Curie, która wynosi 377 K. Wyznaczona w ten sposób temperatura przemiany magnetycznej jest większa od T_C wyznaczonej dla stopów $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ o mniejszej zawartości Co ($x = 0, 3$).



Rysunek 6.2: Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w temperaturze 410 K z widoczną słabą, dodatkową linią ferromagnetyczną znajdującą się w okolicy 200 mT.

Dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oprócz zarejestrowania zależności temperatury widm EMR zmierzono także magnetyzację w funkcji temperatury. Na podstawie rysunku 6.4 przedstawiającego pochodną magnetyzacji względem temperatury można wyznaczyć temperaturę Curie, która wynosi 374 K. Wartość ta jest zgodna z temperaturą Curie, wyznaczoną dla czteroskładnikowego stopu o podobnej koncentracji na podstawie diagramu fazowego zamieszczonego w pracy Ito [91] oraz z przedstawionymi wcześniej wynikami EMR. W przeciwieństwie do techniki EMR wyniki magnetyzacji nie wykazały istnienia dodatkowej fazy magnetycznej powyżej temperatury Curie, ponieważ metoda VSM nie jest tak czuła na lokalne niejednorodności magnetyczne materiału, jak elektronowy rezonans magnetyczny.

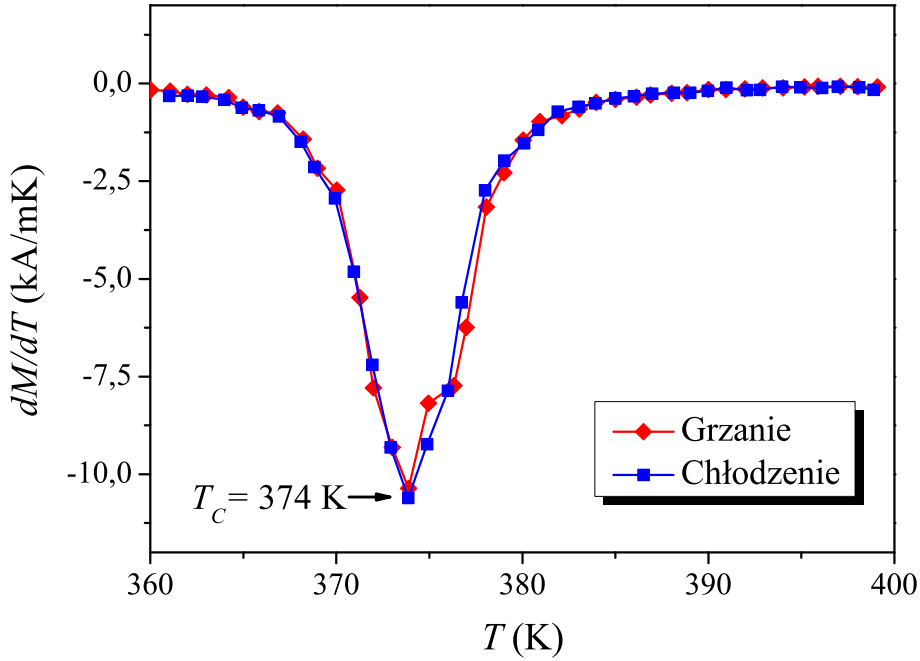
Na rysunku 6.5 przedstawiono wyniki pomiarów magnetyzacji w funkcji temperatury dla niewygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (próbka NC5MI-1) dla przedziału temperatur $100 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ w polu $B = 0,005 \text{ T}$. Zależność $M(T)$ dla $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ma zupełnie inny charakter niż krzywe magnetyzacji zarejestrowane dla dwóch poprzednich



Rysunek 6.3: Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

stopów. W przedziale temperatur $370 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ widoczny jest gwałtowny skok magnetyzacji, a następnie magnetyzacja bardzo wolno narasta. W tym przypadku nie widać metamagnetycznego charakteru krzywej, przejawiającego się nagłym spadkiem namagnesowania przy przejściu ze struktury macierzystej do fazy martenzytycznej, ponieważ dla taśm z 5% zawartością kobaltu przemiana martenzytyczna nie jest obserwowana [28]. Wraz ze zwiększaniem zawartości kobaltu, zmienia się wielkość e/a , a jak pokazał Kano-mata [19] wartość e/a determinuje wystąpienie przemiany martenzytycznej.

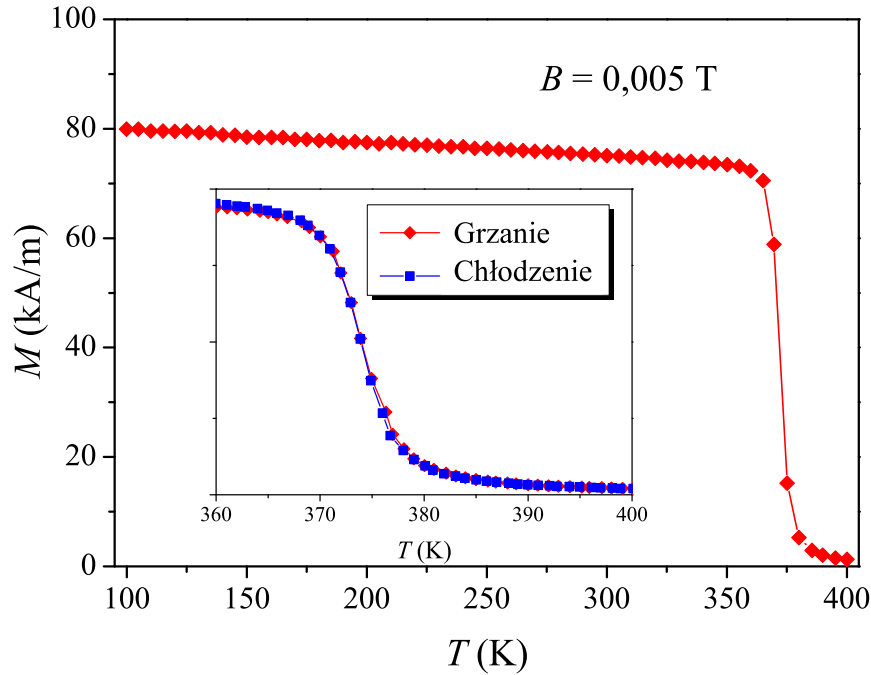
Na rysunku 6.6 przedstawiono zależność temperaturową $\Delta B(T)$ szerokości linii 1 i 2 w zakresie temperatur $388 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$. Idąc od najwyższych temperatur do temperatury 394 K szerokość linii 1 podobnie jak szerokość linii dla niewygrzewanych taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ może być przybliżona funkcją liniową (dopasowanie Korringa (4.4)), jednak w odróżnieniu od nich zmiany szerokości ΔB w całym zakresie liniowym są bardzo niewielkie ($\sim 4 \text{ mT}$). Dlatego też parametry wyznaczone z dopasowania ΔB takie jak parametr Korringa b , czy szerokość resztkowa a dla stopu z 5 % zawartością kobaltu znacznie się różnią od tych wyznaczonych dla pozostałych



Rysunek 6.4: Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla grzania i chłodzenia.

taśm. Dla taśmy NC5MI-1 szerokość resztkowa wynosi $a = -45$ mT, podczas, gdy dla prezentowanych wcześniej taśm jest mniejsza od -200 mT. Niewielkie nachylenie prostej $\Delta B(T)$, a tym samym niewielka wartość parametru Korringa $b = 1,9$ G/K może wskazywać, że relaksacja typu Korringa jest zaburzona przez inne procesy, na przykład efekt „bottleneck”. Zaobserwowano to między innymi w YBaMn_2O_6 , dla którego wartość $b \sim 1$ G/K [124] jest znacznie mniejsze niż w przypadku prostej relaksacji typu Korringa.

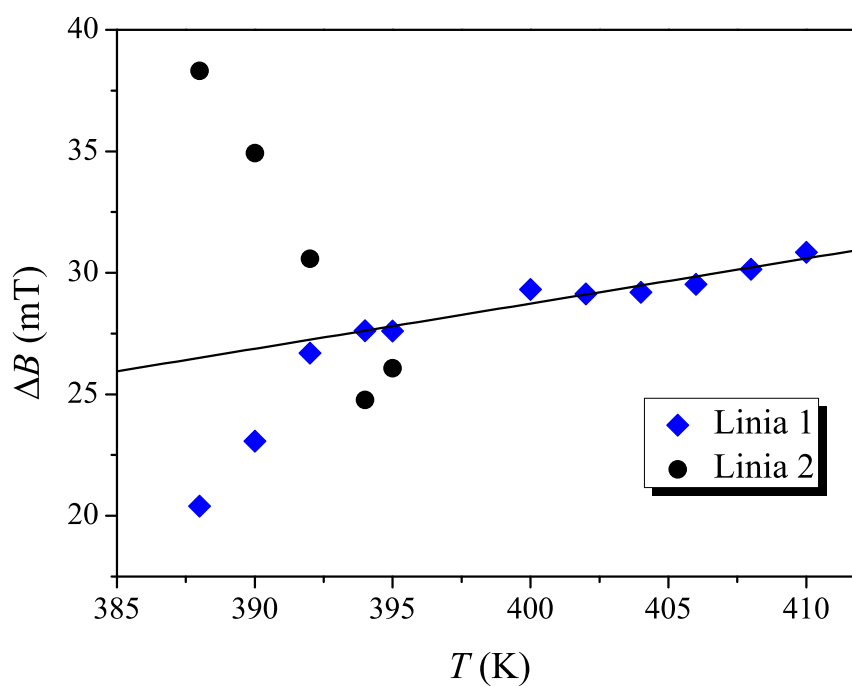
Wzór (4.5) na podstawie, którego można wyznaczyć temperaturę Curie z zależności $\Delta B(T)$, obowiązuje dla reżimu „non-bottleneck”. W przypadku taśmy NC5MI-1 zastosowanie wzoru (4.5) do wyznaczenia T_C jest niewłaściwe, dlatego wyznaczona tą metodą temperatura przemiany magnetycznej wynosi 245 K, co jest o około 130 K mniejsze od temperatury Curie wyznaczonej z $I_{int}(T)$ lub pochodnej magnetyzacji. Dla taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach, różnica między temperaturą Curie wyznaczona z szerokości linii a przy zastosowaniu innych metod nie była większa niż 20 K. Biorąc to pod uwagę oraz niewielką wartość parametru b , można przypuszczać, że dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ bardziej stosowny jest



Rysunek 6.5: Krzywa namagnesowania dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana w trakcie ogrzewania od 100 K do 400 K w obecności pola $B = 0,005 \text{ T}$. Wstawka na wykresie przedstawia krzywe magnetyzacji otrzymane podczas grzania i chłodzenia w polu $B = 0,005 \text{ T}$ w obszarze temperaturowym blisko temperatury Curie ($360 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$).

reżim „bottleneck”. Poniżej temperatury 394 K szerokość linii 1 maleje, co jest odmienne od typowego zachowania szerokości linii EMR dla metali. Poniżej tej temperatury rośnie natomiast szerokość linii 2, co tym samym oznacza, że oddziaływania o charakterze ferromagnetycznym stają się dominujące.

Podobnie jak dla próbki NC3MI-1, również dla taśmy NC5MI-1 podjęto próby wyznaczenia wartości pola rezonansowego z równania Kittela (2.54). Tak jak poprzednio, tutaj również taśmę potraktowano jak cienką płytkę, czyli szczególny przypadek rozwiązania równań Kittela. Do obliczenia pola rezonansowego ze wzoru (5.1) najwygodniej użyć magnetyzacji, której wartość odczytano w obszarze nasycenia, wówczas jest ona stała i nie zależy od zewnętrznego pola. W przypadku pętli histerezy (rys. 6.7) dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ nie jest widoczny obszar, w którym magnetyzacja osiąga nasycenie. Pamiętając jednak, że magnetyzacja jest funkcją zewnętrznego pola $M(H_0)$ i wiedząc jak się zmienia, na przykład na podstawie pętli histerezy,



Rysunek 6.6: Zależność temperaturowa $\Delta B(T)$ dla linii 1 i linii 2 wyznaczonych z rozłożenia widma EMR zarejestrowanego dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w przedziale temperatur $388 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$.

Tabela 6.2: Porównanie pola rezonansowego B_0 wyznaczonego ze wzoru (6.3) oraz pola rezonansowego B_r odczytanego z widma EMR dla stopu $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K i 375 K.

