

Dissertation

Infrarot-Thermographie an magnetokalorischen Legierungen

Herstellung und Charakterisierung von
magnetischen Formgedächtnislegierungen

Lars Helmich

Universität Bielefeld
Fakultät für Physik

Wer will, findet Wege - wer nicht will, findet Gründe.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und Zitate als solche gekennzeichnet habe.

(Lars Helmich)

Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Hütten

Prof. Dr. Christian Schröder

Copyright © 2018 Lars Helmich
UNIVERSITÄT BIELEFELD, FAKULTÄT FÜR PHYSIK
CENTER FOR SPINELECTRONIC MATERIALS & DEVICES

Doktorarbeit

8. Februar 2018

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier ISO 9706

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
3	Experimentelle Methoden	15
3.1	Probenpräparation	15
3.2	Analyse	22
4	Herstellung von magnetokalorischen Materialien	29
4.1	Dünnschicht-Formgedächtnislegierungen	29
4.2	Melt-spun Ribbons	38
4.3	Gadolinium als Benchmark-Material	42
5	Infrarot-Thermographie	51
5.1	Dünnschicht-Absorbermaterial	52
5.2	Numerisches Modell zur Analyse der Rohdaten	57
5.3	Experimentelle Umsetzung	62
6	Kalorimetrie an NiMnIn	69
7	Magnetokristalline Anisotropie in NiPtMnGa	77
8	Zusammenfassung und Ausblick	93
8.1	Erweiterung des Infrarot-Messaufbaus	94
8.2	Zukunft des Materialsystems	95
	Anhang	101

Einleitung

„Wat is en Dampfmaschin? Da stelle mer uns ganz dumm. Und da sage mer so: En Dampfmaschin, dat is ene große schwarze Raum, mit zwei Löchern. Dat eine Loch, da kommt der Dampf rein. Und dat andere Loch, dat krieje mer später.“
(Professor Bömmel in: „Die Feuerzangenbowle“)

Die hier zitierte Dampfmaschine und das Funktionsprinzip handelsüblicher Kühlmaschinen haben gemeinsam, dass sie auf der Kompression von Gasen beruhen. Um dem Innenraum eines Kühlschranks Wärme zu entziehen, wird ein gasförmiges Kältemittel zunächst komprimiert und damit erwärmt. Auf dem anschließenden Weg durch den Kondensator wird die Wärme an die Umgebung abgegeben. Durch ein Drosselventil wird der Druck des Kühlmittels beim Eintritt in den Verdampfer im Innenraum des Kühlschranks abgesenkt. Durch diese Druckreduktion verdampft das Kühlmittel und entzieht dabei dem Innenraum Wärme. Dieser Kreislauf führt somit zu einem Netto-Transport von Wärme aus dem Inneren in die Umgebung.

Der potenzielle Vorteil von magnetischen Kühlsystemen, die in der Nähe von Raumtemperatur arbeiten, im Vergleich zu konventionellen Gaskreisläufen, besteht im Wesentlichen aus zwei Faktoren: Zum einen werden keine gasförmigen, flüchtigen Kühlmedien gebraucht, die je nach Alter der Kühlmaschine giftig, ozonschädigend oder brennbar sind und / oder den Treibhauseffekt fördern. Zum anderen kann die Nachhaltigkeit durch einen höheren Wir-

kungsgrad und bessere Recycling-Möglichkeiten der eingesetzten Materialien gesteigert werden.^[1]

Ausgehend von einer thermodynamischen Betrachtung wurde zuerst in den 1920er Jahren unabhängig voneinander von *Debye*^[2] und *Giauque*^[3] ein Kühlvorgang durch eine adiabatische Entmagnetisierung vorgeschlagen. Dieses Konzept konnte wenige Jahre später von *Giauque* und *MacDougall* an Gadoliniumsulfat experimentell bestätigt werden.^{[4][5]} Während dieses Prinzip lange Zeit primär zur Kühlung in der Nähe des absoluten Nullpunktes verwendet wurde, hat in den letzten Jahren die Entdeckung einer großen magnetokalorischen Effektamplitude in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ von *Pecharsky* und *Gschneider* erneut wissenschaftliches Interesse an diesem Themengebiet geweckt und damit die Entwicklung und Erforschung neuer Materialien für die technologische Anwendung stimuliert.^[6]

In seiner einfachsten Form handelt es sich bei dem magnetokalorischen Effekt um eine reversible Temperaturänderung in einem magnetischen Material durch eine adiabatische (Ent-) Magnetisierung. Qualitativ kann diese durch eine Wechselwirkung zwischen den Freiheitsgraden des Spins und des Kristallgitters beschrieben werden: Eine Magnetisierung des Materials bedeutet eine höhere Ordnung der Spins und damit eine Verringerung der magnetischen Entropie. Unter adiabatischen Bedingungen muss dies durch eine Erhöhung der Entropie des Gitters kompensiert werden, d.h. durch eine Erhöhung der Temperatur. Unter isothermen Bedingungen würde diese Entropieänderung zu einem Wärmefluss an die Umgebung führen. Prinzipiell zeigen alle magnetischen Materialien diesen magnetokalorischen Effekt, wobei er besonders stark in der Nähe von magnetischen Phasenübergängen auftritt, wo bereits kleine externe Magnetfelder zu einer großen Änderung der Spinkonfiguration führen können. Während für sehr niedrige Temperaturen nahe 0 K paramagnetische Materialien anwendungsrelevant sind, sind für magnetische Kühlanwendungen solche Materialien interessant, die einen Phasenübergang in der Nähe der Anwendungstemperatur aufweisen.^[7]

Das Prinzip eines Kühlkreislaufs mit konventionellen magnetokalorischen Materialien ist in Abb. 1.1 dargestellt. Die Wärme aus dem zu kühlenden System kann über ein Transportmedium abgeführt werden. Zunächst sind die magnetischen Momente statistisch verteilt (oben links) und werden anschließend durch ein externes Feld ausgerichtet, wodurch sich das Material erwärmt. Diese Wärme wird an die Umgebung abgegeben, so dass sich das

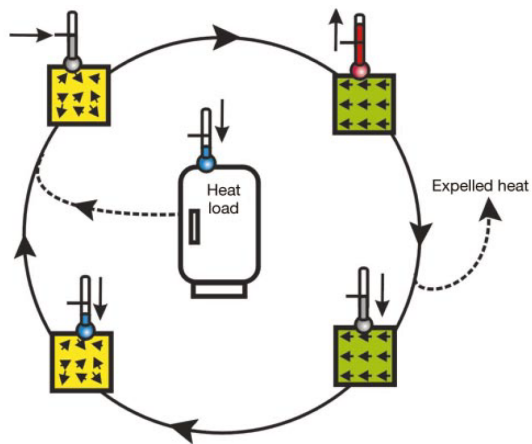


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung des magnetokalorischen Kühlkreislaufs. Entnommen aus^[8]. Das Material in niedrigem Magnetfeld ist in gelb markiert, das Material in hohem Magnetfeld ist grün dargestellt.

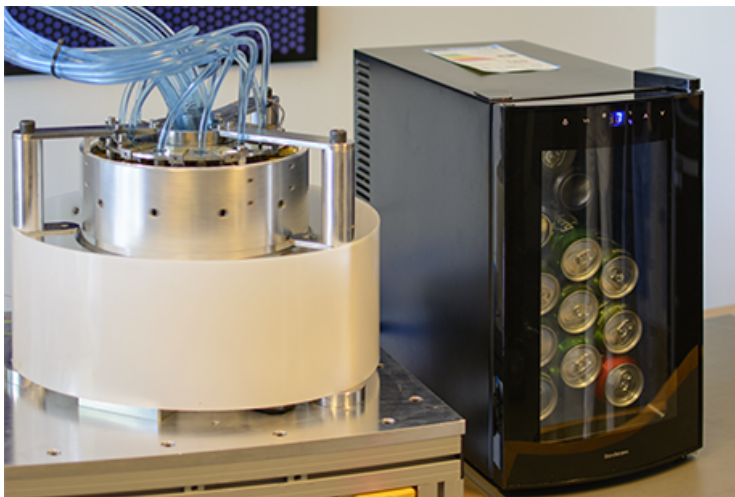


Abbildung 1.2. Prototyp eines magnetokalorisch betriebenen Kühlschranks. Foto: Technische Universität Dänemark.

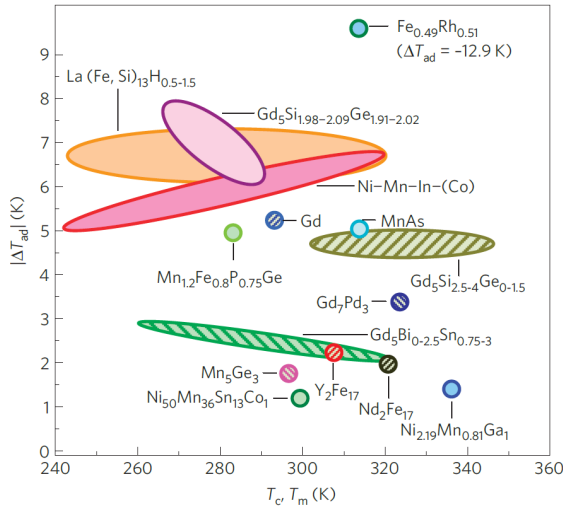


Abbildung 1.3. Adiabatische Temperaturänderung bei einem Feld von $\mu_0\Delta H = 2\text{ T}$ für die am meisten erforschten Materialklassen. Entnommen aus^[9].

Material wieder abkühlt. Durch das Entfernen des Magnetfeldes werden die Momente wieder statistisch verteilt und das Material kühlt weiter ab (unten links), so dass erneut Wärme aus dem zu kühlenden System aufgenommen werden kann.

Das Forschungsfeld zu diesen magnetokalorischen Materialien ist in den letzten Jahren stark gewachsen. Es wurden viele Studien veröffentlicht, die sich mit möglichen Geometrien der Regeneratoren, mit Strukturen und Eigenschaften der Kältemittel, Frequenzen der Kühlzyklen und der Erzeugung der Magnetfelder beschäftigen. Neben der Untersuchung etablierter Kühlmaterialien sind neue Materialien erforscht worden, insb. der Einfluss der Komposition auf die magneto-thermischen Eigenschaften. Wichtige Größen hierfür sind insb. die isotherme Entropieänderung ΔS und die adiabatische Temperaturänderung ΔT , die entweder magnetisch oder thermisch um den Phasenübergang herum induziert werden kann. Einen Überblick über die Vielzahl an verschiedenen Materialklassen und Temperaturbereiche gibt die Darstellung in Abb.1.3

Neben diesen (mitunter primär akademisch interessanten) Eigenschaften sind für eine reale Anwendung der Ursprung und die Größe der magnetischen und thermischen Hysterese, thermische Leitfähigkeit, Korrosion und

Bearbeitbarkeit sehr interessant. Somit ist die Entwicklung und Konstruktion neuartiger, effizienter und nachhaltiger Kühlprozesse und -maschinen ein hochgradig interdisziplinäres Thema.^[1] Neben Grundlagenforschung zu physikalischen und materialwissenschaftlichen Fragenstellungen wurden in den letzten Jahren ebenfalls erfolgreich Prototypen für Kühlanwendungen konstruiert. Ein Beispiel, basierend auf den Entwicklungen aus^[10], ist in Abb. 1.2 dargestellt.

Während die Messung dieser adiabatischen Temperaturänderung an Materialmengen im Bereich weniger Gramm oder mehr mit kommerziell verfügbarem Laborequipment möglich ist, stellt eine präzise Messung an Proben mit geringer Masse in der Größenordnung von wenigen Milligramm oder noch weniger eine große Herausforderung dar. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Messmethode hierfür mittels Infrarot-Thermographie. Die Vorteile und Grenzen dieses Verfahrens sowie physikalische und konstruktiv-technische Randbedingungen hierfür werden im Detail diskutiert. Ein „Bildbuch“-Referenzmaterial für magnetokalorische Messungen in der Nähe von Raumtemperatur stellt Gadolinium dar. Die hier entwickelte Messmethode wird daher an diesem *Benchmark*-Material getestet und verifiziert. Dieses Material selbst stellt jedoch insb. in der Herstellung als Dünnschicht-System eine Herausforderung dar. Diese Herausforderungen sowie eine erfolgreiche Lösung hierfür werden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit diskutiert.

Ein weiterer großer Themenblock der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung neuartiger Materialien für magnetokalorische Anwendungen. Hier liegt der Fokus auf NiMn-basierten *Heusler*-Legierungen. Die Forschungsarbeit hierzu ist entstanden im Rahmen des Schwerpunktsprogramms 1599 „Ferroic Cooling“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Zusammenarbeit mit dem *Max-Planck-Institut für Eisenforschung* Düsseldorf und dem *Leibniz Institut für Festkörper und Werkstoffforschung* Dresden. In diesem Konsortium werden zunächst geeignete Materialien an der Universität Bielefeld als Dünnschicht-Systeme entwickelt und untersucht mit Unterstützung durch theoretische Arbeiten des MPIE. Basierend hierauf werden die Materialien in anwendungsrelevanten Formen und Massen (u.a. Schmelz-Schleuder-Bänder) am IFW entwickelt.

In Kapitel 7 dieser Arbeit wechselt der Fokus abschließend von der kalorischen Untersuchung hin zur Betrachtung des Dotierungseinflusses auf die Kristallstruktur der magnetokalorischen Materialien. In Zusammenarbeit

mit der Universität Duisburg-Essen ist hier der Dotierungseinfluss zunächst theoretisch vorhergesagt worden und anschließend experimentell mit guter Übereinstimmung verifiziert worden.

Theoretische Grundlagen

Es werden zunächst die wesentlichen strukturellen und thermodynamischen Grundlagen des magnetokalorischen Effekts beschrieben. Die treibende Kraft der martensitischen Transformation ist die Differenz der *Gibbs*-Energie zwischen dem Austenit G_A und dem Martensit G_M ^[11]:

$$\Delta G = G_A - G_M \quad (2.1)$$

Die *Gibbs*-Energie ist gegeben durch die innere Energie U , den Druck p , das Volumen V , die Temperatur T und die Entropie S :

$$G = U + pV - TS \quad (2.2)$$

Die *Gibbs*-Energie liefert eine anschauliche Erklärung, weshalb die Austenit-Phase bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken stabil ist ^[12]: Der Übergang vom Austenit in den Martensit führt üblicherweise zu einer Erhöhung der Dichte. Durch das somit geringe Volumen werden U und pV bei konstantem Druck kleiner. D.h. ohne mechanischen Stress und ohne Magnetfeld ist daher die Martensit-Phase bei niedrigen Temperaturen energetisch günstig. Dagegen ist die Entropie der Austenit-Phase durch die höhere Symmetrie und die niedrigere Phononenfrequenz größer als die Entropie der Martensit-Phase. Dadurch wird die Austenit-Phase bei hohen Temperaturen energetisch günstiger. Die treibende Kraft für eine feldinduzierte Umwandlung ist die Differenz der *Gibbs*-Energien durch die unterschiedlichen Magnetisierungen.

$$\Delta G = -\mu_0 H (M_A - M_M). \quad (2.3)$$

In Materialien, in denen die Magnetisierung des Austenit größer ist als die Magnetisierung des Martensit, wird durch ein externes Feld die Austenit-Phase energetisch bevorzugt. Somit kann ein externes Feld diese Transformation induzieren. Die Temperaturen, bei denen dieser Übergang stattfindet, sind somit abhängig von der Stärke des Magnetfeldes: Für größere Felder werden die Übergangstemperaturen kleiner.

Material- und Übergangsarten

Die Abhandlung in den folgenden zwei Abschnitten folgt in weiten Teilen der Darstellung von *Smith et al.*^[7] Eine allgemeine Darstellung basierend auf der *Landau*-Theorie der Phasenübergänge findet sich z.B. in^[12].

Materialien können zunächst danach charakterisiert werden, ob sie den *konventionellen* oder den *inversen* magnetokalorischen Effekt zeigen. Beim konventionellen magnetokalorischen Effekt erwärmt sich das Material beim Anlegen eines externen Magnetfeldes, die isotherme Entropieänderung ist in diesem Fall negativ. Beim inversen magnetokalorischen Effekt kühlt das Material entsprechend beim Anlegen eines externen Feldes ab. Letzteres kann auftreten in antiferromagnetischen oder ferrimagnetischen Systemen, in denen dM/dT positiv ist.

Ferromagnetische Materialien können darüber hinaus anhand der Ordnung des magnetischen Phasenübergangs charakterisiert werden. Materialien *zweiter Ordnung* zeigen einen stetigen Phasenübergang von der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase an der *Curie*-Temperatur. Materialien *ersten Ordnung* zeigen eine Unstetigkeit im $M(T)$ -Verlauf mit der eine *latente Wärme* beim Phasenübergang verbunden ist. Bedingt durch Verunreinigungen und Inhomogenitäten in der Zusammensetzung kann der Übergang erster Ordnung „ausgeschmiert“ werden, so dass sich ein kontinuierlicher $M(T)$ -Verlauf ergibt. Wie sich somit die Ordnung des Phasenübergangs experimentell eindeutig klären lässt, wird daher in der Literatur noch kontrovers diskutiert.^[13]

Innerhalb der Materialien erster Ordnung existiert eine große Vielfalt an Übergangsarten. Bei *metamagnetischen* Übergängen handelt es sich um solche zwischen verschiedenen magnetischen Konfigurationen. In vielen Fällen können diese Übergänge durch externe Felder induziert werden und sind verbunden mit strukturellen Phasenübergängen. *Martensitische* Transforma-

tionen stellen einen diffusionslosen Übergang zwischen zwei Gitterstrukturen von einer ferromagnetischen in eine paramagnetische Phase dar, eine Vielzahl an Beispielen hierfür findet sich insb. unter den Heusler-Legierungen. Sofern ein Übergang von einer paramagnetischen Tieftemperaturphase in eine ferromagnetische Hochtemperaturphase statt findet, zeigt diese Materialklasse den inversen magnetokalorischen Effekt. Durch die Eigenschaften der Mikrostruktur in diesen Materialien sind diese Transformationen mit einer Hysterese behaftet, welches sich sowohl im thermisch als auch im magnetisch induzierten Übergang zeigen kann.

Thermodynamik des magnetokalorischen Effekts

Im Rahmen der Gleichgewichts-Thermodynamik eines magnetischen Festkörpers lassen sich nützliche Zusammenhänge zwischen dem magnetischen Zustand und den magnetokalorischen Eigenschaften herleiten. Die folgende Beschreibung bezieht sich auf isobare Prozesse. Zunächst wird die Entropie als Funktion von zwei unabhängigen Variablen betrachtet:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.4)$$

Hieraus soll nun die adiabatische Temperaturänderung ΔT bestimmt werden. Dazu wird die obige Gleichung entlang einer isentropischen Kurve γ im (T, H) -Raum von (T_i, H_i) bis (T_f, H_f) ¹ integriert, womit offensichtlich $\Delta T = T_f - T_i$ folgt. Die adiabatische Temperaturänderung hängt von drei Größen ab, T_i , H_i , H_f , nicht nur von der Differenz der Magnetfelder, ΔH . Entlang einer isentropischen Kurve wird aus Gleichung 2.4:

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.5)$$

Mit der Beziehung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{C_H(T, H)}{T}, \quad (2.6)$$

wobei $C(T, H)$ die isentropische Wärmekapazität angibt, kann Gleichung 2.5 umgeschrieben werden zu

$$dT = -\frac{T}{C_H(T, H)} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH. \quad (2.7)$$

¹Die Indizes i und f bezeichnen den Start- (*initial*) und Endzustand (*final*)

In der Literatur wird an dieser Stelle häufig angegeben, dass Gleichung 2.7 nun integriert wird, um ΔT zu bekommen. Diese Formulierung ist irreführend, da die rechte Seite der Gleichung kein exaktes Differenzial darstellt, das Integral ist nicht unabhängig vom Integrationspfad. Daher wird der Integrationspfad entlang einer Isentrope explizit angegeben:

$$\Delta T(T_i, H_f, H_i) = - \int_{\gamma} \frac{T}{C_H(T, H)} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.8)$$

Offensichtlich variiert T entlang der Isentrope bei magnetokalorischen Materialien, wodurch das Integral 2.8 schwierig auszuwerten ist. Üblicherweise wird daher auf Gleichung 2.7 zurückgegriffen und diese für hinreichend kleine Schritte numerisch integriert. Dieser Zusammenhang ist primär interessant für (theoretische) Modellierungen bei denen geschlossene Ausdrücke für C_H und S vorliegen. Für ΔT lässt sich jedoch auch ein gewöhnliches Integral über das Magnetfeld anstelle eines Linienintegrals herleiten: Aus der Definition von ΔT folgt

$$S(T_i, H_i) = S(T_i + \Delta T(T_i, H_f, H_i), H_f) \quad (2.9)$$

Leitet man diese Gleichung nach dem Startfeld ab, dann ergibt sich

$$\frac{\partial S}{\partial H_i}(T_i, H_i) = \frac{\partial S}{\partial T}(T_i + \Delta T(T_i, H_f, H_i), H_f) \cdot \frac{\partial \Delta T(T_i, H_f, H_i)}{\partial H_i}. \quad (2.10)$$

Unter Verwendung von Gl. 2.6 und mit Integration über das Magnetfeld folgt

$$\Delta T(T_i, H_f, H_i) = - \int_{H_i}^{H_f} \frac{T_i + \Delta T(T_i, H_f, H)}{C_H(T_i + \Delta T(T_i, H_f, H), H)} \cdot \frac{\partial S(T_i, H)}{\partial H} dH. \quad (2.11)$$

Bis zur niedrigsten Ordnung in $\Delta T/T_i$ erhält man die folgende Näherung

$$\Delta T(T_i, H_f, H_i) \approx -T_i \int_{H_i}^{H_f} \frac{1}{C_H(T_i, H)} \frac{\partial S(T_i, H)}{\partial H} dH. \quad (2.12)$$

Für Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur liegt $\Delta T/T_i$ für realistisch erreichbare Felder in Bereich von 1 – 2%, somit ist die Näherung hier zulässig. In der Literatur findet sich zudem häufig eine weitere Näherung, nämlich das Vernachlässigen der Feldabhängigkeit der Wärmekapazität. Selbst für

Übergänge zweiter Ordnung ist die Zulässigkeit dieser Näherung jedoch fraglich.^[14] Benutzt man diese Näherung folgt damit

$$\Delta T(T_i, H_f, H_i) \approx -\frac{T_i}{C_H(T_i)} \Delta S(T_i, H_f, H_i), \quad (2.13)$$

womit man einen Zusammenhang zwischen der adiabatischen Temperaturänderung und der isothermen Entropieänderung erhält. Dennoch wird diese Näherung häufig in der Literatur herangezogen. Verwendet man jedoch statt der Wärmekapazität im Nullfeld die Wärmekapazität bei H_f , entspricht diese Näherung besser der Realität:

$$\Delta T(T_i, H_f, H_i) \approx -\frac{T_i}{C_H(T_i, H_f)} \Delta S(T_i, H_f, H_i), \quad (2.14)$$

Hier kann die adiabatische Temperaturänderung für Phasenübergänge zweiter Ordnung mit vertretbarer Genauigkeit berechnet werden.^{[15][16]}

Eine wichtige Relation zwischen der Entropie und der Magnetisierung kann bestimmt werden aus dem Funktional der freien Energie als Funktion der Temperatur und eines externen Feldes

$$dF = -SdT - \mu_0 M dH. \quad (2.15)$$

Da die Ableitungen zweiter Ordnung unabhängig von der Reihenfolge der Differenziation sind, ergibt sich hieraus die *Maxwell-Relation*

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \quad (2.16)$$

Hiermit kann die isotherme Entropieänderung berechnet werden aus der experimentell bestimmten Änderung der Magnetisierung als Funktion von Feld und Temperatur. Die Magnetisierung ist experimentell i.A. wesentlich einfacher zu bestimmen als die Entropie, daher wird diese Beziehung häufig verwendet zur Bestimmung der magnetokalorischen Eigenschaften.

In der Literatur taucht vermehrt die Frage auf, inwiefern die Anwendung der Maxwell-Relation auf magnetokalorische Materialien erster Ordnung zulässig ist: Die hier beschriebenen Herleitungen basieren auf der Annahme, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Entsprechend muss sich die auszuwertende Probe ebenfalls im Gleichgewicht

befinden. Zeigt das Material jedoch eine nicht vernachlässigbare Übergangshysterese und somit metastabile Zwischenphasen, dann ist diese Bedingung nicht gegeben und die Maxwell-Relation kann nicht angewendet werden. Die Ergebnisse, die in diesem Fall erzielt werden, hängen massiv von den experimentellen Details, wie z.B. dem Messprotokoll ab. Hiermit ist beispielsweise das Auftreten eines scheinbaren Peaks in $\Delta S(T)$ zu erklären. Des Weiteren setzt die Maxwell-Relation offensichtlich voraus, dass die Magnetisierung eine differenzierbare Funktion der Temperatur ist. Bei Transformationen erster Ordnung ist diese jedoch weder stetig noch differenzierbar. Alternativ wurde daher von *Giguère et al.* ^[17] ein magnetisches Analogon zur *Clausius-Clapeyron*-Gleichung eingeführt, welches finite Differenziale von Magnetisierung und Entropie verwendet:

$$\left| \frac{T_c(H_f) - T_c(H_i)}{H_f - H_i} \right| = \mu_0 \left| \frac{\Delta M}{\Delta S} \right| \quad (2.17)$$

Hierbei wird angenommen, dass sich die Übergangstemperatur T_c^2 durch ein externes Feld verschiebt. Die o.g. Unstetigkeit ist bei realen Materialien jedoch nur in hoch-reinen Systemen zu beobachten, ansonsten zeigt sich ein quasi-kontinuierliches Verhalten aufgrund von Verunreinigungen und Gitter-Fehlstellen, wodurch die Anwendung der Maxwell-Relation gerechtfertigt werden kann. Selbst bei einem nicht-differenzierbaren Sprung in der Magnetisierung wurde von *Sun et al.* ^[18] die formell korrekte Anwendbarkeit der Maxwell-Relation gezeigt, wobei ausgenutzt wird, dass die Ableitung von M eine Delta-Distribution wird:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \mu_0 \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \\ &= \mu_0 \int_{T(H_i)}^{T(H_f)} \Delta M \delta(T - T_c) \frac{1}{dT_c/dH} dT_c \\ &\approx \Delta M \frac{\mu_0(H_f - H_i)}{T_c(H_f) - T_c(H_i)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Somit liegt das Versagen der Maxwell-Relation bei der Auswertung von ΔS nicht an der Ordnung des Phasenübergangs, sondern daran, dass ein Nichtgleichgewichtszustand des Systems nicht korrekt berücksichtigt wird.

²nicht zu verwechseln mit der Curie-Temperatur

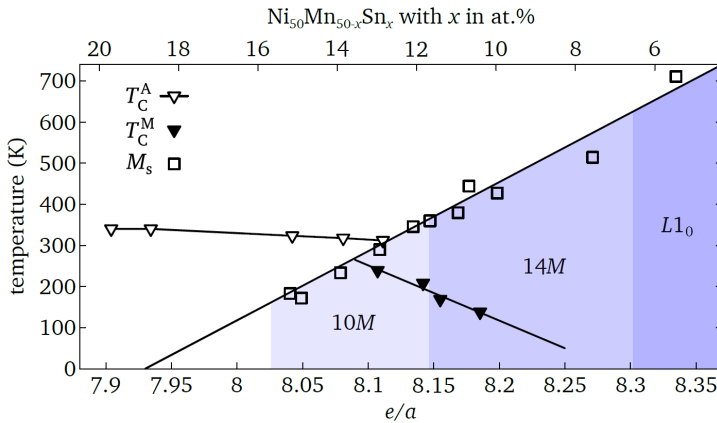


Abbildung 2.1. Das magnetische und strukturelle Phasendiagramm von NiMnSn. Die Dreiecke bezeichnen die magnetischen Phasenübergänge und die Quadrate die strukturellen Phasenübergänge. Bereiche unterschiedlicher martensitischer Struktur sind mit verschiedenen blau-Tönen gekennzeichnet. Entnommen aus^[11]. Die Daten stammen von *Planes et al.*^[21]

Martensitische Transformation in NiMn-basierten Heusler-Legierungen

Einige Heusler-Legierungen aus der Familie der Ni₂MnZ-Materialien zeigen eine martensitische Transformation. Typische Beispiele für Z sind hierbei Al, Ge, Ga, In, Sn und Sb. Abgesehen von Ni₂MnGa tritt die martensitische Transformation bei allen in nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen auf, wobei ein Teil Z-Atome die Gitterplätze des Mangan einnimmt^[19]. Die Übergangstemperatur hängt hierbei insb. von der Anzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle e/a ab^{[11][20]}. Exemplarisch ist dieser Zusammenhang am Phasendiagramm von Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} in Abb. 2.1 dargestellt.

Die typischen Kristallstrukturen der Heusler-Legierungen sind in Abb. 2.2 dargestellt. Die stöchiometrische Austenit-Phase befindet sich in der L2₁-Struktur, nicht-stöchiometrische Legierungen bilden die B2-Struktur. Typische Martensit-Phasen bilden hierfür die tetragonale DO₂₂ bzw. die L1₀-Struktur. Somit kann die magnetische Phase des Materials anhand der Kristallstruktur bestimmt werden.

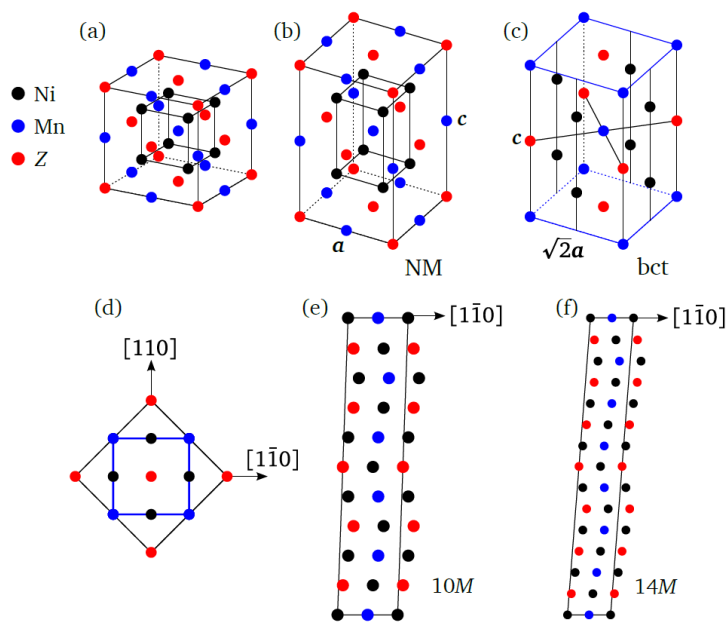


Abbildung 2.2. Kristallstrukturen und Notationen von Austenit und Martensit. (a) zeigt die $L2_1$ Einheitszelle von $Ni_2Mn_{1+x}Z_{1-x}$ Heusler Komponenten. Die tetragonal verzerrte Zelle ist in (b) dargestellt. Die zugehörige bct DO_{22} Zelle ist in (c) dargestellt und die Aufsicht des Zusammenhangs zwischen (b) und (c) ist in (d) dargestellt. (e) und (f) zeigen jeweils die monoklinen tetragonalen 10M und 14M Strukturen. Entnommen aus^[19].

