

Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-16-0079**Moderné amorfné a polykryštalické funkčné materiály pre senzory a aktuátory.**Zodpovedný riešiteľ **prof. RNDr. Rastislav Varga, DrSc.**

Príjemca

Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach - Technologický a inovačný park**Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený**

CPM TIP UPJŠ v Košiciach

KF FEII TUKE v Košiciach

FPHV PU v Prešove

FEI STUBA v Bratislave

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. ICMM CSIC Madrid, Španielsko. Príprava vzoriek mikrodrôtov s nízkou T_c .
2. UPV San Sebastian, Španielsko. Príprava Heuslerových mikrodrôtov so spinovou polarizáciou.
3. BUIK, Kaliningrad. Spolupráca pri štúdiu magnetokalorických mikrodrôtov
4. Universidad Oviedo, Španielsko. Príprava a charakterizácia Heuslerových nanodrôtov.
5. Universidad de Cantabria, Santander, Španielsko. Príprava a charakterizácia systému RENi5 (RE-vzácná zemina).
6. Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, University of Genova, Genova, Taliansko. Príprava vzoriek na báze vzácných zemín
7. Intermetallics and Non-Linear Optics Laboratory, Department of Physics, National Institute of Technology, Tiruchirappalli, India. Príprava vzoriek a štúdium magnetokalorického javu.
8. LPMMAT, Université Hassan II-Casablanca, Faculté des Sciences Ain Chock, Mâarif - Casablanca, Moroko. Príprava vzoriek a štúdium magnetokalorického javu.
9. MFF UK Praha, Experimenty pomocou Mössbauerovej spektrometrie pri nízkych teplotách a na jadrách ^{119}Sn , Praha, Česká republika
10. UT Federico Santa Maria, Valparaiso, Chile, Príprava a charakterizácia rýchlochladených intermetalických zliatin pre magnetokalorický jav
11. Department of Physics, CAB-CNEA, CONICET, IB-UNCuyo, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina. Teoretická interpretácia nameraných výsledkov.

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

C. Garcia, P. Ibarra, R. Varga, MÉTODO DE FABRICACIÓN DE UNA ALEACIÓN MAGNETOCALÓRICA TBCO₂ EN FORMA DE CINTA PARA APLICACIÓN EN REFRIGERACIÓN MAGNÉTICA, PCT prihláška č. PCT/CL2021/050018

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

Najvýznamnejšie publikácie:

1. K. Richter, A. Thiaville, and R. Varga, "Analytical calculation and observation of the magnetic contrast in magneto-optical studies of magnetic cylinders", *PHYSICAL REVIEW B* 96 (2017), , 064421.
2. L. Galdun et al., „Monocrystalline Heusler Co₂FeSi alloy glass-coated microwires: Fabrication and magneto-structural characterization“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 453 (2018) 96–100
3. L. Frolova et al., „Novel compositions of Heusler-based glass-coated microwires for practical applications using shape memory effect“, *Journal of Alloys and Compounds* 747 (2018) 21-25
4. L. Galdun et al., „Intermetallic Co₂FeIn Heusler Alloy Nanowires for Spintronics Applications“, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1 (12), pp 7066–7074
5. I. Čurlik et al., „Crystal structure and physical properties of the two stannides EuPdSn₂ and YbPdSn₂“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 30 (2018) 495802.
6. T.P. Rashid et al., „Influence of spin fluctuations on the magnetocaloric behavior of Gd₂Co₃Al₉ compound“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 466 (2018) 283–288
7. P. J. Ibarra-Gaytan et al., "Glass-coated Ni₂MnGa microwires with narrow structural transition range and enhanced magnetocaloric effect at low fields", *Journal of Alloys and Compounds*, 786, (2019), 65-70.
8. D. Kozejova et al., „Biomedical applications of glass-coated microwires“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 470, (2019), 2-5.
9. F. Gastaldo, S. Gabáni, A. Džubinská, M. Reiffers, G. Pristáš, I. Čurlik, P. Skyba, M. Clovecko, F. Vavrek, J. G. Sereni, M. Giovannini: YbPd₂In: A promising candidate for strong entropy accumulation at very low temperature. *PHYSICAL REVIEW B* 100, 174422 (2019)
10. M. Kladiwova, J.Ziman, Properties of a domain wall in a bi-stable magnetic microwire *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 480, (2019), 193-198
11. Frolova, L., Ryba, T., Gamcova, J., Milkovic, O., Diko, P., Kavecansky, V., Kravcak, J., Vargova, Z., Varga, R., Reversible structural transition in monocrystalline Ni₂FeGa microwires for shape-memory applications, (2021) *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 263, art. no. 114891, .
12. Vidyasagar, R., Galdun, L., Ryba, T., Sucik, G., Reiffers, M., Kovac, J., Vargova, Z., Varga, R., Martensitic transformation in Fe₄₂Mn_{28.3}Ga_{29.7} Heusler alloy accompanied with a huge variation of initial permeability, (2020) *Journal of Alloys and Compounds*, 835, art. no. 155346, .
13. Galdun, L., Szabo, P., Vega, V., Barriga-Castro, E.D., Mendoza-Reséndez, R., Luna, C., Kovac, J., Milkovic, O., Varga, R., Prida, V.M., High Spin Polarization in Co₂FeSn Heusler Nanowires for Spintronics, (2020) *ACS Applied Nano Materials*, 3 (8), pp. 7438-7445.
14. Lamura, G., Onuorah, I. J., Bonfà, P., Sanna, S., Shermadini, Z., Khasanov, R., Orain, J.C., Baines, C., Gastaldo, F., Giovannini, M., Čurlik, I., Dzubinska, A., Pristas, G., Reiffers, M., Martinelli, A., Ritter, C., Joseph, B., Bauer, E., De Renzi, R., Shiroka, T., Pressure-induced antiferromagnetic dome in the heavy-fermion Yb₂Pd₂In_{1-x}Sn_x system, (2020), *Physical. Review B* 101, 054410
15. Arun, K., Swathi, S., Remya, U.D., Dzubinska. A., Reiffers, M., Nagalakshmi, R., Evaluation of critical exponents and magnetocaloric properties in moderate heavy fermion Mn_{4.5}Ni_{0.5}Sn₃ alloy, (2020), *Journal of Applied Physics*, 127 (5), 053901
16. Miglierini M. B., Dekan J., Cesnek M., Janotová I., Švec P., Bujdoš M. and Kohout J., Hyperfine Interactions in Fe/Co-Sn-B Amorphous Alloys by Mössbauer Spectrometry, *J. Magn. Magn. Mat.* 500 (2020) 166417.
17. Meylan C. M., Papparotto F., Nachum S., Orava J., Miglierini M., Basykh V., Ferenc J., Kulik T. and Greer A. L., Simulation of shear-transformation zones in metallic glasses by cryogenic thermal cycling, *J. Non-Cryst. Sol.* 548 (2020) 120299.
18. J. Ziman, J. Onufer, M. Kladiwová, Dynamics of domain wall depinning from closure domain structure at the end of bistable glass coated microwire, (2020) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 514, 167233
19. M. Al Ali, P. Platko, V. Bajzecerova, S. Kmet, L. Galdun, A. Spegarova, R. Varga, Monitoring the strain of beech plywood using a bistable magnetic microwire, *Sensors and Actuators A* 326 (2021) 112726.
20. J. Alam, C. Bran, H. Chiriac, N. Lupu, T.A. Óvári, L.V. Panina, V. Rodionova, R. Varga, M. Vazquez, A. Zhukov, Cylindrical micro and nanowires: Fabrication, properties and

- applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 513 (2020) 167074
21. L. Galdun, R. Vidyasagar, M. Hennel, M. Varga, T. Ryba, L. Nulandaya, O. Milkovic, M. Reiffers, J. Kravcak, Z. Vargova, R. Varga, Fe–Mn–Ga shape memory glass-coated microwire with sensing possibilities, Journal of Physics D: Applied Physics 55 (2021), 045303.
22. M. Hennel, L. Galdun, T. Ryba, R. Varga, Study of martensitic transition temperature on Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₃X₄ Heusler glass-coated microwires doped by X = B, Al, Ga, in, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 542 (2022), 168605.
23. L. Fecova, K. Richter, R. Varga, Manipulation of Individual Domain Walls by Axial Rotation in Transverse Magnetic Field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 538 (2021), 168274.
24. M. Varga, L. Galdun, B. Kunca, V. Vega, J. García, V. M. Prida, E. D. Barriga-Castro, C. Luna, P. Diko, K. Saks, R. Varga, FORC and TFORC analysis of electrodeposited magnetic shape memory nanowires array, Journal of Alloys and Compounds, 897 (2022), 163211
25. S. Swathi, K. Arun, U. D. Remya, A. Dzubinska, M. Reiffers, R. Nagalakshmi. Ising critical behavior and room temperature magnetocaloric effect in itinerant ferromagnetic Mn₅Ge_{2.9}Fe_{0.1} compound, Intermetallics 132 (2021) 107164
26. U. D. Remya, K. Arun, S. Swathi, A. Dzubinska, M. Reiffers, R. Nagalakshmi, Magnetic, magnetocaloric and magnetoresistive properties of Tb₂Co₃Ge₅ compound, Journal of Alloys and Compounds 889 (2021) 161356
27. M. Bouhbou, A. Dzubinska, M. Reiffers, L. Bessais, H. Lemziouka, M. Lassri, V. Tuyikeze, F. Fraija, M. Sajedine, H. Lassri Magnetic, structural and magnetocaloric effect investigations on the substituted spinel Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) prepared by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds 896 (2022) 162836
28. J. Horniakova, J. Onufer, J. Ziman, P. Duranka, S. Samuhel, Changes in geometry of propagating domain wall in magnetic glass-coated bistable microwire, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 529 (2021) 167074
29. M. Kládiová, J. Ziman, Contribution to the study of the domain wall shape in bistable microwires, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 537 (2021) 166108
- Kapitola vo vedeckej monografii:
1. Jurc R., Frolova L., Kozejova D., Fecova L., Hennel M., Galdun L., Richter K., Gamcova J., Ibarra P., Hudak R., Sulla I., Mudronova D., Galik J., Sabol R., Ryba T., Hvizdos L., Klein P., Vargova Z., Varga R., Sensoric application of glass-coated magnetic microwires., (2020) Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications, pp. 569-587.

Pozvané prednášky:

1. R. Varga " Biomedical applications of glass-coated microwires" - IBCM, September 2017, Kaliningrad, RF,
2. K. Richter, „Dynamika doménovej steny a skyrmiónov v tenkých magnetických vrstvách“, Slovenska magneticka spoločnosť (SMAGS), 21.11.2017, Kosice, SR
3. M. Migliorini "Vyhodnocovanie Mössbauerových spektier nanokryštálických zliatin", Workshop Mössbauerova spektrometrie Heuslerových slitin, 7.-9.11.2017, Praha, ČR
4. M. Reiffers: Magnetocaloric effect in some alloys and compounds based on rare-earths. Facultad de Ciencias, Universidad de Cantabria, 22.02.2019, Santander, Španielsko
5. R. Varga: Heusler-based microwires and nanowires for SMART shape memory and magnetocaloric applications. IBCM 2021 Virtual Conference, Svetlogorsk, RF August 29-September 2, 2021.
6. L. Galdun: Heusler alloys: from micro to nanowires, KSF, Virtual Conference, Bratislava, 6. – 9. September 2021
7. M. Kládiová: Vlastnosti doménovej steny v bistabilných mikrodrôtoch, 25. KSF, Virtual Conference, Bratislava, 6. – 9. September 2021

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky projektu sa dajú uplatniť (a už sa aj uplatňujú) pri vývoji moderných miniatúrnych bezkontaktných senzorov teploty, tlaku, torzie, magnetického poľa, polohy ako aj pri vývoji miniatúrnych aktuátorov polohy, predĺženia, teploty a pod. Vhodným kombinovaním tvaru materiálu (s využitím javu tvarovej anizotropie) s magnetokalorickým javom, resp. s javom tvarovej pamäte je možné vyvinúť miniatúrne SMART aktuátory, ktoré sú sami sebe aj senzormi.