T (K)	B_r (mT)	B_0 (mT)
360	207	212
375	244	257

można użyć magnetyzacji spoza obszaru nasycenia. Uwzględniając we wzorze (5.1), że magnetyzacja zależy od pola, otrzymuje się równanie:

$$\omega_0 = \mu_0 \gamma \sqrt{H_0 [H_0 + M(H_0)]}, \quad (6.1)$$

a na jego podstawie można znaleźć wyrażenie na $M(H_0)$

$$M(H_0) = \frac{\omega^2}{\gamma^2 \mu_0^2 H_0} - H_0, \quad (6.2)$$

a chcąc wyznaczyć pole rezonansowe należy znaleźć wartość H_0 spełniającą to równanie. Lewa strona równania (6.2) opisująca zmiany magnetyzacji w funkcji przyłożonego pola, to nic innego, jak pętla histerezy (pierwsza ćwiartka na rysunku 6.7), natomiast prawą stronę równania traktujemy jako funkcję H_0 . Do dalszych obliczeń wygodniej jest wprowadzić $B_0 = \mu_0 H_0$ oraz podstawić za $\omega_0 = 2\pi f$, wtedy równanie (6.2) wygląda następująco

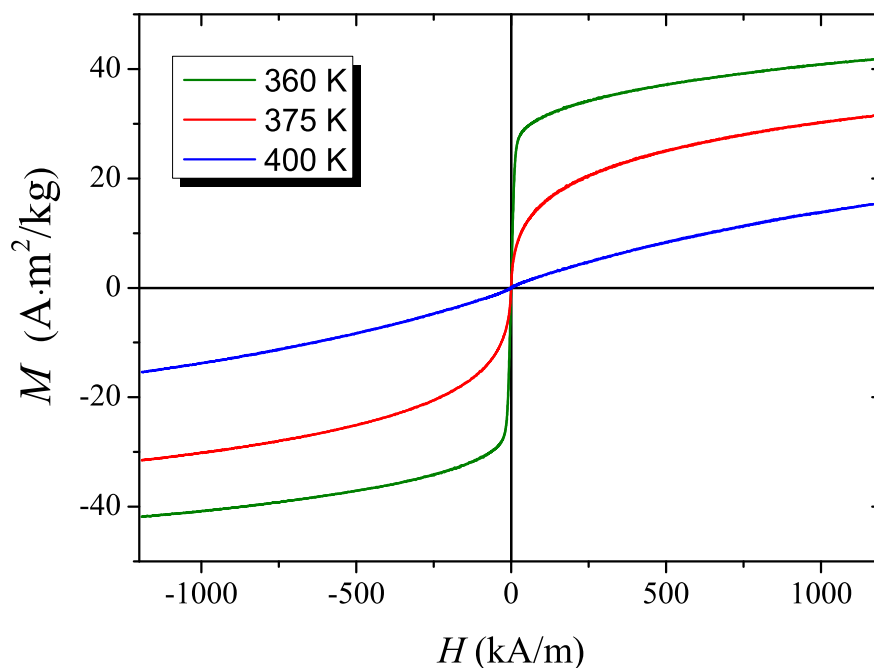
$$M(B_0) = 4\pi^2 \frac{f^2}{\gamma^2 \mu_0 B_0} - \frac{B_0}{\mu_0}. \quad (6.3)$$

Równanie, to dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ rozwiązano graficznie, korzystając przy tym z pętli histerezy zarejestrowanych w temperaturze 360 K i 375 K (rysunek 6.7).

Temperatura Curie dla tej taśmy wynosi 377 K i w jej okolicy dopasowanie pojedynczą linią nie jest poprawne. Obydwie pętle histerezy zmierzono w tym zakresie, gdzie widmo EMR składa się z kilku linii, a jednoznaczne rozłożenie na poszczególne składowe nie jest możliwe, więc pole rezonansowe B_r głównej linii EMR odczytano z wykresu. Wartości pola rezonansowego odczytane z widm EMR oraz wyznaczone ze wzoru (6.3) różnią się nieznacznie, a ich wartości zestawiono w tabeli 6.2

6.1.2. Pomiary zależności kątowych magnetyzacji

Dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zmierzono także zależności kątowe magnetyzacji w temperaturze pokojowej, a konfiguracja próbki w trakcie pomiarów

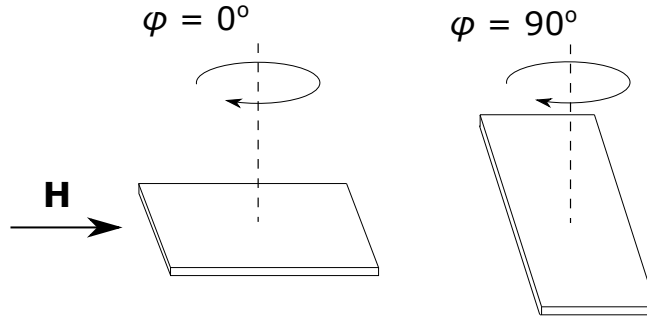


Rysunek 6.7: Pętle histerezy zarejestrowane dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w trzech temperaturach: 360 K, 375 K oraz 400 K.

jest przedstawiona na rysunku 6.8. Kąt $\varphi = 0^\circ$ odpowiada sytuacji, gdy pole $\mathbf{H}$ wytwarzane przez cewki magnetometru jest równoległe z kierunkiem wytwarzania taśmy. Kolejne pomiary magnetyzacji były realizowane w trakcie obrotów w płaszczyźnie próbki, z krokiem równym $\Delta\varphi = 15^\circ$.

Parametry pętli histerez dla wszystkich położeń próbki zostały zebrane w tabeli 6.3, natomiast na rysunku 6.9 przedstawiono pętle histerezy dla dwóch wybranych położeń próbki: $\varphi = 0^\circ$ oraz $\varphi = 90^\circ$. Przedstawione pętle są bardzo wąskie co jest charakterystyczne dla materiałów określanych mianem „miękkich ferromagnetyków” i bardzo szybko się nasycają przy wartości pola $H = 400 \text{ kA/m}$.

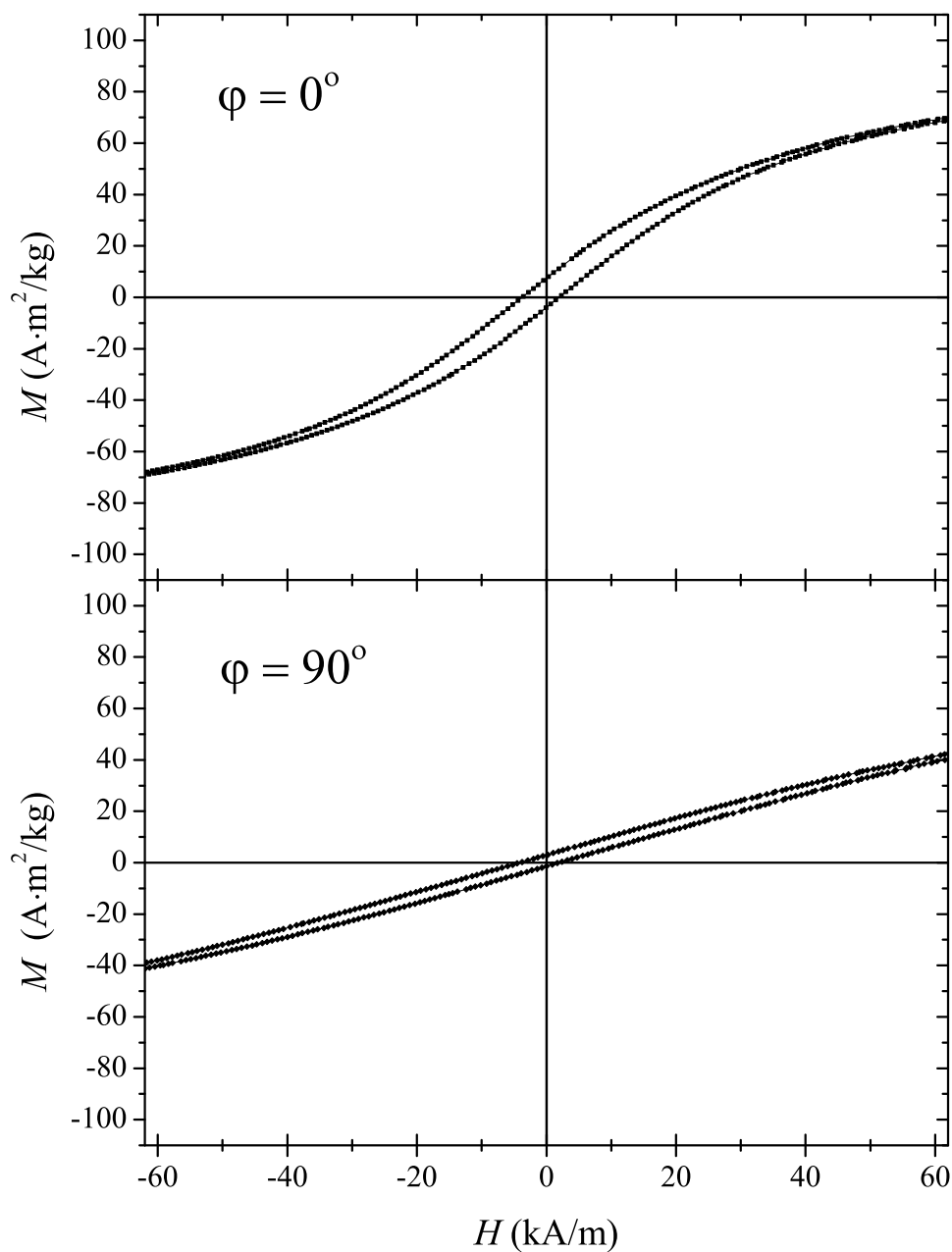
Zależność kątowa namagnesowania wykazuje anizotropię magnetyczną. W tym przypadku źródłem jej wystąpienia może być między innymi kształt próbki. W oparciu o prace [81, 125] wiadomo, że dla badanej taśmy NC5MI-1 najmniejszą wartość będzie miał czynnik demagnetyzacji związany z kierunkiem powstawania taśmy, który jednocześnie jest równoległy względem najdłuższej krawędzi próbki. Wynik ten jest w pełni zgodny z zarejestrowanymi zależnościami kątowymi, ponieważ największy wzrost magnetyzacji $M(H)$



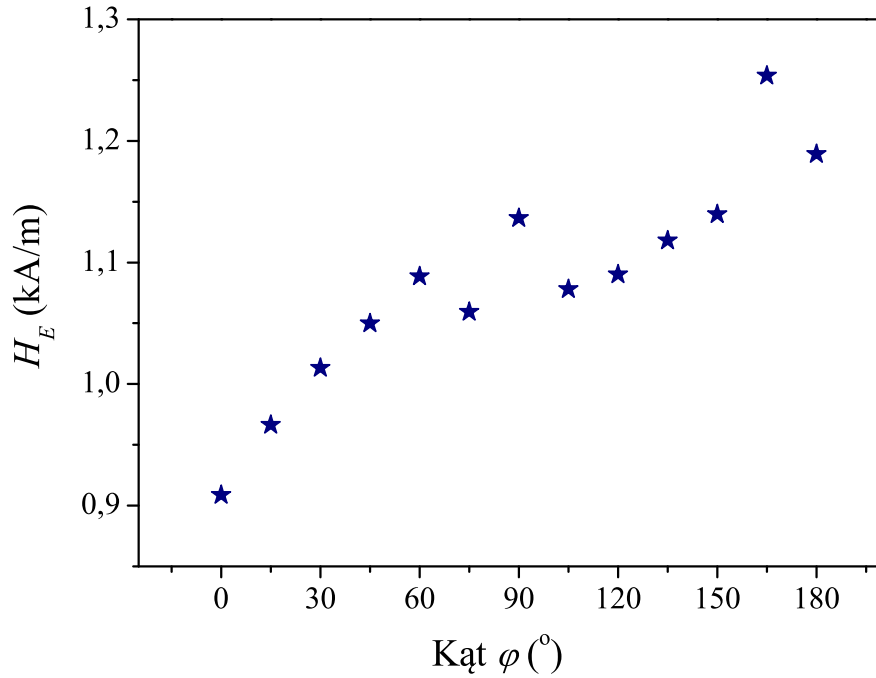
Rysunek 6.8: Ułożenie taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem pola $\mathbf{H}$ podczas pomiarów zależności kątowych magnetyzacji: $\varphi = 0^\circ$ – pole $\mathbf{H}$ równoległe do kierunku powstawiania taśmy; $\varphi = 90^\circ$ – pole $\mathbf{H}$ prostopadłe do kierunku powstawiania taśmy.

Tabela 6.3: Parametry pętli histerez dla różnych ustawień taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem pola $\mathbf{H}$: pole koercji (H_C), remanencja (M_R) oraz pole „exchange bias” (H_E).