Experimentelle Methoden

Die magnetokalorischen Materialien wurden in den Experimenten zu dieser Arbeit zunächst als dünne Schichten mit Schichtdicken im Bereich von ≈ 100 nm mittels *Magnetron-Sputtern* hergestellt. Ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Stöchiometrien, d.h. die Zusammensetzungen der Legierungen vergleichsweise einfach variiert werden können. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Proben werden einzelne Legierungen außerdem in Bändern mit einer Dicke von etwas $50 \mu\text{m}$, sog. *melt-spun-ribbons*, hergestellt. An diesen Proben werden sowohl die strukturellen Kristalleigenschaften als auch magnetische und magnetokalorische Eigenschaften bestimmt. Die Methoden, die zur Probenpräparation, -strukturierung und -analyse eingesetzt werden, werden in diesem Kapitel beschrieben. Der Aufbau zur Messung der adiabatischen Temperaturänderung wird später im Kapitel zur Thermographie beschrieben.

3.1 Probenpräparation

Kathodenzerstäubung

Mittels Kathodenzerstäuben (*Sputtering*)^[22] werden die Dünnschicht-Legierungen auf verschiedene Substrate, hauptsächlich poliertes Magnesiumoxid, aufgebracht. Hierfür steht eine Sputteranlage der Firma BESTEC GMBH zur Verfügung. In der Prozesskammer, in der die Schichtherstellung stattfindet,

det, befinden sich acht Sputterquellen für 3-Zoll-Targets¹ und ein Tiegel für Elektronenstrahl-Evaporation. In der Kammer herrscht ein Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während des Sputterprozesses wird Argon² mit einem Gasfluss von 10 sccm eingelassen. Der Druck wird über die Stellung die Stellung eines *Butterfly*-Ventils zwischen der Prozesskammer und der Turbo-Molekular-Pumpe geregelt, der sog. *throttle position*. Die Heusler-Schichten in dieser Arbeit werden einer *throttle position* von 27% deponiert. Beim Sputterprozess wird ein hohes elektrisches Feld von mehreren 100V zwischen dem Target als Kathode und dem äußeren Ring der Quelle als Anode gelegt. Der Aufbau ist in Abb. 3.1 dargestellt. Durch Stoßionisation der Atome des Inertgases, in diesem

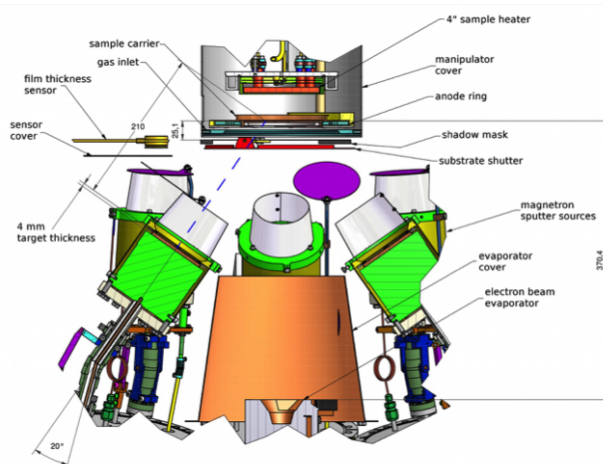


Abbildung 3.1. Schematische Schnittzeichnung der Sputterkammer.^[23]

Fall Argon, bildet sich in dem elektrischen Feld ein Plasma. Zusätzlich ist hinter dem Target ein Magnetfeld angeordnet. Durch die Überlagerung aus elektrischem und magnetischem Feld werden die positiv geladenen Argon-Ionen und die Elektronen durch die Lorentz-Kraft auf eine Schraubenbahn gelenkt. Dadurch verlängert sich der Weg der Ladungsträger und, im Gegensatz zum reinen DC-Sputtern, vergrößert sich die Zahl der Stöße der Elektronen. Das wiederum bewirkt eine höhere Ionisation. Die Argon Ionen werden durch das elektrische Feld in Richtung des Target beschleunigt und lösen durch Stöße

¹Hierbei handelt es sich um austauschbare Scheiben, von denen das Material abgetragen und auf das Substrat deponiert wird.

²Es wird Gas mit einer hohen Reinheit von 6N verwendet.

Atome aus diesem Material heraus, die anteilig auf das Substrat deponiert werden. Dieses Verfahren kommt bei 6 Sputterquellen zum Einsatz, 2 werden mit einem RF-Generator bei 13.56 MHz betrieben. Bei Frequenzen oberhalb von etwa 50 kHz können die Argon-Ionen dem elektrischen Feld nicht mehr folgen. Die Elektronen hingegen folgen der Frequenz und oszillieren im Gebiet des Plasmas und kollidieren mit weiteren Argon-Atomen. Da das elektrische RF-Feld mit einem DC-Bias überlagert wird, bewegen sich die Argon-Ionen in Richtung der Kathode und lösen die Target-Atome ebenfalls durch Stöße aus. Mit diesem Verfahren, dem RF-Sputtern, können neben leitfähigen Target-Materialien auch Isolatoren abgetragen werden.

Die acht Sputterquellen sind konfokal angeordnet, mit dem Substrathalter im Fokus. Jeweils vier Quellen können gleichzeitig Richtung Substrat fokussiert und betrieben werden, somit können quarternäre Legierungen hergestellt werden. Der Substrathalter kann während des Sputterprozesses rotiert werden, um eine gleichmäßige Schichtdicke und Stöchiometrie zu gewährleisten. Das Substrat kann außerdem durch Stahlung mit einem Keramikheizer mit einer Leistung von 1000 W auf eine Temperatur von über 900 °C geheizt werden, um Formationsenergien für bestimmte Kristallstrukturen zur Verfügung zu stellen.

Der Elektronenstrahlverdampfer wird hauptsächlich benutzt, um eine MgO Schutzschicht auf den Proben zu deponieren, um eine Oxidation in der Atmosphäre zu vermeiden. Er wird üblicherweise betrieben bei einer Spannung von 6 kV und einem Strom von 10 mA. Zur Kalibrierung und Überwachung der Desposition steht ein Schwingquartz als Schichtdickensensor zur Verfügung.

Melt-spinning

Magnetokalorische Materialien mit einem deutlich größerem Volumen als die Dünnschicht SMAs sind hergestellt worden mittels Schmelzschleudern in der Arbeitsgruppe von *Dr. Anja Waske* am *Leibniz Institut für Festkörper und Werkstoffforschung* in Dresden.

Schmelzschleudern ist ein Verfahren mit dem ein sehr schnelles Abkühlen und damit Erstarren der metallischen Proben aus der Flüssigphase in die Festphase realisiert werden kann. Typische Kühlraten liegen in der Größenordnung von 10^6 K/s.^{[24][25]} Legierungen werden mit diesem Verfahren hergestellt, indem zunächst die reinen Elemente in Argon-Atmosphäre geschmolzen werden.

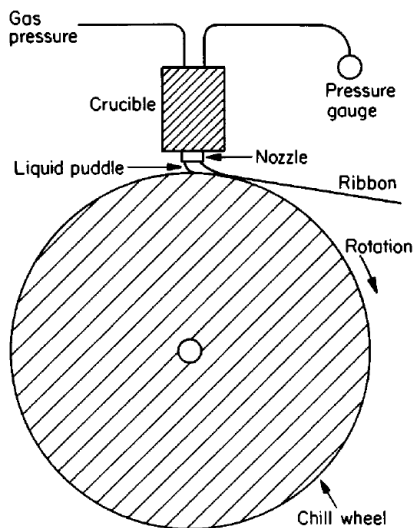


Abbildung 3.2. Prinzip des Schmelzschleuderns. Entnommen aus^[25].

Die hieraus entstehenden Gussblöcke (*ingots*) werden in ein Röhrchen mit Düse aus Quarz-Glas gegeben. Dieses wird in die Prozesskammer eingebaut, die zunächst auf einen Basisdruck von 10^{-2} Pa evakuiert und anschließend mit hochreinem Argon als Inertgas gefüllt wird. Die Gussblöcke werden erneut mittels Hochfrequenz-Induktionsheizen aufgeschmolzen und mittels eines Druckgradienten durch die Düse ausgelassen auf eine gekühlte, rotierende Kupferscheibe. Typische Rotationsgeschwindigkeiten sind 20 m/s.^{[26][27]}

Freistellen der Schichten

Für einige Messungen, insb. für die Untersuchung der magnetisch induzierten adiabatischen Temperaturänderung muss das Substrat, auf das die Schichten deponiert worden sind, entfernt werden. Physikalische Ätzverfahren, z.B. mit Argon Ionen, kommen hierfür nicht infrage, da der Ätzvorgang hierfür aufgrund der Dicke der Substrate von $500 \mu\text{m}$ mehrere Tage in Anspruch nehmen würde. Daher kommt hier selektives nasschemisches Ätzen zu Einsatz. Hier wird zunächst eine sog. Opferschicht mit 30 nm Vanadium auf das Substrat aufgebracht. Anschließend auf das Vanadium die Heusler-Schicht deponiert (s. Abb. 3.3). Zum Ätzen wird das *Chrome Etch No. 1*^[28] von MICROCHEMI-

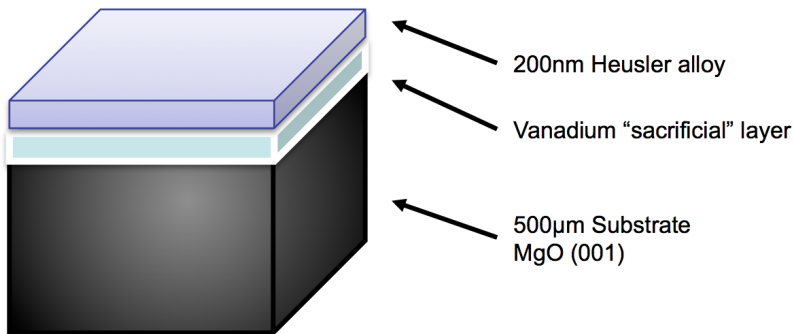
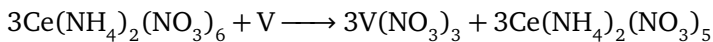


Abbildung 3.3. Freistellen der Schichten durch Verwendung einer Opferschicht

CALS verwendet. Es besteht zu 10.9% aus Cerammoniumnitrat, zu 4.25% aus Perchlorsäure und 84.85% aus Wasser. Der Mechanismus des selektiven Ätzens läuft wie folgt ab:



Hierbei wird der Oxidationszustand des Cerium also reduziert von IV auf III, dagegen wird der Oxidationszustand des Vanadium erhöht von II auf III. Das Vanadiumnitrat, dass während des Ätzens produziert wird, bildet einen dunklen Film auf der Oberfläche und wird in der Säure aufgelöst. Diese Säure ätzt außerdem stark Chrom³, Kupfer und Silber, während Aluminium, Titan, Wolfram und Nickel niedrige Ätzraten zeigen. Edelmetall wie Gold, Platin und Palladium werden nicht von der Säure angegriffen.

Zum Freistellen werden die Proben in das Chrome Etch gegeben und verbleiben unter ständigen Rührbewegung so lange in der Säure, bis die Schicht sich vom Substrat ablöst. Durch die geringe Dicke (wenige 100 Nanometer) sind die Schichten mechanisch sehr instabil und zerreißen beim Versuch, sie mit einer Pinzette aus der Säure zu greifen. Daher werden sie direkt in der Säure auf den Probenträger aufgebracht, hierfür eignen sich TEM-Netzchen und Glas-Substrate. Kristalline siliziumdioxidterminierte Siliziumwafer sind hierfür ungeeignet, da deren Signal in der Röntgebeugung mit den Martensite-Peaks der Heusler-Schichten überlappt und eine Auswertung daher sehr ver-

³Daher auch der Name der Säure, da Chrom ein Standard-Material für nasschemische Ätzverfahren ist. Siehe hierzu auch^[29].

kompliziert. Anschließend werden die Schichten zunächst in deionisiertem Wasser und anschließend in p.A. Ethanol von der Säure gereinigt. Beim Verdunsten des Ethanol trocknet die Schicht irreversibel auf Glas-Substraten ein. Um eine Schicht losgelöst vom Trägermaterial zu erhalten, kann die Schicht während des Verdunsten des Ethanols auf Teflon gelegt werden. Durch die deutlich unterschiedlichen Kontaktwinkel der Schicht im Vergleich zum Glas hält die Schicht hier nicht fest. Außerdem kann die noch mit Ethanol benetzte Schicht auf Glas in einen Exsikkator gelegt und sofort vakuumiert werden. Da sich dadurch der Dampfdruck des Ethanols ändert und es deutlich schneller verdampft, haftet die Schicht auf Glas ebenfalls nicht fest.

Lithographie und Strukturierung

Optische Lithographie ist ein Standard-Verfahren zur Herstellung kleiner Strukturen im μm -Bereich. Zunächst wird hierfür ein sog. Fotolack auf die zu strukturierende Probe aufgebracht und mit einem *Spin-Coater* homogen verteilt. Die resultierende Dicke des Fotolacks wird über die Umdrehung des Spin-Coaters eingestellt. Für optische Lithographie stehen zwei verschiedene Arten von Lacken zur Verfügung. Zum einen Positivlack, bei dem die Maske direkt als Lack nach der Entwicklung abgebildet wird, d.h. die belichteten Bereiche werden bei der Entwicklung entfernt. Zum anderen Negativlack, bei dem die unbelichteten Bereiche bei der Entwicklung entfernt werden, d.h. die resultieren Lackschicht ist das Negativ der Lithographiemaske. An den Proben für diese Arbeit wurde hauptsächlich Positivlack *AR - P5350* der Firma ALLRESIST verwendet. Zur Entwicklung wird der Developer *AR 300 - 35* verwendet, der im Verhältnis 1 : 2 mit deionisiertem Wasser verdünnt wird. Folgendes Protokoll wird zur Lithographie der Proben in dieser Arbeit verwendet^[30]

1. Spincoating bei 4000 rpm⁴ für 30 Sekunden
2. Ausbacken des Lacks für 4 Minuten bei 95 °C auf einer Heizplatte
3. Belichten mit einer Dosis von 55mJ/cm²
4. Entwickeln für 60 Sekunden

⁴Für Proben auf MgO Substraten. Große Glas-Objektträger für Lithographiemasken werden bei 6000 rpm geschleudert

5. Entwicklung mit DI Wasser stoppen und Proben mit technischem Stickstoff trocknen

Die Belichtung der Proben erfolgt entweder mit einer UV-Parallelbelichter oder einem Laserbelichtungssystem *DWL66* der Firma HEIDELBERG INSTRUMENTS. Der Laserbelichtung arbeitet mit einem 442 nm Belichtungslaser (UV g-Linie) und einem 4mm Schreibkopf. Die Position des Schreibkopfs wird mit einer Interferometer-Stage gesteuert, damit wird eine Auflösung von 700 nm erreicht. Allerdings sind diese Strukturgrößen durch die Auflösung des verwendeten Fotolacks limitiert. Dieser resultiert nach dem Entwickeln in einer *Undercut*-Struktur und somit sind die erreichbaren Strukturgrößen auf 2 μm limitiert. Um Zeit und Kosten zu sparen, werden nicht alle Strukturen direkt mit dem Laserbelichter auf die Proben geschrieben, vielmehr wird mit dem Laserbelichter zunächst eine Maske mit dem Negativ der finalen Struktur erstellt. Diese Maske wird anschließend mit dem UV-Parallelbelichter auf die Probe übertragen. Insb. Strukturen, die häufig auf verschiedene Proben angewendet werden, wie beispielsweise Hall-Bars oder Kontaktstreifen für Transportmessungen, lassen sich hiermit deutlich effizienter herstellen.

Die anschließende Strukturierung erfolgt mittels physikalischem Ätzen: Hierzu wird in eine Hochvakuumkammer Argon eingelassen und ionisiert. Mittels einer Hochspannung werden die Argon-Ionen auf die Probe beschleunigt und durch StröÙe werden Atome aus der Probenoberfläche herausgelöst. Die herausgelösten Ionen werden in ein SIMS⁵ Massenspektrometer geführt und quantifiziert. Aus dem Signal des Massenspektrometers lässt sich somit während des Ätzens beobachten, wie weit der Ätzvorgang fortgeschritten ist, d.h. in welcher Schicht sich der Ionenstrahl gerade befindet. Der Fotolack, der vor dem Ätzvorgang aufgebracht worden ist, wirkt hier als Schutzschicht. Demzufolge werden nur die Bereiche der Probe geätzt, von denen der Fotolack bei der Entwicklung abgelöst worden ist.

⁵Secondary Ion Mass Spectrometry

3.2 Analyse

Röntgenbeugung

Röntgenbeugung ist ein mächtiges und weit verbreitetes Werkzeug zur Analyse der Kristallstruktur.^[31] Hierzu wird kollimierte, monochromatische Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Probe fokussiert und an den Kristallebenen zur Interferenz gebracht. Die Interferenz ergibt sich aus der *Bragg-Gleichung*

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (3.1)$$

wobei d den Netzebenenabstand angibt. In einem kubischen Kristallsystem kann dieser Netzebenenabstand ausgedrückt werden anhand der *Miller-Indizes* und der Gitterkonstante a

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.2)$$

Analog dazu lässt sich die Interferenzbedingung auch für ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten a und c aufstellen

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3.3)$$

Mit diesem Formalismus lassen sich zunächst nur die Winkel 2θ bestimmen, unter denen bei bekannter Kristallstruktur ein Reflex zu erwarten ist. Zur Berechnung der relativen Intensitäten der Reflexe müssen die folgenden Beiträge berücksichtigt werden:

1. Der Strukturfaktor. Hierin sind die Informationen über die Kristallstruktur enthalten. Er wird aus der Fouriertransformierten der Ladungsdichteverteilung im Festkörper hergeleitet

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.4)$$

mit den Formfaktoren f_n und atomaren Koordinaten u, v, w .

2. Multiplizität. Dieser Faktor berücksichtigt, dass Reflexe zu bestimmten Streuvektoren mehrfach auftreten. So gilt z.B. $d_{100} = d_{010} = d_{001}$.

3. Lorentz-Polarisationsfaktor-Faktor. Dieser Faktor berücksichtigt den Einfluss der Geometrie auf die Intensität, z.B. die endliche Strahldivergenz, und Polarisierungseffekte. Für Pulverproben und pulverähnliche Dünnschichtproben ist dieser gegeben durch

$$LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta + \cos \theta} \quad (3.5)$$

4. Absorptionsfaktor. Die einfallende Strahlung wird nicht komplett reflektiert, sondern abhängig von Geometrie und Probenmaterial anteilig absorbiert
5. Temperatur- oder *Debye-Waller*-Faktor. Die Atome im Kristallgitter führen für $T \neq 0\text{K}$ eine Eigenbewegung aus und vibrieren um ihre Ruhelage. Dadurch ändert sich der Formfaktor wie folgt:

$$f = f_0 e^{-M} \quad , \quad M = \frac{6h^2 T}{mk_B \Theta} \left(\phi(x) + \frac{x}{4} \right) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (3.6)$$

Hier gibt Θ die *Debye*-Temperatur an, und es gilt $x = \Theta/T$.

Damit gilt für die relativen Intensitäten⁶

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (3.7)$$

Neben den Intensitäten der Reflexe ist die Peak-Verbreiterung⁷ eine wichtige Größe in der Röntgenbeugung. Ein wesentlicher Beitrag zur Peak-Verbreiterung ist die Kristallitgröße.

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.8)$$

Hier gibt B die Halbwertsbreite der Beugungslinie und t die Größe der Kristallite an. Des Weiteren führen Dehnung und Spannung innerhalb des Kristalls ebenfalls zu einer Verbreiterung. Für eine Gauss-förmige instrumentelle Verbreiterung und Lorentz-artige Faltung von Dehnung und Spannung setzt sich die experimentelle Verbreiterung wie folgt zusammen:

$$B_{\text{exp}}^2 = B_{\text{size}}^2 + B_{\text{strain}}^2 + B_{\text{inst}}^2 \quad (3.9)$$

⁶für ein Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie. Für andere Beugungsverfahren ergeben sich abweichende Beiträge

⁷Verbreiterung bezieht sich auf die Linienbreite, die instrumentell durch die endlich Strahldivergenz vorgegeben ist

B_{inst} kann hierbei durch Eichmessungen an Einkristallen bestimmt werden. Die Separation von B_{size} und B_{strain} erfolgt, indem man $B\cos\theta$ als Funktion von $\sin\theta$ in einer sog. *Williamson-Hall-Analyse* aufträgt. Unter Verwendung der *Scherrer-Formel* folgt hieraus

$$b\cos\theta = -2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)\sin\theta \quad (3.10)$$

Experimentell steht zur Röntgenbeugung ein PHILIPS X' PERT PRO MPD Diffraktometer zur Verfügung. Die Röntgenröhre emittiert Cu K_α -Strahlung ($\lambda = 1.5419\text{\AA}$). Die Strahlung kann wahlweise mit einer Liniefokus-Optik mit einem Parallel-Divergenz-Schlitz kollimiert werden oder mit einem Punktfokus Kollimator. Das Gerät ist mit einem 1D-Detektor ausgestattet, die Divergenz der einfallenden Strahlung kann mit einem *Parallel Anti Scatter Slit* reguliert werden. Das Goniometer des Diffraktometers ist in *Bragg-Brentano-Geometrie* ausgelegt. Hiermit lassen sich Beugungen um die zwei Achsen 2θ und ω ⁸ aufnehmen (Abb. 3.4b). Zur Analyse der Texturierungen kann das Diffraktometer

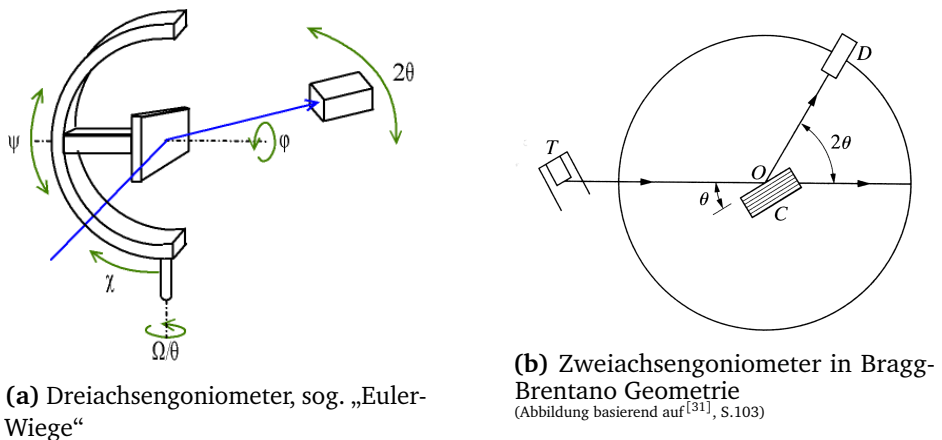


Abbildung 3.4. Messgeometrien zur Röntgenbeugung

um ein Dreiachsengoniometer, eine sog. *Euler-Wiege* ergänzt werden. Hiermit lassen sich Beugungen um die Achsen 2θ , ϕ und ψ aufnehmen (Abb. 3.4a). Zur Strukturanalyse in dieser Arbeit werden verschiedene Röntgenbeugungen herangezogen:

⁸Einige Autoren verwendet hier auch die Bezeichnung θ

- **Gonio-Scan:** In dieser Geometrie gilt für die Achsen die Bedingung $\omega = 2\theta/2$. Hiermit werden die Netzebenenscharen in out-of-plane Richtung zur Interferenz gebracht.
- **Rocking-Kurve:** Hierbei wird für einen festen Winkel 2θ ein Scan um die ω -Achse durchgeführt. Diese Messung dient zur Analyse der Orientierung der Kristallite, die zu einem gemeinsamen reziproken Gittervektor gehören.
- **$2\theta - \omega$ -Scan:** In dieser Geometrie gilt $\omega = 2\theta/2 + \Delta\omega$ mit einem festen $\Delta\omega$. Hiermit werden Netzebenenscharen zur Interferenz gebracht, die relativ zur Substratoberfläche verkippt aufgewachsen sind.

Zudem kann die Temperatur der Probe bei der Messung mit einem selbst konstruierten Cryostaten zwischen -120°C und 200°C variiert werden. Hierzu wird die Probe auf einen Kupferblock im Vakuum positioniert, der von flüssigem Stickstoff durchströmt wird. An dessen Oberfläche befindet sich ein meanderförmiger Heizleiter und ein PT1000 Sensor zur Temperaturregelung.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Röntgenfluoreszenz

Viele Eigenschaften der magnetokalorischen Materialien hängen essenziell von deren chemischer Zusammensetzung ab, insb. die Temperatur, bei der die Martensit-Austenit-Umwandlung statt findet. Die Analyse dieser Stöchiometrie wird mittels Röntgenspektroskopie durchgeführt. Zunächst wird dazu ein Elektron in einer kernnahen Schale ins Kontinuum angeregt. Diese Anregung kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen: Zum einen kann die Probe mit Röntgenstrahlen breitbandig angeregt werden. Hierfür steht ein selbst entwickelter Aufbau mit einer Silber-Röntgenröhre mit einer maximalen Energie von $E_{h\nu} = 40\text{ keV}$ zur Verfügung, man spricht in diesem Fall von *Röntgenfluoreszenz*. Zum anderen kann die Probe im Rasterelektronenmikroskop mit einem Elektronenstrahl mit maximal $E_{e^-} = 20\text{ keV}$ angeregt werden, diese Methode wird als *energiedispersive Röntgenspektroskopie* bezeichnet. Der Rekombinationsprozess, der der Spektroskopie zugrunde liegt, ist bei beiden Methoden der Gleiche. Das „Loch“ in der kernnahen Schale wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, die charakteristische, elementspezifische Energiedifferenz (s. Abb. 3.5) wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert, welche

von einem Halbleiterdetektor aufgenommen wird. Anhand eines numerischen

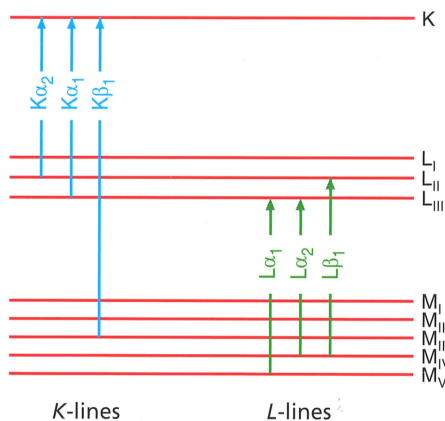


Abbildung 3.5. Termschema der inneren Atomshalen und die erlaubten Übergänge nach Dipol-Auswahlregeln^[32]

Modells, dass u.a. den Absorptionsprozess⁹, Rekombinationsprozesse, *Escape-Peaks* und Compton-verschobene Linien berücksichtigt, kann anschließend die Stöchiometrie quantifiziert werden. Viele in dieser Arbeit untersuchte Proben enthalten Aluminium. Aufgrund der niedrigen Fluoreszenz-Ausbeute von Aluminium und aufgrund von Filtern in der XRF-Anlage ist die Auswertung hiervon nicht möglich. Eine Quantifizierung hiervon ist nur im Rahmen von EDX möglich. Weitere Analyseverfahren wie ICP-OES und TOF-SIMS sind in dieser Arbeit nicht durchgeführt worden, da diese die Probe zerstören würden.

Magnetometrie

Die Magnetisierungen wurden bestimmt einem *Vibrating Sample Magnetometer* (Quantum Design PPMS am IFW-Dresden). Hierin wird die Probe in einem homogenen Magnetfeld aufmagnetisiert und in Schwingung versetzt. Sog. *Pick-up*-Spulen messen die Änderung des magnetischen Flusses, woraus bei bekannter Probenmasse das Moment berechnet werden kann. Die Probenmasse bei Dünnschicht-Proben wird berechnet aus der chemischen

⁹welcher sich für zwischen EDX und XRF grundlegend unterscheidet

Zusammensetzung, der Schichtdicke, die mittels Röntgen-Reflektometrie gemessen wird und der Oberfläche, die in einem digitalen optischen Mikroskop bestimmt wird.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist eine Methoden, um die Wärmemenge zu bestimmen, die nötig ist, um eine bestimmte Temperaturänderung in einem Material zu erzielen. Die Messungen in dieser Arbeit sind mit *leistungskompensierten* Kalorimetern durchgeführt werden. Das Kalorimeter besteht aus zwei baugleichen Mikro-Öfen, in einem befindet sich die untersuchende Probe, in dem anderen eine Referenzprobe mit bekannten Eigenschaften. Während des Aufheizens werden beide Öfen mit der selben Leistung versorgt. Bei idealer thermischer Symmetrie ist die Temperatur in beiden Öfen gleich. Durch Reaktionen der Probe, z.B. Phasenübergänge, können jedoch Asymmetrien auftreten, die in Temperaturunterschieden resultieren. Dieser Temperaturunterschied ist gleichzeitig das Messsignal und die Zielgröße des Temperatur-Regelkreises. Durch diesen Temperaturunterschied wird die Leistung an den Öfen angepasst, die kompensierende Heizleistung ΔP ist hierbei proportional zum Temperaturunterschied ΔT . Die abgegebene oder aufgenommene Wärme entspricht hierbei dem zeitlichen Integral über ΔP . Anhand von Kalibrierungen muss die Proportionalitätskonstante zwischen dem Wärmefluss ϕ und der Temperaturdifferenz bestimmt werden.

Eine Hauptanwendung von DSC ist die Messung der spezifischen Wärmekapazität C_p der Probe. Aus dem gemessenen Wärmefluss ϕ und der Heizrate während der Messung β ergibt sich diese als

$$\frac{\phi}{\beta} = \frac{dq/dt}{dT/dt} = \frac{dq}{dT} = C_p \quad (3.11)$$

Herstellung von magnetokalorischen Materialien

4.1 Dünnschicht-Formgedächtnislegierungen

In dieser Arbeit werden Proben magnetokalorischer Materialien mit sehr unterschiedlichen Massen untersucht, sowohl Dünnschicht-Systeme in der Größenordnung von $m \approx 100 \mu\text{g}$ als auch *bulk*-Materialien mit $m \approx 10 \text{mg}$ für die jeweils unterschiedliche Herstellungsverfahren eingesetzt werden. Der wesentliche Vorteil von Sputter-Deposition von Dünnschichtproben besteht darin, dass Stöchiometrieserien mit deutlich geringerem Zeit- und Materialaufwand durchgeführt werden können als beispielsweise mittels Vakuum-Lichtbogen-Schmelzen. Daher wird der Einfluss der Zusammensetzung der Materialien zunächst an Dünnschichtproben untersucht, die auf einkristalline Magnesiumoxid-Substrat aufgebracht werden. Da die Masse dieser Substrate mehrere Größenordnungen über der Masse der dünnen Schichten liegt, wird die gesamte Wärme, die beim strukturellen Phasenübergang von der Martensit-Phase in die Austenit-Phase frei wird auf einer Zeitskala von 10 ns in das Substrat dissipiert. Die Messung einer adiabatischen Temperaturänderung ΔT ist damit unmöglich. Um diese Wärmesenke entfernen zu können, wird zwischen das Substrat und die magnetokalorische Schicht eine Opferschicht aus Vanadium deponiert, die anschließend selektiv nasschemisch entfernt

werden kann, so dass eine freistehende dünne Schicht ohne Substrat übrig bleibt (siehe Kap. 3.1).

