

Marianne Haase

Martensitische Nanopartikel

Herstellung, Charakterisierung und Vergleich von
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Dünnschichten auf Substrat,
freistehend und in Form von Nanopartikel in
Bezug auf ihre kristallinen, strukturellen und
magnetischen Eigenschaften zur Anwendung für
granulare Transportmessungen

Copyright © 2017 Marianne Haase
Universität Bielefeld
Fakultät für Physik

Dissertation
18. Dezember 2017

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt und verfasst habe, dass alle Hilfsmittel und sonstigen Hilfen angegeben und dass alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus anderen Veröffentlichungen entnommen habe, kenntlich gemacht worden sind.

Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Hütten
Prof. Dr. Thomas Huser

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Martensitische Heuslerlegierungen	5
2.2 Ni ₅₀ Mn _{50-x} Ga _x - Heuslerlegierungen	9
2.3 Metallische Nanopartikel in granularen Systemen	15
3 Herstellungs-, Präparations-, und Analysemethoden	23
3.1 Dünnschichtherstellung	23
3.2 Röntgendiffraktometer	24
3.3 Transmissionselektronenmikroskopie	27
3.4 Rasterelektronenmikroskopie	35
3.5 Argonionen Ätzen	36
3.6 Vibrating Sample Magnetometer	37
4 Probenherstellung	39
4.1 Herstellung von Co-Partikeln in Gel-Matrizen	39
4.2 Herstellung gebundener, freistehender Schichten & Partikel	43
5 Experimentelle Ergebnisse	47
5.1 Granulare Transportmessungen Co-Partikeln	47
5.2 Ni ₅₀ Mn _{50-x} Ga _x -Dünnschichten und Partikel	57
5.3 Phasenübergänge bei den untersuchten Dünnschichten . . .	91
6 Zusammenfassung und Ausblick	95
A Literatur	99
B Publikationen und Konferenzen	107
C Danksagung	109

1. Einleitung

In einer stets durch neue Technologien voran strebenden Gesellschaft, spielen Nanopartikel, deren physikalische Eigenschaften und martensitische Heuslerlegierungen mit ihrer Phasentransformation und den daraus resultierenden Eigenschaften eine immer wichtiger werdende Rolle.

Nanopartikel bestehen aus einigen hundert bis einigen tausend Atomen und können zum Beispiel aus metallischen Materialen wie Kobalt oder Eisen oder aus Legierungen, aber auch zum Beispiel aus SiO_2 oder ZrO_2 , wie in dieser Arbeit verwendet, bestehen. Durch ihre besonderen physikalischen Eigenschaften, ergibt sich ein großes Anwendungsspektrum, insbesondere für magnetische Nanopartikel. Ein bekanntes Anwendungsbeispiel ist die Verwendung ferromagnetischer Nanopartikel beim Speichern von Daten in Festplatten. Hierbei werden zum Speichern von Medien auf Festplatten Methoden verwendet, die auf dem GMR- oder TMR- Effekt beruhen. Um nun die Speicherdichte zu erhöhen, besteht die Idee ferromagnetische Nanopartikel zu verwenden. Dabei sollte jedes Partikel mit seiner Magnetisierungsrichtung eine Bitzelle des digitalen Speichers darstellen.^[1]

Ein weiteres Einsatzgebiet von ferromagnetischen Nanopartikeln spiegelt die Medizin wider. Hierbei können solche Partikel als Kontrastmittel bei der Kern-Spin-Resonanztomographie eingesetzt werden. Aber nicht nur für die Bildgebung sind solche Partikel wichtig, sondern auch bei der Behandlung von Krankheiten sollen solche Nanopartikel verwendet werden. So werden sie bei der Behandlung von Tumoren eingesetzt. Nanopartikel sollen gezielt Chemotherapeutika an ihren Wirkort bringen.^[2] Neben diesen beiden Anwendungsbereichen in der Medizin können magnetische Nanopartikel bei Biosensoren durch ihr Streufeld bei der Detektion von Biomolekülen (Proteine, DNA, usw.) beitragen. Diese Moleküle können z.B. durch Liganden angebunden werden.^[3] Mithilfe eines GMR-Detektors können diese dann erfasst werden.

Neben dieser Verwendung können Schichtsysteme für GMR- und TMR-Effekte, die durch Sputterprozesse hergestellt werden durch Systeme aus ferromagnetische Nanopartikel ersetzt werden. Der Nachteil der durch

Sputterprozesse hergestellten Schichtsysteme besteht darin, dass diese keine Flexibilitäten in Bezug auf ihre Verformbarkeit und geometrischen Form aufweisen.

Ein zweites Gebiet der Festkörperphysik, die von großem Interesse für neuartige Anwendungen sind, stellen Heuslerlegierungen dar. Sie zeichnen sich durch eine kubische L₂₁-Struktur aus und können aus halbmétallischen Legierungsbestandteilen gebildet werden. Außerdem besitzen sie in bestimmten Zusammensetzungen magnetische Eigenschaften. Martensitische Heuslerlegierungen zeichnen sich nicht nur durch ihre L₂₁-Struktur aus, sondern auch durch ihre diffusionslose Strukturänderung von einer hohen zu einer niedrigen Kristallsymmetrie – von Austenit zu Martensit. Formgedächtnislegierungen wie Ni_₂MnGa weisen interessante Eigenschaften, wie zum Beispiel die Formgedächtniseigenschaften auf. Dabei lassen sich durch geringe äußere Spannungen die makroskopische Form der Schicht reversibel verändern. Um diese Formveränderung rückgängig zu machen, reicht es aus die Schicht über die Phasenumwandlungstemperatur zu erhitzen und sie für kurze Zeit in die austenitische Phase zu bringen.^[4] Außerdem seien hier ihre großen Magnetowiderstände oder magnetokalorischen Effekte zu nennen. Dabei beschreibt der magnetokalorische Effekt eine Temperaturänderung des Materials durch ein veränderbares externes Magnetfeld.