Kąt ($^\circ$)	H_C (kA/m)	M_R (A·m ² /kg)	H_E (kA/m)
0	2,86	7,51	0,91
15	2,85	7,99	0,97
30	2,83	7,69	1,01
45	2,92	6,90	1,05
60	3,09	5,71	1,09
75	3,21	4,18	1,06
90	2,99	2,95	1,14
105	2,80	2,49	1,08
120	3,09	3,10	1,09
135	3,16	4,28	1,12
150	3,05	5,67	1,14
165	2,96	6,93	1,25
180	2,82	7,97	1,19



Rysunek 6.9: Pętle histerezy $M(H)$ dla dwóch wybranych orientacji taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: $\varphi = 0^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$.



Rysunek 6.10: Zmiany pola H_E zaobserwowane dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem kąta φ .

obserwuje się, gdy pola H jest równoległe do najdłuższej krawędzi próbki. Stąd można wnioskować, że łatwa oś magnetyzacji pokrywa się z kierunkiem powstawania taśmy.

Mimo, że obserwowane pętle histerezy są bardzo wąskie, można zauważyć, że są asymetryczne z przesunięciem ich środka w kierunku ujemnych wartości H . Taki kształt $M(H)$ może sugerować występowanie anizotropii jednokierunkowej indukowanej oddziaływaniami wymiennymi, w języku angielskim nazywaną *exchange bias*. Występowanie EB w rodzinie stopów Ni-Mn-In było odnotowane przez innych autorów. Istnieją prace donoszące o występowaniu efektu EB w polikrystalicznych próbkach objętościowych [61], jak i w taśmach [54]. Charakter zmian pola anizotropii jednokierunkowej H_E , zdefiniowanego w podrozdziale 1.2.2 znajdującego się w części teoretycznej niniejszej pracy, w przypadku taśmy NC5MI-1 (patrz Rys. 6.10) jest zupełnie inny niż dla materiałów warstwowych wykazujących efekt EB [126, 127]. W taśmie zachowanie EB jest bardziej złożone, ponieważ obserwowana anizotropia jednokierunkowa nie jest efektem sprzężenia warstwy AFM z warstwą FM jak w prezentowanej pracy [127], a obecnością obszarów AFM

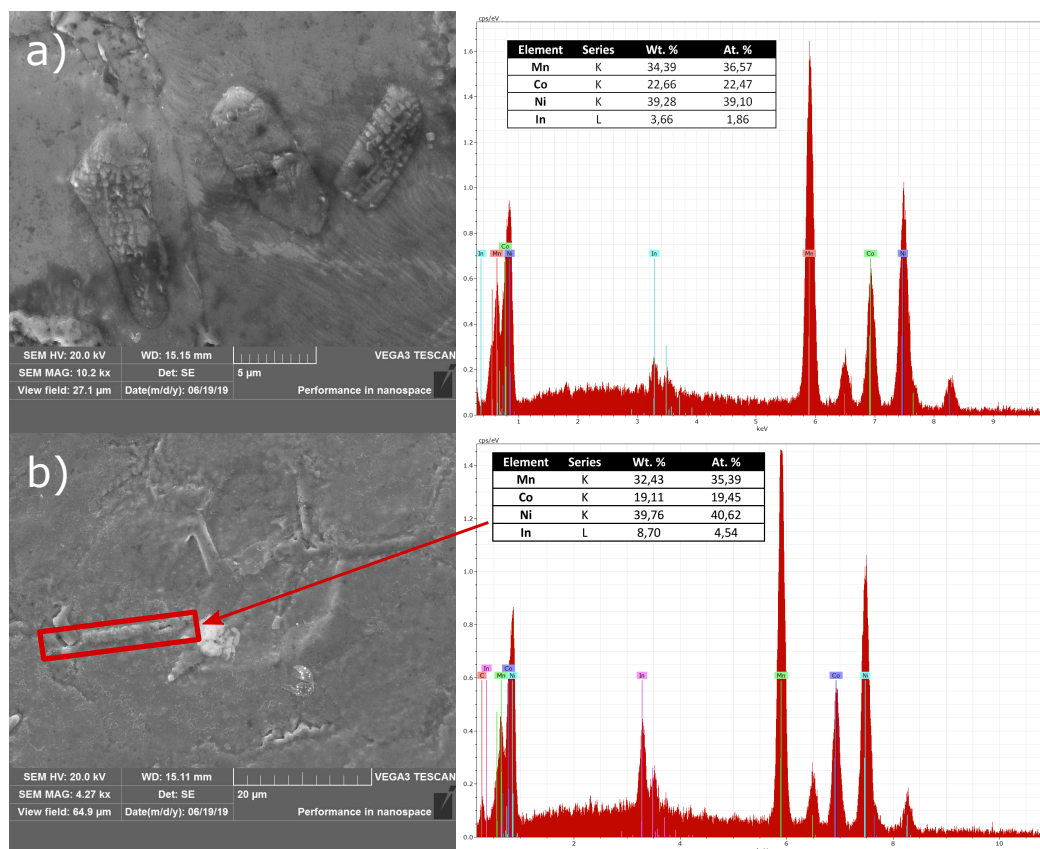
w ferromagnetycznym materiale. Co więcej, ponieważ obserwujemy efekt EB w temperaturze pokojowej bez konieczności stosowania procedury chłodzenia próbki przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, od temperatury, gdzie nie występuje wypadkowe namagnesowanie, do temperatury poniżej tak zwanej temperatury blokowania, to w przypadku taśmy NC5MI-1 można mówić o spontanicznym efekcie EB [81].

6.2. Wyrzewanane taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$

Na rysunku 6.11 zamieszczono zdjęcia SEM przedstawiające powierzchnię taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (NC5MI-2) po wygrzewaniu w temperaturze 1173 K. Podobnie jak dla próbki NC3MI-2 rozmiar ziaren zwiększył się w stosunku do wielkości ziaren w próbce niewygrzanej. Co więcej, w odróżnieniu od wygrzewanego stopu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ na granicach ziaren wydzieliła się druga faza (Rys. 6.11a i 6.11b). Wykonano badania EDX (Rys. 6.11b) wytrąceń na granicy ziaren, które pokazały, że skład wydzieleni powstałych na skutek wygrzewania znacząco się różni od składu osnowy, a mianowicie widoczny jest znaczący wzrost koncentracji kobaltu i obniżenie zawartości niklu, manganu i indu. Takie wydzielenie w wygrzewanych stopach Ni-Co-Mn-In przez innych autorów określane jest mianem fazy γ [128], a jej obecność w stopie zmienia między innymi własności mechaniczne materiału. Natomiast skład ziaren w wygrzewanym stopie nie różni się znacząco od stopu niewygrzewanego.

Druga faza wydzieliła się na granicy ziaren, ale oprócz zwykłych wydzieleni widoczne są także obszary, gdzie dodatkowa faza występuje pod postacią eutektoidów. Obszar ten został przedstawiony na rysunku 6.11a. Jak wynika z analizy EDX skład wydzieleni na granicy ziaren i skład eutektoidów jest różny. Wydzielenia w formie eutektyki także zawierają więcej kobaltu w odniesieniu do składu bazowego stopu, jednak zawartość manganu jest taka jak dla materiału przed wygrzewaniem.

Na rysunku 6.12 przedstawiono linie EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w przedziale temperatur $270 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$. W najwyższych temperaturach w widmie EMR widoczna jest pojedyncza asymetryczna linia o kształcie Dysona (linia 1). W przedziale temperatur $430 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$ położenie linii nieznacznie się zmienia. Po ochłodzeniu próbki do 425 K wraz z dalszą redukcją temperatur główna linia przesuwana się w kierunku słabszych pól, a dodatkowo w widmie EMR w okolicy 340 mT pojawia się znacznie słabsza symetryczna linia (linia 2).



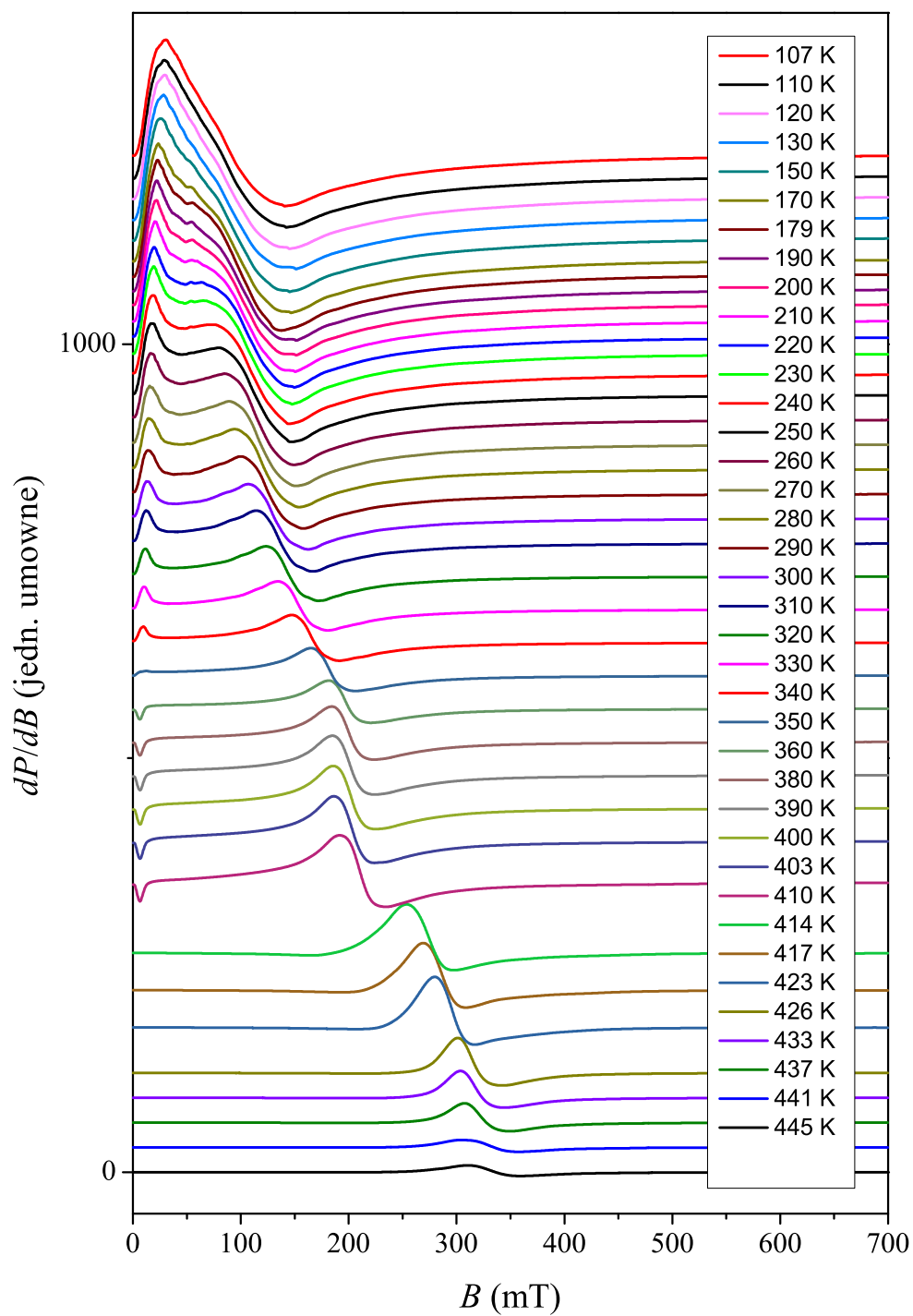
Rysunek 6.11: Zdjęcia SEM dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przedstawiające obszary z widocznym wydzieleniem drugiej fazy w formie eutektoidów (a) oraz wydzieleni między ziarnami bazowego stopu (b). W zaznaczonych obszarach zmierzono skład za pomocą EDS.

Ze zmniejszaniem temperatury linie stają się lepiej rozdzielone (Rys. 6.13). Parametry dopasowania dla linii 1 i 2 zebrano w tabeli 6.4.

