

RAPPORTO FINALE SUI RISULTATI DEL PROGETTO COMUNE DI
RICERCA
FINAL REPORT ON RESULTS OF JOINT RESEARCH PROJECT

1. Accordo /Agreement CNR / AVCR anni/ years 2010/2012	
2. Titolo del progetto Materiali massivi e nanostrutturati basati su metalli di transizione: proprietà funzionali sotto condizioni estreme 2. Title of the project Bulk and nano-structured materials based on transition metals : functional properties under extreme conditions	
Parole chiave (massimo 3) Key words (max. 3)	
(solo per parte italiana) Area scientifica / Scientific area (tabella 1/ table1) 7 – Dipartimento Materiali e Dispositivi	
3. Responsabili del progetto Project leaders	
Responsabile italiano Albertini Franca	AVCR project leader Arnold Zdenek
istituto di appartenenza IMEM-CNR	affiliation Institute of Physics AVCR
indirizzo Parco Area delle Scienze 37/A, 43124 Parma	address Slovance 2 182 21 Praha 8, Czech Republic
4. Obiettivi del progetto 1) Studio di materiali magnetici di interesse per applicazioni nei campi della sensoristica e dell'energetica 2) Studio di leghe di Heusler a base Ni-Mn sotto condizioni estreme (alte pressioni e campi magnetici, ampi intervalli di temperatura) 3) Ricerca di materiali con risposte giganti ai campi magnetici e alle pressioni applicate 4) Studio di proprietà magnetiche e magneto-strutturali sotto alte pressioni 5) Studio e miglioramento dell'effetto magnetocalorico nelle leghe di Heusler	

4. Aims of the project

- 1) Study of magnetic materials of interest for applications in sensoristics and energetics
- 2) Study of Ni-Mn based Heusler alloys under extreme conditions (high pressures, high magnetic fields, extended temperature range)
- 3) Development of materials with giant responses to applied magnetic fields and pressures
- 4) Study of magnetic and magneto-structural properties under high pressures
- 5) Study and improvement of Magneto-Caloric in Heusler alloys

5. Risultati ottenuti per obiettivo (1 pagina)

L'attività sviluppata all'interno del progetto bilaterale comprende sia la sintesi che la caratterizzazione di leghe multifunzionali di Heusler a base Ni-Mn. Questi materiali mostrano proprietà fisiche peculiari e sono attivamente studiate dalla comunità scientifica internazionale sia da un punto di vista fondamentale che per le loro potenzialità prettamente applicative.

Le leghe di Heusler a base Ni-Mn mostrano memoria di forma magnetica, super-elasticità, effetti magneto- e baro-calorici giganti, conducibilità magneto-termica e magneto-resistenza gigante, exchange-bias; per questo sono considerati potenziali candidati per applicazioni nei campi della sensoristica, dell'attuazione e dell'efficiente conversione dell'energia (e.g. refrigerazione magnetica e recupero di energie disperse).

Nel corso del progetto sono state sintetizzate diverse leghe di Heusler basate sugli elementi Ni-Co-Mn-Ga-In. Le attività di caratterizzazione complementari messe a disposizione dai due partner, sotto alte pressioni, alti campi magnetici e in ampi intervalli di temperature, ha permesso di determinare un interessante intervallo composizionale dove si realizzano proprietà magneto-strutturali uniche (insorgenza di una trasformazione martensitica inversa completamente reversibile tra una fase martensitica di ridotto momento magnetico e una fase austenitica fortemente ferromagnetica). Inoltre, è stato studiato e compreso il ruolo degli elementi sostituenti introdotti nella fase archetipica (Co e In) sulle temperature critiche e le interazioni magnetiche.

Allo scopo di realizzare delle proprietà fisiche che siano abilitanti per le applicazioni pratiche, è necessario ottenere materiali in cui l'instabilità martensitica sia dotata di una sensibilità sufficientemente elevata agli stimoli esterni (come campo magnetico, pressione o sforzo meccanico) così che sia possibile attuare la trasformazione attraverso di essi.

Nei materiali presi in esame dal progetto si è verificata una correlazione tra alte discontinuità alla trasformazione ed elevata sensibilità della stessa alle forze esterne. Le composizioni preparate e testate nel progetto hanno mostrato notevoli discontinuità magnetiche e strutturali, così come elevati livelli di sensibilità della trasformazione: la sensibilità ai campi magnetici si colloca tra i valori alti dello spettro di risposta mostrato dalla vasta famiglia di leghe a base Ni-Mn, mentre la risposta alle pressioni raggiunge livelli di sensibilità di gran lunga superiori all'intera classe di materiali.