Für Anwendungen wie zum Beispiel in magnetischen Kühlsystemen bringen sie neue Möglichkeiten. Diese Schichten sollen die konventionellen Kältetechnologien ersetzen. Sie versprechen eine hohe Kühleffizienz und die jetzigen Kühlmittel können vermieden werden.^[5] Außerdem konnte schon gezeigt werden, dass diese Legierungen als Dünnschichten durch ihre Formgedächtniseigenschaften in der Mikrofluidik als Ventile oder Pumpen verwendet werden können.^[6]

Doch wie sieht das Verhalten als Nanopartikel aus? So sollen die genannten Anwendungsgebiete der Dünnschichten durch Nanopartikel ersetzt werden. So sind Heuslerbasierte Nanopartikel durch ihre magnetokalorischen Effekte besonders energieeffizient und können im Vergleich zu den Schichten direkt in das Kühlfluid gebracht werden und somit in der Kühltechnologie eine weites Einsatzgebiet abdecken.

In dieser Arbeit sollen die zwei Themen, die granularen Transportmechanismen und Heuslerbasierte Partikel aus dem Gebiet der Nanophysik, untersucht und in einen Zusammenhang gebracht werden. Im ersten Teil der Dissertation soll dargelegt werden, ob granulare Transportmessungen an Co-Nanopartikeln in magnetisch und elektrisch isolierenden Gel-

matrizen gemessen werden können. In der Dissertation von Dr. Judith Oberauer wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, granulare GMR-Effekte an Nanopartikeln eingebettet in eine magnetisch isolierende Gelmatrix zu messen.^[7] Diese Ergebnisse dienen als Ausgangspunkt für Messungen des TMR-Effektes in granularen Systemen. Hierbei werden deutlich höhere Effektamplituden als bei granularen GMR-Effekten erwartet, weshalb dieser Effekt von großem Interesse für Einsatzgebiete, bei denen bis heute der GMR-Effekt genutzt wird, ist. Es sollen hier zwei unterschiedliche Gele, mit isolierenden Partikeln in Bezug auf deren Barrieredicken, betrachtet werden. Zum einen werden SiO_2 -Sole verwendet, zum anderen sollen die ZrO_2 -Partikel-Gele, die von der technischen Universität Bergakademie Freiberg zur Verfügung gestellt werden, betrachtet werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen soll eine zweite Art von Nanopartikeln anstelle der Co-Nanopartikel für granulare Transportmessungen betrachtet werden. Im Vergleich zu den hartmagnetischen Co-Partikeln werden weichmagnetische Partikel hergestellt. Durch diese Veränderung der Partikel soll der granulare TMR-Effekt verbessert werden. Dafür werden in dieser Dissertation $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Dünnsschichten auf ihre kristalline Struktur und magnetischen Eigenschaften untersucht und durch Elektronenstrahlolithographie zu Nanopartikel verarbeitet. Das Besondere an der hier verwendeten Probenserie ist, dass je nach Zusammensetzung die Heuslerlegierung martensitische oder austenitische Eigenschaften aufzeigen. Mithilfe des Vergleiches der Charakterisierungen von Schichten und Partikeln soll sicher gestellt werden, dass diese auch nach der Strukturierung noch die besonderen Eigenschaften der martensitischen bzw. austenitischen Heuslerlegierungen aufweisen. Die Möglichkeit der Herstellung von Formgedächtnisparktikeln mit speziellen magnetischen Eigenschaften und einem hohen Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, eröffnet neben den granularen TMR-Effekten ein großes Anwendungsfeld in Bezug auf neuartige Kühlmechanismen durch die schnelle Wärmeübertragung an ein umgebendes Fluid (magnetokalorischer Effekt), Schranken in der Mikrofluidik (Formgedächtniseigenschaften) und im Zusammenspiel mit den im ersten Teil beschriebenen Transportmessungen auch in der flexiblen und formbaren Gel-Sensorentechnik.

Die vorliegende Dissertation teilt sich in zwei Themengebiete auf. Zuerst werden in Kapitel 2 die notwendigen theoretischen Grundlagen im Bereich der martensitischen Heuslerlegierungen, insbesondere $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Legierungen und metallische Nanopartikel sowie deren physikalischen Eigenschaften in granularen Systemen erörtert. In Kapi-

tel 3 sollen die einzelnen Herstellungsverfahren, Präparationen und Analysemethoden erklärt werden, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Besondere Aufmerksamkeit ist hierbei auf die Transmissionselektronenmikroskopie gelegt worden. Mithilfe dieser werden die meisten Analyseaspekte im Bereich der freistehenden Schichten und Partikel betrachtet. Kapitel 4 wird in zwei Bereiche unterteilt. Im ersten Teil wird die Vorgehensweise bei granularen Transportmessungen von Co-Nanopartikeln eingebettet in einer Gel-Matrix beschrieben. Der zweite Teil bezieht sich auf die martensitischen Heuslerlegierungen, deren Schichtherstellung auf MgO-Substraten, in freistehender Form und insbesondere auf die Herstellung von martensitischen Heuslerpartikeln durch Elektronenstrahl-lithographie und anschließendem chemischen Ätzen. Auch das Kapitel 5 beinhaltet zwei Bereiche. Im ersten Bereich sollen die experimentell bestimmten Ergebnisse bei granularen Transportmessungen aufgezeigt und erklärt werden. Der zweite Teil befasst sich mit den Ergebnissen bei der Charakterisierung von martensitischen Heuslerdünnenschichten und der Herstellung solcher Partikel. Dabei werden die kristallinen Strukturen der austenitischen und martensitischen Phasen, sowie die Erscheinungsbilder der Heuslerschichten sowohl gebunden auf einem Substrat, als auch freistehend und in Form von Partikeln untersucht. Des Weiteren sollen in diesem Kaptiel die magnetischen Eigenschaften und die reversible Phasentransformation an ausgewählten Proben erörtert werden. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf zukünftige Forschungen gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die grundlegenden Theorien erklärt werden. Dazu gehören die martensitischen Heuslerlegierungen mit ihrer Transformation. Allgemeines über metallische Nanopartikel und dem Magnetismus in Nanostrukturen sowie spinabhängige Transportphänomene werden ebenfalls beschrieben.