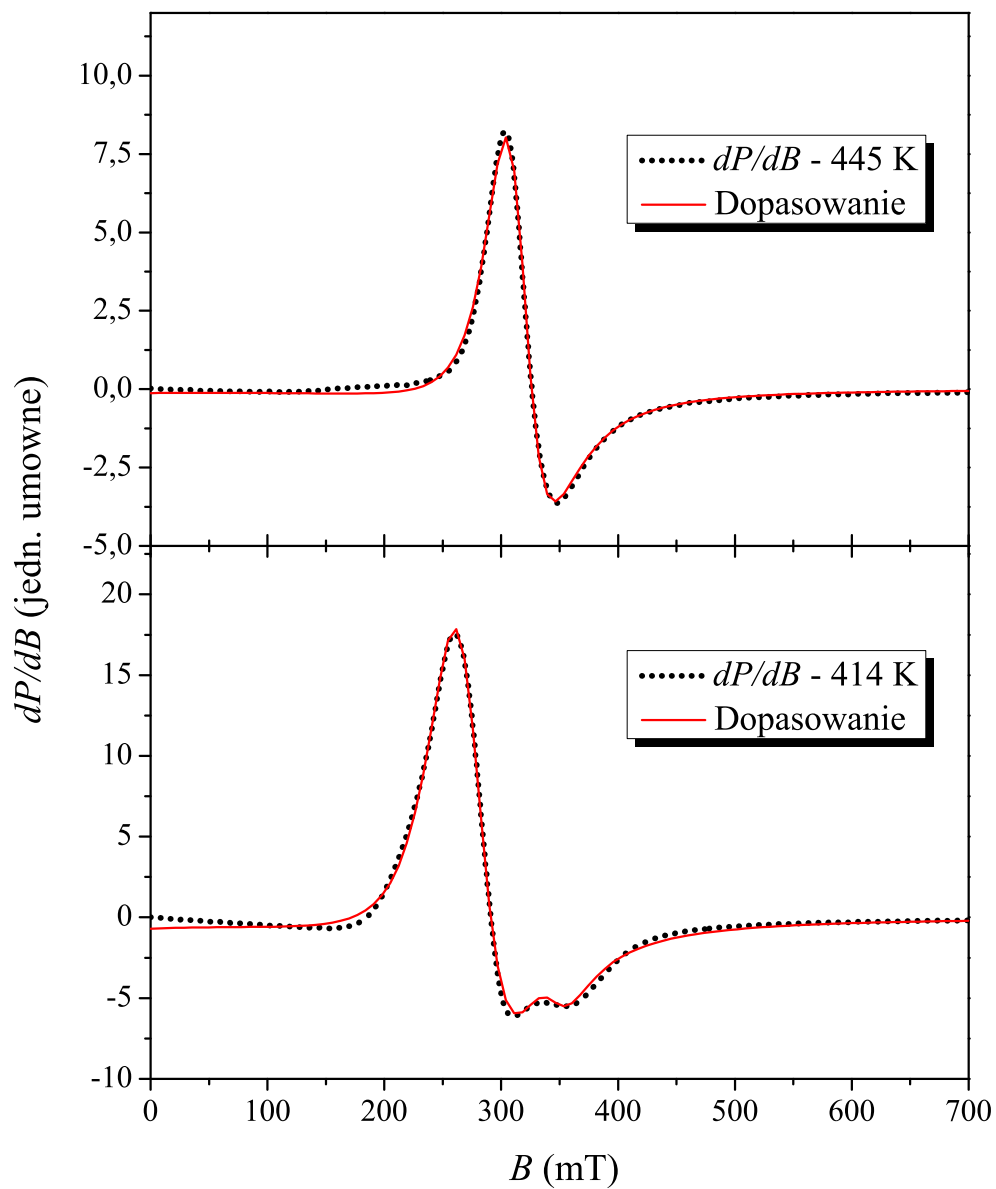
Tabela 6.4: Parametry linii EMR z zakresu temperatur $395 \text{ K} < T < 449 \text{ K}$ dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1173 K. Błędy dopasowania poszczególnych parametrów EMR zostały wpisane w nawiasach. Wielkości, które zamieszczono w tabeli bez błędu zostały ustalone w procedurze dopasowania na podstawie charakteru ich zmian w funkcji temperatury.

$T \text{ (K)}$	Linia 1			Linia 2		
	α	$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$	α	$\Delta B \text{ (mT)}$	$B_r \text{ (mT)}$
449	0,793(5)	34,08(6)	315,66(6)			
445	0,820(5)	33,27(6)	314,23(6)			
440	0,874(6)	32,25(6)	310,90(6)			
435	0,874(6)	32,25(6)	310,91(6)			
430	0,874(6)	32,26(6)	310,90(6)			
425	0,934	36,9(2)	302,4(3)	0	20,2(3)	294,7(2)
420	1,041(2)	36,1(3)	287,5(4)	0	30(2)	337,5(6)
417	1,02	40,0(4)	280,41(3)	0	31	340,8(3)
414	1,01	44,4(6)	272,1(4)	0	30,2	344,7(3)
411	1	48,0(1)	264,9(5)	0	31,1(8)	348,1(4)
408	0,897(7)	52,6(7)	254(1)	0	39(1)	352(4)
405	0,857(6)	53,4(2)	247,9(1)	0,0046	46(1)	354(5)
400	0,780(3)	55,8	228,3	0,076(2)	64,1	360,7
397	0,791	57,1(8)	217,19	0,083	69(1)	361(1)
395	0,770	59,4(3)	211,2(1)	0,1	76(3)	361(2)

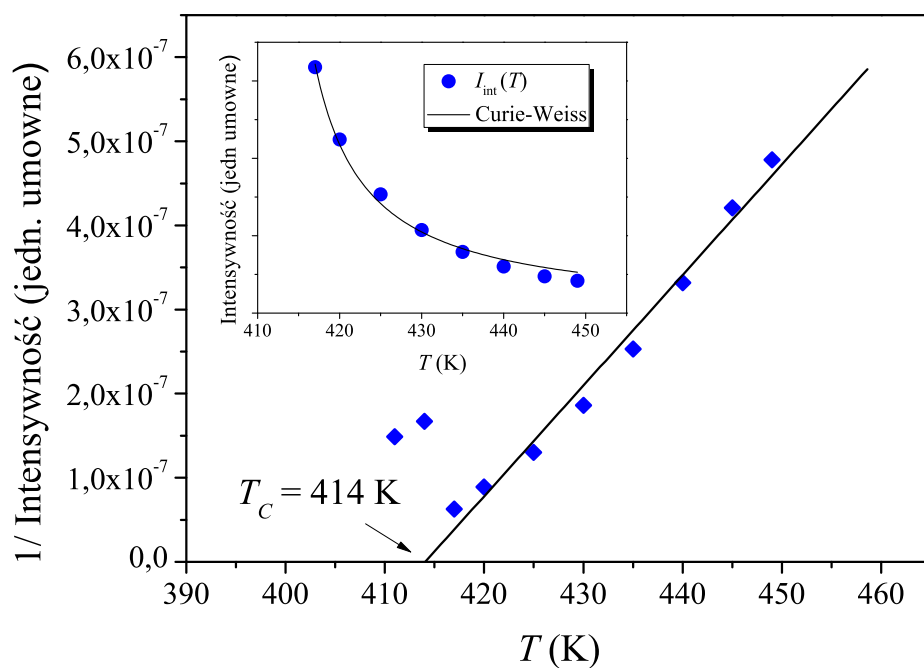
W widmie EMR otrzymanym dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ pojawia się sygnał w zerowym polu a jego zachowanie jest analogiczne do tego jakie obserwuje się w widmach EMR zarejestrowanych dla taśmy przed wygrzaniem (NC5MI-1). Linia LFMA pojawia się w widmie EMR w temperaturze 400 K, a jej faza jest zgodna z główną linią EMR i tak jak dla taśmy NC5MI-1 widoczny jest tylko fragment LFMA. Wraz z redukcją temperatury w przedziale $360 \text{ K} < T \leq 400 \text{ K}$ amplituda sygnału LFMA maleje. Poniżej 350 K następuje zmiana fazy LFMA. Widmo EMR w trakcie zmniejszania temperatury ciągle przesuwają się w kierunku słabszych pól i jego amplituda nieco słabnie, podczas, gdy amplituda LMFA rośnie.



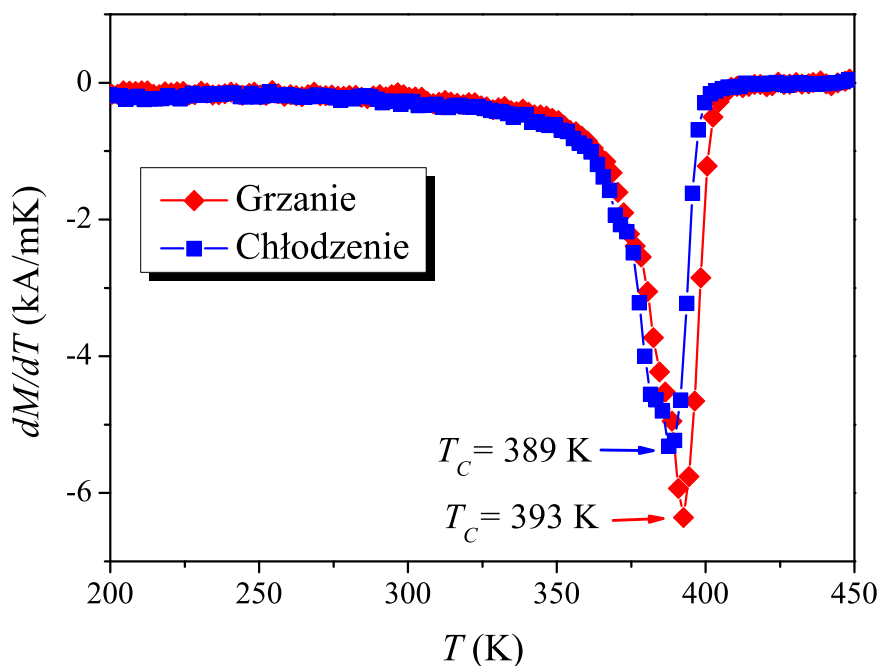
Rysunek 6.12: Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 449 K do 270 K.



Rysunek 6.13: Przykładowe dopasowania jedną linią Dysona (445 K) oraz dwoma liniami Dysona (414 K) dla wyrzewananej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.



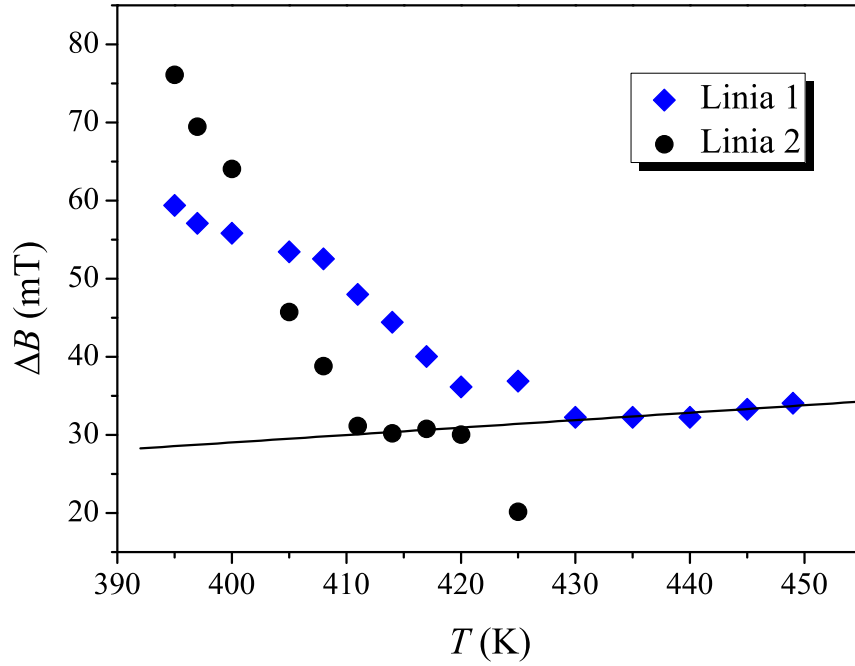
Rysunek 6.14: Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w przedziale temperatury $410 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$. Wstawka na wykresie zawiera zależność temperaturową intensywności całkowitej linii EMR wraz z dopasowaniem prawem Curie-Weissa.



Rysunek 6.15: Zależność temperaturowa pochodnej magnetyzacji względem temperatury dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$.

Na rysunku 6.14 przedstawiono zależność temperaturową odwrotności intensywności całkowitej EMR dla próbki NC5MI-2. Wartości $I_{int}(T)$ w poszczególnych temperaturach została wyliczona ze wzoru (2.71), korzystając przy tym z szerokości linii ΔB wyznaczonych z dopasowania. W przedziale temperatur $417 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$ zależność I_{int} może być dopasowana funkcją Curie-Weissa, a wyznaczona w ten sposób temperatura $T_C = 414 \text{ K}$. Porównując to, z temperaturą $T_C = 377 \text{ K}$ dla niewygrzewanej taśmy widać, że po wygrzewaniu przemiana magnetyczna przesunęła się wyraźnie w stronę wyższych temperatur o około 40 K. Dla taśmy NC5MI-2 zmierzono również magnetyzację w funkcji temperatury w przedziale $100 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$. Na rysunku 6.15 widoczna jest zależność temperaturowa pochodnej magnetyzacji $dM(T)/dT$ wyznaczona na podstawie pomiarów $M(T)$, a która posłużyła do wyznaczenia temperatury przemiany fazowej.