Questi risultati hanno consentito la pubblicazione di alcuni articoli congiunti su riviste internazionali, e sono stati anche illustrati in numerose comunicazioni (2 su invito) diverse conferenze internazionali. In particolare, gli articoli su riviste descrivono, attraverso un completo studio magneto-termico e calorimetrico i notevoli valori di effetto magneto-calorico inverso che è possibile ottenere alla trasformazione martensitica. Sono inoltre riportati grandi valori di deformazione indotta da campo magnetico e la straordinaria sensibilità alla pressione di questi materiali.

5. Achieved results (one page)

The activity developed within the bilateral project comprised both synthesis and characterization of Ni-Mn based multifunctional Heusler alloys. These materials show peculiar physical properties and are intensively studied from the international scientific community both from the fundamental point of view and as promising candidates for applications.

Ni-Mn based Heuslers display Ferromagnetic Shape Memory effects, Super-Elasticity, Giant Magneto-Caloric and Baro-Caloric effects, as well as Giant Magneto-Thermal Conductivity, Giant Magneto-Resistance and Exchange-bias; therefore, they are considered potential candidates for applications as sensors, actuators, and as active materials in devices devoted to the efficient transformation of energy (e.g. magnetic refrigeration and energy harvesters).

Within this project several Heusler alloys based on Ni-Co-Mn-Ga-In elements were successfully synthesized. The complementary characterization efforts provided by the project participants under extreme conditions of high pressure, high magnetic fields and low temperatures allowed for the determination of a compositional region where unique magneto-structural properties are realized (onset of a completely reversible inverse martensitic transformation between a lower moment martensite and a strongly ferromagnetic austenite). Also, the role of the doping chemical elements (Co and In) on the critical temperatures and on the magnetic interactions was studied and clarified.

In order to establish enabling properties for applications, it is necessary to obtain materials with martensitic instability and to establish a sufficiently high drive to the structural transformation, so that it is possible to trigger the martensitic transformation by external forces, such as magnetic field, applied pressure or mechanical stress. The correlations between high discontinuities and high sensitivity of the critical temperatures were established by the project participants.

The compositions prepared and tested within this project displayed remarkable magnetic and structural discontinuities at the transformation, as well as extremely high sensitivity to external stimuli: the sensitivity to magnetic field is at the high end of the up to now known alloys, while the pressure dependence values obtained within the project are unprecedented, and represent an *unicum* in the vast family of Ni-Mn based Heusler alloys.

These findings allowed for the publication of several papers on international, peer-reviewed scientific journals, and were also reported on a number of international conferences (2 of which invited). In particular, the papers reported on remarkable values of inverse Magneto-Caloric effects occurring at a reverse magneto-structural transformation; complete magneto-thermal and calorimetric studies are outlined. Additionally, the occurrence of giant magnetic field induced strain and extremely high sensitivity to pressure are also described.

6. Prodotti del progetto / Results obtained

	n./no.
Pubblicaz. scient. su riviste internaz./ scientific publications on international reviews con IF-----X----- senza IF	3
Pubblicaz. in atti congressi internaz./ publications in international congress proceedings	3
Pubblicazioni in atti congressi nazionali / publications in national congress proceedings	
Pubblicazione libri nazionali / Publication of national books	
Pubblicazione libri internazionali / Publication of international books	
Altre pubblicazioni / other publications	
Brevetti / Patents	
Prototipi / Prototypes	
Strumentazione / Equipment and /or Devices	1
Programmi software / Software	

Banche dati / Data bases	
Protocolli / Protocols	1
Nuovi Materiali / New Materials	5
Nuovi processi / New processes	
Cataloghi/inventari/repertori / Catalogues/Inventories	
Atlanti/Carte/Mappe / Atlases/Charts/Maps	
Progetti di ricerca / Reserch project	
Trasferimento innovazioni / Knowledge transfer	
Laboratori congiunti / Joint laboratories	
Alta formazione / Training	3
Altro / Other Comunicazioni a congressi internazionali / Communications to international conferences	9 (2invited)

7. Informazioni dettagliate sui risultati indicati sub 6

Pubblicazioni scientifiche su riviste internazionali e revisione anonima

1. S. Fabbri, J. Kamarad, Z. Arnold, F. Casoli, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, F. Albertini
“From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys”
Acta Mater. 59 (2011), 412-419
2. L. Righi, F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi
“Crystal Structures of Modulated Martensitic Phases of FSM Heusler Alloys”
Mat. Sci. Forum Vol. 684 (2011) pp 105-116
3. F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi, J. Kamarad, Z. Arnold, L. Righi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, D. Serrate, P. Algarabel
“Reverse Magnetostructural Transitions by Co and In Doping NiMnGa Alloys: Structural, Magnetic, and Magnetoelastic Properties”
Mat. Sci. Forum Vol. 684 (2011) pp 149-161