2.1. Martensitische Heuslerlegierungen

Die martensitische Transformation ist eine diffusionslose reversible Phasentransformation, die nur von einem Festkörper zu einem Festkörper stattfindet. Die Strukturänderung verläuft von einer Hochtemperaturphase mit einer hohen Kristallsymmetrie (Austenit) zu einer Niedertemperaturphase mit einer geringeren Symmetrie (Martensit). Diese Transformation findet sehr schnell statt, sie kann Geschwindigkeiten wie der Schall in Festkörpern aufweisen.^[8] Eine weitere Besonderheit von martensitischen Heuslerlegierungen sind ferroische Eigenschaften der einen oder sogar beider Phasen. Das bedeutet, dass sie zum Beispiel ferro- oder ferrimagnetische Eigenschaften aufweisen.

Da Martensit über eine geringere Symmetrie verfügt, gibt es mehrere Möglichkeiten für die Ausrichtung des Gitters. Diese unterschiedlichen Ausrichtungen der Gitter nennt man Varianten, welche durch Zwillingsgrenzen miteinander verbunden werden. Mögliche Umwandlungen sind vom kubischen Austenit zu einem tetragonalen oder orthorhombischen Martensit. Diese möglichen Ausrichtungen sind in Grafik 2.1 dargestellt. Die reversible Transformation von der austenitischen Phase in die martensitische Phase wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Hierbei startet die Hinternovation vom Austenit zum Martensit bei M_s und endet bei M_f . Demzufolge startet die reversible Rücktransformation bei einer tieferen Temperatur als die der martensitischen Starttemperatur bei A_s und endet bei A_f , der vorherigen Startphase.^[9]

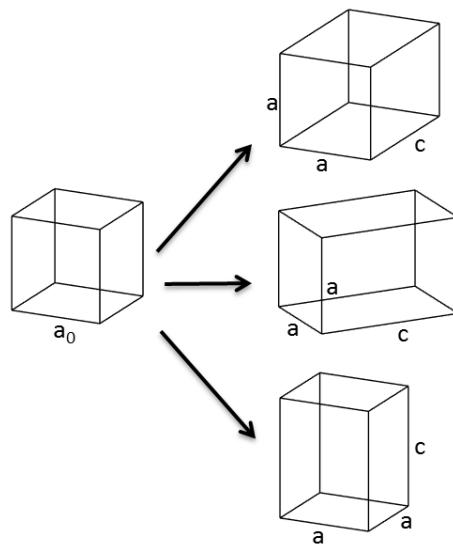


Abbildung 2.1. Transformation vom kubischen Austenit zu möglichen tetragonalen Martensitformen, nach^[10] S.60

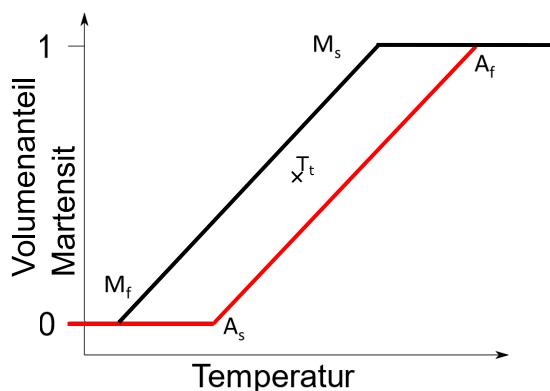


Abbildung 2.2. Schematische Hysteresekurve der martensitischen Transformation. Hierbei ist der Volumenanteil der Martensitphase gegen die Temperatur dargestellt. In schwarz ist die Hintransformation und in rot die Rücktransformation über die Temperatur aufgezeigt. T_t gibt die Temperatur an, bei der sowohl die martensitische als auch die austenitische Phase existieren. Nach^[9], S.12

Ausschlaggebender Grund für die Transformation ist die Differenz der freien Enthalpie G der beiden Phasen.

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

2.1.1. Freie Enthalpie

Die freie Enthalpie ist für Festkörper als

$$G = U - TS + pV - \mu_0 HM - \sigma \varepsilon V \quad (2.2)$$

definiert. Dabei geben U die innere Energie, T die absolute Temperatur, S die Entropie, p den äußeren Druck, V das Volumen, M die Magnetisierung, H das äußere Magnetfeld, σ die äußere mechanische Spannung und ε die Dehnung an. Da V und ε sich für die Phasen Austenit und Martensit in Abhängigkeit der externen Parameter T , S , p , H und σ unterscheiden, können diese Änderungen durch die Temperatur, den Druck, das magnetische Feld oder äußere mechanische Spannung herbeigeführt werden. Die innere Energie bei $T=0$ ist bei martensitischen Strukturen geringer als bei austenitischen. Dies liegt am Jahn-Teller Effekt. Dieser Effekt besagt, dass jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch aufspaltet.^[11] Durch diesen Effekt wird der entartete $3d$ Zustand aufgespalten.^[12] Auch das Volumen von der martensitischen Phase ist etwas verringert im Vergleich zur austenitischen Phase.^[13] Dies sind die Gründe, warum martensitische Strukturen bei niedrigeren Temperaturen stabil sind, wenn kein Magnetfeld angelegt oder mechanische Spannung ausgeübt wird. Austenitische Strukturen sind demzufolge bei höheren Temperaturen stabil. Dies liegt daran, dass die Entropie wegen der höheren Kristallordnung höher in der austenitischen Phase ist und somit eine niedrigere Phonenzfrequenz herrscht.^[12]