Na rysunku 6.16 przedstawiono zależność temperaturową szerokości ΔB (na podstawie tabeli 6.4) dla linii 1 i 2 w zakresie temperatur $395 \text{ K} \leq T \leq 445 \text{ K}$. W przedziale $430 \text{ K} \leq T \leq 445 \text{ K}$ szerokość linii 1 zachowuje się podobnie jak linia 1 w niewygrzewanej taśmie NC5MI-1, to jest jej szerokość



Rysunek 6.16: Zależność temperaturowa szerokości ΔB dla dwóch linii powstałych z rozłożenia na składowe sygnału EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ z dopasowaniem liniowy szerokości ΔB linii 1 w przedziale temperatur $430 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$.

kość zmienia się nieznacznie, i oscyluje w granicy 30 mT. Parametr Korringa wyznaczony z dopasowania liniowego w tym przedziale temperatur wynosi $b = 1 \text{ G/K}$. Wartość parametru a jest bliska zeru i wynosi $a = -9 \text{ mT}$, czyli zupełnie inna niż dla pozostałych próbek. Tak jak dla taśmy NC5MI-1, również tutaj ze względu na wartość a bliską 0 mT, stosowane równania (4.5) daje błędną wartość temperatury przemiany magnetycznej. Co więcej, niewielkie nachylenie prostej $\Delta B(T)$, podobnie jak w przypadku prezentowanej wcześniej taśmy NC5MI-1 nie wskazuje na prosty przypadek relaksacji Korringa.

6.3. Podsumowanie

W rozdziale 6 zebrano wyniki badań EMR oraz VSM dla dwóch taśm: $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: taśmy *in-situ* (NC5MI-1) oraz taśmy wygrzewanej w 1173 K (NC5MI-2). W tabeli 6.5 zestawiono temperatury przejścia PM→FM

Tabela 6.5: Porównanie parametrów EMR dla dwóch taśm $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej (NC5MI-1) i wygrzanej w 1173 K (NC5MI-2).

Próbka	T_C	Parametry linii w 408 K				
		a (mT)	b (G/K)	α	ΔB (mT)	B_r (mT)
NC5MI-1	377	-45	1,9	0,861(5)	30,15(5)	310,58(5)
NC5MI-2	414	-9	1	0,897(7)	52,6(7)	254(1)

oraz porównano parametry linii EMR dla obu próbek zarejestrowane w temperaturze 408 K. Dla próbki NC5MI-1 zmierzono zależności temperaturowe widm EMR oraz magnetyzacji, a także zależność kątową magnetyzacji. Dla taśmy NC5MI-2 zmierzono zależności temperaturowe widm EMR oraz magnetyzacji. W przypadku taśm $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, inaczej niż dla tych przedstawionych w dwóch wcześniejszych rozdziałach, wykonano pomiary tylko podczas ochładzania próbki, ponieważ dla taśmy z 5 % at. zawartością kobaltu w badanym przedziale temperatur nie obserwuje się przemiany strukturalnej, której efektem byłaby histereza temperaturowa. Najważniejsze wnioski, będące podsumowaniem analizy otrzymanych wyników są zebrane w poniższych punktach:

1. Dla obydwu badanych taśm w górnym zakresie temperatur, czyli dla taśmy niewygrzewanej jest to przedział $400 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$, a dla wygrzanej przedział $425 \text{ K} < T \leq 449 \text{ K}$, obserwuje się silną, pojedynczą, asymetryczną linię EMR. Dla linii tej przeprowadzono procedurę dopasowania funkcją opisującą Dysonowski kształt linii i wyznaczono parametry linii takie jak: parametr asymetrii α , szerokość linii EMR oraz pole rezonansowe.
2. Powyżej T_C , ale poniżej temperatur, gdzie możliwe było dopasowanie jednej linią, widma EMR dla obu próbek można rozłożyć na dwie składowe. W ten sposób dla taśmy NC5MI-1 w przedziale $388 \text{ K} \leq T \leq 395 \text{ K}$ widmo można rozłożyć na dwie linie Dysona o podobnej szerokości, w taki sposób, że dodatkowa linia (linia 2) przesunięta jest o około 20 mT względem linii głównej (linia 1) w kierunku słabszych pól. Pojawienie się drugiej linii w widmie EMR przy zbliżaniu się do temperatury T_C to efekt niejednorodności składu taśmy. Metoda „*melt-spinning*” sprzyja powstawaniu lokalnych zaburzeń stechiometrii ze względu na fakt, że wzbudzone jony manganu zajmują pozycje w innych podsięciach. Dla taśmy NC5MI-2

dwie linie są widoczne w obszarze temperatur $395 \text{ K} \leq T \leq 425 \text{ K}$. W temperaturze 425 K obie linie leżą blisko siebie, jednak wraz z obniżeniem temperatury linia 2 przesuwa się wyraźnie w kierunku silniejszych pól tak, że w temperaturze 395 K różnica w wartości B_r dla obu linii wynosi 150 mT .

3. W sygnale EMR zarejestrowanym dla taśmy NC5MI-1 oprócz dwóch wspomnianych wcześniej linii o kształcie Dysona, widoczna jest słaba linia w okolicy 200 mT . Obecność podobnej linii w widmie EMR dla manganitów występujących w strukturze perowskitu, wiąże się z występowaniem tak zwanej fazy Griffithsa. W przypadku stopu $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ze względu na fakt, że technika EMR nie jest popularnym narzędziem w badaniu własności magnetycznych tych materiałów, trudno odnaleźć w literaturze potwierdzenie hipotezy, że obserwowany przez nas sygnał jest związany z fazą Griffithsa. Przeprowadzono jednak szeroką dyskusję w oparciu o obszerną literaturę zgromadzoną dla manganitów, co pozwala przypuszczać, że linia ta w badanej taśmie pochodzi od klastrów ferromagnetycznych, pojawiających się w stanie PM, czyli w tym znaczeniu istnieje pewna zbieżność z tak zwaną fazą Griffithsa¹.
4. Analizując zmiany temperaturowe intensywności całkowitej linii EMR oraz pochodnej magnetyzacji można stwierdzić, że dla obu taśm widoczna jest przemiana magnetyczna $\text{PM} \rightarrow \text{FM}$, natomiast nie zaobserwowano przemiany strukturalnej. Dla próbki NC5MI-1 T_C wyznaczona na podstawie pomiarów EMR i VSM jest zbliżona, natomiast w przypadku wygrzewanej taśmy NC5MI-2 temperatura Curie wyznaczona z zależności $I_{\text{int}}(T)$ jest wyższa o $\sim 20 \text{ K}$ od tej wyznaczonej z VSM.
5. Wysokotemperaturowy fragment zależności $\Delta B(T)$ zarówno dla próbki NC5MI-1 i NC5MI-2, może być dopasowany funkcją liniową. Jednak parametr b , czyli nachylenie prostej, jest bardzo mały ($\sim 1 \text{ G/K}$), więc w tym przypadku nie można mówić o „czystej” relaksacji typu Korringa. Ponadto próby wyznaczenia T_C z zależności $\Delta B(T)$ nie dają dobrych wyników, co świadczy o tym, że nie jest to reżim „non-bottleneck”.
6. Dla obydwu badanych próbek w widmach EMR, podobnie jak dla próbek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, dla których obserwowano uporządkowanie ferromagnetyczne, odnotowano wystąpienie sygnału LFMA. Ponadto główna linia EMR w temperaturach $T < T_C$ zarejestrowana dla

¹ Dyskusję dotyczącą dodatkowej linii przedstawiono w pracy [81]

taśmy NC5MI-1 spełnia warunek rezonansu ferromagnetycznego Kittela dla przypadku cienkiej płytki.

7. Zaobserwowano, że wygrzewanie taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ powoduje widoczne zmiany morfologii. Analiza SEM ujawniła, że na powierzchni wygrzewanej taśmy widoczne są wydzielienia drugiej fazy na granicy ziaren, a badania EDX pokazały, że druga faza zawiera znacznie więcej kobaltu niż w bazowym stopie. Oprócz tego na powierzchni widoczne są eutektoidy, których skład również jest inny niż nominalny. Skład samych ziaren w taśmie przed wygrzaniem i po wygrzaniu nie zmienił się.

Wnioski końcowe

Celem niniejszej dysertacji było wyznaczenie własności magnetycznych stopów Heuslera $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w formie taśm wytworzonych metodą „*melt-spinning*”, w szczególności zbadanie wpływu zawartości kobaltu na przemiany fazowe.

W pracy zaprezentowano różne techniki badawcze, jednak głównym narzędziem wykorzystanym w tej pracy jest elektronowy rezonans magnetyczny. Należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, że pośród bardzo licznej literatury przedmiotu poświęconej grupie stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In, badania wykorzystujące techniki rezonansu elektronowego stanowią zaledwie niewielki procent, z czego większość z nich traktuje o rezonansie ferromagnetycznym w cienkich warstwach. Jest przynajmniej kilka powodów takiej sytuacji. Przede wszystkim w przypadku zastosowania techniki EMR do badań stopów Heuslera należy spodziewać się pewnych trudności w trakcie detekcji sygnału EMR, a także później przy jego interpretacji, których powodem jest duża koncentracja jonów magnetycznych oraz dobre przewodnictwo elektryczne tych materiałów, co w konsekwencji oznacza wystąpienie efektu naskórkowego. Co więcej, tematyka związana ze stopami Heuslera nie znajduje się w głównym nurcie grup badawczych wykorzystujących techniki rezonansu elektronowego w badaniach materiałowych, gdzie najbardziej aktualne trendy, to obrazowanie EPR oraz rezonans w pasmach terahercowych. Warto jednak pamiętać o licznych zaletach spektroskopii EMR, które mogą być z powodzeniem wykorzystane w badaniach nad stopami Heuslera w formie próbek objętościowych. Jednym z głównych atutów techniki EMR jest duża czułość na lokalne zmiany otoczenia jonu magnetycznego, których nie można zaobserwować przy użyciu technik pomiarowych dobrze sprawdzających się przy badaniach własności magnetycznych materiałów w skali makro, jak na przykład magnetometria z wibrującą próbką.

Główna część pracy składa się z czterech rozdziałów. W pierwszym z nich

znajduje się charakterystyka badanych materiałów oraz opis wykorzystanych technik pomiarowych. Pozostałe trzy rozdziały zawierają wyniki, każdy z nich dla taśmy $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ z inną zawartością kobaltu.

W zakresie najwyższych temperatur ($T > T_C$) widma EMR dla taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ składają się z pojedynczej, asymetrycznej linii dobrze dopasowanej funkcją Dysona. Wyjaśnieniem takiego kształtu linii jest dobre przewodnictwo próbek, a co za tym idzie niewielka głębokość wnikania promieniowania mikrofalowego. Oszacowana głębokość naskórkowa dla taśmy Ni-Mn-In wynosi $\sim 1 \mu\text{m}$ podczas, gdy grubość badanych taśm waha się w granic $20 \div 40 \mu\text{m}$. Wpływ dyspersji w liniach EMR dla próbek metalicznych można zredukować rozdrabniając badany materiał, a tym samym zwiększając efektywną głębokość wnikania. W ten sposób widmo EMR otrzymane dla próbki $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w postaci proszku w temperaturze $T > T_C$ jest symetryczne.

Dla wszystkich badanych próbek, na podstawie otrzymanych zależności temperaturowych widm EMR, wyznaczono temperatury Curie. Oprócz pomiarów EMR zmierzono również magnetyzację w funkcji temperatury, co pozwoliło na wyznaczenie T_C dla poszczególnych próbek. W wartościach temperatury Curie uzyskanych na podstawie pomiarów EMR oraz pomiarów magnetyzacji dla wybranych próbek widać pewne różnice, a powodem tych różnicy jest inna czułość metod. Technika EMR czuła jest na własności lokalne podczas, gdy VSM jest skutecznym narzędziem w badaniach własności makroskopowych. Główny wniosek jaki można sformułować na podstawie wyników otrzymanych przy pomocy obydwu metod jest taki, że wprowadzając modyfikację składu stopu na podstawie $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0$) polegającą na podmianie atomów niklu atomami kobaltu, można uzyskać materiał o innych własnościach fizycznych, w tym magnetycznych. Dodając kobalt do bazowego stopu, w którym widoczna jest przemiana magneto-strukturalna, można uzyskać stop z wyraźnie rozdzieloną przemianą magnetyczną i strukturalną (3 % at. kobaltu) lub materiał, w którym występuje wyłącznie przemiana magnetyczna (5 % at. kobaltu).