Vanadium wächst epitaktisch auf Magnesiumdioxid auf mit einer Gitterfehl-anpassung von nur 2.3%, wobei die beiden Gitter um 45° gegeneinander ge-dreht liegen. Die hier untersuchten Heusler-Legierungen Ni-(Co-)Mn-Sn und Ni-(Co-)Mn-Al wiederum wachsen mit einer Gitterfehl-anpassung von 2.0% auf Vanadium auf. Zudem ist Vanadium sowohl aus chemischer Sicht bzgl. der selektiven Ätzbarekeit als auch hinsichtlich der Epitaxie ein gut geeignetes Mate-rial als Opferschicht. Allerdings wächst Vanadium beim Raumtemperatur nicht epitaktisch auf MgO auf, sondern bildet eine amorphe Schicht. Selbst nachträg-liches Auslagern bei hohen Temperaturen führt hier nicht zu einer Rekristallisa-tion. Während des Depositionsprozesses ist eine minimale Substrattemperatur von 473 K erforderlich für epitaktisches Schichtwachstum. Noch höhere Tem-peraturen führen zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit. In früheren Studien über Vanadium als Zwischenschicht in Heusler-Sandwich-Strukturen wurde berichtet, dass es zu Interdiffusionen oberhalb einer kritischen Tem-peratur kommt, die zu signifikanten Veränderungen der Schichteigenschaften führen^[33]. Um diese kritische Temperatur an den hier verwendeten Legierun-gen zu untersuchen, werden MgO/V(35nm)/NiMnSn(200nm)/MgO(2.5nm) Schichtsysteme bei verschiedenen Temperaturen für jeweils eine Stunde aus-gelagert. Bei Probertemperaturen oberhalb von 550 °C verschieben sich die Beugungsreflexe des Heuslers zu höheren Gitterkonstanten, was auf uner-wünschte Strukturumwandlungen hindeutet. Solche Umwandlungen werden bei Schichten ohne Vanadium-Buffer nicht beobachtet, somit deutet dies auf das Einsetzen von Interdiffusion hin. Die Depositionstemperatur auf eine Vanadium-Opferschicht muss damit kleiner als 550 °C gewählt werden.

Zusätzlich wird mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) aus einer Probe NiCoMnAl auf Vanadium, welche bei 500 °C deponiert wurde, eine Lamella senkrecht zur Oberfläche geschnitten. An dieser Lamella wird ein Tiefenprofil mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie aufgenommen (Abb. 4.1). Im Rahmen der Messungenauigkeiten ist hier keine Interdiffusion von Vanadium in den Heusler zu beobachten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Tie-fenprofilmessungen mittels *Auger*-Elektronen-Spektroskopie (Sputter-AES).

Um eine Kristallisation der magnetokalorischen Schicht in der $L2_1$ - bzw. $B2$ -Phase zu erreichen, ist jedoch eine bestimmte Mindesttemperatur erforderlich, insb. entsteht diese Phase nicht durch Deposition bei Raumtemperatur. Zur

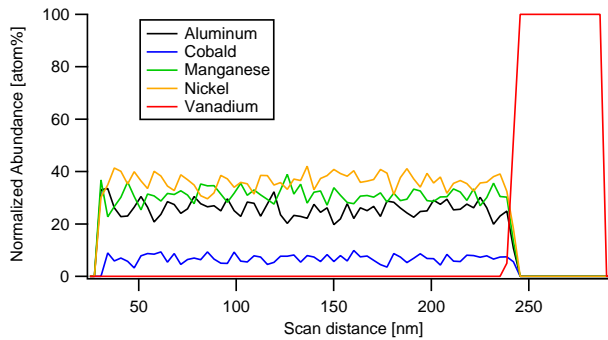


Abbildung 4.1. EDX Linienmessung auf einer TEM-Lamelle: Das Tiefenprofil von NiCoMnAl auf einem Vanadium-Buffer.

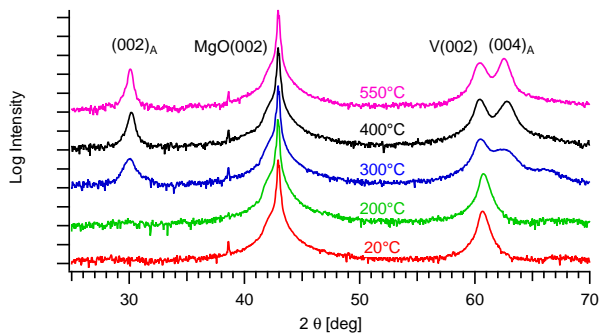


Abbildung 4.2. Röntgenbeugung an NiMnSn: Kristallstruktur abhängig von der Depositionstemperatur

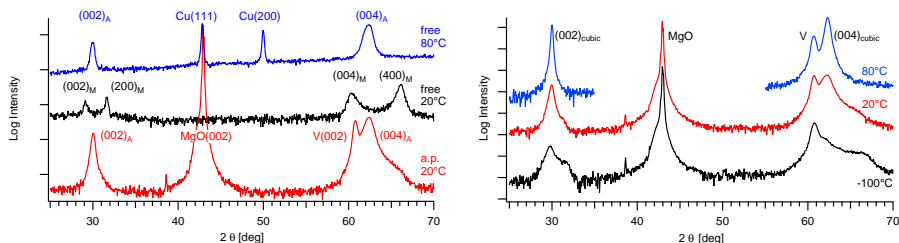


Abbildung 4.3. Röntgenbeugung an NiMnSn: (l) as prepared (rot), freistehend auf Glas bei 20°C (schwarz) und bei 80°C (blau); (r) Martensitische Transformation der as prepared Schicht bei -20°C (schwarz), 20°C (rot) und 80°C (blau).

Ermittlung der Mindesttemperatur wird eine Serie von NiMnSn-Schichten mit verschiedenen Substrattemperaturen von 20°C bis 550°C erstellt und jeweils die Struktur mittels Röntgenbeugung untersucht (Abb. 4.2). Die XRD Messung zeigt, dass die (002)- und (004)-Reflexe, welche zur kubischen Austenit-Phase des Heuslers gehören, erst ab einer Substrattemperatur von 300°C auftauchen. Somit kann der zulässige Temperaturbereich für die Deposition von der SMA-Schichten zwischen 300°C und 500°C identifiziert werden.

Um den Einfluss des Substrats auf die Eigenschaften der Schicht zu untersuchen, wird die Struktur von $\text{Ni}_{50.2}\text{Mn}_{34.4}\text{Sn}_{15.4}$ as prepared auf MgO und freistehend auf Glas verglichen. Die Röntgenbeugungen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Die rote Kurve, die zu der as prepared-Probe gehört, zeigt deutlich die kubische Austenite-Phase mit den (002)_A und (004)_A Reflexen. Die „Schulter“ auf der rechten Seite des (004)_A-Peaks ist ein Hinweis darauf, dass sich in der Probe außerdem Material in der Martensit-Phase befindet. Durch die Verzerrung des Martensit-Gitters können die (400)_M und (004)_M-Reflexe jedoch nur in einem $2\theta - \omega$ -Scan mit $\Delta\omega \neq 0$ beobachtet werden. Nach Freistellen der NiMnSn-Schicht durch Ätzen der Opferschicht und anschließendem Eintrocknen auf einen Glas-Probenträger wird die Struktur erneut untersucht (schwarze Kurve). Die Reflexe der Austenit-Phase sind verschwunden, stattdessen sind vier Reflexe der Martensite Phase, (002)_M, (200)_M, (004)_M, (400)_M aufgetaucht.¹ Die roten und die schwarze Kurve wurden bei

¹Diese konnten bereits ohne $\Delta\omega$ -Versatz gemessen werden, da die Schicht nicht perfekt plan und parallel zur Oberfläche des Glas-Objektträgers eintrocknet, sondern Falten wirft, wodurch die Symmetrie der Vorzugsorientierung der Netzebenen in der Probe gebrochen wird. Sie verhält sich somit ähnlich zu einem polykristallinen Pulver.

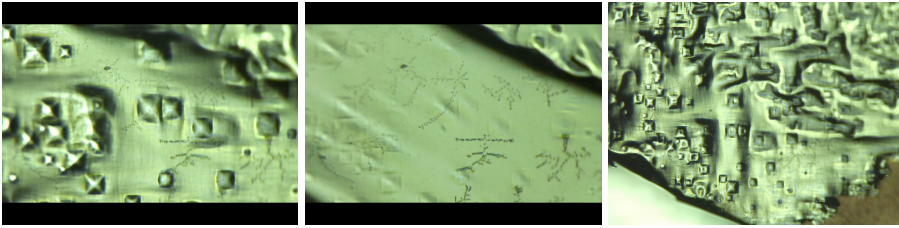


Abbildung 4.4. Beobachtung der Martensitischen Transformation mit einem optischen Mikroskop: 20°C (l), 60°C (m) und nach erneuter Abkühlung auf 20°C (r). Gesamtbreite des Bildausschnitts: 305 μm Die Aufnahmen aus der Aufheizphase wurden im Rahmen eines Videos, die finale Aufnahmen als Standbild aufgenommen, daher unterscheiden sich hier die Bildformate.

der selben Temperatur gemessen und zeigen unterschiedliche Phasen des Materials. Das bedeutet also, dass durch das Entfernen des Substrats die Austenit-Starttemperatur zu höheren Temperaturen verschoben worden ist. Somit induziert das Substrat eine Verzerrung in der Schicht, die die martensitische Transformation benachteiligt. Durch das Entfernen des Substrats und damit dieser Verzerrung, wird die Martensit-Phase bei dieser Stöchiometrie und Temperatur bevorzugt. Durch Erhitzen der Schicht auf 80°C wird erneut die Austenit-Phase wiederhergestellt (blaue Kurve).² Dieses Verhalten der Verbreiterung und Verschiebung der Übergangshystere durch das Substrat ist für NiMnGa-Legierungen auf Opferschichten aus Chrom bereits in früheren Studien analog zu den hier gefundenen Ergebnissen zu NiMnSn untersucht worden^[29].

Die magnetokalorischen Schichten, die von ihrem Substrat gelöst wurden, sind dementsprechend weniger an einer mechanischen Eigenbewegung gehindert. Dadurch ist es möglich, die in Abb. 4.3 durch XRD beobachtete Transformation auch optisch sichtbar zu machen. Hierzu wurde die Schicht freigestellt und für weitere Beobachtungen auf ein Kupfer-TEM-Netz mit SiO₂-Beschichtung eingetrocknet. Mit einem optischen Mikroskop bei 1000-facher Vergrößerung wurden die Aufnahmen in Abb. 4.4 auf einer Heizplatte angefertigt. Bei Raumtemperatur erkennt man zunächst deutlich die pyramidenförmige Martensite-Struktur. Durch Aufwärmen auf 60°C wandelt das

²Die zusätzlichen Cu(111) und Cu(200)-Reflexe stammen vom Heizblock unterhalb der Probe im XRD-Cryostaten

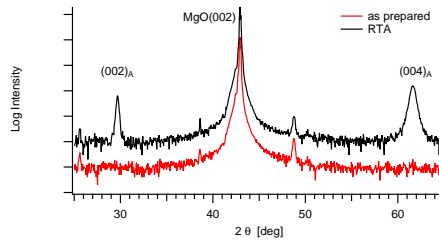


Abbildung 4.5. Einfluss von *Rapid Thermal Annealing* auf die Kristallstruktur von NiCoMnSn: *as prepared* (rot) und nach 30 Sekunden Wärmebehandlung (schwarz)

Material in die Austenit-Phase um, so dass eine glatte Schicht ohne die Pyramidenstruktur beobachtet werden kann. Diese Aufnahmen wurden im Bereich des planen Randes des TEM-Netzes durchgeführt, somit ist auszuschließen, dass es sich um Artefakte handelt, die durch das Netz zu begründen sind. Nach anschließender Wartezeit, in der die Heizplatte sich erneut auf Raumtemperatur abkühlt, wird die Martensit-Struktur wiederhergestellt. Da die Martensit-Phase während der Transformation neu nukleiert wird, unterscheiden sich die Zustände vor und nach der Transformation.

Das sog. *Rapid Thermal Annealing* ist eine weitere Methode zur thermischen Nachbehandlung von dünnen Schichten neben dem konventionellen Auslagern in einem Vakuumofen. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren besteht darin, dass Rekristallisationsprozesse („Ausheilen“) und Diffusion auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden. RTA arbeitet mit wesentlich höheren Temperaturen (bis zu 1000°C) und -rampen, dafür aber mit erheblich kürzeren Prozesszeiten (wenige Sekunden).^{[34][35]} Da in dem bisher betrachteten Temperaturbereich weder eine Kristallisation von kalt deponiertem Vanadium, noch von den magnetokalorischen Heusler-Schichten mit konventionellem Auslagern erzielt werden konnte, wird die Eignung von RTA hierfür untersucht.

Die Strukturuntersuchungen hierzu an kalt deponiertem NiCoMnSn auf ebenfalls kalt deponiertem Vanadium sind in Abb. 4.5 dargestellt. An der unbehandelten Probe (rote Kurve) ist nur ein Beugungsreflex des Substrats zu erkennen, jedoch erwartungsgemäß kein Reflexe von einer der Schichten. Durch Behandlung im RTA für 30 Sekunden bei 960 W wird die Probe auf eine Maximaltemperatur von 740°C aufgeheizt. Anschließend sind im XRD

deutlich die $(002)_A$ und $(004)_A$ Peaks der Austenit-Phase zu erkennen.³ Da die Rockingkurve des $(004)_A$ -Peaks nur eine Halbwertsbreite von 1.2° zeigt, liegt hier eine hoch texturierte Schicht vor. RTA ist somit ein geeignetes Verfahren, um eine Kristallisation von kalt deponierten NiCoMnSn Schichten auf einer amorphen Vanadium Schicht zu erzielen.

Ein vielversprechendes Material aus der Familie der NiMn-basierten Heusler-Legierungen ist nicht-stöchiometrisches NiCoMnAl. Ausgehend von magnetischen Messungen kann hierfür eine relative Kühlleistung

$$\text{RCP} = \Delta S_{\max} \delta T_{FWHM} \quad (4.1)$$

im Bereich von 300J/kg bei einem Feld von $\mu_0 H = 5\text{T}$ berechnet werden. Dieser Wert ist vergleichbar mit anderen vielversprechenden Dünnschicht-Systemen wie FeRh^[36], MnAs^[37] und $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ ^[38]. NiMnAl zeigt ebenfalls eine martensitische Transformation mit einer sehr schmalen Übergangshysterese (wenige Kelvin) (Abb. 4.6). Allerdings ist NiMnAl über den gesamten Temperaturbereich paramagnetisch, somit ist dieses Material ungeeignet für magnetokalorische Anwendungen. Durch die Substitution von Nickel durch Kobalt ist es jedoch möglich, eine ferromagnetische Heusler-Legierung mit einer Curie-Temperatur oberhalb von Raumtemperatur herzustellen, die ebenfalls eine martensitische Transformation zeigt. Die Curie-Temperatur hängt hierbei direkt von der Kobalt-Konzentration ab, während sie für $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{32}\text{Al}_{18}$ bei $T_c = 300\text{K}$ liegt, steigt sie für $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$ bereits auf $T_c = 429\text{K}$ an. Analog zum NiMnSn (vgl. Abb. 2.1) hängt auch bei NiCoMnAl die Übergangstemperatur von der Anzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle ab. Daher wird zunächst eine Stöchiometrie bestimmt, bei der die Übergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt. Diese Untersuchungen sollen als Basis für die Herstellung von Bändern mittels Schmelz-Schleudern dienen.

Hier wird eine Serie von Proben auf MgO(001)-Substraten mit 35 nm Vanadium Buffer bei 500°C mit 50 nm Schichtdicke deponiert. Nach der Deposition werden die Schichten zunächst 10 Minuten auf der Depositionstemperatur gehalten und danach mit einer Rampe von 15K/min abgekühlt. Um eine Oxidation in der Atmosphäre zu verhindern, werden abschließend 2 nm MgO als *capping layer* evaporiert. Die Stöchiometrie wird über die Leistungen an

³Der Beugungsreflex bei $2\theta = 48.7^\circ$ gehört zu der binären Ni_3Mn -Phase.

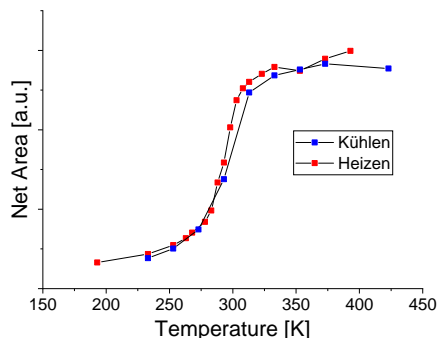


Abbildung 4.6. Martensitische Transformation in nicht stöchiometrischem NiMnAl, ausgewertet über die Fläche unter dem (004)-Peak in der Röntgenbeugung

den Mangan- und Aluminium Sputter-Quellen eingestellt. Da die Fluoreszenz-Ausbeute von leichten Atomen wie Aluminium sehr gering ist, kommt für die Bestimmung der Zusammensetzung nur EDX infrage. Neben dem Einfluss der Zusammensetzung ist außerdem der Substrateinfluss zu klären, der beim NiMnSn bereits zu einer Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen geführt hat.

Abbildung 4.7 zeigt die Übergangshystere exemplarisch an zwei verschiedenen Stöchiometrien. $\text{Ni}_{41.0}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{13.8}$ (links) wurde hier mittels Röntgenbeugung auf Substrat und Vanadium gemessen. Gezeigt ist hier jeweils die Fläche unter dem (004)-Peak im XRD-Spektrum bei verschiedenen Temperaturen, der zur kubischen Austenit-Phase gehört.⁴ Durch das hinzufügen von Kobalt verbreitert sich die Übergangshystere deutlich auf $\Delta T \approx 50$ K. Ebenso vergrößert sich die Verschiebung durch das Substrat. Die freigestellte $\text{Ni}_{41.0}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{13.8}$ -Schicht befindet sich bei Raumtemperatur vollständig in der Martensit-Phase. Erst bei $A_s = 450$ K beginnt die Umwandlung. Da höhere Temperaturen mit dem XRD-Cryostaten nicht erreichbar sind, kann die Hystere der freistehenden Schicht nicht aufgenommen werden. Da die Curie-Temperatur ebenfalls überschritten wurde, kann diese auch nicht magnetisch bestimmt werden, die einzige Alternative wäre eine elektrische Transportmessung im Vakuumofen. Um den Übergang der freistehenden Schicht

⁴Insb. bei freistehenden Filmen sind die Peaks mitunter stark verrauscht. In dem Fall wird das Signal neben der Erhöhung der Integrationszeit während der Messung durch Fitten der Peaks mit *Pseudo-Voigt*-Potenzialen verbessert.

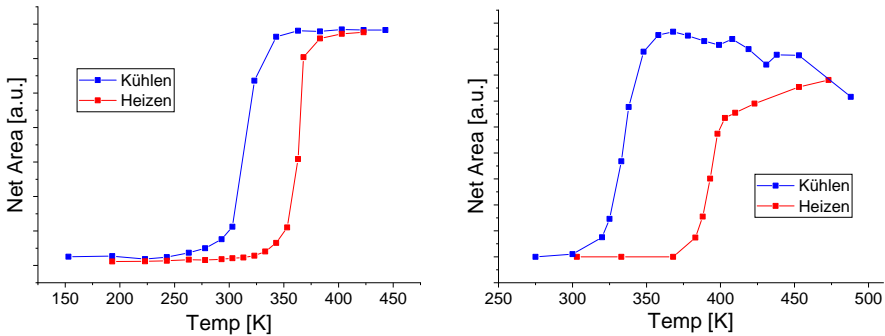


Abbildung 4.7. Martensitische Transformation in $\text{Ni}_{41.0}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{13.8}$ auf MgO mit Vanadium-Buffer (I) und in $\text{Ni}_{40.7}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.6}\text{Al}_{14.3}$ freistehend, ausgewertet über die Fläche unter dem (004)-Peak in der Röntgenbeugung

zu niedrigen Temperaturen zu verschieben, wird der Mangan-Anteil verringert und der Aluminium-Anteil erhöht. Der Übergang einer freistehenden $\text{Ni}_{40.7}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.6}\text{Al}_{14.3}$ -Schicht ist in Abb. 4.7 (rechts) dargestellt. Die Breite der Hysterese ist hier mit $\Delta T \approx 60 \text{ K}$ breiter als bei der vorher diskutierten Schicht. Oberhalb von 400 K stimmen Hin- und Rückweg der Hysterese nicht überein. Hierbei handelt es sich jedoch um ein Messartefakt, da das kohärente Probenvolumen, welches den (004)-Peak hervorruft, neben dem Anteil der Austenit-Phase auch durch Verkippungen der Netzebenen gegenüber der *out of plane*-Richtung beeinflusst wird. Die freistehende Schicht kann sich jedoch mechanisch bewegen, wodurch die Orientierung der Austenit-Kristallite im Hin- und Rückweg nicht zwangsläufig übereinstimmen muss.

Diese Stöchiometrie stellt damit einen geeigneten Startwert für die Herstellung von Melt-spun Ribbons dar. Allerdings zeigt sich hier auch eine Herausforderung. Basierend auf den gemessenen Stöchiometrien erhält man ein e/a -Verhältnis von 7.89 für $\text{Ni}_{41.0}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{13.8}$ und 7.86 für $\text{Ni}_{40.7}\text{Co}_{10.4}\text{Mn}_{34.6}\text{Al}_{14.3}$, demnach führt ein $\Delta e/a = 0.03$ zu einer Verschiebung der Übergangstemperatur von 70 K. Die Genauigkeit der Stöchiometrie auf diesen Niveau vorzugeben, ist mit dem vorhandenen Equipment praktisch unmöglich. Bei der Probenpräparation kommt es zwangsläufig zu einem Materialabtrag auf den Sputter-Targets. Bei Herstellung von bis zu sechs Proben an einem Tag, kann die Änderung der Dicke dieser Targets im Verlauf der Herstellungsserie über mehrere Tage hinweg nicht vernachlässigt werden.

Somit ist das Verhältnis von Depositionsrates zu Leistung an der Sputterquelle nicht konstant. Darüber hinaus ist eine hinreichend genaue Bestimmung der Kompositionen aufgrund von Ungenauigkeiten in der EDX-Analytik nicht möglich. Dies wird am Ende des folgenden Abschnittes 4.2 noch diskutiert werden. Die reproduzierbare Herstellung von Dünnschichtproben ist somit ein ambitioniertes Ziel. Zielführender ist daher die iterative Anpassung der Leistungen an den Sputterquellen und eine herstellungsbegleitende Charakterisierung der Proben entweder mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugung oder mittels Transportmessungen im Helium-Cryostaten. Letzteres ist ebenfalls sowohl an Schichten auf Substrat als auch an freistehenden Schichten möglich. Die Schichten auf Substrat können direkt auf einen speziellen Probenhalter mit Messkontakten (*Chip Carrier*) montiert werden. Für präzise Messungen mit wohl definierten Geometrien ist hier im Vorfeld eine lithographische Strukturierung notwendig. Ist diese Präzision nicht erforderlich, kann die Probe direkt an 4 Punkten mittels Ultraschall-Schweißen (*Bonding*) kontaktiert werden und über die *van der Pauw*-Methode ausgewertet werden. Für Dünnschichtproben ist zunächst die lithographische Herstellung von Mess-Substraten möglich. Hier werden vier parallele Gold-Leiterbahnen auf einen Siliziumdioxid-terminierten Siliziumwafer aufgebracht. Somit ist die Oberfläche die gleiche wie auf Glas-Objekträgern. Die freistehende Schicht wird auf diese Leiterbahnen eingetrocknet. Diese Leiterbahnen können im Gegensatz zu der freien Schicht gebondet werden, somit können Vier-Punkt-Messungen durchgeführt werden.

Detaillierte Abhandlungen zu kristallographischen Betrachtungen der Martensitischen Transformation finden sich z.B. in *Teichert, Helmich et al.* ^[39].

4.2 Melt-spun Ribbons

Ausgehend von den Untersuchungen an Dünnschicht-SMAs werden hier zunächst Ribbons mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ hergestellt. Die martensitische Transformation dieser Schichten wird zunächst wieder mittels temperaturabhängiger Röntgenbeugung charakterisiert. Im Gegensatz zu den Dünnschicht-SMAs liegt bei diesen Ribbons kein epitaktisches Wachstum vor, sondern die Ribbons sind polykristallin. Da hierdurch insb. keine Texturierung gegeben ist, sind die Reflexe der Martensit-Phase direkt in Bragg-Brentano

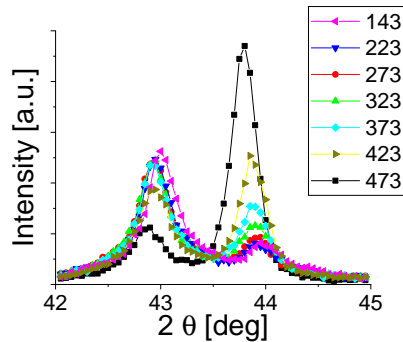


Abbildung 4.8. Temperaturabhängiges XRD an $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$. Die Legende gibt die Messtemperatur in K an.

Geometrie ohne Probenverkipfung $\Delta\omega$ zugänglich. Des Weiteren können somit im selben Gonio-Scan sowohl der fundamentale Peak der kubischen Austenit-Phase (022), als auch der (202)-Martensit-Peak untersucht werden. Für den Temperaturbereich von 143 K bis 573 K ist die martensitische Transformation in Abb. 4.8 dargestellt.

Gemessen wurde die Transformation hier in Heiz-Richtung. Bis 273 K zeigen sich keine nennenswerten Veränderungen der Anteile vom Martensit zum Austenit. Erst zwischen 273 K und 323 K beginnt die Umwandlung, in diesem Bereich ist also A_s zu erwarten. Bei 473 K ist die Umwandlung in die Austenit-Phase noch nicht vollständig abgeschlossen, somit liegt A_f außerhalb des Temperaturbereichs des Cryostaten. Da somit die Hysterese noch nicht vollständig durchlaufen wurde, würde sich die Umwandlung in einer abschließenden Abkühlung in einem sog. *minor loop* befinden, weshalb diese Messung nicht durchgeführt worden ist. Jedoch zeigt diese Messung, dass es prinzipiell möglich ist, Formgedächtnislegierungen⁵ via Schmelzschleudern herzustellen, die vergleichbare Eigenschaften zu Dünnschicht-Systemen zeigen. Um jedoch Proben zu bekommen, die eine Umwandlung im Bereich von Raumtemperatur zeigen, muss die Anzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle weiter gesenkt werden, d.h. das Aluminium / Mangan - Verhältnis muss vergrößert werden. Hierzu wurde im nächsten Schritt die Übergangstemperatur an einer $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{33}\text{Al}_{17}$ -Probe via VSM zu 410 K bestimmt. Unter der gängigen

⁵im Folgenden „SMA“ für *Shape Memory Alloy*

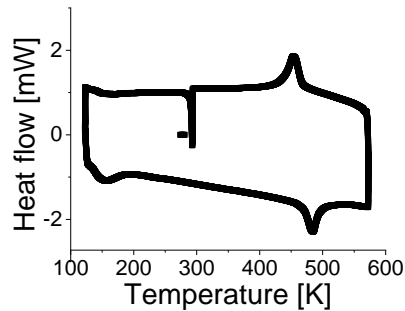


Abbildung 4.9. DSC-Messung an $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ mit $m = 9.9$ mg

Annahme, dass die Übergangstemperatur linear vom e/a -Verhältnis abhängt, wäre somit ein Aluminium-Anteil von 23 bis 25 Atom-% zu erwarten, um einen Übergang bei etwa Raumtemperatur zu bekommen.

Dies steht jedoch in deutlichem Widerspruch zu den Erwartung aus den Dünnschicht-SMAs. Hier zeigt sich jedoch, dass die EDX-Messungen an den Dünnschicht-Proben stark fehleranfällig sind. Um das zu untersuchen, wurde eine Schichtdickenserie an $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{36}\text{Al}_{14}$ ⁶ zwischen 100 nm und $1\ \mu\text{m}$ mit konstant gehaltenen Spannungen an den Sputterquellen hergestellt. Der mittels EDX gemessene, „scheinbare“ Aluminium-Gehalt schwankte hierbei zwischen 14% an der 100 nm-Schicht und 20% an der $1\ \mu\text{m}$ -Schicht. Somit lässt sich der Widerspruch zwischen den Zusammensetzungen von Dünnschicht- und Ribbonproben auflösen, wenn man annimmt, dass eine hinreichend genaue Quantifizierung des Aluminium-Anteils bei dünnen Schichten mit dem zur Verfügung stehenden Equipment nicht möglich ist.

Im Gegensatz zu den Dünnschicht-SMAs steht bei diesen Ribbons ein hinreichend großes Probenvolumen zur Verfügung, um die direkte, kalorische Messung zur Bestimmung des Phasenübergangs durchzuführen. Die DSC-Messung ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die Messung wurde durchgeführt bei einem konstanten LN_2 -Fluss von 50 ml/min und einer Temperaturrampe von 10 K/min. Zunächst wurde das DSC bei 293 K in thermisches Gleichgewicht gebracht, danach wurde die Probe zunächst unterkühlt auf 123 K, anschließend aufgeheizt auf 573 K und danach wieder auf Raumtemperatur abgekühlt,

⁶Diese Zusammensetzungsangabe bezieht sich auf die Messungen an 100 nm Schichten

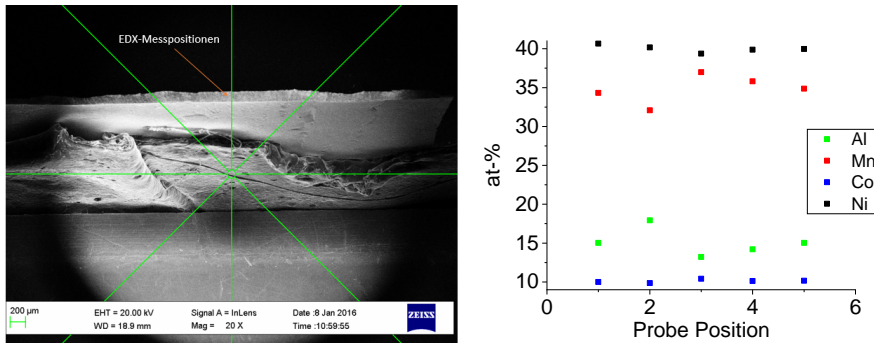


Abbildung 4.10. (l) REM-Bild des aufrecht fixierten Ribbons im REM. Unterhalb des Ribbons ist der Kohlenstoff-Klebeband zu erkennen, das zur leitfähigen Fixierung benutzt wurde. Zudem ist der Messbereich der 5 Messpositionen (r) mit dem orangefarbenen Pfeil markiert. Die Messpositionen wurden auf verschiedenen Höhen auf der Bruchkante, auf einer Linie senkrecht zur Ribbon-Oberfläche aufgenommen.

so dass beide Transformationen gemessen werden können: Die Umwandlung in die Austenit-Phase findet bei 485 K statt und die Rücktransformation in die Martensit-Phase findet bei 454 K statt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Messung in der Röntgenbeugung, da die hier ermittelte A_f -Temperatur im XRD-Cryostaten nicht zugänglich ist.