2.1.2. Martensitische Mikrostruktur

Die martensitische Phase hat als optisch sichtbares Merkmal ihre Oberflächenstruktur. Die komplexen Rillenmuster entstehen durch unterschiedliche Varianten des Martensits, welche durch *Zwillingsgrenzen* verbunden sind. Die Muster und deren Größe hängen von Faktoren wie zum Beispiel Material der Probe, internem oder externem Stress oder Korngröße ab.^[10]

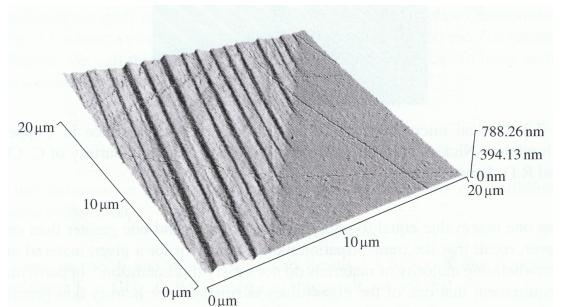


Abbildung 2.3. AFM-Aufnahme einer Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit einer CuAlNi-Legierung^[10], S. 108

Bei einer Temperatur T_t ist die freie Enthalpie für die martensitische als auch für die austenitische Phase gleich groß und es existieren martensitische Strukturen neben austenitischen (vgl. Abb. 2.2). Diese unterschiedlichen Strukturen sind durch die *Habitusebene* verbunden.^[10] Eine solch typische Grenzfläche ist für eine CuAlNi-Legierung in Abbildung 2.3 zu sehen.

Alle unterschiedlichen Varianten des Martensits müssen so orientiert sein, dass sie sowohl die Zwillingsbedingung als auch die Habitusbedingung erfüllen.^[14] Um die erste Randbedingung erfüllen zu können, wird eine invariante Ebene verlangt. Das bedeutet, dass die Zwillingsgrenzen im Martensit kohärent sein müssen. Die Kohärenz ist dann erfüllt, wenn die Grenze nicht unterbrochen ist. Eine zweite Randbedingung, die erfüllt werden muss, nennt sich Habitusbedingung und verlangt eine invariante Ebene zwischen den martensitischen Varianten und der austenitischen Struktur. Eine nähere Erläuterung ist bei Bhattacharya zu finden.^[10]

2.1.3. Zwei Typen von Zwillingsgrenzen

Wie bereits genannt, bilden sich Zwillingsgrenzen aus, um die elastische Energie an den Grenzflächen zum Austenit zu verringern. Robert Niemann hat zwei Typen von martensitischen Zwillingsgrenzen benannt.^{[14][15]}

Typ X Martensit zeichnet sich dadurch aus, dass sich Zwillingsgrenzen unter einem kleinen Winkel zwischen $[100]_A$ und $[010]_A$ Richtung bilden. Betrachtet man von einem solchen Martensit die Querfläche, so stehen hierbei die Grenzen unter einem Winkel von 45° zur Schichtnormalen (vgl. Abb. 2.4 a)). Der Typ Y zeichnet sich durch eine makro-

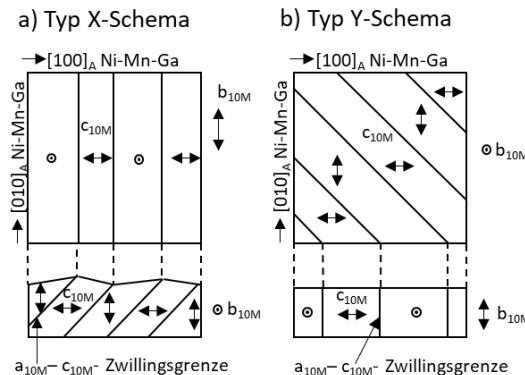


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung der zwei Zwillingsgrenzen-Typen. a) stellt den Typ X dar. b) ist ein Schema des Typs Y. Nach^[15] und^[14]

skopische Optik aus. Die a₁₀-c₁₀ Zwillingsgrenzen stehen hierbei parallel zueinander. Die feineren Verzwilligungen zwischen diesen kann durch die Elektronenmikroskopie betrachtet werden. Im Querschnitt stehen die Zwillingsgrenzen senkrecht zum Substrat (vgl. Abb. 2.4 b)).

2.2. Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x - Heuslerlegierungen

In dieser Arbeit werden Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Ga_x-Heuslerlegierungen betrachtet. Eigenschaften von Heuslerlegierungen wurden 1903 anhand einer Cu₂MnAl-Probe von Heusler, Strack und Haupt entdeckt.^[16] Sie haben eine X₂YZ Struktur und bestehen aus intermetallischen Elementen. Dabei kommen die X und Y Bestandteile aus den Elementklassen der Halbmetalle, Z aus der Hauptgruppe. Sie weisen eine L₂₁ Kristallstruktur in der austenitischen Phase auf. Diese besitzen durch ihre Bandstruktur besondere Eigenschaften, wie Ferromagnetismus und Halb- und Supraleitfähigkeit in einem Legierungsbestandteil. In der vorliegenden Dissertation werden hauptsächlich die kristallographischen, magnetischen und die reversible Phasentransformation betrachtet. Ni₂MnZ (mit Z= Al, Ga, In, Sn oder Sb) Heuslerlegierungen zeigen das bekannte Verhalten der martensitischen Transformation in Bulk-Proben. Hier soll dieses Verhalten für dünne Schichten und Partikel nachgewiesen werden. In Abbildung 2.5 a) ist die L₂₁ Heuslerstruktur zu sehen. Dabei besetzen die Ni-Atome die 8c Positionen, wohingegen die Mn und Z Atome die 4a und 4b Positionen aufweisen.^{[18][16]} (Hierbei wird die Wyckoff Notation