Dla linii EMR zarejestrowanych powyżej T_C przeprowadzono dyskusję ich szerokości w oparciu o model relaksacji Korringa. Własności taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wskazują zarówno na przypadek reżimu adiabatycznego jak i izotermicznego, stąd wnioskujemy, że jest to tak zwany przypadek pośredni. W przypadku wspomnianych próbek wyznaczono T_C korzystając z trzeciej metody, a mianowicie

z zależności temperaturowej szerokości linii. Analizując zachowanie szerokość linii $\Delta B(T)$ dla taśm $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ stwierdzono, że relaksacja Korringa jest zaburzona przez efekt *bottleneck*.

Zbliżając się do temperatury T_C widmo EMR dla poszczególnych próbek staje się bardziej złożone i tym samym dopasowanie jedną linią nie wystarcza. W próbkach, dla których obserwuje się ferromagnetyzm, poniżej T_C w widmie pojawia sygnał identyfikowany jako „*low-field microwave absorption*” (LFMA). Wyjątek stanowią proszek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz taśma $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ *in situ*, dla których w widmie EMR nie odnotowano obecności LFMA. Na skutek rozdrobnienia taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ rejestrowane widmo EMR w przedziale temperatur $T < T_C$ jest znacznie prostsze niż dla taśm i składa się z dwóch linii. Jednej paramagnetycznej, która poniżej temperatury Curie traci na intensywności i drugiej szerokiej linii związanej z ferromagnetyzmem, która staje się dominująca w tym przedziale temperatur. Efektem sproszkowania taśmy jest zmniejszenie rozmiarów próbki i zmiana kształtu (pola demagnetyzacji), czego bezpośrednią konsekwencją jest brak LFMA. Natomiast w przypadku taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ brak LFMA w widmie EMR jest spowodowany tym, że dla wspomnianej taśmy zachodzi przemiana magneto-strukturalna, a wyznaczona dla niej T_C jest wirtualna (dla próbki w fazie rodzimej nie obserwuje się ferromagnetyzmu).

W temperaturach poniżej T_C podjęto próbę rozwiązania równania Kittela dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Taśmy potraktowano jak cienkie płytki, czyli szczególny przypadek rozwiązania równania Kittela, a wartość namagnesowania wyznaczono na podstawie pętli histerezy. Wartość pola rezonansowego dla poszczególnych temperatur odczytana z $dP(B)/dB$ oraz wyznaczona jako rozwiązanie równania Kittela są bliskie, co jest potwierdzeniem, że główna linia EMR poniżej temperatury Curie w tych taśmach pochodzi od ferromagnetyzmu.

Ponadto, w liniach EMR otrzymanych dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w przedziale $T > T_C$ oprócz linii paramagnetycznej widoczny jest słaby sygnał FMR, świadczący o obecności innej fazy magnetycznej, czego nie udało się zaobserwować w zależności $M(T)$, a co jest bezpośrednim dowodem na przewagę techniki EMR w wykrywaniu lokalnych efektów magnetycznych. Dla tej taśmy wykonano dodatkowo kątowe pomiary magnetyzacji $M(H)$ w temperaturze pokojowej. Biorąc pod uwagę fakt, że zarejestrowane pętle histerezy są asymetryczne oraz analizując zmiany kątowe $M(H)$, można wykluczyć wpływ anizotropii kształtu i związać kształt pętli histerezy z anizo-

tropią jednokierunkową indukowaną oddziaływaniami wymiennymi, czyli tak zwanym *exchange bias* (EB). Występowanie EB świadczy o tym, że w próbce poniżej T_c poza uporządkowaniem ferromagnetycznym występują również obszary AFM.

Spis rysunków

1.1.	Komórka elementarna stopu Heuslera o wzorze X_2YZ krystalizującego w strukturze $L2_1$ (a) oraz stopu Heuslera XYZ ze strukturą $C1_b$ (b). .	10
1.2.	Układ okresowy pierwiastków przedstawiający możliwe konfiguracje stopów Heuslera [33].	10
1.3.	Diagram fazowy dla stopów Heuslera Ni-Mn-Sn (a), Ni-Mn-In (b) i Ni-Mn-Ga (c) [38].	12
1.4.	Schemat ułożenia atomów w strukturach modulowanego martenzytu 10M (a) i 14M (b) [38].	13
1.5.	Diagram fazowy dla stopów $Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}In_y$ [26].	15
1.6.	Symetryczna pętla histerezy (a) oraz niesymetryczna pętla histerezy (b). .	17
2.1.	Schemat przedstawiający precesję Larmora na przykładzie rotacji wektora momentu magnetycznego μ elektronu wokół wektora B_0 oraz działający na niego moment siły N_μ	21
2.2.	Efektywne pole magnetyczne B_{eff} w wirującym układzie współrzędnych $x'y'z'$	22
2.3.	Wykresy funkcji $\chi'(\omega_0 - \omega)$ i $\chi''(\omega_0 - \omega)$	25
2.4.	Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych elektronu w zewnętrznym polu B	27
2.5.	Wektorowe dodawanie momentów pędu S i L oraz momentów magnetycznych μ_S i μ_L	28
2.6.	Schemat oddziaływania promieniowania mikrofalowego z próbką - ilustracja głębokości naskórkowej.	34
2.7.	Typowy kształt (linia Dysona) pierwszej pochodnej absorpcji elektronowego rezonansu magnetycznego dla próbki przewodzącej. . .	35

3.1. Obrazy z mikroskopu optycznego przedstawiające taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} (a), Ni ₄₇ Co ₃ Mn _{35,5} In _{14,5} (b) oraz Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{35,5} In _{14,5} (c). W dolnym wierszu przedstawiono zdjęcia SEM z wyraźnie zaznaczonymi kolumnami, odpowiednio dla taśm Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} (d), Ni ₄₇ Co ₃ Mn _{35,5} In _{14,5} (e) oraz Ni ₄₅ Co ₅ Mn _{35,5} In _{14,5} (f) [28].	40
3.2. Schemat blokowy spektrometru EMR.	43
3.3. Wykres odbitej mocy mikrofalowej w funkcji częstotliwości mikrofal - definicja współczynnika Q rezonatora [79].	45
3.4. Umieszczenie próbki oraz rozkład pola elektromagnetycznego wewnątrz rezonatora (na podstawie [79]).	46
3.5. Uproszczony schemat realizacji metody modulacji pola w spek- trometrze EMR: A - wzmacniacz modulacji, B - oscylator, C - przedwzmacniacz, D - mikser, E - stała czasowa.	47
3.6. Schemat ideowy magnetometru wibracyjnego.	49
4.1. Widmo EMR dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} otrzymane w trakcie procesu ogrzewania próbki od temperatury 180 K do 330 K.	53
4.2. Widmo EMR dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} otrzymane podczas ochładzania próbki od temperatury 325 K do 180 K.	54
4.3. Linia EMR wraz z dopasowaniem krzywą Dysona dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} zarejestrowana w temperaturze 294 K.	55
4.4. Zależność temperaturowa parametru asymetrii α otrzymana dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5}	57
4.5. Zależność temperaturowa intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} otrzymana podczas ogrzewania i schładzania próbki.	58
4.6. Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} otrzymana podczas grzania. Z dopasowania liniowego w wysokich temperaturach wyznaczono temperaturę Curie dla austenitu, z dopasowania w niskich temperaturach dla martenzytu.	59
4.7. Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} otrzymana dla ogrzewania i chłodzenia próbki w polu $B = 1$ T.	60
4.8. Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy Ni ₅₀ Mn _{35,5} In _{14,5} dla grzania i chłodzenia.	61

4.9. Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w polu $B = 0,01$ T oraz dopasowanie funkcją Curie-Weissa dla wyznaczenia efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff}	62
4.10. Zależność temperaturowa szerokości linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczona z dopasowania. Liniowość zależności w wysokich temperaturach wskazuje na relaksację typu Korringa.	63
4.11. Zależność temperaturowa czynnika g wyznaczonego na podstawie pola rezonansowego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	65
4.12. Ustawienie próbki w formie taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem zewnętrznego pola $\mathbf{B}_1$. Przez $\mathbf{B}_1$ oznaczono wektor pola magnetycznego dla poszczególnych ustawień próbki w trakcie pomiarów.	66
4.13. Zależności kątowe zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla trzech orientacji próbki względem zewnętrznego pola $\mathbf{B}_1$ i obroty wokół osi x - pole $\mathbf{B}_1$ (a), y - pole $\mathbf{B}_2$ (b) i z - pole $\mathbf{B}_3$ (c).	67
4.14. Zależności kątowe pola rezonansowego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla trzech orientacji próbki względem pola $\mathbf{B}$ (patrz rys. 4.12) zarejestrowane w temperaturze pokojowej.	69
4.15. Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ (ochładzanie od 360 K do 250 K) poddanej procesowi starzenia	73
4.16. Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia. We wstawce zamieszczono zależność temperaturową intensywności całkowitej wraz z dopasowaniem funkcją Curie-Weissa.	75
4.17. Zależność temperaturowa szerokości linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia. We wstawce zamieszczono zależność temperaturową $\Delta B_{pp}(T)$	76
4.18. Zależność temperaturowa czynnika g dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia, wyznaczona na podstawie pola rezonansowego.	76
4.19. Mikrografy SEM dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przedstawiające morfologię wierzchniej warstwy taśmy, czyli powierzchni wzrostu (a), (b) oraz powierzchni styku z wirującym kołem (c), (d). Zdjęcia (e) i (f) przedstawiają przekroje poprzeczne taśmy w różnych miejscach próbki. Obraz został zarejestrowany w temperaturze pokojowej.	78

4.20. Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 450 K do 112 K.	79
4.21. Widmo EMR zarejestrowane w przedziale temperatur $315 \leq T \leq 450$ K dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, składające się rozdzielonych linii oznaczonych odpowiednio jako 1 i 2.	80
4.22. Dopasowanie widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ i rozkład na trzy składowe.	83
4.23. Zależność temperaturowa parametru asymetrii α dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.	84
4.24. Zależność temperaturowa szerokości linii dla dwóch składowych sygnału EMR otrzymanego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.	84
4.25. Zależność temperaturowa czynnika g dla dwóch składowych sygnału EMR otrzymanego dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.	85
4.26. Zależność temperaturowa intensywności linii 1 dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu, wyznaczona na podstawie dopasowania.	86
4.27. Zmiany temperaturowe pochodnej magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu.	87
5.1. Wybrane widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowanych w trakcie ochładzania próbki od temperatury 380 K do 140 K.	93
5.2. Wybrane widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowanych w trakcie ogrzewania próbki od temperatury 140 K do 380 K.	94
5.3. Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wraz z dopasowaniem krzywą Dysona zarejestrowana w temperaturze 350 K.	95
5.4. Zależności temperaturowe odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla procesu ochładzania i ogrzewania próbki. Wartość temperatury wyznaczona z poszczególnych prostych różni się o 4 K.	95
5.5. Efekt namagnesowania próbki widoczny w liniach EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowanych w temperaturze 380 K, widoczny jako histereza temperaturowa dla grzania i chłodzenia próbki.	96
5.6. Pętle histerezy otrzymane dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w trzech temperaturach 250 K, 300 K i 350 K.	99

5.7. Krzywa namagnesowania w funkcji temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana dla grzania i chłodzenia w polu $B = 0,01 \text{ T}$	100
5.8. Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla grzania i chłodzenia.	101
5.9. Wysokotemperaturowa część zależności szerokości linii $\Delta B(T)$ wyznaczonej na podstawie dopasowania krzywą Dysona dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana dla ogrzewania i ochładzania próbki wraz z dopasowaniem liniowym (4.4).	102
5.10. Obrazy SEM zarejestrowane w temperaturze pokojowej, przedstawiające powierzchnię taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przed wygrzaniem (c), (d) oraz po wygrzaniu (a), (b).	103
5.11. Zdjęcie SEM powierzchni wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ oraz widma EDX z załączonymi tabelami składu otrzymane dla ziaren a także wydzieleni drugiej fazy.	104
5.12. Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 445 K do 107 K.	105
5.13. Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania próbki od temperatury 107 K do 440 K.	106
5.14. Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w temperaturze 440 K wraz z dopasowaniem. Linia otrzymana w trakcie ogrzewania.	107
5.15. Zależność temperaturowa intensywności całkowitej linii EMR otrzymana dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	108
5.16. Odwrotność intensywności całkowitej sygnału EMR w funkcji temperatury dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana dla chłodzenia i grzania próbki.	110
5.17. Zależność temperaturowa pochodnej magnetyzacji dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	111
5.18. Zależność temperaturowa szerokości ΔB_{pp} dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	111
5.19. Zdjęcia obrazu z mikroskopu optycznego przedstawiającego zróżnicowanie ziaren proszku otrzymanego ze skruszenia taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	113