In Abb. 4.10 (r) erkennt man deutliche Inhomogenitäten der Elementverteilung entlang der Dicke der Ribbons, d.h. senkrecht zur Oberfläche.

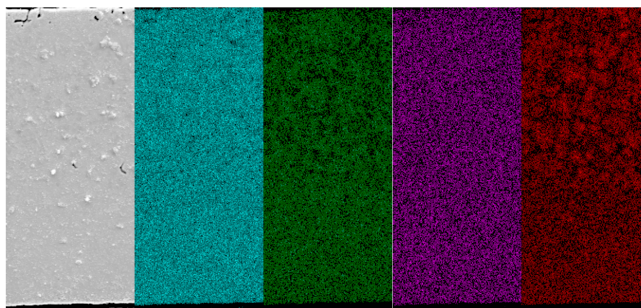


Abbildung 4.11. Elementspezifisches EDX-Mapping. v.l.n.r.: REM-Bild der Messfläche, Nickel (blau), Mangan (grün), Al (violett), Co (rot)

Einen detaillierten Einblick in die Verteilung der Elemente liefert eine elementspezifische, orts aufgelöste EDX-Messung („Mapping“) in Abb. 4.11. Kobalt und Mangan treten bis etwa $2/3$ der Ribbon-Dicke auf der Seite, die in Kontakt mit der Kupferscheibe beim Schmelz-Schleudern war (die obere Seite in der Abbildung), grobkörnig und inselförmig auf. Im unteren Drittel des Bandes, d.h. auf der Seite, die der Kupferscheibe abgewandt war, ist die Verteilung deutlich homogener. Da der Abkühlvorgang auf der „freien“ Seite des Bandes langsamer abläuft, ist das ein Indikator dafür, dass der Abkühlprozess generell zu schnell abläuft. Für nachfolgende Versuche, in einem späteren Projekt nach dieser Arbeit, ist es daher empfehlenswert, das Schmelzschleudern mit einer Stahlscheibe anstelle einer Kupferscheibe durchzuführen, da die thermische Leitfähigkeit von Stahl etwa eine Größenordnung unter der von Kupfer liegt.

4.3 Gadolinium als Benchmark-Material

Für reale Kühlanwendungen sind nur magnetokalorische Materialien interessant, die sich, im Gegensatz zu dünnen Schichten, in größeren Volumina herstellen lassen. Die magnetisch induzierte Temperaturänderung in Dünnschicht-Systemen ist absolut gesehen viel zu klein, um technisch genutzt zu werden. Trotzdem zeigen Dünnschicht-Systeme große Vorteile für die Erforschung der grundlegenden Mechanismen und Eigenschaften der Materialien und eignen sich hervorragend für erste Charakterisierungen neuer Materialsysteme. Die kalorischen Eigenschaften dieser Dünnschicht-Proben lassen sich allerdings nicht mehr mit den üblichen Methoden, wie z.B. DSC charakterisieren. Um neue Messaufbauten, wie z.B. die Infrarot-Kalorimetrie in dieser Arbeit zu validieren, braucht man allerdings ein adäquates Dünnschicht-Material, dessen Eigenschaften, wie z.B. ΔT_{ad} abhängig vom äußeren Feld bekannt sind. Hierfür ist Gadolinium ein hervorragend geeignetes Material, da dessen magnetokalorische Eigenschaften als Bulk-Materialien hinlänglich in der Literatur bekannt sind und seine Eignung für magnetokalorische Anwendungen mehrfach demonstriert worden ist. ^{[40][41]} Die Herstellung von Gadolinium in dünnen Schichten ist insofern anspruchsvoll, als das dieses Material, wie die meisten seltenen Erden, sehr stark oxidiert. Ggf. kann sogar der Sauerstoff-Anteil im Restgas der Vakuum-Kammer einen Einfluss auf die Qualität der Schichten

haben. Erste ΔT_{ad} Messungen an $1.4\ \mu\text{m}$ dicken Schichten von gesputtertem Gadolinium sind bereits veröffentlicht worden, dennoch gibt es bisher keine systematischen Studien zum Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die magnetokalorischen Eigenschaften von Gadolinium.^[42] Lediglich für sehr dünne Filme (etwa 30 nm) von Gadolinium auf Wolfram Substraten sind die magnetischen Eigenschaften vor etwas 20 Jahren bereits gezeigt worden.^{[43][44]} Daher wird hier zunächst der Einfluss von verschiedenen Buffer-Schichten auf das Wachstum von Gadolinium untersucht. Anschließend werden insbesondere die Schichten auf Tantal-Buffer detaillierter mit VSM und elektrischen Transportmessungen, vor allem dem anomalen Hall-Effekt, analysiert.

Aufgrund der Ausstattung der „kleinen“ BESTEC-Sputteranlage mit vier 2-Zoll Quellen mit einer leistungsstarken Turbomolekularpumpe ist für die Herstellung von Ni-Mn-basierten Heusler-Legierungen kein Ausheizen nötig. Da jedoch Gadolinium eine deutlich höhere Affinität zur Oxidation zeigt, wird die Anlage dennoch für die Herstellung der Gadolinium-Schichten zunächst für 2 Tage bei 573 K ausgeheizt, um Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen und insb. um Wasser und damit eine potenziellen Sauerstoff-Quelle zu entfernen. Dadurch wird ein Basisdruck unter $1 \cdot 10^{-10}$ mbar⁷ erreicht. Vor dem Ausheiz-Prozess sind die Targets zunächst mit dem Argon-Plasma für 30 min gereinigt worden, um die Oxid-Schicht bereits vor dem Heizen zu entfernen, so dass Oxidationen nicht durch die höhere Temperatur dazu anregt werden, tiefer in das Target-Material zu diffundieren. Da Verunreinigungen auf der Oberflächen des Substrates und des Probenhalters bei Kontakt mit Atmosphäre adsorbieren, werden diese direkt nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer mit folgenden Protokoll gereinigt:

1. Aufheizen von Probenteller und Substrat auf 1073 K für eine Stunde
2. Abkühlen auf Depositionstemperatur und 30 Minuten warten auf thermisches Gleichgewicht
3. Sputterquellen für jeweils 10 Minuten vorsputtern um ggf. Adsorbate zu entfernen
4. Deposition der Schichten auf das Substrat

⁷die Kaltkathoden-Messröhre ist am unteren Messbereich angelangt, daher lässt sich der Basisdruck nur noch oben abschätzen

5. Tantal Deckschicht direkt im Anschluss deponieren, um Reaktionen mit dem Restgas zu minimieren
6. Abkühlen der Schicht auf Raumtemperatur

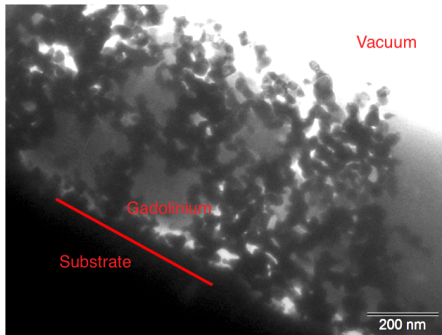


Abbildung 4.12. TEM-Bild an einer Lamelle einer Gadolinium Schicht ohne Buffer-layer und ohne Abdeckschicht, deponiert bei 500°C

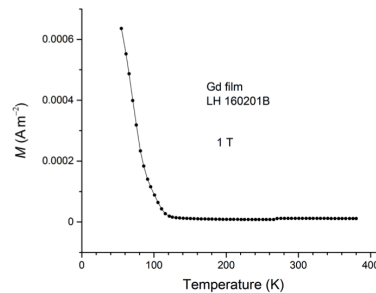


Abbildung 4.13. $M(T)$ in einem Messfeld von 1 T, gemessen im SQUID an einer Probe, die ohne das Reinigungsprotokoll hergestellt wurde

Zum Vergleich ist in Abb. 4.13 die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in einem äußeren Messfeld von 1 T gezeigt, an einer Probe, die ohne das oben beschriebene Reinigungsprotokoll hergestellt wurde. Es handelt sich um eine 50 nm Gadolinium-Schicht, die bei 773 K auf einem thermisch oxidierten Silizium-Substrat deponiert wurde, auf einer 30 nm Tantal Buffer-Schicht mit einer 10 nm Tantal Abdeckschicht. Bis zu einer Temperatur von ≈ 110 K zeigt die Probe ein schwach paramagnetisches Verhalten, die Magnetisierung ändert sich nicht. Erst unterhalb von 100 K beginnt die Magnetisierung mit sinkender Temperatur deutlich zu steigen. Im Bulk-Material zeigt Gadolinium eine Curie-Temperatur von 295 K^[41], hier ist insb. kein Übergang in dem $M(T)$ -Graph zu sehen. Sofern es sich bei dem Knick in der Magnetisierungskurve tatsächlich um einen magnetischen Phasenübergang im Gadolinium handelt⁸, liegt dieser mindestens 180 K zu tief.

Mit einem fokussierten Ionenstrahl wurde eine Lamelle aus einer Gadolinium-Schicht geschnitten, die ohne Buffer direkt auf ein siliziumdioxid-

⁸da diese Probe für die zentrale Fragestellung dieses Kapitels nicht infrage kommt, ist das nicht detailliert untersucht worden

terminiertes Siliziumsubstrat deponiert wurde. Diese Lamella zeigt im Transmissions-Elektronenmikroskop kein homogenes Schichtwachstum, sondern eine polykristalline Anordnung von Körnern. Gadolinium-Schichten, die auf gereinigte Wolfram-Substrate deponiert werden, zeigen ebenfalls keine homogene Schichten, sondern Inselwachstum.^[45] Diese TEM-Aufnahme deutet darauf hin, dass diese Schicht auf Si_1O_2 ebenfalls Inseln nach dem *Stranski-Krastanow*-Wachstum ausbildet.^[46] Gadolinium ist dafür bekannt, in einer hexagonalen Struktur mit höchster Packungsdichte (hcp, Raumgruppe P63/mmc) mit der Gitterkonstanten $a = 3.640 \text{ \AA}$ und $c/a = 1.588$ zu kristallisieren.^[47] Neben dieser häufig beobachteten Phase wurde ebenfalls eine kubisch flächenzentrierte Phase mit $a = 5.350 \text{ \AA}$ berichtet.^[48] Für beide Kristallphasen wird zunächst das Röntgenbeugungsbild⁹ simuliert, indem die Bragg-Gleichung für die 2θ -Winkel gelöst wird. Die relativen Intensitäten der Reflexe werden berechnet unter Berücksichtigung des Lorentz-Polarisationsfaktors, Debye-Waller Faktors und der experimentelle Peak-Verbreiterung durch die endliche Strahldivergenz. Die intensivsten Reflexe werden damit erwartet bei $2\theta = 36.060^\circ$ (0,0,2) und $2\theta = 37.715^\circ$ (0,1,1), wenn eine hexagonale Struktur vorliegt. Im Fall einer kubisch flächenzentrierten Struktur treten die intensivsten Reflexe bei $2\theta = 33.667^\circ$ (1,1,1) und 39.071° (0,0,2) auf. Der somit für eine strukturelle Vorauswahl der Proben relevante Bereich der Röntgenbeugungsmuster ($2\theta \in [30^\circ, 40^\circ]$) ist in Abb. 4.14 dargestellt. Die Gadolinium-Schichten, die auf einem Vanadium-Buffer aufgewachsen sind, haben einen deutlichen Anteil an fcc-Kristalliten. Für Temperaturen oberhalb von 773 K verschwindet der Vanadium (0,0,4) Peak¹⁰^[49] komplett, was darauf hindeutet, dass sich eine intermetallische binäre Phase ausgebildet hat. Diese Proben werden daher für eine magnetische Analyse nicht weiter betrachtet. Die Kristallstruktur von Gadolinium, das ohne ein Buffer-Material direkt auf Si_1O_2 deponiert wurde, ändert sich signifikant mit der Depositionstemperatur: Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, kristallisieren in der hcp Phase, wohingegen eine höhere Depositionstemperatur das Ausbilden der fcc Phase energetisch zu bevorzugen scheint. In dem kompletten Bereich, in dem hier die Temperatur variiert wurde, wächst die Tantal Buffer-Schicht amorph auf,

⁹Die Messungen in diesem Kapitel sind mit einem Bruker-Diffraktometer mit Co-K_α -Strahlung aufgenommen worden. Daher wird hier im Gegensatz zum Rest der Arbeit eine andere Wellenlänge, nämlich 1.79 \AA benutzt.

¹⁰Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dieser 2θ -Bereich nicht dargestellt

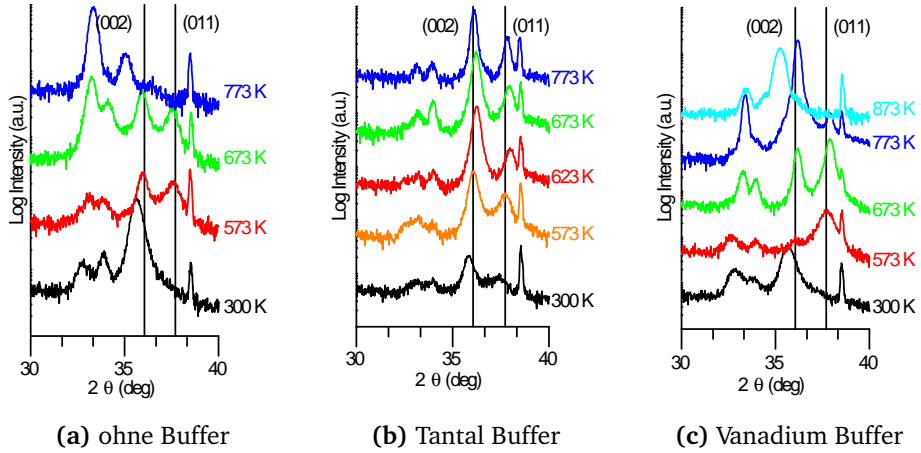


Abbildung 4.14. Röntgenbeugungsmessungen an Gadolinium Schichten, deponiert bei verschiedenen Temperaturen und auf unterschiedlichen Buffer Materialien. Die Miller Indizes beziehen sich auf die hexagonale Struktur.

da keine Reflexe der Ta- Kristalle auftreten.^[50] In deutlichem Gegensatz zu den vorherigen beiden Situationen hängt die Struktur des Gadolinium-Gitters jedoch nicht nennenswert von der Depositionstemperatur ab, wenn es auf Tantal gesputtert wird. Das bedeutet also, dass ein amorpher Tantal Buffer die hexagonale Struktur stabilisiert.

Ausgehend hiervon werden zunächst die Proben auf Tantal Buffer mittels elektrischer Transportmessungen vorcharakterisiert. Wird ein Material von einem konstanten Strom durchflossen und senkrecht zu dem Strom ein Magnetfeld angelegt, dann fällt senkrecht auf \vec{j} und \vec{H} eine feldabhängige Spannung aufgrund des *Hall-Effekts* ab. In ferromagnetischen Materialien reicht der Hall-Effekt alleine nicht zur Beschreibung des Widerstands senkrecht zum Strom ρ_{xy} aus, man beobachtet zusätzlich den *Anormalen Hall-Effekt* (AHE), der empirisch wie folgt beschrieben werden kann^[51]:

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + R_s M_z \quad (4.2)$$

R_0 hängt hierbei primär von der Dichte der Ladungsträgerkonzentrationen ab. R_s hingegen hängt von weiteren materialspezifischen Parametern ab, ist allerdings für die Auswertung in diesem Kapitel ohne Bedeutung und wird daher nicht näher betrachtet. Aufgrund der Geometrie einer dünnen Schicht

liegt für die Magnetisierung des Gadolinium eine in-plane Anisotropie vor. Durch die out-of-plane Richtung des Magnetfelds wird die Magnetisierung aus der leichten Ebene herausgedreht (Anisotropien innerhalb der Schicht und damit innerhalb der leichten Ebene werden später diskutiert). Die Komponente der Magnetisierung in out-of-plane Richtung $M_z(H_z)$ trägt somit zu ρ_{xy} bei. Experimentell beobachtet man hier eine lineare $\rho_{xy} - H$ -Abhängigkeit¹¹, die Steigung dieser Geraden ist damit proportional zur Magnetisierung. Diese Methode wird daher im Folgenden verwendet, um die Änderung der Magnetisierung an der Curie-Temperatur zu untersuchen. Dazu wird lithographisch eine Hall-Bar Struktur auf die Proben gebracht, damit die Abmessungen bei allen Proben übereinstimmen. Mit einer sog. Konstantstromquelle wird eine Längsspannung an die Hall-Bar angelegt, die auf einen Strom von 10 mA geregelt wird. Senkrecht dazu wird die Hall-Spannung abgegriffen. Die Probe wird auf einen Chip-Carrier gebondet und in einen Vakuum-Cryostaten eingebaut. Der Cryostat befindet sich in einem Elektromagneten, mit dem das externe Feld von -1 T bis 1 T senkrecht zur Probenoberfläche variiert wird. Die gemessenen $U(H)$ -Daten werden mittels linearer Regression angefitet und die Steigungen als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abb. 4.15). In

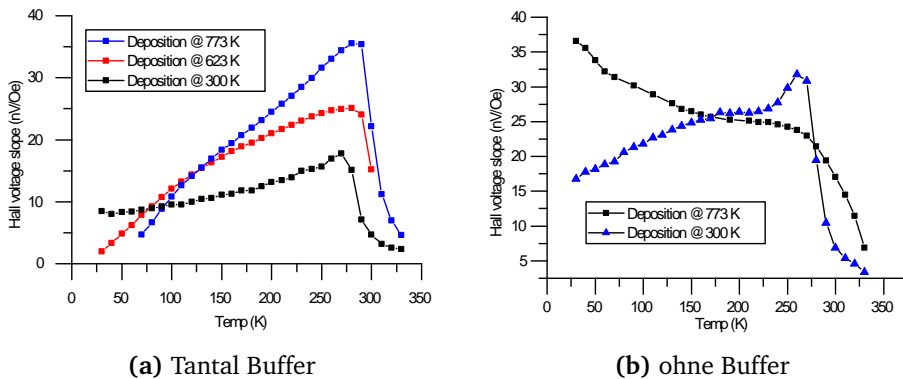


Abbildung 4.15. AHE-Messungen an Dünnschicht-Gadolinium Proben

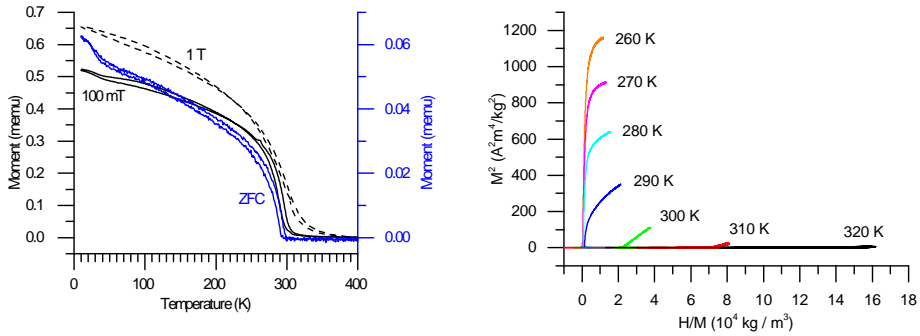
den AHE-Messungen auf Tantal Buffer fällt die Steigung unterhalb von 300 K deutlich ab, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Curie-Temperatur von Bulk Gadolinium bei 295 K ist. Außerdem führt eine höhere Deposition-

¹¹Im Experiment wird statt dessen die Hall Spannung aufgenommen, diese unterscheidet sich aber nur um einen Faktor von dem Widerstand ρ

stemperatur zu einer größeren Änderung der Steigung, was ein Indikator für eine größere Änderung der Magnetisierung ΔM an der Curie-Temperatur ist, welche für magnetokalorische Anwendungen notwendig ist. Unterhalb der Curie-Temperatur wird die Steigung der $U(H)$ -Kurve ebenfalls wieder kleiner. Das widerspricht zunächst dem erwarteten Verhalten, da die Magnetisierung mit sinkender Temperatur steigen sollte. Dies liegt aber an der Überlagerung aus AHE und dem Ohm'schen Widerstand des Metalls (Vgl. R_0 in Gl. 4.2), der mit der Temperatur abnimmt. Für höhere Depositionstemperaturen verschiebt sich die Temperatur, an der die Kurven in Abb. 4.15 ihr Maximum zeigen, zu höheren Temperaturen. Dieses Verhalten deckt sich mit Messungen an Bulk Gadolinium, die gezeigt haben, dass eine bessere Kristallqualität, also eine geringere Konzentrationen an Verunreinigungen und eine geringe Fehlstellendichte, in einer höheren Curie-Temperatur resultiert.^[52] Eine vollständige, magnetische Charakterisierung ist nicht an allen Proben durchgeführt worden, da die Messzeit am VSM beschränkt war. Daher ist auf Grundlage dieser elektrischen Charakterisierung die vielversprechendste Probe identifiziert worden als diejenige, die auf einem 5 nm Tantal Buffer bei 773 K deponiert worden ist. An dieser Probe wird eine detaillierte magnetische Charakterisierung durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abb. 4.16 dargestellt. Zur Bestimmung des Phasenübergangs von der paramagnetischen in die ferromagnetische Phase wird das magnetische Moment abhängig von der Temperatur in einem VSM aufgenommen. Zunächst wird das magnetische Moment bei einem kleinen Messfeld von 1000 Oe und in Sättigung bei 10 kOe aufgenommen. Die Messung bei 1000 Oe zeigt einen deutlichen Anstieg des magnetischen Moments bei 305 K, in einem Messfeld von 10 kOe ist der Abfall des magnetischen Moment zu höheren Temperaturen verschoben. Oberhalb der Curie-Temperatur wird der Verlauf der $M(T)$ -Kurve durch das Curie-Weiss Gesetz beschrieben:

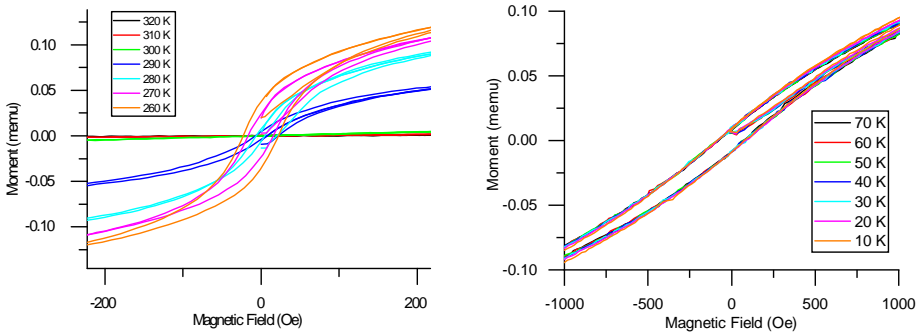
$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad \Rightarrow \quad M = \frac{C \cdot H}{T - T_c} \quad (4.3)$$

χ gibt hier die magnetische Suszeptibilität an und $C = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{2k_B} N g^2 J(J + 1)$.^[53] Hieran wird auch die Verschiebung zu höheren Temperaturen für stärkere Magnetfelder deutlich. Zusätzlich wird die spontane Magnetisierung des Materials ohne äußeres magnetisches Feld gemessen. Oberhalb der Curie-Temperatur ist die thermische Energie größer als die Dipol-Dipol-Kopplung



(a) $M(T)$ im Nullfeld, bei einem kleinen Messfeld (100 mT) und in Sättigung (1 T)

(b) Arrott-Plot zu Darstellung des magnetischen Phasenübergangs



(c) In-Plane Magnetisierung bei hoher Temperatur

(d) Out-Of-Plane Magnetisierung bei tiefer Temperatur

Abbildung 4.16. VSM Messungen

innerhalb des Materials, daher sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und das Material hat keine Netto-Magnetisierung. Beim Kühlen unter die Curie-Temperatur, bilden sich magnetische Domänen, sog. Weiss'sche Bezirke, zur Minimierung der inneren Energie aus. Diese Domänen kompensieren sich jedoch nicht vollständig, so dass die resultierende sog. spontane Magnetisierung gemessen werden kann. Unterhalb T_c wird deren Verlauf beschrieben durch $M \propto (T - T_c)^\beta$. In der VSM-Messung zeigt sich hiermit $T_c = 296$ K.

Infrarot-Thermographie

Eine große Herausforderung für die direkte Charakterisierung des magnetokalorischen Effektes an Dünnschicht-Proben ist sicherlich die geringe Masse der Proben, die typischerweise im Bereich von $100 \mu\text{g}$ liegt. Die Entropieänderung lässt sich für solche Proben noch mit akzeptablen Signal-zu-Rausch Verhältnissen mittels kommerziellen VSMS (Vibrating Sample Magnetometer) bestimmen. Hiermit wird für verschiedene feste Temperaturen zunächst die Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes gemessen. Bei bekannter Wärmekapazität des Materials lässt sich die Entropieänderung dann anhand der Clausius-Clapeyron-Gleichung für Phasenübergänge erster Art bzw. anhand der Maxwell-Gleichung für Phasenübergänge zweiter Ordnung berechnen.

Die direkte Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung hingegen ist für Dünnschicht-Proben deutlich herausfordernder. Hierfür müssen die Proben in thermischen Kontakt mit einem geeigneten Temperatursensor gebracht werden. Selbst sehr kleine kommerziell verfügbare Temperatursensoren verfügen immer noch über eine Masse, die mehrere Größenordnungen über der Masse des magnetokalorischen Materials liegt. Somit ist es unmöglich, mit solch einer etablierten Methode die adiabatische Temperaturänderung direkt zu detektieren. Dies kann nur mit einer kontaktlosen Methode realisiert werden. Daher ist als Kernthema dieser Arbeit ein neuer Aufbau realisiert worden, um diese Messung mittels Infrarot-Thermographie durchführen zu können. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass sie stark fehleranfällig und

massiv abhängig von Umgebungsbedingungen und der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ist. Der Ansatz, mit dem diese Parameter berücksichtigt werden können, so dass reproduzierbare, zuverlässige Messungen durchgeführt werden können, wird in diesem Kapitel im Detail beschrieben.

5.1 Dünnschicht-Absorbermaterial

Die Intensität der Strahlung, die von einem Objekt emittiert wird, hängt primär ab von dessen Oberflächentemperatur. Für Temperaturen unterhalb etwa 500°C liegt die Strahlung fast ausschließlich im Infraroten. Reale Objekte, die nicht perfekte schwarze Strahler sind, absorbieren außerdem die Strahlung der Umgebung und reflektieren diese. Außerdem wird ggf. Umgebungsstrahlung von dem Objekt transmittiert. Somit setzt sich die Strahlung W , die von dem Objekt emittiert wird, zusammen aus

$$W = \alpha W + \rho W + \tau W, \quad \alpha + \rho + \tau = 1 \quad (5.1)$$

wobei die Koeffizienten α , ρ und τ die Absorption, Reflexion und Transmission des Objekts beschreiben.^[54] Für einen perfekten schwarzen Strahler würde

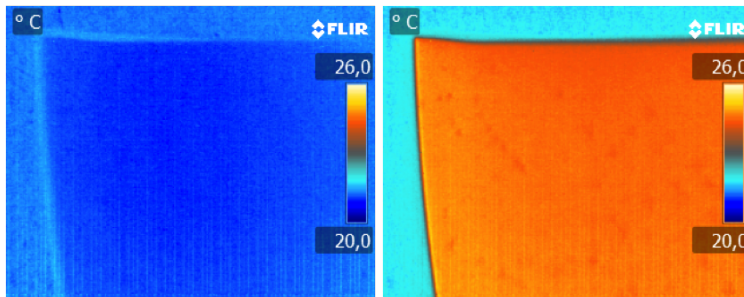


Abbildung 5.1. Einfluss der Umgebungsstrahlung auf das IR-Messsignal

damit gelten $\alpha = 1$ und $\tau = \rho = 0$. Der Einfluss der Umgebung auf Objekte mit $\rho \neq 0$ ist exemplarisch in Abb. 5.1 gezeigt. In beiden Infrarot-Bildern ist die selbe Silizium-Probe bei der der selben Temperatur gezeigt. Bei der Aufnahme auf den rechten Bild wurde allerdings eine Hand als Infrarot-Quelle neben das Objektiv gehalten, die reflektierte Strahlung der Hand führt zu einer scheinbaren Temperaturänderung von etwa 4°C . Diese Abweichungen

müssen für eine präzise Messungen von ΔT_{ad} korrigiert werden, indem Absorptionsschichten auf die Probe aufgebracht werden, um möglichst nah an die Idealsituation $\alpha = 1$ und $\tau = \rho = 0$ zu kommen. Zunächst müssen zwei Arten von Reflexionen unterschieden werden, zum einen die spiegelnde Reflexion, bei der Winkel von einfallendem und auslaufendem Strahl zur Oberfläche gleich sind. Zum anderen Reflexionen mittels diffuser Streuung. Die Oberflächen von metallischen Proben zeigen eine Überlagerung aus beiden Reflexionsarten. Durch das Erhöhen der Mikro-Rauigkeit der Probenoberfläche lässt sich die spiegelnde Reflexion unterdrücken, so dass das Licht nur noch diffus gestreut, bzw. ein Teil des Lichtes sogar von der Oberfläche absorbiert wird.^[55] Für Bulk-Materialien lässt sich die Reflexion mit kommerziell verfügbarem Kohlenstoff-Sprühlack deutlich verringern. Durch das Aufsprühen erhält man allerdings eine geschlossene Lackschicht von mindestens $20\mu\text{m}$. Für Dünnschicht-Proben stellt sich somit das Problem, dass die Masse der Probe deutlich kleiner ist als die Masse der Absorptionsschicht, womit die Wärme beim Phasenübergang in den Absorber dissipiert (eine quantitative Analyse dazu folgt am Ende dieses Kapitels) und somit eine Messung von ΔT_{ad} unmöglich wird. Dieses Problem lässt sich mit einem selbst hergestellten Dünnschicht-Absorber allerdings umgehen. Hierzu wird Gold thermisch verdampft in einer Stickstoff-Atmosphäre.^[56] Diese Schichten werden als schwarzes Gold bezeichnet. Zur Herstellung wurde eine Evaporator-Vakuumkammer selbst gebaut. In dieser werden Gold-Drahtstücke auf einem stromdurchflossenen Wolfram-Filament verdampft. In die Kammer wird über ein Nadelventil Stickstoff eingelassen und mit einer Kaltkathoden-Messröhre wird der Druck kontrolliert. Optimale Ergebnisse zeigen sich bei einem Stickstoff-Druck von 1mbar. Die thermisch verdampften Gold-Atome stoßen in der Kammer mit den Stickstoff-Molekülen und verlieren durch die Stöße kinetische Energie und werden in ihrer Geschwindigkeit abgebremst. Wenn die so abgebremsten Gold-Atome auf die Probenoberfläche treffen, haben sie nicht genug Energie, um sich auf der Probenoberfläche zu bewegen und sich zu einer geschlossenen Schicht zu reorientieren. Stattdessen bleiben sie an der Position, auf der sie auf die Probe aufgetroffen sind. Somit entsteht eine ungeordnete, raue Oberfläche. Eine Aufnahme der Oberfläche mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) ist in Abb. 5.2 dargestellt. Man erkennt deutlich Konglomerate mit Korngrößen im Bereich von 25nm. Auch diese Schicht schwarzes Gold stellt eine Wärmesenke dar und beeinflusst somit das Thermographie-Ergebnis von

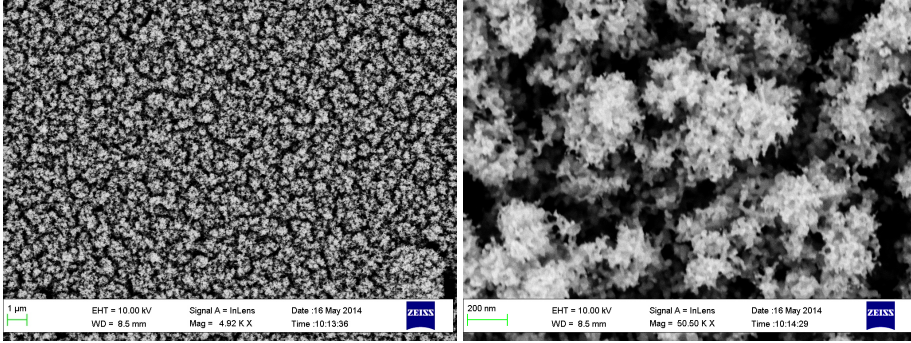


Abbildung 5.2. REM Aufnahmen des schwarzen Goldes, links 4920fache und rechts 50.000fache Vergrößerung

ΔT_{ad} , daher werden die Wärmeverluste im Vorfeld mit einer FEM-Simulation in *COMSOL Multiphysics* berechnet. Hierfür wird das Modul *Heat transfer in porous media* verwendet, um die raue Struktur der Schicht zu berücksichtigen. Zur Berechnung der Lösung wird in diesem Modul die Wärmeleitungsgleichung 5.2 gelöst.