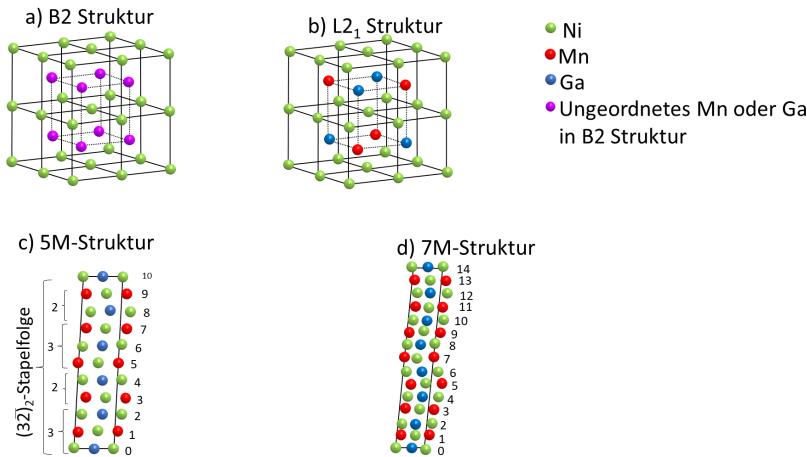


Abbildung 2.5. Ni_2MnGa -Legierung und dessen austenitische und martensitische Struktur. Abgeleitet aus^[17]

verwendet.) Diese Struktur bildet sich, wenn man Ni_2MnGa abkühlt. Dabei entsteht zuerst eine $\text{B}2'$ Struktur (vgl. 2.5b)), bei der ein Untergitter vollständig mit Ni-Atomen aufgefüllt ist. Das andere wird ungeordnet mit Mn und Ga Atomen aufgefüllt. Beim weiteren Abkühlen geht die $\text{B}2'$ Struktur durch Diffusionsprozesse in die bekannte Heuslerstruktur von $\text{L}2_1$ über. Diese hoch geordnete Struktur wurde schon 1969 von Webster nachgewiesen.^[16] Sie wird durch vier ineinander um ein Viertel ihrer Raumdiagonale verschobene kubisch-flächenzentrierte Gitter mit einer Gitterkonstanten a_A beschrieben.^[19] Ni_2MnGa sind die einzigen Heuslerlegierungen mit einer 2-1-1 Stöchiometrie, die eine martensitische Transformation durchlaufen. Nach dieser Phasenumwandlung besitzen diese Legierungen eine tetragonale $\text{L}1_0$ -Struktur. Dies gilt aber nur für Legierungen mit einer geringen Ga-Konzentration, da dies der Grundzustand einer $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ -Heuslerlegierung ist. Es ist jedoch nicht die einzige Struktur, die durch eine martensitische Transformation zu stande kommen kann. In der vorliegenden Arbeit wird eine 5M-Struktur (siehe Abbildung 2.5c) betrachtet, die auch manchmal 10M Struktur genannt wird. Das bedeutet, dass die martensitische Struktur eine Translation von 10 Gitterebenen in Modulationsrichtung (Richtung der Verzerrung) benötigt, um mit sich selber wieder in Deckung gebracht zu werden. Auch 7M (14M) Strukturen (siehe Abbildung 2.5d) sind bei kleinen Abweichungen von der Stöchiometrie möglich.^[14] Für diese zwei

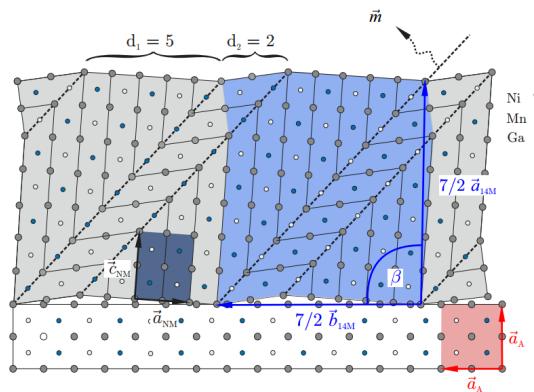


Abbildung 2.6. Skizze einer 7M/14M-Struktur. Hier ist die Faltung zu erkennen, die eine Stapelung aller zwei Zwillingsgrenzen bevorzugt,[14], S. 19. Bei der 5M/10M-Struktur wird die Stapelfolge nach dem selben Prinzip aufgebaut.

martensitischen Strukturen gibt es nach Zhdanov eine weitere Notation. Hierbei ist die 5M- bzw. 10M-Struktur geschrieben als $(\bar{3}\bar{2})_2$. Sie besagt, dass drei Gitterebenen einer positiven Scherung und die zwei darauffolgenden Ebenen einer negativen Scherung unterliegen.[20] Man geht davon aus, dass diese regelmäßigen Stapelfolgen als Ursache anziehende Wechselwirkungen zwischen den Zwillingsgrenzen haben, die eine Variantengröße von 2 bevorzugen.[14] Als Beispiel ist in Abbildung 2.6 die 7M Struktur aufgezeigt, bei der eine $(\bar{5}\bar{2})_2$ Stapelfolge vorliegt.