Atti di congressi internazionali

1. S. Fabbri, J. Kamarad, Z. Arnold, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, F. Casoli, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, F. Alberini
“Tuning sign and intensity of magnetocaloric effect by Co doping NiMnGa alloys”
Proceedings of the Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature - Baotou, China, 23-28 August 2010
2. F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi, F. Casoli, G. Porcari, C. Pernechele, M. Buzzi, M. Solzi, J. Kamarad, Z. Arnold, L. Righi
“Co- and In- doped Ni₂MnGa: a remarkable magnetocaloric material with high response to applied pressure and magnetic field”
Proceedings of the IEEE International Magnetism Conference – INTERMAG 2011, Taipei
3. J. Kamarád, S. Fabbri, J. Kastil, F. Albertini, Z. Arnold, L. Righi,
“Pressure dependence of magneto-structural properties of Co-doped off-stoichiometric Ni₂MnGa alloys”
Eur. Phys. J. Web of Science JEMS-2012 (2012) – accepted

Strumentazione originale sviluppata nel progetto

I membri Cechi del progetto hanno sviluppato un dispositivo di misura della temperatura per la caratterizzazione del salto adiabatico di temperatura in campi magnetici

Protocolli

Sviluppo di un protocollo di sintesi originale per preparazione di leghe quaternarie e quinquenarie a stechiometria controllata

Nuovi materiali

è stata trovata una nuova zona compositiva nelle leghe Ni₂MnGa sostituite Co e In con proprietà ottimali (presenza di una trasformazione magneto-strutturale inversa)

Alta formazione.

Giovani ricercatori appartenenti a entrambi i gruppi hanno svolto attività sperimentali nelle istituzioni collaboranti; il dottor Jiri Kastil, studente di dottorato del gruppo Ceco ha completato due visite di lavoro presso le istituzioni italiane (anni 2011 e 2012). Per quanto riguarda il partner italiano, I temi specifici del progetto sono stati oggetto di una tesi di laurea per il corso magistrale in Scienza dei Materiali dell'università di Parma.

Altro (comunicazioni a congressi internazionali)

7. Detailed information on results indicated under point 6

Scientific publications on peer-reviewed international journals:

4. S. Fabbri, J. Kamarad, Z. Arnold, F. Casoli, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, F. Albertini
“From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa **multifunctional alloys**”
Acta Mater. 59 (2011), 412-419
5. L. Righi, F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi
“Crystal Structures of Modulated Martensitic Phases of FSM Heusler Alloys”
Mat. Sci. Forum Vol. 684 (2011) pp 105-116
6. F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi, J. Kamarad, Z. Arnold, L. Righi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, D. Serrate, P. Algarabel
“Reverse Magnetostructural Transitions by Co and In Doping NiMnGa Alloys: Structural, Magnetic, and Magnetoelastic Properties”
Mat. Sci. Forum Vol. 684 (2011) pp 149-161

Publications on international conference proceedings

4. S. Fabbri, J. Kamarad, Z. Arnold, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, F. Casoli, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele, F. Alberini
“Tuning sign and intensity of magnetocaloric effect by Co doping NiMnGa alloys”
Proceedings of the Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature - Baotou, China, 23-28 August 2010
5. F. Albertini, S. Fabbri, A. Paoluzi, F. Casoli, G. Porcari, C. Pernechele, M. Buzzi, M. Solzi, J. Kamarad, Z. Arnold, L. Righi
“Co- and In- doped Ni₂MnGa: a remarkable magnetocaloric material with high response to applied pressure and magnetic field”
Proceedings of the IEEE International Magnetism Conference – INTERMAG 2011, Taipei
6. J. Kamarád, S. Fabbri, J. Kastil, F. Albertini, Z. Arnold, L. Righi,
“Pressure dependence of magneto-structural properties of Co-doped off-stoichiometric Ni₂MnGa alloys”
Eur. Phys. J. Web of Science JEMS-2012 (2012) – accepted

Original Equipment developed

The Czech members of the project developed an original temperature probe device for the characterization of the adiabatic temperature change in variable magnetic fields.

Protocols

Development of the preparation protocols for the successful synthesis of quaternary and quinquenary alloys with desired stoichiometry.

New materials

a new compositional range of Co and In doped Ni₂MnGa alloys with desired properties (presence of inverse magneto-structural transformation) has been established

Training.