Membrány s Heuslerovými nanodrôtmami môžu byť využité pri konštrukcii počítačových pamätí

typu "Race Track", nakoľko sa vyznačujú vysokou spinovou polarizáciou a paralelným usporiadaním nandróv. Magnetokalorické Heuslerove nanodróty ako aj nanodróty s javom tvarovej pamäte môžu byť využité pri konštrukcii miniatúrnych aktuátorov polohy, predĺženia a teploty. Majúc tvar tenkého drôtu (a tým aj veľkú tvarovú anizotropiu), kombinujú v sebe všetky výhody mikrodrôtov s malými rozmerni umožňujúcimi konštrukciu SMART nanoaktuátorov. Bolo tiež ukázané, že rýchle chladenie ako metóda prípravy aj intermetalických zliatin je možné využiť na výrobu vysoko homogénnych zliatin pre magnetokalorické aplikácie.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

V súlade s cieľmi projektu boli vyvinuté nové funkčné materiály, ktoré sa vyznačujú výnimočnými fyzikálnymi vlastnosťami pre využitie v senzoroach a aktuátoroch. Kombináciou nanokryštalickej štruktúry s nástupom paramagnetického javu sme dosiahli vysokú citlivosť kritického poľa na teplotu v oblasti teplôt ľudského tela, ktorá bola využitá pri simulácii merania teploty vnútri lebky skrz titánový implantát. Mikrodróty s veľkou magnetostrikciou na báze FeSiBP, kde fosfor zvyšuje schopnosť materiálu vytvárať amorfnú štruktúru sme využili pri meraní deformácie drevenej preglejky ako aj pri modelovaní detekcie osteomalácie v zvieracích kostiach. Ukázali sme, že vplyvom výrobného procesu sa v sklom potiahnutých mikrodrótoch indukuje kolmá anizotropia, ktorá má za následok závislosť magnetizačných procesov od axiálnej rotácie drôtu za prítomnosti kolmého magnetického poľa. Boli identifikované zmeny v geometrických parametroch doménovej steny ovplyvňujúce jej dynamiku pri pohybe pozdĺž bistabilného mikrodrotu a tiež pri jej uvoľňovaní z jeho koncov. Tiež sme sa sústredili na charakterizáciu štruktúrnych a magnetických vlastností nových typov amorfných kovových skiel na báze železa pomocou ^{57}Fe a ^{119}Sn Mössbauerovej spektrometrie aj s využitím dopredného jadrového rozptylu synchrotrónového žiarenia. Vyvinuli sme novú triedu sklom potiahnutých Heuslerových mikrodrôtov na báze Ni-Fe-Ga, ktoré sa vyznačujú magnetokalorickým javom. Tieto mikrodróty sa dajú vyrábať s vysokou presnosťou požadovaného chemického zloženia, čo umožňuje ladiť štruktúrny a magnetický prechod za účelom zvýšenia magnetokalorického javu. Ukázali sme, že mikrodrôt na báze $\text{Ni}_{54}\text{Fe}_{19}\text{Ga}_{27}$ sa vyznačuje dvakrát vyšším magnetokalorickým javom v oblasti izbových teplôt v dôsledku toho, že štruktúrna transformácia aj Curieho teplota sa prekrývajú. Špecifický tvar tenkého drôtu spolu s tvarovou anizotropiou a špecifickou štruktúrou martenzitickej fázy vadú počas štruktúrnej transformácie k zmene smeru ľahkej magnetizácie a tým aj k obrovskej zmene ($>1200\%$) počiatočnej permeability. To sa dá využiť na presné meranie teploty a na konštrukciu SMART aktuátorov teploty, ktoré vedú teplotu nielen meniť, ale aj merať. Tvar drôtu spolu s relatívne malým poľom nasýtenia umožňujú zvýšenie efektivity magnetokalorického javu v nízkych poliach, čo je zvlášť výhodné pri praktických aplikáciách. Ukázali sme, že mikrodróty na báze Co-Fe-X ($X=\text{Ga, Ge, Si, In, Sn}$) sa vyznačujú vysokou spinovou polarizáciou, veľkým magnetickým momentom, vysokou Curieho teplotou a vďaka svojmu tvaru aj dobre definovanou jednoosou anizotropiou. To sú nevyhnutné požiadavky na materiál pre spintroniku. Elektrodepozíciou je možné vyrobiť membrány paralelných nanodróv, ktoré sa v prípade Co-Fe-Sn nanodróv vyznačovali 100% spinovou polarizáciou. Takéto materiály sú vhodné na konštrukciu pamätí typu Race Track. Vybrané mikrodróty na báze Ni-Mn-X, Ni-Fe-X, Fe-Mn-X ($X=\text{polokov}$) sa vyznačujú štruktúrnou transformáciou spojenou so zmenou mriežkových parametrov, čím sú vhodné pre aplikácie v miniatúrnych aktuátorov polohy, alebo predĺženia. V niektorých prípadoch je možné pripraviť mikrodrôt, ktorý sa pozdĺž svojej dĺžky vyznačuje monokryštalickou štruktúrou s vhodne orientovanými kryštalografickými osami. Takéto dróty sa potom vyznačujú veľkou zmenou rozmerov (4%) počas štruktúrneho prechodu bez potreby dodatočného tepelného spracovania, resp. tréningu. Súčasne, so zmenou štruktúry sa mení aj smer ľahkej magnetizácie a počiatočná permeabilita, čo sa dá využiť na detekciu fázy a tým aj predĺženia v SMART miniatúrnych aktuátoroch.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