Bei Heuslerlegierungen X₅₀Mn₂₅Y₂₅ handelt es sich um Systeme mit lokalen magnetischen Momenten, wenn sie eine L₂₁-Struktur aufweisen. Wie zu erkennen ist, ist der Träger des magnetischen Momentes das Mangan. Obwohl Mangan in der elementaren Form antiferromagnetisch ist, ändert sich dieses Verhalten in ferromagnetisch um. Der Grund dafür ist das Erhöhen des Abstandes zwischen den Mn-Atomen durch die L₂₁-Struktur im Gegensatz zu reinem Mangan.[21] Die X und Y Gitteratome tragen kein oder nur ein geringes magnetisches Moment. Das liegt daran, dass die integrierten Zustandsdichten der spin-up und spin-down Zustände bis zur Fermikante etwa gleich groß sind. Im Gegensatz dazu sind die delokalisierten spin-up Zustände der d-Bänder des Mn vollständig besetzt und das magnetische Moment resultiert aus einer großen spin-down-Zustandsdichte oberhalb der Fermikante.[22] Sind die X-Untergitter mit magnetischen 3d-Übergangsmetallen wie Nickel besetzt, so wird die Austausch-Wechselwirkung durch die X-Untergitter

vermittelt und die magnetische Ordnung ist stets ferromagnetisch.^[23] Die Curie-Temperatur für Ni-Mn basierende Systeme liegt in einem Intervall von $300K \leq T_C \leq 400K$. Dies gilt jedoch nur für Legierungen der Form $Ni_{50}Mn_{25}Y_{25}$. Weicht die Zusammensetzung von dieser ab, so ändern sich auch die magnetischen Eigenschaften, besonders wenn Mn abnimmt, da dies der Träger des magnetischen Momentes ist.^[24] Betrachtet man zum Beispiel die Arbeit A. N. Vasilèv et. al, so konnte hier nachgewiesen werden, dass sich die Curie-Temperatur T_C verringert und die martensitische Transformationstemperatur sich erhöht, wenn die Ni-Konzentration in einer $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$ -Legierungen erhöht wird, da hierbei der Träger Mn entfernt wird.^{[25][26]} Aber auch andersherum, wenn Mn hinzugefügt wird und man Legierungen der Form $Ni_{50}Mn_{25+x}Y_{25-x}$ erhält, nimmt die Magnetisierung ab. Der Grund dafür ist die antiferromagnetische Koppelung benachbarter Mn-Atome auf Ni- oder Y-Untergitter.^[27] Die magnetischen Eigenschaften ändern sich unterhalb von M_S durch die Verringerung der Kristallsymmetrie bei der martensitischen Umwandlung. Webster et. al haben die M(T)-Abhängigkeit von polykristallinem $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ gezeigt.^[16] Hierbei konnte dargestellt werden, dass $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ bei $T_C=376K$ ferromagnetische Eigenschaften besitzt. Außerdem sind deutliche Änderungen unterhalb von $M_S=200K$ der Magnetisierung zu beobachten. Es konnte zudem für polykristalline $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ -Legierungen gezeigt werden, dass für kleine externe Felder die Magnetisierung des Martensits (M_M) kleiner ist als die des Austenits (M_A), wohingegen bei großen Feldern ($\mu_0H \geq 1T$) $M_M \geq M_A$ ist.^[28] Diese magnetischen Eigenschaften sollen in dieser Arbeit für nicht stöchiometrische Kompositionen ($Ni_{50}Mn_{28-32,5}Ga_{22-17,5}$) untersucht werden.

In Figur 2.7 wird das Phasendiagramm einer $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ -Legierung gezeigt. Hierbei werden die Austenit-Martensit Transformationstemperaturen (gefüllte Kreise), ihre Curietemperaturen (leere Kreise) und die martensitische Starttemperatur gegen das Valenzelektronenverhältnis e/a dargestellt. Anhand dieses Diagramms können die vielen kristallinen Strukturen und Phasenumwandlungen von $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ -Legierungen gezeigt werden. Diese können laut des Phasendiagramms aus Abbildung 2.7 auch intermartensitische Transformationen wie ($7M \rightarrow (7M \text{ und } L1_0)$) durch Änderung der Zusammensetzung (e/a-Verhältnis) durchlaufen, hier durch Dreiecke und Vierecke dargestellt.^[29] Betrachtet man zudem den rot markierten Bereich des Phasendiagramms in 2.8, in dem für unterschiedliche Ga-Konzentrationen die martensitische Starttemperatu-

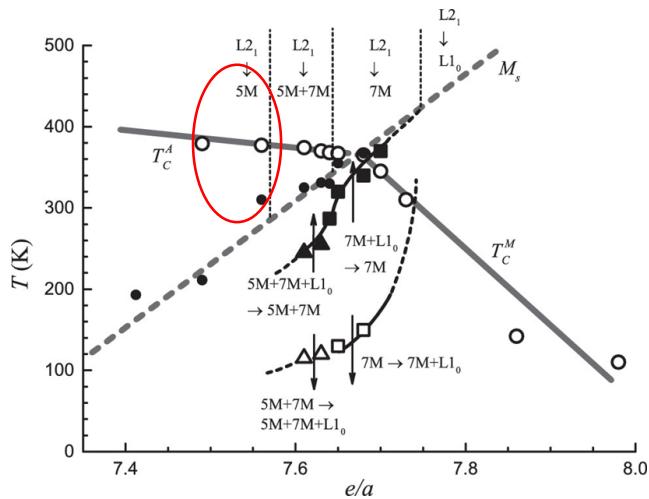


Abbildung 2.7. Phasendiagramm einer Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x Legierung. Hierbei wird die Temperatur gegen das e/a-Verhältnis aufgetragen. In diesem werden die Austenit-Martensit Transformationstemperaturen (gefüllte Kreise), ihre Curietemperaturen (Kreise) dargestellt. Zudem können hier auch intermartensitische Transformationen wie 7M zu (7M und L₁₀) durch die eingezzeichneten Dreiecke und Vierecke nachverfolgt werden.^[29] Der rot umrandete Bereich gibt eine erste Einschätzung welche Strukturen die hier betrachteten Schichten aufweisen können