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T = \vec{\nabla} \cdot (k_{eq} \vec{\nabla} T) + Q \quad (5.2)$$

Die poröse Struktur wird als Linearkombination von zwei Materialien mit unterschiedlichen Wärmekapazitäten c und Wärmeleitfähigkeiten k modelliert.

$$(\rho c_p)_{eq} = \theta_p \rho_p c_p + (1 - \theta_p) \rho c_p \quad (5.3)$$

$$k_{eq} = \theta_p k_p + (1 - \theta_p) k \quad (5.4)$$

Hierbei gibt θ_p den Volumenanteil des Goldes an der gesamten Schicht an. Dieser ist aus den REM-Aufnahmen als 0.05 bestimmt worden. Für Materialeigenschaften c und k , sowie die Dichte ρ werden die *bulk*-Werte benutzt. Für die übrigen 95% des Materials werden die Werte von Luft eingesetzt. Die Schichtdicke des schwarzen Goldes ist mittels eines Rasterkraftmikroskops (AFM) zu $3 \mu\text{m}$ bestimmt worden. Das wiederum stellt eine Herausforderung für den Vernetzungsprozess, das sog. *meshing*, in der FEM-Simulation dar, da die Schicht 3 Größenordnungen flacher ist als die lateralen Dimensionen. Damit scheitern die automatischen *meshing*-Routinen in *COMSOL Multiphysics*. Zum Erfolg führt hier jedoch ein sog. *swept mesh*. Zunächst wird eine der

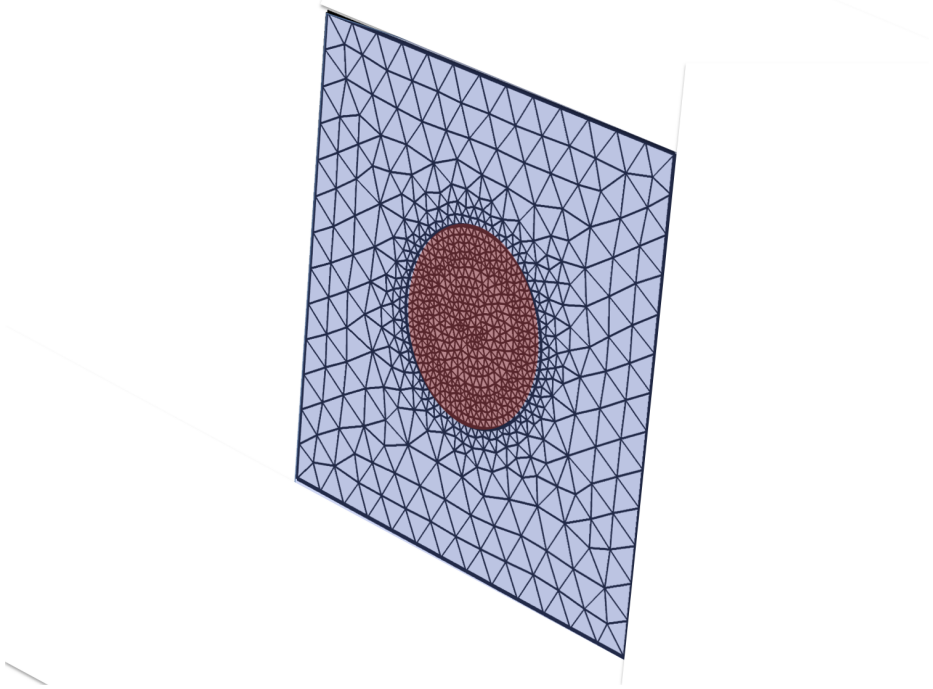


Abbildung 5.3. Vernetzung in *COMSOL Multiphysics*. Die farbigen Bereiche markieren unterschiedliche Randbedingungen.

großen Außenflächen mit einem zweidimensionalen Dreiecksgitter vernetzt und dieses wird auf die gegenüberliegende Fläche übertragen. Anschließend wird das dazwischenliegende Volumen ausgehend von den Knotenpunkten auf der Oberfläche, mit freien Tetraedern vernetzt. Für die Simulation wird eine Kantenlänge von 5 mm angenommen. Das stimmt mit der Größe des Probenträgers in dem Messaufbau für ΔT_{ad} überein. Außerdem wird hier angenommen, dass die adiabatische Temperaturänderung in einem Kreis mit einem Radius von 2 mm in der Mitte der Probe stattfindet, da das genau die Größe des freistehenden Bereiches auf dem Probenhalter ist. In der Simulation wird dazu in diesem Bereich auf einer Seite des schwarzen Goldes ein Temperaturpuls angelegt und die Wärmeausbreitung in der Schicht simuliert. Um eine höhere Auflösung innerhalb dieses Kreises zu bekommen, werden hier bei der Vernetzung kleinere Elemente benutzt. Zur Reduktion des numerischen Aufwands werden die Elementgrößen zum Rand der Struktur

hin inkrementell vergrößert. Die unterschiedlichen Kontaktflächen der Absorptionsschicht werden mathematisch über verschiedene Randbedingungen zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung ausgedrückt: Der blau markierte Bereich in Abb. 5.3 liegt auf dem Probenhalter auf, daher wird hier eine konstante Temperatur angesetzt. Im rot markierten Bereich wird die Wärme von der magnetokalorischen Schicht übertragen, hier wird daher konvektiver Wärmefluss als Randbedingung angesetzt

$$q_0 = h \cdot (T_{\text{ext}} - T) \quad (5.5)$$

mit dem Wärmeübergangskoeffizienten h . Da es sich um eine Wärmepuls handelt, wird dieser durch

$$T_{\text{ext}} = T_{\text{amb}} + \Delta T_{\text{ad}} \cdot \text{Rect}(t) \quad (5.6)$$

berücksichtigt, wobei $\text{Rect}(t)$ eine Rechteckfunktion für die Pulslänge und T_{amb} die Umgebungstemperatur darstellt. Die gegenüberliegende, freie Seite des Absorbers strahlt die Wärme an die Umgebung ab, daher wird hier *surface-to-ambient-radiation* angesetzt

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = \epsilon \sigma (T_{\text{amb}}^4 - T^4). \quad (5.7)$$

Da diese Messung im Vakuum stattfindet, kann an dieser Stelle konvektiver Wärmefluss an die Umgebung vernachlässigt werden. Wärmeabstrahlung an den dünnen Außenkanten wird ebenfalls vernachlässigt und stattdessen wird hier thermische Isolierung angesetzt.

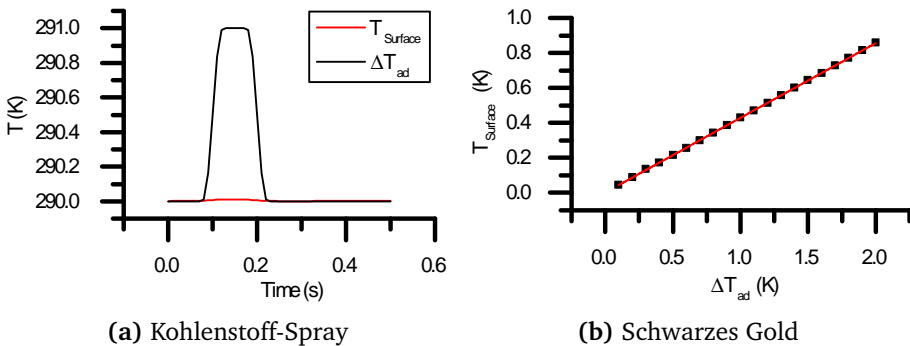


Abbildung 5.4. Berechnung der Oberflächentemperatur auf dem Absorbermaterial

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 5.4 dargestellt. Mit einer Parameter-Studie wird zunächst für verschiedene, angenommene Werte für die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} die Oberflächentemperatur auf dem schwarzen Gold bestimmt. Man erhält damit einen linearen Zusammenhang zwischen der beobachteten Temperatur T_{Surface} und der tatsächlichen ΔT_{ad} . Mit diesem Modell können die Messwerte also rekali­briert werden, um den Einfluss der Absorberschicht herauszurechnen.

Das Modell wird nun modifiziert, um den Einfluss einer aufgesprühten Kohlenstoffschicht zu berechnen. Die Schichtdicke dieses Kohlenstoff-Absorbers wird mit einem digitalen optischen Mikroskop an einer Bruchkante des Substrats zu $20\ \mu\text{m}$ bestimmt. Für die Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte werden analog zum schwarzen Gold die Werte für bulk-Material benutzt. In Abb. 5.5 (a) ist exemplarisch das Ergebnis für $\Delta T_{\text{ad}} = 1\text{K}$ dargestellt: Die beobachtete Oberflächentemperatur ändert sich hierbei um $\Delta T_{\text{Surface}} < 0.1\text{K}$. Dies entspricht dem thermischen Auflösungsvermögen der Infrarotkamera. Somit ist das Kohlenstoff-Spray als Absorber für Dünnschichtproben nicht geeignet.

5.2 Numerisches Modell zur Analyse der Rohdaten

Zur Messung der Temperatur ist die Infrarotkamera mit einem InSb-CCD-Chip ausgestattet. Jeder Pixel auf diesem Chip misst die Intensität der einfallenden Strahlung. Mittels einer herstellerseitigen Kalibrierung wird aus dieser Intensität die Temperatur des beobachteten Objekts berechnet. Hierin liegt allerdings eine massive Fehleranfälligkeit für die Messung der absoluten Temperatur: Die Strahlungsleistung eines Objektes hängt nach dem *Stefan-Boltzmann-Gesetz* von der vierten Potenz der Temperatur ab

$$P = \epsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4, \quad (5.8)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5.670 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4} \quad (5.9)$$

und der Emissivität ϵ der Oberfläche. Die Kalibrierung des Herstellers ist nur für einen schwarzen Strahler mit $\epsilon = 1$ gültig. Reale Objekte hingegen verhalten sich aber wie graue Strahler, d.h. $\epsilon < 1$. Somit erscheint ein

grauer Strahler in der Thermographie kälter als er in Wirklichkeit ist. Da aus Gl. 5.8 ein nicht-linearer Zusammenhang für $T(P)$ folgt, führt das nicht nur zu falschen Absolutwerten der Temperatur, sondern auch zu falschen Temperaturdifferenzen ΔT_{ad} .

Um diese Effekte zu berücksichtigen wird im folgenden ein numerisches Modell, basierend auf dem *Planck'schen Strahlungsgesetz*, entwickelt, das diese Einflüsse berücksichtigt. Die gesamte Strahlungsleistung, die den Detektor erreicht, setzt sich zusammen aus folgenden Beiträgen:

$$W_{\text{tot}} = \epsilon \tau_{\text{atm}} \tau_{\text{opt}} W_{\text{obj}} + (1 - \epsilon) \tau W_{\text{refl}} + (1 - \tau_{\text{atm}}) W_{\text{atm}} \quad (5.10)$$

mit den Transmissivitäten der Atmosphäre τ_{atm} und der verwendeten Infrarot-Optik τ_{opt} , mit den Strahlungsleistungen von dem zu beobachtenden Objekt W_{obj} , der Atmosphäre W_{atm} und der reflektierten Strahlungsleistung W_{refl} . Experimentell wird hierbei W_{tot} gemessen, Ziel der Messung ist jedoch die Bestimmung von W_{obj} . Naheliegender ist jetzt der Ansatz, die Strahlungsleistungen in Gl. 5.10 mittels des Stefan-Boltzmann-Gesetzes in Temperaturen umzuschreiben und diese Gleichung nach der Temperatur des Objekts umzustellen. Man erhält also die Funktion

$$T_{\text{obj}}(W_{\text{tot}}) = \sqrt[4]{\frac{1}{\epsilon \tau_{\text{opt}} \tau \sigma A} \sqrt[4]{W_{\text{tot}} - (1 - \epsilon \tau_{\text{opt}} \tau) \sigma A T_{\text{amb}}^4 + (1 - \tau) \sigma A T_{\text{atm}}^4}} \quad (5.11)$$

die allerdings einige Unbekannte enthält. Statt diese Unbekannten einzeln experimentell zu bestimmen, kann man nun eine Kalibrierungsmessung für das jeweilige Objekt durchführen, also die Strahlungsleistung für bekannte Oberflächentemperaturen bestimmen. Durch Anfitten der Funktion $T_{\text{obj}}(W_{\text{tot}})$ an diese Daten würde man somit für jedes zu untersuchende Objekt ein eigenes Modell bekommen, das alle Störeinflüsse berücksichtigt. Wird dieser Ansatz mit realen Messdaten umgesetzt, zeigt sich allerdings, dass der Fit für $T_{\text{obj}}(W_{\text{tot}})$ nicht konvergiert. Lediglich das Einführen eines weiteren freien Fit-Parameters als additiven Offset für die Temperatur führt zu einer stabilen Konvergenz des Fits. Physikalisch entbehrt diese weitere additive Konstante allerdings jeglicher Grundlage. Die Ursache hierfür wird im Folgenden verdeutlicht:

Allgemein ist der Zusammenhang zwischen Strahlungsleistung und Temperatur gegeben durch das *Planck'sche Strahlungsgesetz*

$$W = \int \int M_{\lambda}^0(\lambda, T) dA d\lambda \quad (5.12)$$

und der spektralen spezifischen Ausstrahlung

$$M_{\lambda}^0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} \quad (5.13)$$

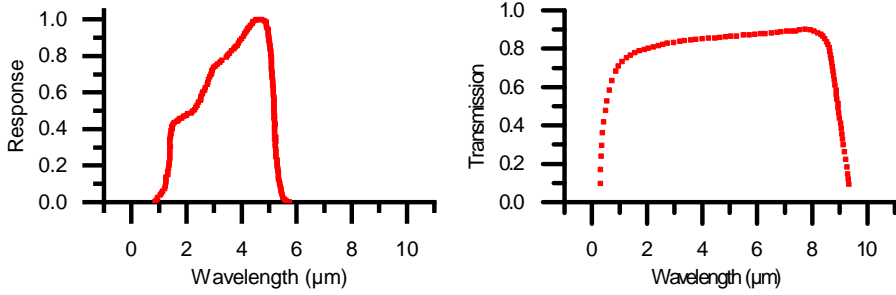
Für verschiedene Temperaturen ist dieses Strahlungsgesetz in Abb. 5.6 (a) dargestellt. Das Maximum dieser Strahlungskurve lässt sich über das *Wiens'sche Verschiebungsgesetz*

$$\lambda_{\max} = \frac{2897.8 \mu\text{m} \cdot \text{K}}{T} \quad (5.14)$$

berechnen. Für Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur liegt dieses Maximum im nahen Infrarotspektrum. Da für die magnetokalorischen Materialien, die in dieser Arbeit untersucht werden, insb. dieser Temperaturbereich relevant ist, wurde hier ein InSb-Detektor verwendet, dessen Bandlücke gerade zu diesem Spektralbereich passt. Integriert man Gl. 5.12 über $\lambda \in [0, \infty]$, so erhält man das Stefan-Boltzmann-Gesetz 5.8. Der InSb-Detektor in der Kamera ist allerdings nicht sensitiv auf den kompletten Wellenlängenbereich, sondern lediglich im Bereich von $\lambda \in [1.5 \mu\text{m}, 5.1 \mu\text{m}]$. Somit ergibt sich für reale Messungen mit dieser Infrarotkamera keine T^4 -Abhängigkeit und der Fit der Kalibrierungsmessung ist aus diesem Grund nicht konvergiert. Dies ist in Abb. 5.6 (b) anschaulich dargestellt: Die Strahlungsleistungen, über alle Wellenlängen integriert, sind in rot dargestellt. Der Fit mit einer T^4 -Abhängigkeit konvergiert für die rote Kurve mit $\chi^2 = 1.3E - 11$, für die blaue Kurve erhält man allerdings einen Fehler von $\chi^2 = 4024$. Das Problem lässt sich nun dadurch umgehen, indem man die Abhängigkeit der empfangenen Strahlungsleistungen von der Temperatur wie folgt berechnet:

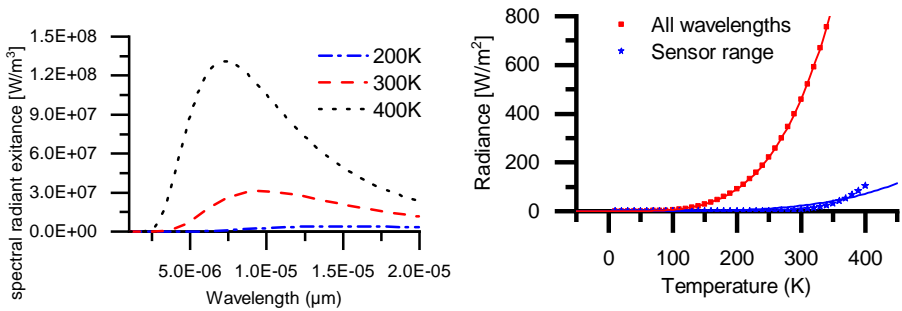
$$W_{\text{InSb}} = \int_{1.5 \mu\text{m}}^{5.1 \mu\text{m}} \int \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} dA d\lambda. \quad (5.15)$$

Das Integral in 5.15 ist allerdings analytisch nicht lösbar. Daher wird im Folgenden ein numerisches Modell in *Wolfram Mathematica* entwickelt, um die



(a) Spektrale Antwort des Detektors^[57] (b) Transmission des Flansches^[58]

Abbildung 5.5. Materialeigenschaften des Messaufbaus



(a) Plancksche Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen (b) Strahlungsleistung, integriert über alle Wellenlängen (rot) und über den Bereich des Sensors (blau)

Abbildung 5.6. Planck'sches Strahlungsgesetz

Rohdaten des InSb Detektors in Temperaturen umzurechnen und dabei alle Störeinflüsse und Materialeigenschaften des Aufbaus zu berücksichtigen. Ausgangspunkt für dieses Modell sind die herstellerseitig bestimmten Kalibrierungsdaten der Kamera. Diese wurden ermittelt indem die sog. *Digital Levels* der Kamera, dh. das Rohsignal, welches proportional zur Spannung an den Pixeln ist, für verschiedene Temperaturen zwischen 293 K und 364 K an einem schwarzen Körper aufgenommen wurden. Technisch wird solch ein schwarzer Körper realisiert mittels einer *Cavity*, die ein kleines Loch für das Objektiv der Kamera hat. Dadurch wird die Strahlung der Umgebung komplett ausgeblendet und die Temperatur der *Cavity* ist die einzige Strahlungsquelle. Das Modell für die Strahlungsleistung wird nun zunächst an diese Schwarzkörper-

Kalibrierungsdaten angepasst. Dazu wird zunächst für jeden Temperaturpunkt T in diesen Daten die Strahlungsleistung berechnet, indem Gleichung 5.15 numerisch integriert wird. Die Absolutwerte der DigitalLevels haben keine physikalische Bedeutung. Außerdem weisen diese Daten einen linearen Offset auf, der primär durch die Spannungsmessung an den Pixeln des Detektors bedingt ist. Daher werden diese Kalibrierungsdaten nun an die berechneten Strahlungsleistungen skaliert und verschoben. Dieses Verfahren wird wieder numerisch über eine Intervallschachtelung realisiert. Als Abbruchbedingung wird hier eine minimale Schrittweite der Intervallschachtelung vorgegeben. Die Übereinstimmung der skalierten Kalibrierungsdaten mit den berechneten Daten aus dem Modell wird über einen χ^2 -Test

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^m \frac{(N_j - n_{0j})^2}{n_{0j}} \quad (5.16)$$

quantifiziert. Die Verwendung des Modells 5.15 führt zu einer vergleichsweise hohen Abweichung von $\chi^2 = 25.8\%$. Eine Verkleinerung der minimalen Schrittweite in der Intervallschachtelung führt hier zu keiner weiteren Verbesserung, d.h. zu einer Verkleinerung von χ^2 . Diese Modell setzt implizit eine konstante spektrale Antwort des Detektors voraus. In der Messung der spektralen Antwort (Abb. 5.5 (a)) erkennt man allerdings, dass diese Annahme unphysikalisch ist. Um das Verhalten des Detektors zu berücksichtigen, wird das Modell um eine näherungsweise lineare Gewichtungsfunktion

$$wf_1(\lambda) = 277 \cdot 10^3 \cdot \lambda \frac{1}{\text{m}} - 0.42 \quad (5.17)$$

erweitert. Hiermit lässt sich die Genauigkeit des Modells deutlich auf eine Abweichung von $\chi^2 = 8.1\%$ verbessern. Die spektrale Antwort des Detektors geht oberhalb von $5.1\mu\text{m}$ allerdings nicht instantan auf 0, sondern zeigt hier eine nahezu lineare Flanke. Um das zu berücksichtigen, wird eine weitere Gewichtungsfunktion

$$wf_2(\lambda) = \frac{-\lambda}{5.9\mu\text{m} - 5.1\mu\text{m}} + \frac{5.9\mu\text{m}}{5.9\mu\text{m} - 5.1\mu\text{m}} \quad (5.18)$$

eingeführt und die Integrationsgrenzen entsprechend angepasst

$$\frac{W}{A} = \int_{1.5\mu\text{m}}^{5.1\mu\text{m}} \frac{wf_1(\lambda)}{\lambda^5} \frac{2\pi hc^2}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} d\lambda + \int_{5.1\mu\text{m}}^{5.9\mu\text{m}} \frac{wf_2(\lambda)}{\lambda^5} \frac{2\pi hc^2}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1} d\lambda. \quad (5.19)$$

Hier ist außerdem die Vereinfachung eingegangen, dass die Fläche A keine Funktion der Wellenlänge ist und damit vor das Integral gezogen werden kann. Mit diesem Modell 5.19 wird die Abweichung zwischen den Kalibrierungsdaten und den berechneten Strahlungsleistungen auf $\chi^2 = 0.41\%$ reduziert. Die Berücksichtigung der spektralen Antwort des Detektors ist also eine wesentliche Anforderung für ein korrektes Modell zur Berechnung der Proben temperatur aus den Rohdaten der Kamera.

5.3 Experimentelle Umsetzung

Ein adiabatischer Prozess zeichnet sich aus thermodynamischer Sicht dadurch aus, dass dieser ohne einen Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Um die Bedingung experimentell umzusetzen, müssen mehrere Herausforderungen gelöst werden: Der Wärmeaustausch mit der Umgebung kann entweder durch Wärmeleitung an Kontaktstellen, durch Konvektion oder durch Strahlung statt finden. Eine Wärmeabgabe durch Strahlung ließe sich theoretisch dadurch unterdrücken, dass die Probe von einem Material umgeben wird, welches Licht im Infrarot-Bereich perfekt reflektiert. Das ist zum einen in der Realität nur sehr schwer umzusetzen, zum anderen ist die Infrarotstrahlung für die Thermographie notwendig. Eine andere Möglichkeit der Unterdrückung der Wärmeverluste durch Strahlung besteht darin, die Probe mit einem Material zu beschichten, welches eine möglichst niedrige Emissivität aufweist. Hierdurch wäre zwar $\delta Q = 0$ gewährleistet, allerdings wäre in diesem Fall die Messung ebenfalls nicht mehr möglich. Dieser Beitrag der Wärmeverluste ist daher nicht unmittelbar beeinflussbar. Jedoch ist der Einfluss umso kleiner, je schneller die Messung durchgeführt wird. Somit ist es erforderlich, das Magnetfeld, welches den Phasenübergang im Material induziert, mit einer möglichst großen Rampe anzulegen. Häufig werden nicht-statische Magnetfelder im Laborumfeld durch Elektromagnete erzeugt, da hier die Magnetfeldstärke über den elektrischen Strom vorgegeben werden kann. Durch das Anpassen der Geometrie eines Elektromagneten (Windungszahl erhöhen, Länge verkürzen), um größere Felder zu ermöglichen, steigt gleichzeitig die Induktivität dieses Magneten. Somit vergrößert sich auch die Zeitkonstante, mit der das Magnetfeld schnellstmöglich hochgefahren werden kann. Leistungsstarke Elektromagnete, die ein Feld im Bereich von $\mu_0 H = 1 \text{ T}$

erzeugen können, sind daher ungeeignet für adiabatische Messungen. Eine alternative Möglichkeit zur Erzeugung einer großen Feldrampe besteht darin, ein statisches Feld mit einem Elektromagneten zu erzeugen und die zu untersuchende Probe mechanisch in das Feld hineinzubewegen (bzw. heraus um eine Feldrampe mit negativem Vorzeichen zu erzeugen). Die Zeitkonstante zu minimieren reduziert sich damit von einem physikalischen auf ein konstruktionstechnisches Problem. Die Messung der Infrarotstrahlung, die von der Probe ausgeht, wird mit einer Kamera durchgeführt, welche eine Linsenoptik verwendet¹, somit sind nur Messungen von Objekten möglich, welche sich in der Fokusebene der Optik befinden. Um also dynamische Prozesse der Proben während des Einfahrens in das Feld und Ausfahrens aus dem Feld messen zu können, empfiehlt es sich, die Kamera und den Probenhalter fest miteinander zu verbinden und beide gemeinsam relativ zum Elektromagneten zu bewegen.²

Die Wärmeverluste durch Konvektion lassen sich im Gegensatz zur vorhergehenden Überlegung deutlich einfacher minimieren, indem die Probenhalterung in eine Vakuumkammer eingebaut wird. Somit wird die Konvektion bereits durch Grobvakuum vollständig unterdrückt. Um eine Messung durchführen zu können, wird jedoch ein Vakuumfenster benötigt. Handelsübliche Vakuumfenster werden aus Quarzglas gefertigt, dessen Transmission im hier relevanten Wellenlängenbereich zwischen $1.5\ \mu\text{m}$ und $5.1\ \mu\text{m}$ praktisch vernachlässigbar ist. Der Einsatz eines Saphirglas-Vakuumfensters löst dieses Problem jedoch zunächst. Dessen Einfluss wird im Detail in Kap. 5.2 diskutiert.

Problematisch sind erneut die Wärmeverluste durch Kontakte. Diese sind gleichermaßen notwendig wie störend: Die Messung der adiabatischen Temperaturänderung soll bei verschiedenen Ausgangstemperaturen des Materials durchgeführt werden, da die Effekthöhe entscheidend von der Ausgangsposition in der thermischen Hysterese der Umwandlung abhängt. Die Verstellung dieser Starttemperatur wird realisiert durch Peltier-Elemente, die sich in thermischem Kontakt mit der Probenhalterung befinden. Gleichzeitig wird die Temperatur der Probenhalterung über einen PT1000-Widerstands-Temperatursensor gemessen, der an einen PID-Regler angeschlossen ist, wel-

¹im Gegensatz zu einfachen 1-Pixel Infrarot-Detektoren, die alles einfallende Licht messen

²Offensichtlich könnte auch der Elektromagnet bewegt werden, dessen träge Masse ist jedoch erheblich größer als die des Messaufbaus.

cher wiederum die Spannungsversorgung der Peltier-Elemente steuert. Um diese Starttemperatur von der Probenhalterung auf die Probe zu übertragen, ist somit offensichtlich ein thermischer Kontakt erforderlich. Gleichzeitig verhindert dieser $\delta Q = 0$. Die typische Form der hier zu untersuchenden Proben löst diesen Konflikt jedoch auf. Es handelt sich um Proben mit einer lateralen Dimension in Bereich von wenigen Millimetern, jedoch mit einer Dicke im Bereich weniger Mikrometer, im Fall von Dünnschicht SMAs sogar im Bereich von wenigen Nanometern. Aus dieser Geometrie resultiert eine Anisotropie der Wärmeleitung in der Probe: In *in plane* Richtung wird daher deutlich weniger Wärme übertragen als in *out of plane* Richtung in der gleichen Zeit bei gleichen Temperaturdifferenzen zwischen den jeweils gegenüberliegenden Flächen. Somit kann eine Probenhalterung derart konstruiert werden, dass nur die äußeren Ränder der Probe sich in thermischem Kontakt mit der Halterung befinden. Je weiter der beobachtete Bereich der Probe nun von diesen Kontaktstellen entfernt ist, desto kleiner werden die Wärmeverluste³. Gleichzeitig erhöht sich natürlich benötigte Zeit, um die Proben auf die gewünschte Starttemperatur einzustellen, da diese Zeit jedoch unerheblich für die Messung ist, stellt das keinen Nachteil dar.