5.20. Porównanie linii EMR dla taśmy i proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K. Wartość pochodnej absorpcji względem pola dla próbki sproszkowanej została pomnożona 10 razy w celu lepszego zobrazowania różnic w kształcie linii.	114
5.21. Widma EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 385 K do 141 K.	115
5.22. Widma EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ogrzewania próbki od 141 K do 380 K.	116
5.23. Zależność temperaturowa intensywności linii EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane dla grzania i chłodzenia.	118
5.24. Zależności temperaturowe odwrotności intensywności linii EMR dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla chłodzenia i grzania.	119
5.25. Zmiana szerokości ΔB_{pp} w funkcji temperatury dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla widm EMR zarejestrowanych podczas grzania i chłodzenia.	120
5.26. Wysokotemperaturowa część zależności szerokości linii $\Delta B(T)$ wyznaczona na podstawie dopasowania krzywą Dysona dla proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowana dla ogrzewania i ochładzania próbki wraz z dopasowaniem liniowym (4.4) w przedziale temperatur $355 \text{ K} \leq T \leq 384 \text{ K}$	121
6.1. Widma EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane w trakcie chłodzenia próbki od 410 K do 270 K.	129
6.2. Linia EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowana w temperaturze 410 K z widoczną słabą, dodatkową linią ferromagnetyczną znajdującą się w okolicy 200 mT.	131
6.3. Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej EMR dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	132
6.4. Pochodna magnetyzacji względem temperatury dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ dla grzania i chłodzenia.	133
6.5. Krzywa namagnesowania dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymana w trakcie ogrzewania od 100 K do 400 K w obecności pola $B = 0,005 \text{ T}$. Wstawka na wykresie przedstawia krzywe magnetyzacji otrzymane podczas grzania i chłodzenia w polu $B = 0,005 \text{ T}$ w obszarze temperaturowym blisko temperatury Curie ($360 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$).	134
6.6. Zależność temperaturowa $\Delta B(T)$ dla linii 1 i linii 2 wyznaczonych z rozłożenia widma EMR zarejestrowanego dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w przedziale temperatur $388 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$	135

6.7.	Pętle histerezy zarejestrowane dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w trzech temperaturach: 360 K, 375 K oraz 400 K.	137
6.8.	Ułożenie taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem pola $\mathbf{H}$ podczas pomiarów zależności kątowych magnetyzacji: $\varphi = 0^\circ$ – pole $\mathbf{H}$ równoległe do kierunku powstawiania taśmy; $\varphi = 90^\circ$ – pole $\mathbf{H}$ prostopadłe do kierunku powstawiania taśmy.	138
6.9.	Pętle histerezy $M(H)$ dla dwóch wybranych orientacji taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: $\varphi = 0^\circ$ i $\varphi = 90^\circ$	139
6.10.	Zmiany pola H_E zaobserwowane dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem kąta φ	140
6.11.	Zdjęcia SEM dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ przedstawiające obszary z widocznym wydzielaniem drugiej fazy w formie eutektoidów (a) oraz wydzielen między ziarnami bazowego stopu (b). W zaznaczonych obszarach zmierzono skład za pomocą EDS.	142
6.12.	Widma EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ zarejestrowane w trakcie ochładzania próbki od temperatury 449 K do 270 K.	144
6.13.	Przykładowe dopasowania jedną linią Dysona (445 K) oraz dwoma liniami Dysona (414 K) dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	145
6.14.	Zależność temperaturowa odwrotności intensywności całkowitej linii EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w przedziale temperatury $410 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$. Wstawka na wykresie zawiera zależność temperaturową intensywności całkowitej linii EMR wraz z dopasowaniem prawem Curie-Weissa.	146
6.15.	Zależność temperaturowa pochodnej magnetyzacji względem temperatury dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	147
6.16.	Zależność temperaturowa szerokości ΔB dla dwóch linii powstałych z rozłożenia na składowe sygnału EMR dla wygrzewanej taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ z dopasowaniem liniowy szerokości ΔB linii 1 w przedziale temperatur $430 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$	148

Spis tabel

1.	Temperatury przemian i struktura krystaliczna martenzytu dla stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In w oparciu o literaturę.	5
3.1.	Tabela badanych próbek $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	41
3.2.	Parametry wybranych pasm wykorzystywanych w spektrometrach EMR.	44
3.3.	Podstawowe parametry magnetometru wibracyjnego LakeShore 7407.	49
4.1.	Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α), oddzielnie dla ogrzewania i chłodzenia. W nawiasach zapisano niepewność wyznaczenia poszczególnych parametrów, ten sam sposób zapisu zastosowano w całej pracy.	56
4.2.	Parametry linii EMR dla różnych kątów i ustawień próbki otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (A/B).	68
4.3.	Współrzędne osi głównych $x'y'z'$ elipsoidy g w układzie xyz wyrażone przez kąty θ i ϕ	71
4.4.	Parametry linii EMR z zakresu temperatur paramagnetycznych dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi starzenia otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α).	74
4.5.	Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α).	82
4.6.	Porównanie parametrów EMR dla trzech taśm $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej (NMI-1), wygrzanej w 600 K (NMI-2) oraz wygrzanej w 1173 K (NMI-3). Przez T_C^* oznaczono temperaturę Curie wyznaczoną na podstawie szerokości linii.	88

5.1.	Parametry linii EMR zarejestrowanej (grzanie i chłodzenie) dla taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczone na podstawie dopasowania jedną linią.	92
5.2.	Porównanie pola rezonansowego B_0 wyznaczonego ze wzoru (5.1) oraz pola rezonansowego B_r odczytanego z widma EMR dla stopu $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 250 K i 300 K.	98
5.3.	Parametry linii EMR dla taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej procesowi wygrzewania otrzymane z dopasowania funkcją Dysona: pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB) oraz parametr asymetrii (α). .	108
5.4.	Porównanie parametrów EMR otrzymanych z dopasowania linii funkcją Dysona dla taśmy i proszku $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K.	113
5.5.	Parametry linii EMR zarejestrowanych w trakcie grzanie i chłodzenie dla proszku $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ wyznaczone na podstawie dopasowania jedną linią w przedziale temperatur $330 \text{ K} \leq T \leq 385 \text{ K}$. .	117
5.6.	Porównanie parametrów EMR dla trzech próbek $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej taśmy (NC3MI-1), wygrzanej taśmy w 1173 K (NC3MI-2) oraz proszku (NC3MI-3). Przez T_C^* oznaczono temperaturę Curie wyznaczoną na podstawie szerokości linii.	122
6.1.	Parametry linii EMR z zakresu temperatur $388 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$ dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$	130
6.2.	Porównanie pola rezonansowego B_0 wyznaczonego ze wzoru (6.3) oraz pola rezonansowego B_r odczytanego z widma EMR dla stopu $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ w temperaturze 360 K i 375 K.	136
6.3.	Parametry pętli histerez dla różnych ustawień taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ względem pola $\mathbf{H}$: pole koercji (H_C), remanencja (M_R) oraz pole „exchange bias” (H_E).	138
6.4.	Parametry linii EMR z zakresu temperatur $395 \text{ K} < T < 449 \text{ K}$ dla taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1173 K. Błędy dopasowania poszczególnych parametrów EMR zostały wpisane w nawiasach. Wielkości, które zamieszczono w tabeli bez błędu zostały ustalone w procedurze dopasowania na podstawie charakteru ich zmian w funkcji temperatury.	143
6.5.	Porównanie parametrów EMR dla dwóch taśm $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$: niewygrzanej (NC5MI-1) i wygrzanej w 1173 K (NC5MI-2).	149

Bibliografia

- [1] F. Heusler, *Angewandte Chemie* **17**, 260 (1904).
- [2] A. D. Ross i R. C. Gray, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **31**, 85 (1912).
- [3] E. Persson, *Naturwissenschaften* **16**, 613 (1928).
- [4] A. Bradley i J. Rodgers, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **144**, 340 (1934).
- [5] C.-M. Li i in., *Phys. Rev. B* **86**, 214205 (2012), [DOI:10.1103/PhysRevB.86.214205](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.214205).
- [6] T. Krenke i in., *Phys. Rev. B* **75**, 104414 (2007), [DOI:10.1103/PhysRevB.75.104414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104414).
- [7] T. Krenke i in., *Nat. Mater.* **4**, 450 (2005), [DOI:10.1038/nmat1395](https://doi.org/10.1038/nmat1395).
- [8] I. Dubenko i in., *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 754 (2009), [DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.043](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.043).
- [9] V. Sharma, M. Chattopadhyay, K. Shaeb, A. Chouhan i S. Roy, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 2509 (2006), [DOI:10.1063/1.2399365](https://doi.org/10.1063/1.2399365).
- [10] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler i N. Ali, *J. Appl. Phys.* **91**, 112510 (2007), [DOI:10.1063/1.2818016](https://doi.org/10.1063/1.2818016).
- [11] Z. Li i in., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112505 (2007), [DOI:10.1063/1.2784958](https://doi.org/10.1063/1.2784958).
- [12] C. Jing i in., *J. Alloys Compd.* **475**, 1 (2009), [DOI:10.1016/j.jallcom.2008.07.012](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.012).
- [13] K. Koyama i in., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 132505 (2006), [DOI:10.1063/1.2189916](https://doi.org/10.1063/1.2189916).
- [14] Y. Feng, J. Sui, Z. Gao, G. Dong i W. Cai, *J. Alloys Compd.* **476**, 935 (2009), [DOI:10.1016/j.jallcom.2008.09.149](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.149).
- [15] V. Chernenko, J. Pons, E. Cesari i K. Ishikawa, *Acta Mater.* **53**, 5071 (2005), [DOI:10.1016/j.actamat.2005.07.018](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.07.018).
- [16] C. Jenkins i in., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 234101 (2008), [DOI:10.1063/1.3044473](https://doi.org/10.1063/1.3044473).

- [17] S. Rios, I. Karaman i X. Zhang, Appl. Phys. Lett. **96**, 173102 (2010), DOI:10.1063/1.3407670.
- [18] S. Mizukami i A. A. Serga, J. Phys. D **48**, 160301 (2015), DOI:10.1088/0022-3727/48/16/160301.
- [19] T. Kanomata i in., J. Magn. Magn. Mater. **321**, 773 (2009), DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.079.
- [20] S. Aksoy i in., Ferromagnetic resonance in Ni-Mn based ferromagnetic Heusler alloys, w *J. Phys. Conf. Ser.*, tom 200, strona 092001, IOP Publishing, 2010.
- [21] K. Ollefs i in., Phys. Rev. B **92**, 224429 (2015), DOI:10.1103/PhysRevB.92.224429.
- [22] Y. Chen, J. Lin, I. Titov i A. Granovsky, J. Magn. Magn. Mater. **407**, 365 (2016), DOI:10.1016/j.jmmm.2016.01.079.
- [23] J. Dubowik, I. Gościańska, Y. Kudryavtsev i A. Szlaferek, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2773 (2007), DOI:10.1016/j.jmmm.2006.10.1044.
- [24] J. Dubowik, I. Gościańska i Y. Kudryavtsev, Eur. Phys. J. **158**, 113 (2008), DOI:10.1140/epjst/e2008-00662-6.
- [25] V. O. Golub i in., Sci. Rep. **8**, 1 (2018), DOI:10.1038/s41598-018-34057-8.
- [26] W. Ito i in., Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. **38**, 759 (2007), DOI:10.1007/s11661-007-9094-9.
- [27] B. Hernando i in., J. Magn. Magn. Mater. **321**, 763 (2009), DOI:10.1016/j.jmmm.2008.11.105.
- [28] W. Maziarz, Solid State Phenom. **186**, 251 (2012), DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.186.251.
- [29] T. Krenke i in., Phys. Rev. B **73**, 174413 (2006), DOI:10.1103/PhysRevB.73.174413.
- [30] A. K. Pathak, M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler i N. Ali, Appl. Phys. Lett **90**, 262504 (2007), DOI:10.1063/1.2752720.
- [31] C. Felser i A. Hirohata, *Heusler alloys*, Springer, 2015.
- [32] N. Lakshmi, V. Sebastian i K. Venugopalan, Clustering in Heusler Alloys, w *Advances in Nanoscale Magnetism*, strony 21–35, Springer, 2009.
- [33] C. Felser i G. H. Fecher, *Spintronics: from materials to devices*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [34] G. Johnston i E. Hall, J. Phys. Chem. Solids **29**, 201 (1968), DOI:10.1016/0022-3697(68)90063-2.
- [35] N. Bruno i in., Acta Mater. **142**, 95 (2018), DOI:doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.037.
- [36] A. Perez-Sierra, N. Bruno, J. Pons, E. Cesari i I. Karaman, Scripta Mater. **110**, 61 (2016), DOI:10.1016/j.scriptamat.2015.07.047.