ren T_M , die Curietemperaturen T_C der Austenitphase (in Abb. 2.8 als T_{CP} bezeichnet) und der Martensitphase T_{CM} dargestellt sind, so kann die Vermutung aufgestellt werden, dass sich die hier betrachteten Schichten mit den Legierungen $Ni_{50}Mn_{28-32,5}Ga_{22-17,5}$ im ferromagnetischen Bereich befinden könnten. Anhand der Curietemperatur im markierten Bereich der Grafik 2.8 kann daraufhin mithilfe des Phasendiagramms 2.7 geschlossen werden, dass sich die hier betrachteten Schichten im Martensit in der 5M oder 7M Struktur befinden können und eine $L2_1$ Struktur im Austenit aufweisen müssten (in Abbildung 2.7 durch rot umrandeten Bereich gekennzeichnet). Anhand von vier Proben, die sich durch ihre Ga-Zusammensetzung in unterschiedlichen Phasen bei Raumtemperatur befinden, soll herausgefunden werden, ob die Probenpräparation Einfluss auf ihre Phasentransformationen ausübt und ob auch für die hergestellten Nanopartikel die Phasendiagramme eine Aussagekraft besitzen.

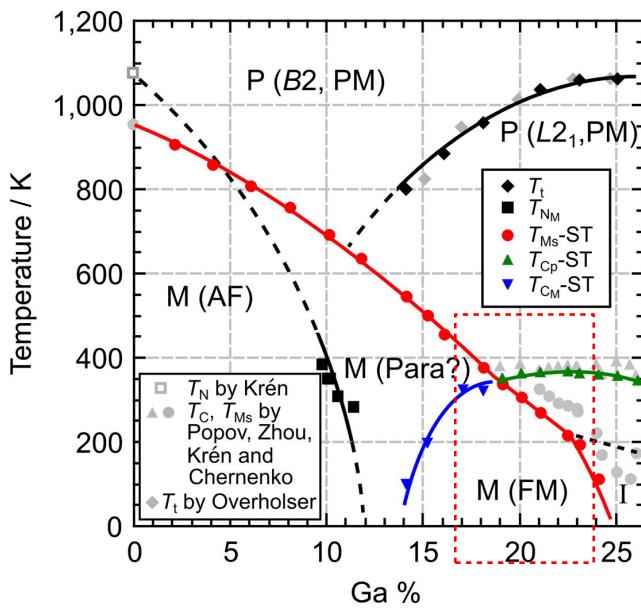


Abbildung 2.8. Phasendiagramm einer $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ Legierung. In diesem werden für unterschiedliche Ga-Konzentrationen die Martensittransformation Starttemperaturen T_M , die Curietemperaturen T_C der Austenit-Phase T_{CP} und der Martensitphase T_{CM} dargestellt. Die in dieser Arbeit betrachteten Ga-Konzentrationen sind mithilfe des rot gestrichelten Quadrats markiert.^[30]

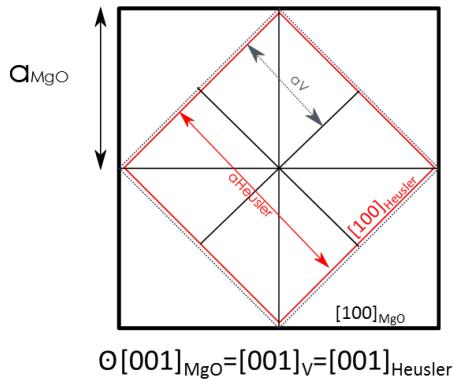


Abbildung 2.9. Schema der epitaktischen Heuslerschicht auf Vanadium als Buffer und MgO-Substrat. Hierbei kann graphisch gezeigt werden, wie gut die Gitterparameter vom Vanadium (3,03Å) MgO (4,212Å) und dem Heusler Ni₂MnGa (5,64Å) aufeinander passen. Skizze nach^[9], S. 36

In dieser Arbeit werden epitaktische Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Schichten hergestellt, indem sie mit Vanadium als Buffer auf einkristalline MgO-Substrate in folgender Ausrichtung aufwachsen.

$$\text{NiMnGa} (001) [100] \parallel \text{MgO} (001) [110] \quad (2.3)$$

Da die $\sqrt{2}a_V \approx a_{\text{MgO}} = 4,212\text{\AA}$ beträgt, wird der Buffer in einer Relation von [100] _{MgO} || [110] _V aufgesputtert. Somit kann die Heuslerschicht in der selben Ausrichtung wie das Vanadium auf das MgO-Substrat gesputtert werden (siehe Grafik 2.9 ($a_A=5,64\text{\AA}$)). Eine detaillierte Herstellungsbeschreibung ist in Kapitel 3.1 nachzulesen.

2.3. Metallische Nanopartikel und ihre physikalischen Eigenschaften in granularen Systemen

Da in dieser Arbeit die Herstellung der Heuslernanopartikel einen großen Bereich einnimmt, soll hier kurz auf metallische Nanopartikel, deren physikalische Eigenschaften und ihrer Verwendung in granularen Systemen eingegangen werden. Man spricht von Nanopartikeln oder -strukturen, wenn mindestens eine Dimension kleiner als 100 nm ist. Sie sind aus der Entwicklung und Technologien dieses Jahrhunderts nicht mehr wegzudenken. Die Nanotechnologie gilt zu Recht als eine der Schlüsseltechno-

logien (siehe Kapitel 1). Die in dieser Arbeit betrachteten Nanopartikel weisen alle magnetischen und Transporteigenschaften auf. Zu Beginn meiner Promotionszeit beschäftigte ich mich mit spinabhängigen Transportmessungen an granularen Systemen in Gel-Matrizen. Aus diesem Grund sollen die Grundlagen hier kurz erläutert werden.