Das Einstellen der Starttemperatur für die Messung erfolgt mittels Peltier-Elementen, hierbei handelt es sich um eine Verbindung auch zwei Leitern mit unterschiedlichen Peltier-Koeffizienten Π_i . Die erzeugte Wärme pro Zeiteinheit an dieser Verbindung beträgt

$$\frac{dQ}{dt} = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I. \quad (5.20)$$

Aus diesem Zusammenhang resultiert, dass diese Peltier-Elemente auf eine Wärmesenke montiert werden müssen, um eine zeitlich stabile Temperatur an der Probenposition zur Verfügung zu stellen. Hierzu wird ein Kupferblock auf ein meanderförmiges Rohr gelötet. Dieses Rohr wird an ein CF40-Vakuumflansch geschweißt und über eine doppelwandig isolierte Vakuumdurchführung aus Edelstahl nach außen geleitet. Durch dieses Rohr kann nun ein Transportmedium geleitet werden, um die Wärme vom Peltier-Element abzuleiten. Aufgrund der Isolation der Vakuumdurchführung kann als Transportmedium neben Wasser auch flüssiger Stickstoff verwendet werden,

³Natürlich nur in transienten Betrachtungen für kurze Messzeiten außerhalb des thermischen Gleichgewichts

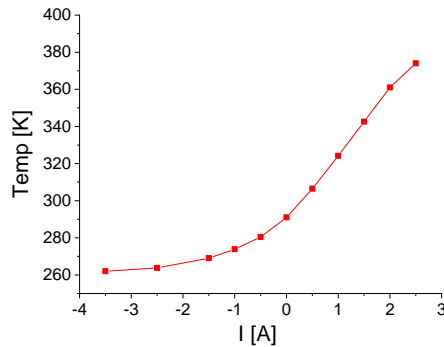


Abbildung 5.7. Stromabhängigkeit der Oberflächentemperatur an der Probenposition

so dass theoretisch Basistemperaturen bis 77 K erreichbar sind. Aufgrund von Wärmeverlusten sind in der Realität Temperaturen bis etwa 110 K erreichbar. Eine weitere Konsequenz von Gleichung 5.20 ist, dass ein Peltier-Element im Gegensatz zur *Joule'schen* Erwärmung durch Umkehren der Stromrichtung auch zum Kühlen verwendet werden kann. In Abb. 5.7 ist die Oberflächentemperatur an der Probenposition abhängig vom Strom durch das Peltier-Element im Vakuum mit Wasserkühlung der Wärmesenke, gemessen mit einem PT1000 Widerstandsthermometer, bei einer Ausgangstemperatur von 291 K dargestellt: Der Arbeitsbereich dieses Aufbaus ohne Stickstoff-Kühlung liegt zwischen 262 K und 374 K . Noch höhere Temperaturen können dadurch erzeugt werden, dass mehrere Peltier-Elemente kaskadiert angeordnet werden. Für noch tiefere Temperaturen sind die Strukturen jedoch ungeeignet, da die Wärmeleitfähigkeit der Peltier-Elemente selbst zu gering ist, um die Abwärme (die neben dem Beitrag aus Gl. 5.20 auch aus Ohm'schen Verlusten besteht) effizient in Richtung Wärmesenke zu transportieren. Hierfür ist in dem Fall die LN2-Kühlung zu verwenden.

Der Zusammenhang in Abb. 5.7 ist kein universeller, die Temperatur schwankt abhängig von Umgebungstemperatur, Kühlwassertemperatur, Durchflussgeschwindigkeit, usw. Des Weiteren ist insb. im Kühl-Betrieb viel Zeit (bis zu 10 Minuten) erforderlich, bis sich ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Dies lässt sich wesentlich effizienter gestalten, indem die Regelung nicht auf einen festen Strom erfolgt, sondern dynamisch mittels eines PID Reglers mit der *Seebeck*-Spannung am Thermocouple als Regelparameter durchgeführt wird. Das Kalibrieren des Reglers hierbei ist nicht-trivial. Der Ohm'sche Widerstand

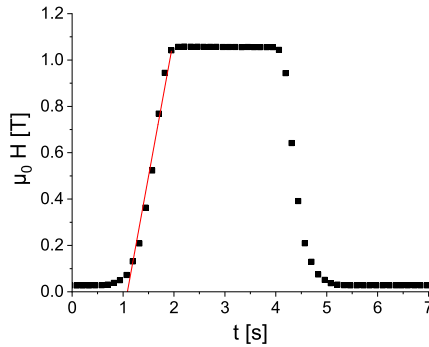


Abbildung 5.8. Typischer Verlauf des maximalen Magnetfeldes an der Probenposition

der Peltier-Elemente ändert sich gravierend mit der Starttemperatur. Dadurch ist die Antwort des Systems auf einen Regelvorgang deutlich nicht-linear. Des Weiteren muss durch zusätzliche Vorschalt elektronik sicher gestellt werden, dass sowohl die bauartbedingten Spannungs- als auch Stromgrenzen⁴ nicht überschritten werden, um eine Zerstörung der Heizung zu verhindern. Abschließend muss durch sorgsame Anpassung der PID-Parameter sicher gestellt werden, dass sich der Ist-Wert dem Soll-Wert grundsätzlich asymptotisch „von unten“ nähert, insb. müssen Oszillationen und Überschwinger verhindert werden, da durch ein Überheizen der Probe bereits eine Umwandlung in die Austenit-Phase induziert werden kann, wodurch eine Magnetfeld-induzierte Transformation abgeschwächt bis unterdrückt wird. Mit dem hier verwendeten Elektromagneten lassen sich Felder bis zu 1.06 T erzeugen. Durch eine reibungsarme Lagerung mit Kugel-Gleitlagern auf zylinderförmigen Stäben lassen sich effektive Feldrampen an der Probenposition bis zu 1.2 T/s erreichen, siehe Abb. 5.8

Der gesamte Aufbau im Labor ist in Abb. 5.9 dargestellt. Mit der hier verwendeten Kamera *FLIR SC 7000* lassen sich laterale Auflösungen bis zu $30 \mu\text{m}$ und thermische Auflösungen bis zu 0.1 K realisieren.

Zum Testen des hier entwickelten Aufbaus wird die adiabatische Temperaturänderung an *Bulk*-Gadolinium bei maximalen Feld von $\mu_0 H = 1.1 \text{ T}$

⁴Aus dem nicht-konstanten Ohm'schen Verhalten folgt eine nicht-lineare Beziehung zwischen diesen beiden Größen

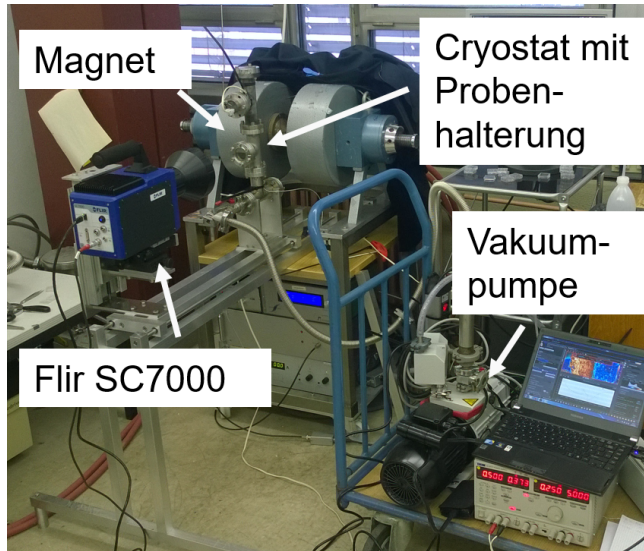


Abbildung 5.9. Messaufbau

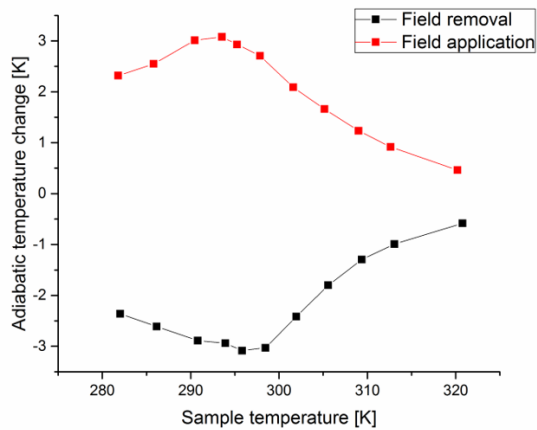


Abbildung 5.10. Infrarot-Messung der adiabatischen Temperaturänderung an Gadolinium

gemessen (Abb. 5.10). Der hier ermittelte Wert von $\Delta T = 3.2 \text{ K}$ bei 294 K ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten^[59].

Kalorimetrie an NiMnIn

Die in diesem Kapitel untersuchten nicht-stöchiometrischen NiMnIn-Proben sind zur Verfügung gestellt worden von der Gruppe von *Prof. Dr. Oliver Gutfleisch* an der Technischen Universität Darmstadt. Sie werden hergestellt mittels Vakuum-Lichtbogen-Schmelzen („arc melting“) aus Ausgangsmaterialien mit einer Reinheit besser als 99.95%. Da Mangan und Eisen an Atmosphäre sehr leicht oxidieren, werden diese zunächst separat geschmolzen, um hierdurch die Oxidschicht zu entfernen. Anschließend werden die Elemente so gemischt, um einen Gussblock von 10 g zu erhalten. Insbesondere die Herstellung von Mangan-haltigen Legierungen stellt eine besondere Herausforderung dar, da der Dampfdruck von Mangan bei 1400 °C etwa eine Größenordnung über dem von Nickel liegt. Somit sind signifikante Verluste an Mangan während des Schmelzens zu erwarten. Um dies zu kompensieren, wird zunächst ein Mangan-Überschuss zwischen 1.5% und 3% beigemischt, um nach dem Schmelzen die erwartete Zusammensetzung zu erhalten. Um die Homogenität innerhalb des Gussblocks zu verbessern, werden diese fünf Mal gewendet und erneut eingeschmolzen. Für eine anschließende Wärmebehandlung werden die Gussblöcke in Tantal- oder Eisenfolie gewickelt, um Oxidation zu verhindern und in einem Quarzglas-Röhrchen in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von 500 mbar mehrfach ausgelagert bei einer Temperatur von 900 °C^[60]

Zunächst wird der Phasenübergang dieses Materials magnetisch im VSM für drei verschiedene Magnetfelder 0.1 T, 1 T und 2 T untersucht. 6.1 (l) Dieses

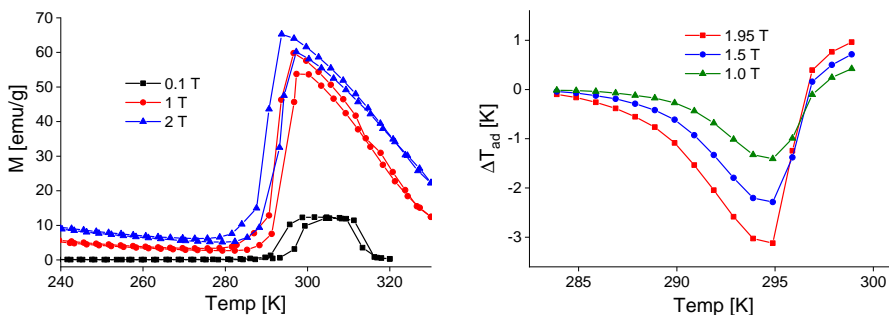


Abbildung 6.1. VSM-Messungen an $\text{Ni}_{50.5}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.0}$ (l) und direkte Messungen der adiabatischen Temperaturänderung mit Thermocouple für verschiedene magnetische Felder.

Material zeigt einen sehr scharfen Übergang mit einer schmalen Hysterebreite von 4 K bei 2 T. Für größere Magnetfelder verschiebt sich der Phasenübergang zu niedrigeren Temperaturen. Die charakteristischen Temperaturen des Übergangs sind bestimmt worden durch lineare Regressionen an den Flanken der Hysterese. Für die A_s ergibt sich daraus eine Feldabhängigkeit von -3.1 K/T .

Aufgrund der großen Probenmasse kann die Messung der adiabatischen Temperaturänderung hier in Kontakt mit einem Thermocouple durchgeführt werden.¹ Hier wird ein diskontinuierliches Messprotokoll verwendet und die Martensit-Phase wird vor jedem Messpunkt neu nukleiert. D.h. die Probe wird über A_f erwärmt, dann unter M_f gekühlt und erst danach wird die Messstemperatur angesteuert. Das maximale ΔT wird bei allen drei Feldstärken bei 294.8 K beobachtet, bei einem Feld von 1.95 T beträgt $\Delta T = -3.1 \text{ K}$. Die maximale adiabatische Temperaturänderung zeigen eine lineare Feldabhängigkeit von -1.5 K/T , mit $\chi^2 = 0.89$ ist die Regression jedoch mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit resultiert u.a. daraus, dass die Temperaturschritte bei der Messung mit 1 K grob gewählt worden sind. Dadurch werden die Temperaturpunkte, an denen das maximale ΔT für das jeweilige Feld zu erwarten ist, nicht exakt getroffen, so dass der gemessene Wert ggf. kleiner als das maximal erreichbare $\Delta T(H)$ ist.

Zum Vergleich wird eine ΔT -Messung an diesem Material mittels IR Thermographie mit dem selben Messprotokoll wie oben durchgeführt. Hier wird

¹Diese Messung wurde an der TU Darmstadt durchgeführt

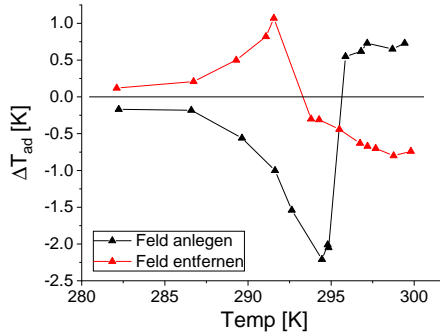


Abbildung 6.2. Infrarotmessung zur Bestimmung von ΔT .

neben der Abkühlung der Probe beim Anlegen des Felder auch die Erwärmung der Probe beim anschließenden Entfernen des Feldes gemessen. Hier zeigt sich qualitativ der gleiche Verlauf. Für Temperaturen unterhalb A_f wird ein negatives ΔT gemessen, da die Martensit-Phase den inversen magnetokalorischen Effekt zeigt. Für Temperaturen oberhalb A_f befindet sich die Probe offensichtlich bereits vor Anlegen des Felder in der Austenit-Phase, die den konventionellen magnetokalorischen Effekt zeigt, daher wird hier bei einer positiven Feldrampe auch eine positive Temperaturänderung beobachtet. Im Temperaturbereich zwischen 294 K und 295 K wird sowohl beim Anlegen des Feldes als auch beim Entfernen des Feldes ein negatives ΔT beobachtet. Da dieser Temperaturbereich oberhalb von A_s liegt, wird hier durch das externe Magnetfeld ein Phasenübergang der Probe in die Austenit-Phase induziert. Diese Austenit-Phase zeigt wiederum beim Entfernen des Magnetfeldes den konventionellen MCE, also ein negatives ΔT bei negativem dH/dt . Allerdings wird beim Anlegen des Feldes nicht das komplette Probenvolumen in die Austenit-Phase umgewandelt, daher steigt die ΔT -Amplitude bei höheren Temperaturen, da der Anteil der Austenit-Phase hier größer wird.

Die Ergebnisse von IR Thermographie und Messung in Kontakt mit einem Thermocouple sind qualitativ in guter Übereinstimmung, quantitativ zeigen sich jedoch Diskrepanzen bzgl. der ΔT -Amplituden. So wurde in Kontakt mit einem Thermocouple $\Delta T = -1.4\text{ K}$ bei $\mu_0 H = 1.0\text{ T}$ gemessen, mittels IR Thermographie jedoch $\Delta T = -2.2\text{ K}$ bei $\mu_0 H = 1.1\text{ T}$

Zur Bewertung dieser unterschiedlichen Ergebnisse wird der theoretisch erwartet Wert der adiabatischen Temperaturänderung bestimmt. Diese kann

aus der Änderung der Entropie ΔS beim Phasenübergang berechnet werden. Diese Entropieänderung wiederum kann entweder über das magnetische Moment berechnet werden

$$\Delta S(T, H_{\max}) = \int_0^{H_{\max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (6.1)$$

Alternativ kann zunächst die Änderung der Enthalpie

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (6.2)$$

über die Wärmekapazität bestimmt werden. Daraus folgt die Entropie als

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{\Delta T}. \quad (6.3)$$

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität C_p kann experimentell direkt bestimmt werden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Die Herausforderung bei dieser Messung besteht darin, dass der Phasenübergang magnetisch induziert werden muss. Während feldfreie DSC ein häufig eingesetztes Verfahren in der physikalischen Chemie ist und entsprechende Geräte weit verbreitet sind, ist die Kombination aus hohen Magnetfeldern und empfindlicher DSC deutlich aufwändiger. Die Magnetfelder müssen für die direkte ΔS -Messung analog zu ΔT in kurzen Zeiten angelegt werden, um die adiabatische Näherung zu gewährleisten. Somit können die Felder nur mittels Permanentmagneten in einer *Halbach*-Zylinder-Anordnung erzeugt werden. Um hierin große Gesamtfeldstärken zu erreichen, muss der Freiraum im Inneren des *Halbach*-Zylinders klein gehalten werden.^{[61][62][63]} Somit ist eine möglichst kompakte Bauform des DSC-Setups erforderlich. Die folgenden Messungen wurden durchgeführt an einem speziell für magnetokalorische Messungen entwickelten DSC-Setup im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der Technischen Universität von Dänemark in der Gruppe von *Dr. Christian Bahl*^[64].

Mit diesem Setup werden zunächst im Temperaturbereich zwischen 285 K und 300 K DSC-Temperaturverläufe, d.h. Wärmefluss als Funktion der Temperatur, mit jeweils konstanten externen Magnetfeldern durchgeführt. Aus diesen folgt direkt der Verlauf der Wärmekapazität in Abb. 6.3. Die Verläufe

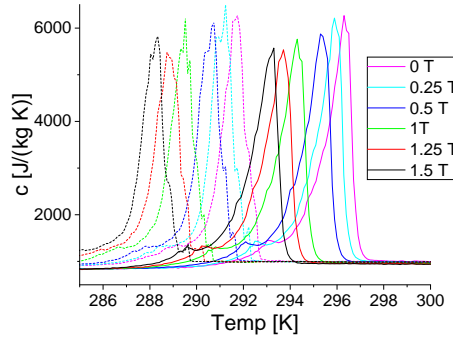


Abbildung 6.3. Messung des Phasenübergangs anhand der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität für verschiedene externe Magnetfelder. Die Messungen beim Aufheizen der Proben sind mit durchgezogenen Linien und die Messungen beim Abkühlen sind mit gestrichelten Linien dargestellt.

werden sowohl für das Aufheizen (durchgezogene Linien in der Abbildung) als auch für das Abkühlen (gestrichelte Linien) gemessen. Die Feldabhängigkeit der Transformationstemperatur A_f ist mit -2.1 K/T im Rahmen der oben diskutierten Messungenauigkeiten in Übereinstimmung mit den VSM-Messungen. Die Breite der Übergangshysterese, gemessen an der Differenz der $T(C_{\max})$ liegt, unabhängig von der Magnetfeldstärke bei $4.8 \pm 0.1 \text{ K}$.

In einem nachfolgenden Experiment wird mit diesem Aufbau die Entropieänderung ΔS direkt durch das Anlegen des Magnetfeldes für diskrete Temperaturschritte zwischen 285 K und 300 K im Abstand von 1 K für sechs verschiedene Feldstärken gemessen. Hier wird wieder ein diskontinuierliches Messprotokoll verwendet, bei dem die Probe vor jedem Messpunkt unter M_f unterkühlt wird. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 dargestellt.

Im Übereinstimmung mit der $C_p(T)$ -Messung verschiebt sich $T(\Delta S_{\max})$ mit größeren Feldern zu kleineren Temperaturen. Aus dieser ΔS -Messung kann die adiabatische Temperaturänderung wie folgt berechnet werden. Es gilt

$$\Delta T(T, H_{\max}) = \int_0^{H_{\max}} \frac{T}{C_p(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dH. \quad (6.4)$$

Unter Verwendung der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung 6.1 und der Näherung

$$C_p(T, H) \approx C_p(T)$$

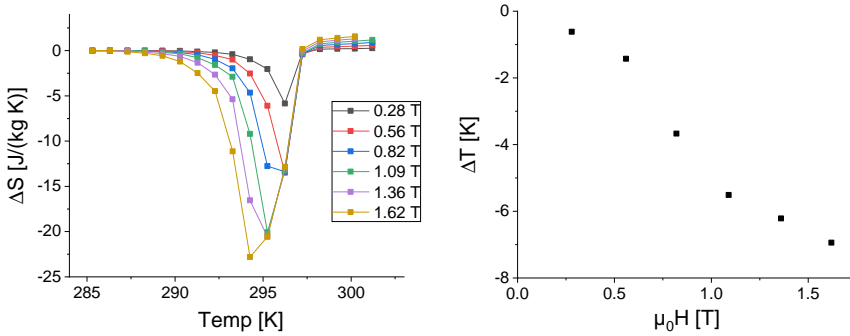


Abbildung 6.4. Magnetfeldinduzierte Entropieänderung (l) und daraus berechnete adiabatische Temperaturänderung (r)

folgt somit

$$\Delta T(T, H_{\max}) = \frac{T}{C_p(T)} \cdot \Delta S(T, H_{\max}). \quad (6.5)$$

Unter Verwendung der Wärmekapazität aus Abb. 6.3 kann hiermit der theoretisch zu erwartende Werte für die adiabatische Temperaturänderung berechnet werden, die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 (r) dargestellt.

Die hiermit berechneten Werte für ΔT sind um einen Faktor 2 größer als in der IR Messung und um einen Faktor 3.6 größer als mit der Thermocouple-Messung. Zur Erklärung dieses offensichtlichen Widerspruchs zwischen dem vorhergesagten Wert und dem gemessenen ΔT müssen verschiedene Einflüsse betrachtet werden. Zunächst gilt der o.g. Zusammenhang zwischen ΔS und ΔT streng genommen nur für Transformationen zweiter Ordnung. Dennoch ist im Rahmen der Grenzen, die in den theoretischen Grundlagen dieser Arbeit diskutiert worden sind, eine Anwendung auf diese Transformation erster Ordnung hier zulässig. Die o.g. Näherung bzgl. der Wärmekapazität setzt nur voraus, dass diese als unabhängig von der Feldstärke betrachtet wird, jedoch nicht an welchem Feld sie auszuwerten ist. Die Näherung wird besser, indem $C_p(H_f)$, also beim jeweils maximalen Feld ausgewertet wird.^[7] Da keine $C_p(H)_T$ -Messungen zur Verfügung stehen, müssen diese aus $C_p(T)_H$ (Abb. 6.3) extrahiert werden. Die benötigten C_p -Werte liegen hier jedoch auf den Flanken der Peaks. Geringe Offsets ΔT führen dort entsprechend zu großen Abweichungen in C_p , was wiederum entscheidenden Einfluss auf ΔT hat. Somit beinhalten diese Daten eine systematische Unsicherheit. Des Weiteren

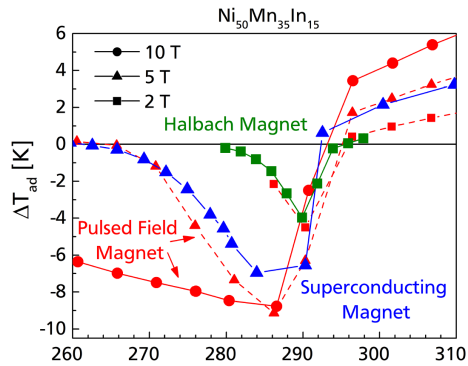


Abbildung 6.5. ΔT an $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ bei 2 T (Quadrate), 5 T (Dreiecke) und 10 T (Kreise). Die verschiedenen Farben geben die unterschiedlichen Messgeräte und damit unterschiedlichen Feldrampen wieder. Entnommen aus^[66]

wurde von *Gottschall et al.*^[65] gezeigt, dass die Nukleation des Martensit und das Wachstum der Phase auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Daraus resultiert, dass das verwendete Messprotokoll, insb. die Zeitkonstante, mit der die Feldrampen gefahren werden, einen entscheidenden Einfluss auf die Umwandlung und damit auf die magnetokalorischen Eigenschaften ΔT und ΔS hat. Dieser Unterschied ist für verschiedene Felder und Rampen an einer vergleichbaren Legierung in Abb. 6.5 dargestellt. Zu einer direkten Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus ΔS und ΔT wäre somit eine neue Messreihe mit übereinstimmenden Messprotokollen erforderlich.

Die Einflussgrößen und Herausforderungen für die Methode und diese Messung sind zusammenfassend als Mind Map in Abb. 6.6 dargestellt.

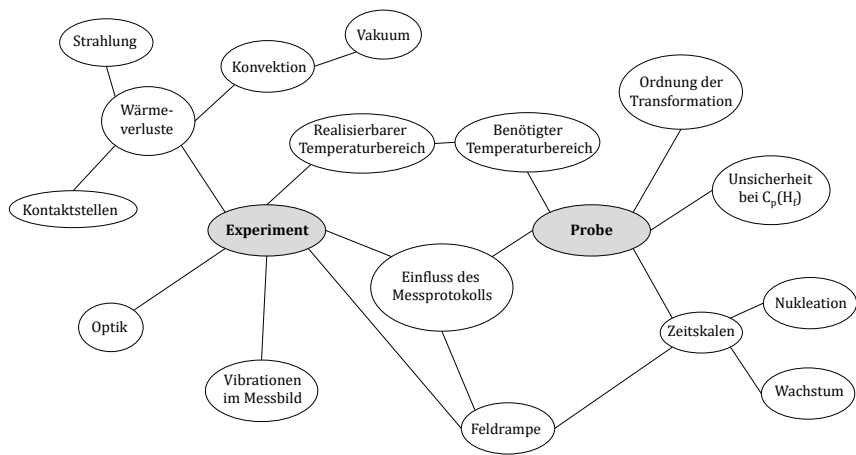


Abbildung 6.6. Zusammenfassung der wesentlichen Einfluss- und Störgrößen der Messung

Magnetokristalline Anisotropie in NiPtMnGa

Ni-Mn-Ga ist eine magnetokalorische Heusler-Legierung, die von einigen Autoren aufgrund der großen Magnetfeld-induzierten Spannung ($\approx 10\%$) als vielversprechendes Material für die Anwendung als Aktuator diskutiert wird.^{[67][68]} Der strukturelle Übergang vom Martensit in den Austenit kann hier nicht nur thermisch, sondern auch durch ein externes magnetisches Feld bewirkt werden. Darüber hinaus zeigt das Material einen negativen Magnetwiderstand und einen magnetokalorischen Effekt, wodurch sich weitere potenzielle Anwendungen eröffnen. Trotz dieser sehr interessanten Eigenschaften wird die technische Anwendung stark gehindert durch die hohe Brüchigkeit des Materials und die niedrige Übergangstemperatur von stöchiometrischem Ni₂MnGa. Daher ist das Ziel, ein Material zu identifizieren, das vergleichbare technologisch nutzbare Eigenschaften zeigt, aber die Herausforderung von NiMnGa umgeht. Mittels *ab-initio* Simulationen ist gezeigt worden, dass eine Möglichkeit hierfür die Substitution von Nickel durch Platin darstellt.^[69] Wesentliche Eigenschaften von magnetokalorischen Materialien, insb. die Übergangstemperatur, hängen von der Anzahl der Valenzelektronen pro Einheitszelle ab. Da Nickel und Platin sich in der selben Hauptgruppe befinden, ändert sich demzufolge am e/a -Verhältnis nichts, insofern ist die Substitution ein sehr interessantes Experiment. Experimentell sind diese NiPt-Mn-Ga Legierungen bereits als *bulk*-Materialien realisiert worden. Hierfür

wurden die vier Ausgangselemente mittels Plasmastrahlschmelzen zu einer Legierung verarbeitet und die Ingots anschließend bei etwa 1000 °C für mehrere Tage ausgelagert, um homogene Legierungen zu erreichen.^[70]

Diese Substitution ist allerdings zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht für epitaktische dünne Schichten veröffentlicht worden. Neben der Analyse der strukturellen Eigenschaften eröffnen hoch texturierte dünne Schichten zudem die Möglichkeit, die magnetokristallinen Anisotropien mittels ferromagnetischer Resonanz zu bestimmen.