In line with the project's objectives, new functional materials have been developed that have exceptional physical properties for use in sensors and actuators. By combining the

nanocrystalline structure with the onset of the paramagnetic phenomenon, we achieved a high sensitivity of the critical field to temperature in the human body temperature range, which was used to simulate the measurement of the temperature inside the skull through a titanium implant. We used microwires with large magnetostriction based on FeSiBP, where phosphorus increases the glass forming ability of the material, in measuring the deformation of wooden plywood as well as in modeling the detection of osteomalacy in animal bones. We have shown that due to the manufacturing process, perpendicular anisotropy is induced in the glass-coated microwires, which results in the dependence of the magnetization processes on the axial rotation of the wire in the presence of a perpendicular magnetic field. Changes in the geometric parameters of the domain wall have been identified, affecting its dynamics as it moves along the bistable microwire and also its depinning from the ends of the wire.

We also focused on the characterization of the structural and magnetic properties of new types of amorphous iron-based metallic glasses using ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer spectrometry, also using forward nuclear scattering of synchrotron radiation.

We have developed a new class of glass-coated Heusler microwires based on Ni-Fe-Ga, which are characterized by a magnetocaloric phenomenon. These microwires can be manufactured with high precision of the required chemical composition, which allows one to tune the structural and magnetic transition in order to increase the magnetocaloric phenomenon. We have shown that the Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇-based microwire is characterized by twice as high a magnetocaloric phenomenon in the room temperature range due to the fact that the structural transformation and the Curie temperature overlap. The specific shape of the thin wire, together with the shape anisotropy and the specific structure of the martensitic phase, lead to a change in the direction of easy magnetization axis and thus to a huge change ($> 1200\%$) of the initial permeability during the structural transformation. This can be used to accurately measure temperature and to design SMART temperature actuators that can not only change temperature but also measure it. The shape of the wire together with the relatively small field of saturation make it possible to increase the efficiency of the magnetocaloric phenomenon in low fields, which is particularly advantageous in practical applications.

We have shown that microwires based on Co-Fe-X (X = Ga, Ge, Si, In, Sn) are characterized by high spin polarization, high magnetic moment, high Curie temperature and, thanks to their shape, well-defined uniaxial anisotropy. These are essential material requirements for spintronics. By electrodeposition it is possible to produce membranes of parallel nanowires, which in the case of Co-Fe-Sn nanowires were characterized by 100% spin polarization. Such materials are suitable for the construction of Race Track type memories.

Selected microwires based on Ni-Mn-X, Ni-Fe-X, Fe-Mn-X (X = semi-metals) are characterized by a structural transformation associated with a change in lattice parameters, making them suitable for applications in miniature position actuators or extensions. In some cases, it is possible to prepare a microwire that is characterized by a monocrystalline structure along its length with suitably oriented crystallographic axes. Such wires are then characterized by a large change in dimensions (4%) during the structural transition without the need for additional heat treatment or training. At the same time, as the structure changes, so does the direction of easy magnetization axis and the initial permeability, which can be used to detect the phase and thus the elongation in SMART miniature actuators.