- [37] V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos i J. Rodríguez-Velamazán, *Acta Mater.* **60**, 1937 (2012), DOI:10.1016/j.actamat.2012.01.020.
- [38] A. Planes, L. Mañosa i M. Acet, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 233201 (2009), DOI:10.1088/0953-8984/21/23/233201.
- [39] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley i V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996), DOI:10.1063/1.117637.
- [40] K. Prusik, *Kształtowanie mikrostruktury i własności stopów na podstawie fazy Heuslera Co₂NiGa*, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2008.
- [41] V. Srivastava i K. P. Bhatti, *Solid State Phenom.* **189**, 189 (2012), DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.189.189.
- [42] B. D. Shanina i in., *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 309 (2001), DOI:10.1016/S0304-8853(01)00508-X.
- [43] M. Pötschke, U. Gaitzsch, S. Roth, B. Rellinghaus i L. Schultz, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 383 (2007), DOI:10.1016/j.jmmm.2007.03.032.
- [44] Y. Sutou i in., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4358 (2004), DOI:10.1063/1.1808879.
- [45] R. Kainuma i in., *J. Mater. Chem.* **18**, 1837 (2008), DOI:10.1039/b713947k.
- [46] R. Kainuma i in., *Nature* **439**, 957 (2006), DOI:10.1038/nature04493.
- [47] S. Yu i in., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 102507 (2007), DOI:10.1063/1.2783188.
- [48] H. E. Karaca i in., *Adv. Funct. Mater.* **19**, 983 (2009), DOI:10.1002/adfm.200801322.
- [49] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen i K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983), DOI:10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [50] B. Zhang i in., *Phys. Rev. B* **88**, 014418 (2013), DOI:10.1103/PhysRevB.88.014418.
- [51] S. Y. Yu i in., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 162503 (2006), DOI:doi.org/10.1063/1.2362581.
- [52] R. Y. Umetsu i in., *Scr. Mater.* **60**, 25 (2009), DOI:10.1016/j.scriptamat.2008.08.022x.
- [53] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii i P. Bruno, *Phys. Rev. B* **70**, 024427 (2004), DOI:10.1103/PhysRevB.70.024427.
- [54] X. Zhao i in., *Scr. Mater.* **63**, 250 (2010).
- [55] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951), DOI:10.1103/PhysRev.81.440.
- [56] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii i P. Bruno, *Phys. Rev. B* **77**, 064417 (2008), DOI:10.1103/PhysRevB.77.064417.
- [57] Z. D. Han i in., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 182507 (2006), DOI:10.1063/1.2385147.

- [58] K. Koyama i in., Appl. Phys. Lett. **89**, 182510 (2006), DOI:doi.org/10.1063/1.2374868.
- [59] W. H. Meiklejohn i C. P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956), DOI:[10.1103/PhysRev.105.904](https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.904).
- [60] J. Nogués i I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999), DOI:[10.1016/S0304-8853\(98\)00266-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00266-2).
- [61] A. K. Pathak i in., J. Magn. Magn. Mater. **321**, 963 (2009), DOI:[10.1016/j.jmmm.2008.03.008](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.008).
- [62] J. Nogués i in., Phys. Rep. **422**, 65 (2005), DOI:[10.1016/j.physrep.2005.08.004](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.08.004).
- [63] A. Tishin, Cryogenics **30**, 127 (1990), DOI:[10.1016/0011-2275\(90\)90258-E](https://doi.org/10.1016/0011-2275(90)90258-E).
- [64] A. M. Tishin i Y. I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications*, CRC Press, 2003.
- [65] J. Stankowski i W. Hilczer, *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
- [66] S. A. Alshuler i B. M. Kozyrev, *Electron paramagnetic resonance*, Academic Press, New York and London, 1964.
- [67] J. M. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2010.
- [68] F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946), DOI:[10.1103/PhysRev.70.460](https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460).
- [69] K. J. Standley, *Electron spin relaxation phenomena in solids*, Springer, 2013.
- [70] K. H. J. Buschow i in., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Springer, 2003.
- [71] S. Barnes, Adv. Phys. **30**, 801 (1981), DOI:[10.1080/00018738100101447](https://doi.org/10.1080/00018738100101447).
- [72] G. Feher i A. F. Kip, Phys. Rev. **98**, 337 (1955), DOI:[10.1103/PhysRev.98.337](https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.337).
- [73] F. J. Dyson, Phys. Rev. **98**, 349 (1955), DOI:[10.1103/PhysRev.98.349](https://doi.org/10.1103/PhysRev.98.349).
- [74] P. Burgardt i M. S. Seehra, Phys. Rev. B **16**, 1802 (1977), DOI:[10.1103/PhysRevB.16.1802](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.1802).
- [75] V. A. Ivanshin i in., Phys. Rev. B **61**, 6213 (2000), DOI:[10.1103/PhysRevB.61.6213](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6213).
- [76] J. Deisenhofer, H.-A. K. von Nidda, A. Loidl i E. Sampathkumaran, Solid State Commun. **125**, 327 (2003), DOI:[10.1016/S0038-1098\(02\)00818-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00818-9).
- [77] G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr i R. T. Weber, *Quantitative EPR*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [78] P. Rieger i in., *Electron spin resonance: analysis and interpretation*, Royal Society of Chemistry, 2007.

- [79] M. Brustolon i E. Giamello, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit*, John Wiley & Sons, 2009.
- [80] S. Foner, Rev. Sci. Instrum. **30**, 548 (1959), DOI:10.1063/1.1716679.
- [81] Ł. Dubiel, A. Żywczak, W. Maziarz, I. Stefaniuk i A. Wal, Appl. Magn. Reson. **50**, 809 (2019), DOI:10.1007/s00723-018-1085-z.
- [82] A. Abragam i B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, OUP Oxford, 2012.
- [83] R. H. Taylor i B. R. Coles, J. Phys. F: Met. Phys. **5**, 121 (1975), DOI:10.1088/0305-4608/5/1/017.
- [84] A. Szewczyk, H. Szymczak, R. Puźniak i A. Wiśniewski, *Magnetyzm i nadprzewodnictwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [85] X. Moya i in., Mater. Sci. Eng. A **438-440**, 911 (2006), DOI:10.1016/j.msea.2006.02.053.
- [86] Ł. Dubiel i in., J. Magn. Magn. Mater. **485**, 21 (2019), DOI:10.1016/j.jmmm.2019.04.051.
- [87] J.-H. Chen i in., J. Alloys Compd. **744**, 785 (2018), DOI:10.1016/j.jallcom.2018.02.050.
- [88] Ł. Dubiel, A. Wal i I. Stefaniuk, Acta Phys. Pol. A **132** (2017), DOI:10.12693/APhysPolA.132.91.
- [89] J. A. Weil i J. R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- [90] Epr-nmr v. 6.5.
- [91] W. Ito i in., Appl. Phys. Lett. **1625031625**, 2006 (2008), DOI:10.1063/1.3043456.
- [92] T. Miyamoto i in., Scr. Mater. **62**, 151 (2010), DOI:10.1016/j.scriptamat.2009.10.006.
- [93] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo i J. Rodríguez-Velamazán, Acta Mater. **60**, 459 (2012), DOI:10.1016/j.actamat.2011.10.026.
- [94] H. Montiel, G. Alvarez, M. Gutierrez, R. Zamorano i R. Valenzuela, J. Alloys Compd. **369**, 141 (2004), DOI:10.1016/j.jallcom.2003.09.074.
- [95] H. Montiel, G. Alvarez, I. Betancourt, R. Zamorano i R. Valenzuela, Appl. Phys. Lett. **86**, 072503 (2005), DOI:10.1063/1.1861959.
- [96] R. Valenzuela i in., J. Magn. Magn. Mater. **320**, 1961 (2008), DOI:10.1016/j.jmmm.2008.02.008.
- [97] H. García-Miquel i G. V. Kurlyandskaya, Chin. Phys. B **17**, 1430 (2008), DOI:10.1088/1674-1056/17/4/047.
- [98] M. Vázquez i in., Low-field microwave phenomena in cofesib amorphous

- magnetic microwires, w *2009 Third International Conference on Quantum, Nano and Micro Technologies*, strony 134–137, 2009.
- [99] G. Alvarez, H. Montiel, J. Barron, M. Gutierrez i R. Zamorano, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 348 (2010), DOI:10.1016/j.jmmm.2009.09.056.
 - [100] M. Golosovsky, P. Monod, P. K. Muduli i R. C. Budhani, *Phys. Rev. B* **85**, 184418 (2012), DOI:10.1103/PhysRevB.85.184418.
 - [101] H. Gavi i in., *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 1172 (2012), DOI:10.1016/j.jmmm.2011.11.003.
 - [102] R. Valenzuela, S. Ammar, S. Nowak i G. Vazquez, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 2389 (2012), DOI:10.1007/s10948-012-1613-2.
 - [103] J. Kim, J. Kim i K. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **14**, 548 (2014), DOI:10.1016/j.cap.2014.01.016.
 - [104] G. Alvarez i in., *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 902 (2007), DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.089.
 - [105] S. V. Bhat, P. Ganguly, T. V. Ramakrishnan i C. N. R. Rao, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, L559 (1987), DOI:10.1088/0022-3719/20/23/008.
 - [106] A. I. Veinger, A. G. Zabrodskii i T. V. Tisnek, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 368 (1995), DOI:10.1088/0953-2048/8/5/017.
 - [107] G. Padam, N. Arora i S. Ekbote, *Mater. Chem. Phys.* **123**, 752 (2010), DOI:10.1016/j.matchemphys.2010.05.053.
 - [108] X. Chen, V. Naik, R. Mahendiran i R. Ramanujan, *Journal of Alloys and Compounds* **618**, 187 (2015), DOI:10.1016/j.jallcom.2014.08.032.
 - [109] J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, C. Gómez-Polo i E. Cesari, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 101908 (2013), DOI:10.1063/1.4795716.
 - [110] G.-H. Yu i in., *Rare Metals* **34**, 527 (2015), DOI:10.1007/s12598-015-0534-1.
 - [111] T. Bachaga, *Appl. Phys. A* **0**, 146 (2019), DOI:10.1007/s00339-019-2389-z.
 - [112] A. Planes, E. Obradó, A. González-Comas i L. Mañosa, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3926 (1997), DOI:10.1103/PhysRevLett.79.3926.
 - [113] V. V. Khovailo i in., *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 9655 (2001), DOI:10.1088/0953-8984/13/42/322.
 - [114] J. hoon Kim, F. Inaba, T. Fukuda i T. Kakeshita, *Acta Mater.* **54**, 493 (2006), DOI:10.1016/j.actamat.2005.09.019.
 - [115] J. M. Barandiaran i in., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 051909 (2009), DOI:10.1063/1.3079677.
 - [116] Y. Wu i in., *Sci. Rep.* **6**, 26068 (2016), DOI:10.1038/srep26068.
 - [117] Y. T. Cui, J. L. Chen, G. D. Liu, G. H. Wu i W. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3061 (2004), DOI:10.1088/0953-8984/16/18/007.
 - [118] J. Deisenhofer i in., *Phys. Rev. Lett.* **95**, 257202 (2005), DOI:10.1103/PhysRevLett.95.257202.

- [119] S. K. Misra, S. I. Andronenko, S. Asthana i D. Bahadur, J. Magn. Magn. Mater. **322**, 2902 (2010), DOI:10.1016/j.jmmm.2010.05.003.
- [120] S. Andronenko, A. Rodionov, A. Fedorova i S. Misra, J. Magn. Magn. Mater. **326**, 151 (2013), DOI:10.1016/j.jmmm.2012.08.017.
- [121] C. Autret-Lambert i in., Solid State Sci. **71**, 139 (2017), DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2017.06.017.
- [122] R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **23**, 17 (1969), DOI:10.1103/PhysRevLett.23.17.
- [123] S. N. Kaul i V. Siruguri, J. Phys. Condens. Matter **4**, 505 (1992), DOI:10.1088/0953-8984/4/2/018.
- [124] S. Schaile i in., Phys. Rev. B **85**, 205121 (2012), DOI:10.1103/PhysRevB.85.205121.
- [125] A. Aharoni, J. Appl. Phys. **83**, 3432 (1998), DOI:10.1063/1.367113.
- [126] B. B. Singh i S. Chaudhary, J. Magn. Magn. Mater. **385**, 166 (2015), DOI:10.1016/j.jmmm.2015.03.004.
- [127] J. Geshev, L. G. Pereira i J. E. Schmidt, Phys. Rev. B **64**, 184411 (2001), DOI:10.1103/PhysRevB.64.184411.
- [128] K. Prusik, *Wpływ wydzieleni fazy γ na strukturę i właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In*, Rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2013.