Die Herstellung von Gallium-Schichten ist mittels Sputter-Depositions ohne weiteres nicht möglich, da das Material einen Schmelzpunkt von 29.8 °C hat und die Targets daher nicht stabil wären. Aus diesem Grund wird ein $\text{Mn}_{50}\text{Ga}_{50}$ -Legierungstarget eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Sticking-Koeffizienten der beiden Materialien, wird auf den Proben ein Mangan-Überschuss deponiert, daher wird die Herstellung von $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ in dieser Arbeit nicht experimentell umgesetzt. Da die Kristallstruktur von Heusler-Legierungen

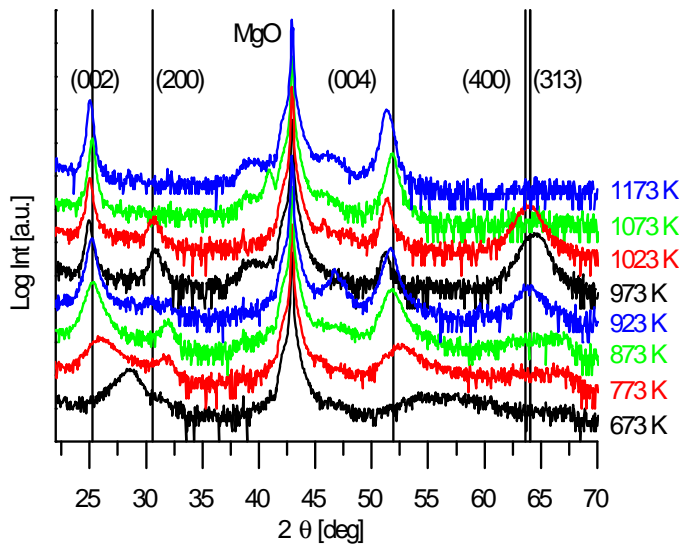


Abbildung 7.1. Röntgenbeugung an NiPtMnGa, hergestellt bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die Miller-Indizes beziehen sich auf die tetragonale $L1_0$ -Struktur

stark von der Depositionstemperatur des Materials abhängt, wurde zunächst

eine Temperaturserie von 673 K bis 1173 K hergestellt und die Struktur mittels Röntgenbeugung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.1 dargestellt. Bei einer Depositionstemperatur von 673 K sind noch keine Peaks der tetragonalen Struktur zu erkennen, diese zeigen sich erst ab 773 K. Für 773 K und 873 K tauchen zusätzliche Peaks bei $2\theta = 32.5^\circ$ auf. Diese entsprechen genau den (0,0,1)-Reflexen einer tetragonalen Gitterstruktur von MnGa,^[71] somit kommt es in diesem Temperaturbereich zu Segregationen von binären Verbindungen. Bei dieser Temperatur sind laut dem Mn-Ga Phasendiagramm binäre Verbindungen mit einem Gallium-Anteil bis $\text{Mn}_{88}\text{Ga}_{12}$ stabil, binäre Verbindungen zwischen den restlichen Elementen dieser Legierung erfordern eine höhere Temperatur.^[72] Die Proben, die bei 923 K und 1023 K deponiert wurden, sind polykristallin mit mindestens drei verschiedenen Texturierungen aufgewachsen, da hier neben den (0,0,4) und (0,0,2) Reflexen, die in Bragg-Brentano-Geometrie bei epitaktischen Schichten in (0,0,1)-Richtung erwartet werden, auch die (3,1,3) und (2,0,0) Reflexe zu sehen sind. Die letzteren sollten bei epitaktischen Schichten nur mittels eines Dreiachsen Goniometers mit ψ - und ϕ -Verkipfung sichtbar sein. Für Depositionstemperaturen oberhalb von 1073 K bleiben in Gonio-Scan nur die (0,0,2) und (0,0,4) Reflexe übrig, was auf die erwünschte Struktur hindeutet. Mit diesen Reflexen lässt sich die *out-of-plane*-Gitterkonstante $c = 7.06 \text{ \AA}$ bestimmen. Alle weiteren Messungen in diesem Kapitel werden an genau dieser Probe

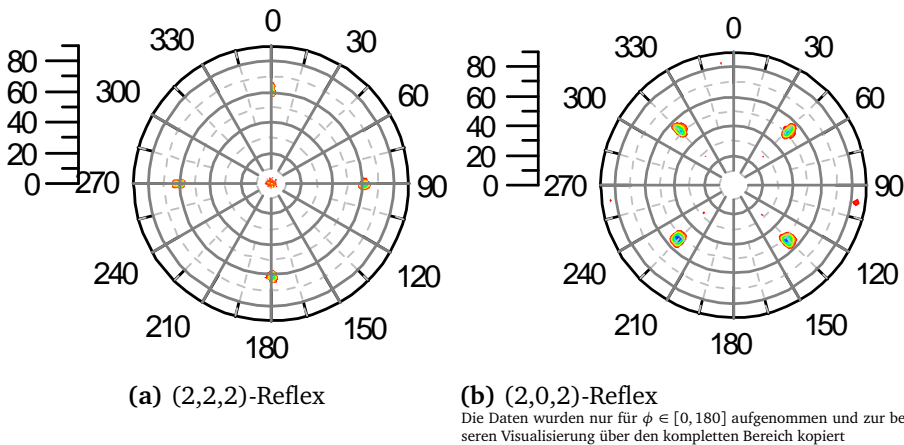


Abbildung 7.2. Polfiguren an NiPtMnGa, deponiert bei 1073 K

durchgeführt. Die weiteren Proben werden aufgrund der o.g. Hinweise auf eine nicht erwünschte Kristallstruktur nicht weiter betrachtet. Zur Bestimmung der *in-plane*-Gitterkonstante werden Polfiguren für den (2,2,2)-Reflex mit $2\theta = 51.169^\circ$ und für den (2,0,2)-Reflex mit $2\theta = 41.45^\circ$ aufgenommen. Die beiden Polfiguren zeigen eine vierzählige Symmetrie und eine hoch texturierte, epitaktische Schicht. Unter Verwendung der Bragg-Gleichung für tetragonale Kristallstrukturen folgt daraus $a = b = 5.58 \text{ \AA}$ und damit eine tetragonale Verzerrung von $c/a = 1.27$. Es wird zwar für NiPtMnGa eine tetragonale $L1_0$ -Struktur erwartet,^{[69][70]} jedoch deutet die Lage der ψ -Maxima an den (2,2,2) und (2,0,2) Reflexen auf eine zusätzliche Verzerrung des Gitters hin. Um diese Verzerrung zu berücksichtigen, werden die Daten aus den Polfiguren und der Gonio-Scan in out of plane-Richtung erneut unter der Annahme eines monoklinen Gitters ausgewertet. Hierzu werden zunächst folgende Basisvektoren (im Realraum) betrachtet

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \begin{pmatrix} c \cdot \cos(\beta) \\ 0 \\ c \cdot \sin(\beta) \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

Hieraus werden die Basisvektoren des reziproken Gitters mit $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$ und damit die reziproken Gittervektoren $\vec{G}(h,k,l) = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2 + l \cdot \vec{b}_3$. Die Basisvektoren des realen und des reziproken Gitters hängen über eine Fourier-Transformation zusammen, entsprechend ist der Ebenenzwischenwinkel ψ zwischen den Richtungen $[0,0,1]$ und $[h,k,l]$ im realen Gitter der gleiche wie zwischen $G(0,0,1)$ und $G(h,k,l)$ im reziproken Gitter. Somit folgt

$$\psi = \text{ArcCos} \left(\frac{\vec{G}(0,0,1) \cdot \vec{G}(h,k,l)}{|\vec{G}(0,0,1)| \cdot |\vec{G}(h,k,l)|} \right). \quad (7.2)$$

Ausgehend von den Peak-Positionen für die (0,0,4), (2,0,2) und (2,2,2) Reflexe werden nun hiermit die Bragg-Gleichungen für ein monoklines Kristallsystem nach $a = b$, c und β selbstkonsistent bis zu einer Genauigkeit von 0.01 \AA bzw. 0.1° gelöst, womit man folgende Gittereigenschaften erhält: $a = b = 5.56 \text{ \AA}$, $c = 7.26$, $c/a = 1.31$ und $\beta = 90.8^\circ$ bei einer Abweichung von den experimentellen Streuwinkeln von $\chi^2 = 0.87\%$. Aufgrund der signifikant kleineren Abweichung im Vergleich zum tetragonalen Gitters liegt hier ein monoklines Gitter vor.

Der Einfluss der Platin-Dotierung auf das Gitter ist außerdem anhand von *ab initio*-Simulationen theoretisch untersucht worden. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften werden dazu berechnet mittels der Ebene-Wellen Dichte-Funktional-Theorie Codes VASP^[73]. Sog. *Projector augmented wave*-Potenziale in der PBE-Näherung^[74] werden benutzt, um 7, 10, bzw. 13 Valenzelektronen für Mn, Pt, Ni und Ga zu behandeln. Die Positionen der Ionen werden optimiert, bis die Kräfte konvergiert sind mit einer Genauigkeit von 0.01 eV/Å. Die Energiedifferenzen zwischen der kubischen $L2_1$ und der te-

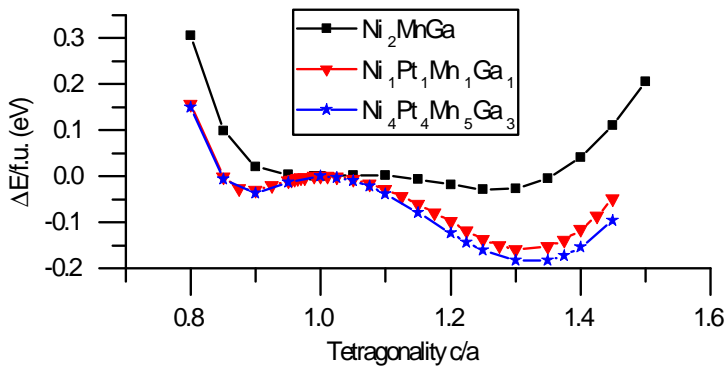
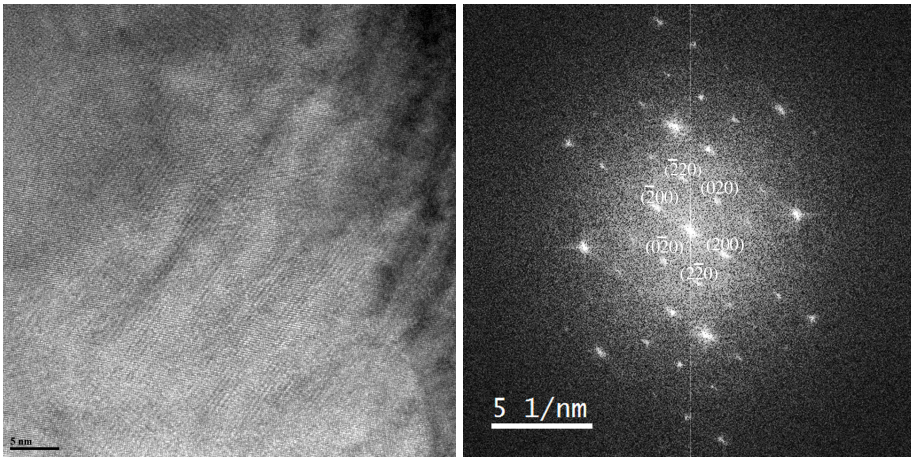


Abbildung 7.3. Änderung der Gesamtenergie abhängig von der tetragonalen Verzerrung für verschiedene Kompositionen

tragonalen $L1_0$ -Phase werden hiermit für drei verschiedene Kompositionen, Ni_2MnGa , $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ und $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{31.25}\text{Ga}_{18.75}$ berechnet (s. Abb. 7.3). Die tetragonale Phase bildet zwar den Grundzustand für alle Kompositionen, das Energieminimum ist aber sehr klein für stöchiometrisches Ni_2MnGa bei $T = 0\text{K}$, bei Raumtemperatur hingegen zeigt die kubische Phase eine geringere freie Energie. Durch die Platin-Substitution verschiebt sich das globale Energieminimum zu höheren Werten von c/a und die Energiedifferenz zwischen der kubischen und der tetragonalen Phase wird deutlich größer. Für nicht-stöchiometrisches $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{31.25}\text{Ga}_{18.75}$ erhält man aus den *ab initio*-Rechnungen die Gitterkonstanten $a = b = 5.52\text{Å}$ und $c = 7.28\text{Å}$ (und somit $c/a=1.31$), was in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten ist. In der Literatur ist außerdem diskutiert worden, dass die Tiefe der Energiemulde in Abb. 7.3 mit der Übergangstemperatur zwischen $L1_0$

und $L2_1$ korreliert und somit ein Phasenübergang oberhalb und unterhalb von Raumtemperatur erreicht werden kann.^[69]



(a) HR-TEM Aufnahme

(b) Beugungsbild. Berechnet mittels Fourier-Transformation (FFT) aus dem TEM-Bild

Abbildung 7.4. Bestimmung der Kristallinität mittels hochauflöster Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) mit der Zonenachse (0,0,1).

Zur genaueren Bestimmung der Kristallstruktur wird außerdem zunächst mit einem fokussierten Ga-Ionenstrahl (FIB) eine Lamelle der Größe $10\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ und 30 nm Dicke senkrecht zur Probenoberfläche aus der Schicht heraus geschnitten. An dieser Lamelle wird die Struktur mittels Elektronenbeugung in Transmission bestimmt. Da zum Zeitpunkt der Messung kein geeignetes Elektronenmikroskop für Beugungsmessungen zur Verfügung stand, wurde statt dessen ein hochauflöstest TEM Bild im Realraum aufgenommen. Aus diesem Bild wurde anschließend mittels schneller Fourier-Transformation (FFT) das Beugungsbild berechnet, daher erscheint in Abb. 7.4 (b) auch die nullte Beugungsordnung, die bei realen Messungen verdeckt ist. Die Reflexe wurden indiziert zur Zonenachse (0,0,1). Man erkennt hier eine hoch geordnete, einkristalline Kristallstruktur, da keine Doppelpeaks auftreten.

Zum Vergleich wird eine undotierte Schicht $\text{Ni}_{46.8}\text{Mn}_{32.2}\text{Ga}_{21.0}$ auf MgO mittels Röntgenbeugung untersucht (s. Abb. 7.5). In Bragg-Brentano Geometrie sind die (0,0,2), (2,2,0) und (0,0,4) Peaks zu sehen, d.h. hier liegen mindes-

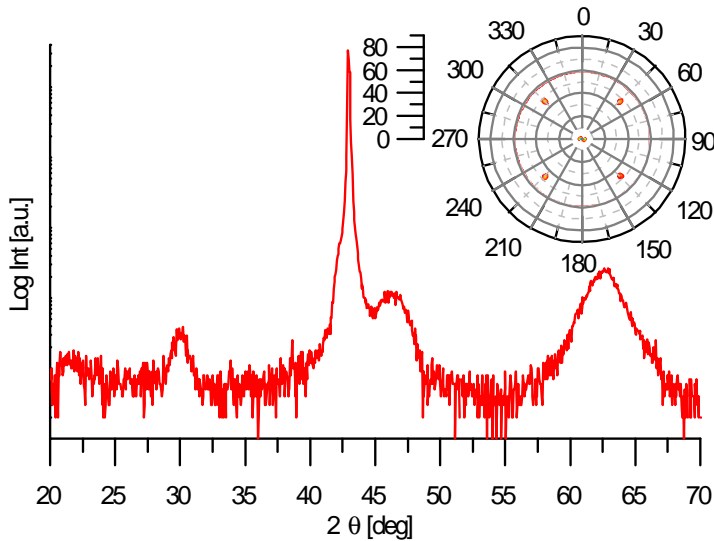


Abbildung 7.5. Röntgenbeugung an undotiertem NiMnGa auf MgO (0,0,1). Der Inset zeigt die Polfigur des (2,2,0) Reflexes.

tens zwei Texturierungen vor. Diese Schicht ist bei 773 K deponiert worden, ausgehend von den Ergebnissen der dotierten Schichten würde eine höhere Depositionstemperatur bzw. eine *ex situ*-Auslagerung zu einer Verbesserung der Kristallinität führen. Aus den XRD-Ergebnissen werden nun analog zur dotierten Schicht die Gitterkonstanten $a = 5.89 \text{ \AA}$ und $c = 5.93 \text{ \AA}$ bestimmt, es handelt sich also um eine marginal verzerrte kubische Struktur und keine tetragonale Struktur. Somit bestätigt dieses Ergebnis die *ab initio*-Vorhersage, dass durch Platin-Substitution die tetragonale Phase stabilisiert wird.

Das Zweistrahl-Mikroskop, das zum Schneiden der TEM-Lamelle benutzt wurde, bietet zudem die Möglichkeit, die Probe während der Aufnahme des SEM-Bildes zu verkippen, um somit Topographie-Details der Probenoberfläche aufnehmen zu können. In Abb. 7.6 ist ein etwa $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ großer Ausschnitt der Probenoberfläche einmal in der direkten Aufsicht und einmal unter 52° Verkipfung dargestellt. Man erkennt hier deutliche Kanten und terrassenartige Strukturen. Solche Oberflächenstrukturen sind an stöchiometrischem NiMnGa bereits von *Leicht et al.* ^[75] diskutiert worden. Anhand von topographischen Raster-Tunnel-Mikroskop (STM) Aufnahmen wurde die Höhe der

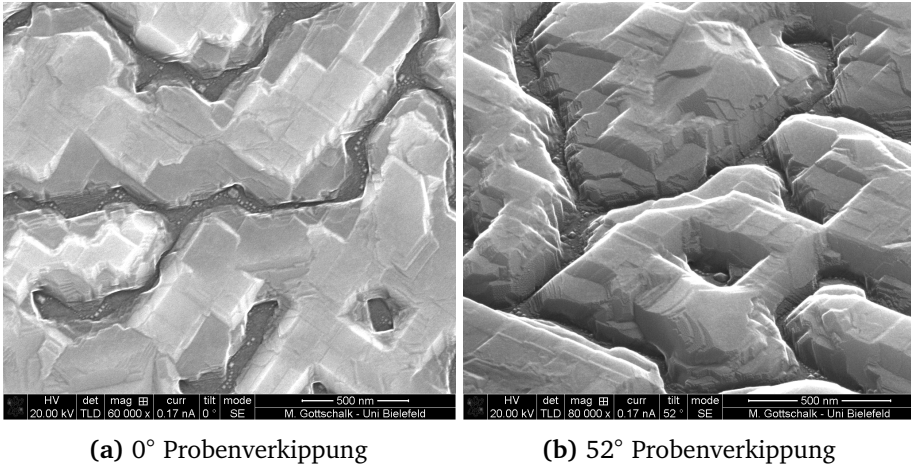


Abbildung 7.6. SEM-Aufnahme der Oberfläche an $\text{Ni}_{24.9}\text{Pt}_{24.8}\text{Mn}_{29.0}\text{Ga}_{21.4}$

Terrassenstufen hier als halbe Länge der kubischen Einheitszelle identifiziert. Das bedeutet, dass die Stufen jeweils zwischen benachbarten atomaren Lagen in der Einheitszelle auftreten, also entweder zwischen den Ni-Pt-Lagen oder zwischen den Mn-Ga-Lagen. Alternativ zum STM kann die Topographie ebenfalls mit Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) im sog. *tapping*-Modus abgebildet werden. Die AFM-Aufnahme und ein Linescan hierzu sind in Abb. 7.8 dargestellt. Im SEM-Bild (Abb. 7.6) erkennt man zunächst Stufenformen auf

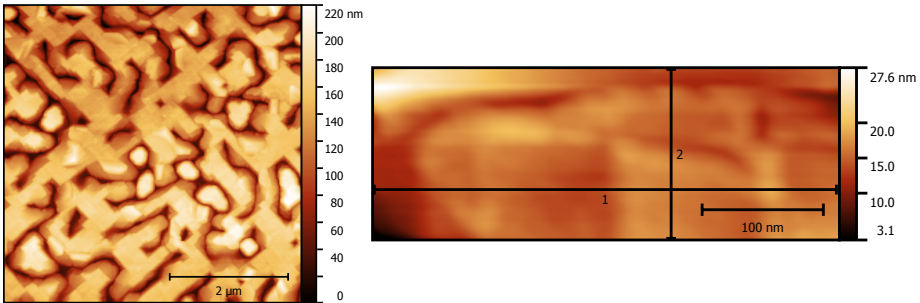


Abbildung 7.7. AFM-Aufnahmen der Oberfläche an $\text{Ni}_{24.9}\text{Pt}_{24.8}\text{Mn}_{29.0}\text{Ga}_{21.4}$

zwei unterschiedlichen Größenskalen. Das wird auch im größeren Ausschnitt der AFM-Aufnahme in Abb. 7.7 bestätigt: Die Oberfläche weist tiefe Gräben und Löcher mit einem Höhenunterschied von bis zum 200 nm auf. Schaut

man sich jedoch einen kleineren Ausschnitt mit 400 x 200 nm an, erkennt man hier im Linescan des Höhenprofils auch deutlich die Terrassenstrukturen. Die Stufen zwischen diesen Terrassen betragen im Rahmen der Messgenauigkeit des AFMs 3 nm und entsprechen somit der halben c-Achse. Das bestätigt

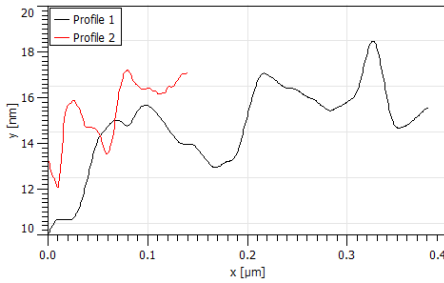


Abbildung 7.8. AFM Linescan

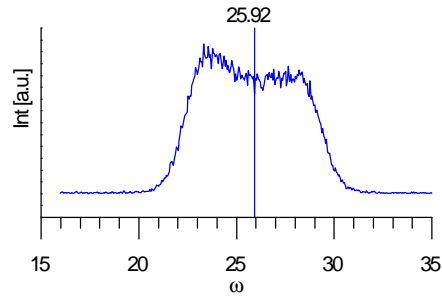


Abbildung 7.9. XRD Rockingkurve für $2\theta = 51.83^\circ$

die Ergebnisse von *Leicht et al.*^[75] Außerdem zeigt das Höhenprofil deutlich, dass die Oberflächen dieser Terrassen nicht parallel zum Substrat verlaufen, sondern in Abb. 7.8 nach rechts abfallen, mit einem Winkel von $1.9^\circ \pm 0.5^\circ$. Vergleicht man diese Verkippung mit der Rocking-Kurve um den (0,0,4)-Peak des Heuslers (Abb. 7.9), so zeigt dieser, dass die Kristallite ebenfalls um einen Winkel von 1.3° zur Normalen des Substrats verkippt aufgewachsen sind. Die Neigung der Terrassenstufen und die Texturierung der epitaktischen Schicht stimmen also im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Ni}_{24.9}\text{Pt}_{24.8}\text{Mn}_{29.0}\text{Ga}_{21.4}$ -Probe wird mittels supraleitender Quanten-Interferenz (SQUID) gemessen. Die Magnetisierung wird als Funktion des äußeren magnetischen Feldes von -3 T bis $+3\text{ T}$ bei fester Temperatur gemessen (s. Abb. 7.10).

In der Austenit-Phase wird laut Literatur-Ergebnissen ein ferromagnetisches $M - H$ -Verhalten der Probe erwartet, dieser Erwartung widerspricht die Messung in Abb. 7.10 zunächst, da nur für kleine Felder ein ferromagnetisches Signal zu erkennen ist. Für große Felder überwiegt deutlich ein paramagnetischer Anteil für tiefe Temperaturen bzw. ein diamagnetischer Anteil um Raumtemperatur, welcher vom Substrat stammt. *Khalid et al.* haben eine systematische Studie zu ferromagnetischen Signalen in diamagnetischen Oxid-Kristallen veröffentlicht,^[76] hierin werden u.a. die temperaturabhän-

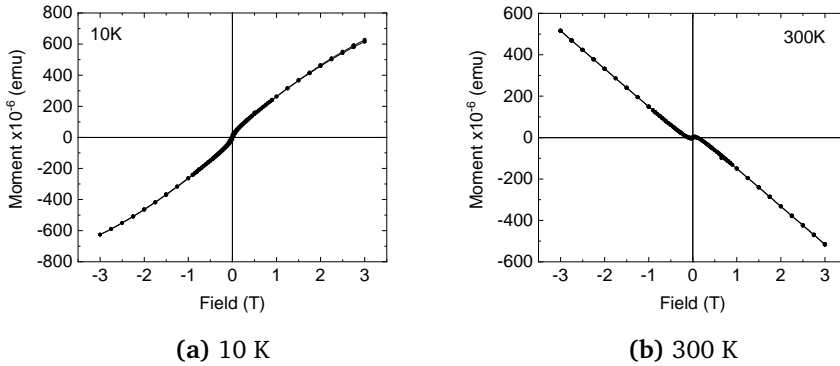


Abbildung 7.10. Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes bei fester Temperatur

gigen Eigenschaften von MgO Kristallen der Firma CRYSTEC, BERLIN untersucht, die auch die Substrate für diese NiPtMnGa Proben geliefert hat. Reines Magnesiumoxid sollte ein rein paramagnetisches Verhalten aufweisen, allerdings sind die Kristalle herstellungsbedingt verunreinigt, hauptsächlich mit Eisen ($88 \mu\text{g/g}$), Vanadium ($27 \mu\text{g/g}$), Chrom ($27 \mu\text{g/g}$), Mangan ($13 \mu\text{g/g}$) und Nickel ($1 \mu\text{g/g}$). Diese Verunreinigungen sind gemessen worden mittels Proton-induzierter Röntgenemission mit einem 2.25 MeV Protonenstrahl mit einer Auflösungsgrenze von $1 \mu\text{g/g}$.^[76] Für verschiedene Temperaturen zwischen 5 K und 300 K wurde die Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes zwischen -5 T und 5 T gemessen. Für 5 K und 10 K zeigt sich hier ein paramagnetisches Verhalten mit einem Langevin-artigen Verlauf der Magnetisierungskurve. Ab einschließlich 30 K ändert sich der Verlauf zu einem linearen, diamagnetischen Verhalten. Um dieses Verhalten zu erklären, wird die Gesamt-Magnetisierung für die gemessenen Konzentrationen an Verunreinigungen berechnet:

$$M = \sum_i M_{s_i} B_{s_i} \left(\frac{g_i S_i \mu_B \mu_0 H}{k_B T} \right) + \chi_{\text{dia}} H \quad (7.3)$$

mit der Sättigungsmagnetisierung M_{s_i} und der Brillouin Funktion B_{s_i} . Letztere berücksichtigt den Gesamt-Spin des jeweiligen Materials. Für 5 K stimmt der berechnete Verlauf sehr gut mit der Messung überein, ohne das freie Fit-Parameter eingeführt werden mussten. Somit lässt sich der temperaturabhän-

gige Übergang von para- zu diamagnetischem Verlauf (Abb. 7.10) eindeutig auf die Verunreinigung im Substrat zurückführen und nicht auf das Signal des Heusler-Films. Zur Auswertung des Schicht-Signals wird dieser diamagnetische Beitrag des Substrats zunächst abgezogen. Bei tiefen Temperaturen

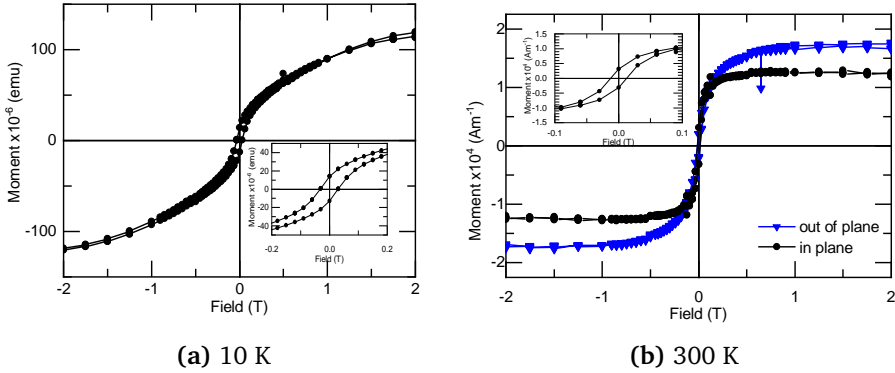


Abbildung 7.11. Magnetisierung als Funktion des äußeren Feldes bei fester Temperatur nach Abzug des Substrat-Signals

verhält sich die Schicht ferromagnetisch mit einem kleinen Koerzitivfeld von 29 mT, welches sich bei 300 K auf 12 mT reduziert. Bei 300 K erhält man eine Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 1.25 \cdot 10^4$ A/m in in plane-Richtung und $M_s = 1.69 \cdot 10^4$ A/m in out of plane-Richtung. Dieser Unterschied in den Sättigungsmomenten ist ein Indikator für eine ferrimagnetische Phase, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ als Bulk-Material ist.^[70] Die magnetischen Eigenschaften sind zudem mittels *ab-initio*-Methoden simuliert worden: Unter der Annahme einer ferromagnetischen Ordnung der Spins in $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ erhält man ein magnetisches Moment von $4.2 \mu_B/\text{f.u.}$ für die kubische $L2_1$ Struktur und $4.1 \mu_B/\text{f.u.}$ für die tetragonale $L1_0$ Struktur. Für nicht-stöchiometrische Verbindungen mit einem Überschuss an Mangan-Atomen, die auf den Gallium-Gitterplätzen sitzen, ist eine antiferromagnetische Kopplung zwischen diesen Mangan-Atomen energetische bevorzugt.^[77] Das führt zu einem magnetischen Moment von $3.2 \mu_B/\text{f.u.}$ für $c/a = 1$ und $3.0 \mu_B/\text{f.u.}$ und einem ferrimagnetischen Zustand

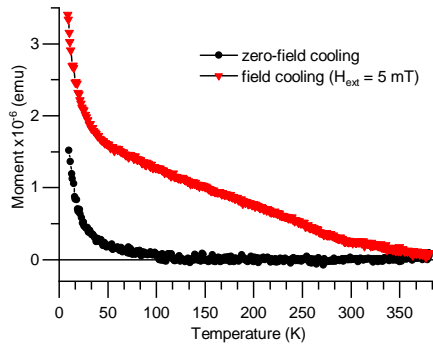
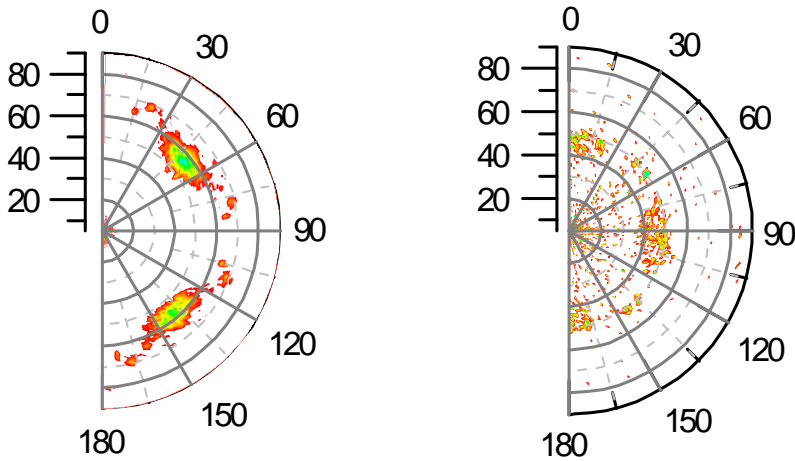


Abbildung 7.12. Magnetisierung als Funktion der Temperatur: Kühlen im Nullfeld (schwarz) und in 5 mT (rot)

für $c/a = 1.3$ in $\text{Ni}_4\text{Pt}_4\text{Mn}_5\text{Ga}_3$ ¹. In platinreichen Verbindungen ist zudem eine verstärkte antiferromagnetische Kopplung und weitere Reduktion des magnetischen Moments zu erwarten, da dort Gallium und Mangan auf den falschen Gitterplätzen sitzen ("*anti-site disorder*"). Die kristallinen Anisotropie-Felder können abgeschätzt werden mittels Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) und Ferromagnetischer Resonanz (FMR) zu $K/M = 53 \pm 13$ mT. Um das Signal der Heusler-Schicht eindeutig zuordnen zu können, wurden die ESR-Messungen an einem nicht besputterten MgO Substrat, das aus der selben Charge stammt wie das Substrat der Probe durchgeführt. Somit lassen sich die Beiträge des Substrats identifizieren. Da die ESR Linien von der Heusler-Schicht und dem Substrat deutlich überlappen, lassen sich die Anisotropie-Felder nicht genauer abschätzen. Ebenso lassen sich, bedingt durch die Grenzen der Genauigkeit, ferrimagnetische und ferromagnetische Resonanz nicht eindeutig unterscheiden. Die winkelabhängigen Messungen der ESR bestätigen aber deutlich die Epitaxie des Films und zeigen eine vierzählige Symmetrie. Außerdem lassen sich zwei paramagnetische Resonanzen identifizieren, die eindeutig nicht vom MgO Substrat stammen. Vermutlich sind diese paramagnetischen Resonanzen darauf zurückzuführen, dass die Messung nahe der Curie-Temperatur durchgeführt wurde. Für Bulk $\text{Ni}_{25}\text{Pt}_{25}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ wurde ein Übergang von der ferrimagnetischen in die paramagnetische Phase bei 290 K beobachtet. Ein In-

¹Diese Zusammensetzung dient als Näherung für die experimentell untersuchte Struktur in diesem Kapitel. Zur genaueren Abbildung der Stöchiometrie müsste eine größere Superzelle benutzt werden, wodurch der numerische Aufwand deutlich steigt

dikator für diesen magnetischen Phasenübergang findet man ebenfalls in der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung an der Heusler Schicht. In der Messungen, bei der die Probe in einem äußeren Messfeld von 5 mT heruntergekühlt wurde von 380 K auf 10 K findet man einen Knick bei 295 K (s. Abb. 7.12). Um die Genauigkeit der Messung der Anisotropie-Felder zu erhöhen,