Young scientists from both parties have performed experimental activities in the collaborating institution; Jiri Kastil, Ph.D. Student from the Czech party experienced 2 visits to the Italian institution (years 2011 and 2012). On the Italian side, one thesis work for the Master degree in Materials Science of the University of Parma was granted specifically on the topics of the project.

Other (Communications to international conferences)

8. Formazione di giovani ricercatori Training of young researchers

Giovani ricercatori appartenenti a entrambi i gruppi hanno svolto attività sperimentali nelle istituzioni collaboranti; il dottor Jiri Kastil, studente di dottorato del gruppo Ceco ha completato due visite di lavoro presso le istituzioni italiane (anni 2011 e 2012). Per quanto riguarda il partner italiano, I temi specifici del progetto sono stati oggetto di una tesi di laurea per il corso magistrale in Scienza dei Materiali dell'università di Parma.

Young scientists from both parties have performed experimental activities in the collaborating institution; Jiri Kastil, Ph.D. Student from the Czech party experienced 2 visits to the Italian institution (years 2011 and 2012). On the Italian side, one thesis work for the Master degree in Materials Science of the University of Parma was granted specifically on the topics of the project.

9. Motivazione degli sviluppi della collaborazione negli anni successivi
(eventuali estensione ad altri paesi, collaborazioni multilaterali, contratti nazionali o internazionali)

Lo studio delle proprietà magnetiche e strutturali sotto pressione è assai rilevante sia per approfondire e modellizzare le interazioni fondamentali dei sistemi che per esplorarne il comportamento funzionale se soggetti a pressioni o a stress (es. induzione di transizioni strutturali, variazioni di proprietà, ottenimento di nuovi effetti utilizzabili in applicazioni come l'effetto barocalorico gigante).

L'esperienza e la capacità sperimentale del gruppo di Praga è di assoluta eccellenza e non presente in Italia. Per questo motivo riteniamo strategico al fine delle nostre ricerche portare avanti la collaborazione. Inoltre l'acquisizione di nuove collaborazioni teoriche ceche nell'abito di questa edizione del progetto ci permetteranno un salto qualitativo e una grossa possibilità di estensione del campo di ricerca.

Nel corso dell'ultimo anno sono inoltre iniziate nuove collaborazioni internazionali: con il gruppo di Lluís Manosa che ha recentemente proposto l'effetto barocalorico gigante, con il gruppo dei prof. Koledov e Shavrov, esperti in meccanica statistica, termodinamica e memoria di forma (progetto bilaterale CNR-RAS) che sfoceranno nella proposta di progetti internazionali su materiali smart multifunzionali (avvalendoci anche delle numerose collaborazioni internazionali dei due gruppi).

9. Reasons for cooperative project developments in the following years, if any
(extension to other countries, multilateral collaboration, national or international contracts)

The study of structural and magnetic properties under pressure is very important both for studying and modeling the fundamental interactions of the systems and for studying and exploiting the functional behavior of the systems subjected to pressure or stress (e.g. induction of structural transitions, properties changes, new effects exploitable in applications such as the giant barocaloric one).

The experience and experimental skills of the group in Prague is absolutely excellent and non present in Italy. For this reason, our research strategy is to pursue such a collaboration. Moreover, the acquisition of new Czech theoreticians as collaborators to the project will enable us to improve the quality of our research and offer the great opportunity to broaden its scope. In the last year we have also started new international partnerships: with the group of Lluís Manosa who has recently proposed the giant barocaloric effect, with the group of Prof. Koledov and Shavrov, experts in statistical mechanics, thermodynamics, and shape memory (bilateral project CNR-RAS) which will result in applications to international projects on smart multifunctional materials (also taking advantage from several international collaborations of the two groups)



(firma del responsabile italiano del progetto)

(firma del direttore)

date: September 29th 2012



(signature of the project leader)

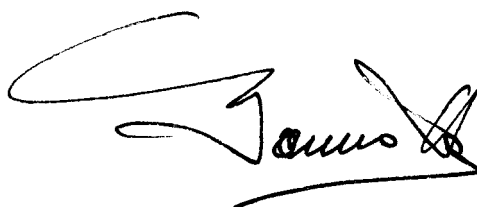


TABELLA 1

1 – Dipartimento Terra e Ambiente	7 – Dipartimento Materiali e Dispositivi
2 – Dipartimento Energia e Trasporti	8 – Dipartimento Sistemi di Produzione
3 – Dipartimento Agroalimentare	9 – Dipartimento Tecnologie dell'Informazione e delle Comunicazioni
4 – Dipartimento Medicina	10 – Dipartimento Identità Culturale
5 – Dipartimento Scienze della Vita	11 – Dipartimento Patrimonio Culturale
6 – Dipartimento Progettazione Molecolare	