(a) (2,0,2) Reflex

(b) (2,2,2) Reflex

Abbildung 7.13. Polfiguren von NiPtMnGa auf MgAl_2O_4

muss der störende Einfluss des MgO Substrats reduziert werden. Zum einen kann hier das MgO Substrat durch GaAs ersetzt werden, auf das eine dünne MgO Schicht als *buffer-layer* deponiert wird. Hierfür muss zunächst die native Oxid-Schicht nasschemisch vom GaAs entfernt werden. Anschließend wächst eine einkristalline MgO Schicht epitaktisch auf GaAs bei einer Depositionstemperatur von 773 K auf. Verwendet man statt der weit verbreiteten GaAs-Wafer, die in (0,0,1)-Richtung geschnitten sind, solche die in (0,1,1)-Richtung geschnitten wurden, so kann man die Gitterfehlpassung vom MgO von 25% auf 5.4% reduzieren.^[78] Alternativ kann auch eine komplexe Heterostruktur benutzt werden, bei der Schrittweise die Gitterfehlpassung reduziert wird. Dazu wird auf das GaAs zunächst NaCl und LiF deponiert. Hierauf wächst das MgO ebenfalls einkristallin auf. Diese Heterostruktur ist bis 873 K thermisch stabil.^[79] Zum anderen kann komplett auf das MgO verzichtet werden und

die Heusler-Schicht statt dessen auf Spinell (MgAl_2O_4) deponiert werden. Wie

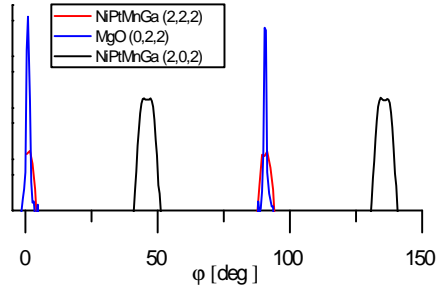


Abbildung 7.14. ϕ -Scans am (2,0,2) und (2,2,2) Peak der Heusler-Schicht und am (0,2,2)-Peak des Substrats zur Bestimmung der relativen Orientierung zueinander. Die Scans wurden an unterschiedlichen ψ -Winkel aufgenommen.

man an der Lage der (2,0,2)- und (2,2,2)-Ebenen des Heuslers relativ zur (0,2,2)-Ebene des MgO Substrats (Abb. 7.14) erkennt, wächst der Heusler um 45° gedreht zum Substrat auf. Damit erhält man eine effektive Gitterfehlanpassung von 7.8 % zum MgO. Für Spinell mit einer Gitterkonstante von 8.09 \AA (effektiv 5.72 \AA) reduziert sich die Gitterfehlanpassung auf 3.6%. Somit wäre bei gleichen Depositionsbedingungen eine bessere Kristallqualität auf Spinell im Vergleich zum MgO zu erwarten. Entgegen dieser Erwartung fehlen im Gonio-Scan die (0,0,2) und (0,0,4) Reflexe. Mögliche Verkippung der Kristallite zur out of plane-Richtung können als Ursache hierfür ausgeschlossen werden, da die Rocking Kurve um den erwarteten (0,0,4)-Peak mit maximal zugänglichem Bereich ($\Delta\omega = 50^\circ$) nur das Untergrund-Signal zeigt, aber keine Reflexe des Gitters. Hingegen spricht für eine polykristalline, verzerrte, bzw. verkippete Struktur, dass der fundamentale (2,0,2) Peak mit geringer Intensität im Gonio-Scan zu sehen ist. Um eine mögliche Verkippungen daher zu bestimmen, werden die Texturierungen über den kompletten Winkelbereich von (2,0,2) und (2,2,2) Reflex mit weit geöffneter Blende am Detektor ($\text{PASS} = 2^\circ$) gemessen, um auch bei geringfügigen Abweichungen in den Gitterkonstanten und damit einem Offset im 2θ -Winkel noch ein Signal zu bekommen (s. Abb. 7.13). Der (2,2,2) Reflex zeigt nur ein diffuses Rauschen ohne eine klare Texturierung. Der (2,0,2) Reflex hingegen weist zwar eine vierzählige Symmetrie und damit eine Vorzugsorientierung bzgl. der Kristallit-

verteilung auf, allerdings sind die Verteilungen sehr stark verbreitert, sowohl in ψ -Richtung ($\approx 10^\circ$) als auch in ϕ -Richtung ($\approx 30^\circ$). Somit scheint Spinell trotz geringer Gitterfehlpassung ein deutlich ungeeigneteres Substrat zu sein. Um die Eignung abschließen zu prüfen, muss hingegen noch eine Serie für verschiedene Depositionstemperaturen (analog zum Beginn dieses Kapitel auf MgO) hergestellt und analysiert werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in diesem Kapitel die Untersuchung von nicht-stöchiometrischem NiPtMnGa, insb. der Einfluss der Dotierung auf die Kristallphase, erfolgreich gezeigt werden konnte. Die Ergebnisse von Experiment und Theorie sind hier in sehr guter Übereinstimmung bzgl. der Kristalleigenschaften, so unterscheiden sich die gemessene und berechneten Werte der Tetragonalität nur um 4%. Die Vorhersage für die magnetischen Eigenschaften hingegen ist weniger präzise. Die experimentell bestimmte Sättigungsmagnetisierung von $1.25 \cdot 10^{-4}$ A/m entspricht einem magnetischen Moment von $0.48 \mu_B$ pro Einheitszelle. Dieser Wert ist um einen Faktor 6.7 kleiner als der theoretische vorhergesagte Wert. Dieser Unterschied ist in der Simulationsmethode begründet. Die elementare Superzelle der Simulation kann naturgemäß keine Kristallfehler und Kompositionsinhomogenitäten berücksichtigen. Letztere können zu einer größeren *Anit-site-disorder* führen, wodurch das magnetische Moment abgeschwächt würde. Außerdem wurde eine perfekte ferromagnetische Kopplung der Momente unterstellt. Durch Störstellen u.ä. wird sich im Experiment keine perfekte ferromagnetische Kopplung einstellen, wodurch die Gesamt-Magnetisierung weiter abnimmt. Diesen Unterschied näher zu untersuchen, sowie die experimentellen Werte der Anisotropiefelder mit Simulationen zu vergleichen wären interessante Ansätze für zukünftige Forschung an diesem Materialsystem.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich magnetokalorische Messungen mittels Infrarot-Thermographie an verschiedenen Materialien mit dem Schwerpunkt auf NiMn-basierten Formgedächtnislegierungen durchgeführt. Zunächst wurden geeignete Zusammensetzungen durch Stöchiometrie-Serien an NiCoMnAl als gesputterte Dünnschicht-Proben ermittelt. Um diese Schichten ohne den Einfluss des Substrat und die hierdurch induzierten Spannungen untersuchen zu können, wurde ein Verfahren entwickelt, um die Heusler-Schichten nasschemisch vom Substrat unter Verwendung einer Opferschicht aus Vanadium zu lösen. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen an den Dünnschicht-Proben dienten als Basis für die Herstellung von NiCoMnAl in schmelz-geschleuderten Bändern. Aufgrund der deutlich großen Masse dieser Bänder im Vergleich zu den freistehenden dünnen Schichten, bieten diese das Potenzial für direkte Messungen der adiabatischen Temperaturänderung. Problematisch an diesen Bändern ist jedoch die Homogenität der Zusammensetzung. Durch die hohe Temperaturrampe beim Erstarren der Schmelze kommt es zum Auskristallisieren von Kobalt und Aluminium. In zukünftigen Untersuchungen muss dieses Problem gelöst werden, z.B. durch nachträgliches thermisches Auslagern der Bänder nach dem Schmelz-Schleudern. Mehrfaches Einschmelzen nach dem Herstellungsprozess wird in der Literatur^[60] als erfolgreiches Verfahren zur Homogenisierung bei Bulk-Proben vorgeschlagen.

Um ein Referenz-Material mit bekannten magnetokalorischen Eigenschaften für Dünnschicht-Proben zu haben, wurde erfolgreich die Herstellung

von gesputtertem Gadolinium gezeigt. Gadolinium ist insofern anspruchsvoll herzustellen, da es stark oxidiert, das Restgas in der Prozesskammer des Herstellungsprozesses kann hier bereits problematisch werden. Durch angepasste Herstellungsprotokolle und den Test verschiedenen Buffer-Layer konnte Gadolinium in dünnen Schichten mit vergleichbaren Eigenschaften zum Bulk-Material hergestellt werden.

8.1 Erweiterung des Infrarot-Messaufbaus

Die etablierten kalorischen Messverfahren sind für Proben mit einer Masse im Sub-Milligramm-Bereich nur bedingt geeignet. Die Herausforderung hierbei sind im Detail diskutiert worden. Es wurde ein Verfahren entwickelt, um selbst für solche Proben die adiabatische Temperaturänderung kontaktlos mittels Infrarot-Thermographie messen zu können. Die Funktion dieses neu entwickelten Messaufbaus wurde durch den Vergleich mit Literaturwerten an Gadolinium bestätigt. An diesem Aufbau besteht für zukünftige Messungen dennoch Verbesserungspotenzial. Das mechanische Bewegen des gesamten Aufbaus löst zwar erfolgreich die Limitierung der Feldrampe durch die Induktivität des Elektromagneten, allerdings führt sie auch zu starken Vibrationen, die sich in Form von verwackelten IR-Bildern bemerkbar machen. Dieses kann zwar prinzipiell mit Algorithmen zur Bildstabilisierung gelöst werden, allerdings bleiben in dem Fall die radiometrischen Rohdaten nicht erhalten. Daher sollte der Aufbau derart umgebaut werden, dass das Magnetfeld durch einen Halbach-Zylinder erzeugt wird. Geeignete Geometrien hierfür wurden bereits von Bjork *et al.* ^[62] vorgeschlagen. Zudem ist es hiermit möglich, definierte Rampen mit geringeren Feldinhomogenitäten zu fahren. Des Weiteren sollte der Aufbau um Hall-Sonden an der Probenposition erweitert werden, so dass in Zukunft Schwankungen der Feld-Werte durch ungenaue Positionierung als Fehlerquelle für Ungenauigkeiten reduziert werden können.

Darüber hinaus besteht Verbesserungspotenzial in der Wahl der Infrarot-Kamera. Die *FLIR SC 7000* hat hervorragende Eigenschaften hinsichtlich Auflösung und Bildwiederholungsrate. Allerdings ist sie aufgrund der aufgrund des limitierten Wellenlängenbereichs des InSb-Detektors für den Temperaturbereich des NiMn-basierten Formgedächtnislegierungen nur bedingt geeignet. In den letzten Jahren ist die Entwicklung von Infrarot-Kameras

mit ungekühlten Mikrobolometer-Detektoren deutlich vorangeschritten. Sowohl bzgl. der Bildwiederholungsrate (30 Hz) als auch bzgl. der lateralen Auflösungen ($17\ \mu\text{m}$ Pitch) sind mittlerweile konkurrenzfähige Produkte in Preissegment bis 30 kEuro verfügbar. Diese arbeiten im Wellenlängenbereich zwischen $7.5\ \mu\text{m}$ und $14\ \mu\text{m}$ und erlauben damit Messungen bis -30°C , da sich der Peak der spektralen Strahlungsdichte bei niedrigeren Temperaturen zu höheren Wellenlängen verschiebt (*Wiensches Verschiebungsgesetz*). Somit würde sich ein größerer Messbereich öffnen, der insb. vor dem Hintergrund der Curie-Temperatur in NiMn-basierten Heuslern interessant ist.

Grundprinzip der dynamischen Differenzkalorimetrie ist die Regelung einer Probe und einer Referenz auf eine Soll-Temperatur. Aus der Differenz des hierfür nötigen Wärmeflusses werden die kalorischen Größen bestimmt. Die Empfindlichkeit dieser Methode wäre signifikant zu verbessern, indem die Messung der hierfür entscheidenden Regelgröße, nämlich die Temperaturen von Probe und Referenz, nicht über kontaktbasierte Thermometer, sondern mittels Infrator-Thermographie berührungslos bestimmt werden. Die hier verwendete IR-Kamera verfügt über eine API, mit der diese Daten in Echtzeit exportiert und einem Regelkreis zur Verfügung gestellt werden können. Mit hinreichend genauer Regelungselektronik und präzisen Peltier-Elementen, kann der Aufbau so erweitert werden, dass direkt $C_p(T)$ -Messungen durchgeführt werden können. Somit könnte hiermit auch für Proben mit geringer Masse die Entropieänderung sowohl als Funktion des Feldes als auch als Funktion der Temperatur direkt gemessen werden.

8.2 Zukunft des Materialsystems

Generell stellt sich im Kontext der Anwendung von magnetokalorischen Kühlsystemen die Frage, inwiefern die hier betrachteten Materialien, nämlich Ni(Co)MnIn, NiCoMnAl und Gd geeignete Kandidaten für eine Umsetzung sind. Eine Studie von Glöser *et al.*^[80] aus 2015 identifiziert die 20 kritischen Elemente, die von hoher wirtschaftlicher Bedeutung sind, deren Verfügbarkeit jedoch als kritisch einzustufen ist. Unter diesen befinden sich Kobalt, Indium und die schweren seltenen Erden (wozu auch Gadolinium zählt). Somit sind aus wirtschaftlichen Gründen die hier untersuchten Materialien ungeeignet für eine kommerziellen Anwendung mit großen Stückzahlen. Sofern

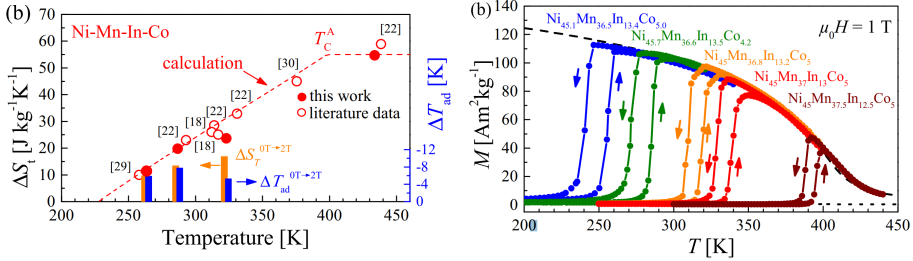


Abbildung 8.1. Dilemma der NiMn-basierten Heusler-Legierungen: Gesamt-Entropieänderung beim Phasenübergang als Funktion der Temperatur (l) und Magnetisierungsänderung beim Phasenübergang ΔM (r). Entnommen aus^[81].

in zukünftigen Arbeiten keine Möglichkeit gefunden wird, die Hysterese in NiCoMnAl zu reduzieren auf einen Wert unter 10 K, dann ist schon aus fundamentalen, thermodynamischen Sichtweisen von einer weiteren Entwicklung in diese Richtung abzuraten. Ein wichtiger Parameter für eine möglichst große Effektamplitude ist eine möglichst große Änderung der (Gesamt-) Entropie beim Phasenübergang. Die Familie der NiMn-basierten Heusler-Legierungen steckt hier in einem Dilemma, wie *Gottschall et al.*^[81] herausgearbeitet haben: Die Gesamtentropie setzt sich zusammen aus der Entropie des Gitters, einem elektrischen Beitrag und einem magnetischen Beitrag. Der elektrische Beitrag kann als vernachlässigbar angesehen werden, die Entropie des Gitters ist der dominierende Beitrag. NiMn-basierte Heusler, die den inversen magnetokalorischen Effekt zeigen, transformieren von paramagnetischem Martensit zu ferromagnetischem Austenit, somit ist ΔM positiv, damit muss die magnetische Entropie negativ sein. Da der elektronische Beitrag vernachlässigbar ist, die Gesamtentropie hingegen positiv ist, muss somit die Entropieänderung des Gitters positiv sein, womit ΔS_{Gitter} und $\Delta S_{\text{magnetisch}}$ gegeneinander arbeiten. Das Dilemma dieser Materialklasse wird am Beispiel von NiCoMnIn in dieser Studie gezeigt. Durch geringe Variationen der Zusammensetzung lässt sich die Übergangstemperatur verschieben. Somit kann die Magnetisierungsänderung als Funktion der Temperatur aufgenommen werden (Abb. 8.1(r)). Da die Komposition nur leicht verändert werden musste, kann der Beitrag der Gitterentropie für die verschiedenen Kompositionen als konstant angenommen werden. Somit muss die Temperaturabhängigkeit der Gesamt-Entropieänderung (Abb. 8.1(l)) durch den magnetischen Beitrag bedingt sein.

Hierin liegt das Dilemma: Auf der einen Seite ist eine hohe Magnetisierungsänderung ΔM notwendig, da sie die treibende Kraft der Martensitischen Transformation darstellt (Gl. 2.3). Auf der anderen Seite führt ein großes ΔM zu einem großen $\Delta S_{\text{magnetisch}}$, welches den Gitteranteil kompensiert und zu einer niedrigen Gesamt-Entropieänderung führt. Somit ist ein großes ΔM gleichzeitig notwendig und hinderlich. Insofern ist die Anwendbarkeit von NiMn-basierten Heusler-Legierungen für magnetokalorische Anwendungen neben wirtschaftlichen Gesichtspunkten auch aus fundamental physikalischen Gründen mehr als fraglich.

Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Andreas Hütten dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, für die wertvollen Hinweise und Diskussionen zu dieser Arbeit und die Betreuung. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Günter Reiss und Jun-Prof. Dr. Markus Meinert für die zahlreichen Diskussion und Denkanstöße herzlich bedanken.

Viele Messungen wären ohne die Unterstützung und die regelmäßigen Wartungsarbeiten von Dr. Karsten Rott in dieser Form nicht möglich gewesen, dafür meinen herzlichen Dank. Darüber hinaus möchte ich mich bei Aggi Windmann für die Unterstützung bei allen Formalitäten bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Freunden und Kollegen von D2, Niklas Dohmeier, Dr. Christian Sterwerf, Oliver Reimer, Robin Klett, Norman Shephard, Lauritz Schnatmann, Marianne Haase, Dr. Stefan Niehörster, Dr. Torsten Hübner, Dr. Inga Ennen, Katharina Fritz, Andreas Becker, Daniel Kappe und Dr. Niclas Teichert für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Unterstützung im Labor und die schöne Zeit auf den zahlreichen gemeinsamen Konferenzen.

Viele Arbeiten sind entstanden in Kooperation mit Partnern von anderen Forschungseinrichtungen. Hier gilt mein herzlicher Dank Dr. Anja Waske, Bruno Weise, Benjamin Schleicher (IFW Dresden), Franziska Scheibel, Dr. Anna Grünebohm (Uni Duisburg-Essen), Dr. Tino Gottschall (TU Darmstadt), Dr. Christian Bahl, Dr. Kaspar Nielsen (DTU Dänemark), Hans Peter Dette und Anja Diekmann (Fak. Chemie) für die vielen wertvollen Diskussionen, das Durchführen von Messungen und das Bereitstellen von Proben. Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Werkstätten der Fakultät für

Physik, insb. bei Karl Eichner und Herbert Bergmeier, für das Aufbauen von Konstruktionsteilen und Messelektronik bedanken.

Für das ausführliche Lektorat dieser Arbeit möchte ich mich bei Julia Horstmann herzlich bedanken.

Ohne die Unterstützung durch meine Familie und meine Freunde, sowohl in den fachlich anspruchsvollen als auch in den mitunter zwischenmenschlich herausfordernden Phasen, wäre diese Arbeit sicherlich nicht so verlaufen. Insb. gilt mein Dank meiner Mutter für die Unterstützung während der gesamten Studienzzeit.

Publikationen und Konferenzbeiträge

Konferenzbeiträge

- „Microfluidic Rocking Ratchet for the separation of magnetically labelled cells“, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 2013
- „Development and Optimisation of a Microfluidic Device for Magnetic Field Induced Cell Separation“, COMSOL Conferece, Rotterdam, 2013
- „Heat Conduction in Porous Absorption Layers for Thermography Applications“, COMSOL Conference, Cambridge (UK), 2014
- „Martensitic Transformation in Freestanding Magnetocaloric Thin Films“, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2014
- „A new device for thermography measurements of the adiabatic temperature change“, DPG Frühjahrstagung, Berlin, 2015
- „A new device for thermography measurements of the adiabatic temperature change in small-volume magnetocaloric samples“, Joint Intermag-MMM Conference, San Diego (Kalifornien, USA), 2016
- „Direct measurements of the adiabatic temperature change in shape memory alloys“, DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 2016
- „Gadolinium thin films as benchmark for magneto-caloric thin films“, MMM Conference, New Orleans (Luisiana, USA), 2016
- „Platinum induced stabilization of the tetragonal phase in epitaxial NiPtMnGa“, MMM Conference, New Orleans (Luisiana, USA), 2016

Eingeladene Vorträge

- „Structural properties of magnetocaloric thin-film Heusler alloys and infrared measurements of the adiabatic temperature change“, Leibnitz Institut für Festkörper und Werkstofforschung, Dresden, 2016

Publikationen

- B. Eickenberg, J. Meyer, **L. Helmich**, D. Kappe, A. Auge, A. Weddemann, F. Wittbracht und A. Hütten, „Lab-on-a-chip magneto-immunoassays: how to ensure contact between superparamagnetic beads and the sensor surface“, *Biosensors*, 3(3), 327-340, 2013
- N. Teichert, D. Kucza, O. Yildirim, E. Yuzuak, I. Dincer, A. Behler, B. Weise, **L. Helmich**, A. Böhnke, S. Klimova, A. Waske, Y. Elerman und A. Hütten, „Structure and giant inverse magnetocaloric effect of epitaxial Ni-Co-Mn-Al films“, *Phys. Rev. B* 91, 184405, 2015
- **L. Helmich**, M. Bartke, N. Teichert, B. Schleicher, S. Fähler und A. Hütten, „Gadolinium thin films as benchmark for magneto-caloric thin films“, *AIP Advances* 7, 056429, 2017
- O. Reimer, D. Meier, M. Bovender, **L. Helmich**, J.-O. Dreessen, J. Kriefft, A.S. Shestakov, C.H. Back, J.-M. Schmalhorst, A. Hütten, G. Reiss und T. Kuschel, „Quantitative separation of the anisotropic magnetothermopower and planar Nernst effect by the rotation of an in-plane thermal gradient“, *Scientific Reports*, 7, 40586, 2017
- M. Wodniok, N. Teichert, **L. Helmich** und A. Hütten, „How to enable bulk-like martensitic transformation in epitaxial films“, *AIP Advances* 7, 056428, 2017

Literaturverzeichnis

- [1] K. G. Sandeman, *Scripta Materialia* **2012**, *67*, 566–571.
- [2] P. Debye, *Ann. Phys.* **1926**, *81*, 1154 – 80.
- [3] W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1864–70.
- [4] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, *Physical Review* **1933**, *43*, 768–768.
- [5] W. F. Giaque, D. P. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1175–1185.
- [6] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., *Physical Review Letters* **1997**, *78*, 4494–4497.
- [7] A. Smith, C. R. Bahl, B. Rasmus, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, N. Pryds, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1288–1318.
- [8] O. Tegus, E. Brück, K. H. Buschow, F. R. De Boer, *Nature* **2002**, *415*, 150–152.
- [9] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, O. Gutfleisch, *Nature Materials* **2012**, *11*, 620–626.
- [10] D. Eriksen, K. Engelbrecht, C. R. Bahl, R. Bjørk, K. K. Nielsen, A. Insigna, N. Pryds, *Int. J. Refrig.* **2015**, *58*, 14–21.
- [11] A. Auge, PhD thesis, Universität Bielefeld, **2012**.
- [12] M. Dove, *Structure and Dynamics: An atomic view of materials*, Oxford University Press, **2003**.

- [13] K. Morrison, J. Lyubina, J. Moore, K. Sandeman, O. Gutfleisch, L. Cohen, A. Caplin, *Phil. Mag.* **2012**, *92*, 292.
- [14] J. Pecharsky VK, Gschneidner KA, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 565–75.
- [15] M. Földeàki, R. Chahine, T. Bose, *J. App* **1995**, *77*, 3528.
- [16] M. Földeàki, R. Chahine, B. R. Gopal, T. Bose, X. Liu, J. A. Barclay, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 2727.
- [17] A. Giguère, M. Foldeaki, B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman, J. A. Barclay **1999**, 11–14.
- [18] J. R. Sun, F. X. Hu, B. G. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4191.
- [19] N. Teichert, PhD thesis, Universität Bielefeld, **2016**.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 014412.
- [21] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 233201.
- [22] S. Swann, *Phys Technol* **1988**, *19*, 67–75.
- [23] M. Meinert, PhD thesis, Universität Bielefeld, **2011**.
- [24] H. Liebermann, C. Graham, *IEEE Trans. Magn* **1976**, *MAG-12*, 921 – 923.
- [25] P. H. Steen, C. Karcher, *Annu. Rev. Fluid Mechanics* **1997**, *29*, 373–397.
- [26] O. Gutfleisch, A. Yan, K. H. Müller, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 2003–2006.
- [27] A. Yan, K. H. Müller, L. Schultz, O. Gutfleisch, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 08K903.
- [28] Microchemicals, *Chromium Etching*, **2013**.
- [29] A. Backen, S. R. Yeduru, M. Kohl, S. Baunack, A. Diestel, B. Holzapfel, L. Schultz, S. Fähler, *Acta Materialia* **2010**, *58*, 3415–3421.
- [30] Allresist, *Photoresists für Lift-off AR-P 5300*, **2014**.

- [31] B. C. S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, **2001**.
- [32] P. Brouwer, *Theory of XRF*, PANalytical B.V., Almelo, **2006**.
- [33] J.-P. Schlomka, M. Tolan, W. Press, M. R. Fitzsimmons, R. Siebrecht, D. W. Schubert, P. Simon, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 5146.
- [34] F. Roozeboom, N. Parekh, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1990**, *8*, 1249.
- [35] P. J. Timans, *Mater Sci Semicond Process* **1999**, *1*, 169–179.
- [36] T. Zhou, M. Cher, L. Shen, J. Hu, Z. Yuan, *Phys. Lett. A* **2013**, *377*, 3052–3059.
- [37] M. Trassinelli, M. Marangolo, M. Eddrief, V. H. Etgens, V. Gafton, S. Hidki, E. Lacaze, E. Lamour, C. Prigent, J.-P. Rozet, S. Steydli, Y. Zheng, D. Vernhet, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, year.
- [38] J. C. Debnath, J. H. Kim, Y. Heo, A. M. Strydom, S. X. Dou, *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 063508.
- [39] N. Teichert, D. Kucza, O. Yildirim, E. Yuzuak, I. Dincer, A. Behler, B. Weise, L. Helmich, A. Boehnke, S. Klimova, A. Waske, Y. Elerman, A. Hütten, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 184405–1 – 7.
- [40] C. Bahl, K. Engelbrecht, D. Eriksen, J. Lozano, R. Bjork, J. Geyti, K. Nielsen, A. Smith, N. Pryds, *Int. J. Refrig.* **2014**, *37*, 78–83.
- [41] K. Lipso, K. Nielsen, D. Christensen, C. Bahl, K. Engelbrecht, L. Theil Kuhn, A. Smith, *J. Magn. Magn. Mater.* **2011**, *323*, 3027–3032.
- [42] J. Doentgen, J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, S. Salomon, A. Ludwig, D. Haegele, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 032408.
- [43] M. Farle, W. Lewis, K. Baberschke, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2728–2730.
- [44] M. Farle, W. Lewis, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 5604–5606.
- [45] F. H. Salas, M. Mirabal-García, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 5523–5527.
- [46] I. Stranski, L. Krastanow, *Monatsh. Chem.* **1938**, *71*, 351.

- [47] F. Spedding, A. Daane, K. Herrmann, *Acta Crystallogr.* **1956**, 559.
- [48] B. Bist, O. Srivastava, *J. Less-common Met.* **1973**, 33, 99–103.
- [49] B. M. Vasyutinskiy, G. Kartmazgov, Y. Smirnov, *Phys. Met. Metall.* **1966**, 21, 134.
- [50] Y. Waseda, K. Hirata, M. Ohtani, *High Temp. High Pressures* **1975**, 7, 221.
- [51] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, N. P. Ong, *Reviews of Modern Physics* **2010**, 82, 1539–1592.
- [52] S. Dan'kov, A. Tishin, V. Pecharsky, K. Gschneidner, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 3478–3490.
- [53] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, **1996**.
- [54] FLIR AB, *The Ultimate Infrared Handbook for R&D Professionals*, **2013**.
- [55] M. Vollmer, S. Henke, D. Karstädt, K.-P. Möllmann, F. Pinno, *InfraMation Proceedings*, **2004**.
- [56] W. Lang, K. Kuhl, H. Sandmaier, *Sensors and Actuators A* **1992**, 34, 243–248.
- [57] A. Fong, R. Young, D. M. Haley, B. Cromwell, *Photonics Spectra* **2005**.
- [58] K. J. Lesker, *CF Flanged Zero Length Sapphire Viewports*.
- [59] K. Engelbrecht, C. Bahl, *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 123918.
- [60] T. Gottschall, PhD thesis, TU Darmstadt, **2016**.
- [61] R. Bjork, C. Bahl, A. Smith, D. Christensen, N. Pryds, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, 322, 3324–3328.
- [62] R. Bjork, C. Bahl, A. Smith, N. Pryds, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 013910.
- [63] R. Bjork, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 013915.
- [64] R. Bjork, C. Bahl, M. Katter, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, 322, 3882–3888.

- [65] T. Gottschall, K. P. Skokov, R. Burriel, O. Gutfleisch, *Acta Materialia* **2016**, *107*, 1–8.
- [66] T. Gottschall, K. P. Skokov, F. Scheibel, M. Acet, M. G. Zavareh, Y. Skourski, J. Wosnitza, M. Farle, O. Gutfleisch, *Phys. Rev. Appl.* **2016**, *5*, 1–8.
- [67] S. Kaufmann, U. K. Rößler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz, S. Fähler, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 1–4.
- [68] A. Çakir, L. Righi, F. Albertini, M. Acet, M. Farle, S. Aktürk, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 183912.
- [69] M. Siewert, M. E. Gruner, A. Dannenberg, A. Chakrabarti, H. C. Herper, M. Wuttig, S. R. Barman, S. Singh, A. Al-Zubi, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Gillessen, R. Dronskowski, P. Entel, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 14–17.
- [70] S. Singh, S. W. D'Souza, J. Nayak, L. Caron, E. Suard, S. Chadov, C. Felser, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 134102.
- [71] T. A. Bither, W. H. Cloud, *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1501.
- [72] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, Metals Park, Ohio, **1996**.
- [73] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [74] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [75] P. Leicht, A. Laptev, M. Fonin, Y. Luo, K. Samwer, *New Journal of Physics* **2011**, *13*, 033021.
- [76] M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi, D. Spemann, A. Pöppel, E. Goering, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 214414.
- [77] M. Uijttewaal, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Gruner, P. Entel, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 035702.
- [78] W. Y. Hsu, R. Raj, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 3105–3107.
- [79] K. Saiki, K. Nishita, A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys* **37**, 1427.
- [80] S. Glöser, L. Tercero Espinoza, C. Gandenberger, M. Faulstich, *Resources Policy* **2015**, *44*, 35–46.

- [81] T. Gottschall, K. P. Skokov, D. Benke, M. E. Gruner, O. Gutfleisch, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 2–7.