2.3.1. Ferromagnetische Wechselwirkungen

Ferromagnetische Schichten, die direkt aneinander grenzen, richten sich parallel aus und schalten auch bei Ummagnetisierungsprozessen gemeinsam. Auch bei sehr dünnen Zwischenschichten kann diese Kopplung noch wirken, da durch magnetische Verunreinigungen eine direkte Wechselwirkung stattfinden kann. Sie nimmt aber mit der Dicke dieser Schicht deutlich ab.

2.3.2. Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Streufeldwechselwirkung, wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch genannt wird, kann eine große Rolle bei der Anordnung von ferromagnetischen (fm) Partikeln spielen. Durch das Streufeld eines fm Nanopartikels werden die Momente anderer Partikel in Richtung des ersten Partikels ausgerichtet. Dafür muss bemerkt werden, dass das erste Partikel fixiert sein müsste. Das Streufeld, dass ein solches Partikel erzeugt, wird durch folgenden Ausdruck beschrieben.

$$\mathbf{H}_{\text{Partikel}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{3 \langle \mathbf{m}_{\text{Partikel}}, \mathbf{r} \rangle \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}_{\text{Partikel}}}{r^3} \right) \quad (2.4)$$

Hierbei gibt $\langle \cdot, \cdot \rangle$ das euklidische innere Produkt und \mathbf{r} den Abstandsvektor beginnend vom Inneren des Partikels wieder.^[31] Betrachtet man nun eine Partikelanordnung, so wirkt auf jedes Partikel i die Superposition aus allen Einzelstreufeldern H_{Partikel} der j Partikel und einem externen Magnetfeld H_{ext} (dieses wird jedoch meist als homogen betrachtet).

$$H^i = \sum_j H_{\text{Partikel},j}^i + H_{\text{ext}} \quad (2.5)$$

Somit ergibt sich aus dem resultierenden Feld folgende Kraft, die auf jedes Partikel wirkt

$$\mathbf{F} = \nabla (\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}^i). \quad (2.6)$$

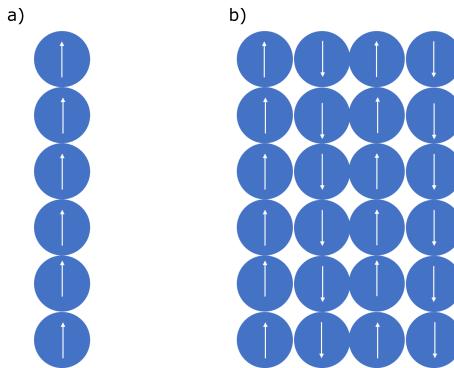


Abbildung 2.10. Sehr vereinfachte Darstellung der Anordnung von Partikeln durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. a) zeigt die Anordnung in einer Kette. Die Momente aller Partikel weisen in die gleiche Richtung. b) zeigt eine vereinfachte Darstellung von Partikeln in einem Zusammenschluss. Hier sieht man, dass sich in die eine Richtung alle Momente parallel und in die andere Richtung antiparallel ausrichten.

Dies führt zu der oben genannten Ausrichtung der anderen Partikel in Abhängigkeit des Streufeldes des ersten Partikels.^[32] Durch diese Ausrichtung bilden sich Ketten von Partikel mit gleicher Dipolrichtung (s. Abb. 2.10 a)). Die benachbarten Partikelketten besitzen im Gegensatz zu dieser Kette eine antiparallele Ausrichtung der Momente (vgl. Abb. 2.10 b)).

2.3.3. Zwischenschichttauschkopplung

Die zweite wichtige magnetische Wechselwirkung unter in Schichten angeordneten magnetischen Partikeln ist die Zwischenschichtauskopplung. Dieses Phänomen wurde 1986 erstmals von P. Grünberg et al. an Fe/Cr/Fe-Schichtsystemen beschrieben. Es handelt sich um eine Wechselwirkung von zwei fm Schichten, die durch eine nicht magnetische Schicht getrennt sind.^[33] Dabei wurden drei Kopplungstypen beobachtet: ferromagnetische-, antiferromagnetische und 90°-Zwischenschichtkopplung. Es ist zu sagen, dass es natürlich auch zu Überlagerungen der drei Typen kommen kann. Ursache ist nach der **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida**-Wechselwirkung (RKKY-Wechselwirkung), eine indirekte Austauschwechselwirkung zwischen den lokalisierten magnetischen Momenten der Atome über die freien Elektronen der Zwischenschicht. Die magnetischen Momente der benachbarten Gitteratome richten um sich herum die Spins der Leitungselektronen aus und diese polarisierten Leitungselektronen ver-

mitteln die Austauschwechselwirkung.^[34] Diese kann jedoch nicht die lange Periode der Oszillation darlegen.^[35] Das *tight-binding model* kann diese lange Periode erklären. Dieses Modell schließt die Gitterstruktur in seiner Berechnung mit ein und hebt die Rauigkeit der Schichten in Bezug auf die Kopplung hervor.^[36] Die Kopplungsenergie E_C hängt vom relativen Winkel $\Delta\Phi$ der makroskopischen Momente der ferromagnetischen Schichten ab und es hat sich folgender phänomenologische Ansatz bewährt:

$$E_C = -J_1 \cos \Delta\Phi - J_2 \cos^2 \Delta\Phi. \quad (2.7)$$

Hierbei gibt J_1 die bilineare Kopplung und J_2 die biquadratische Kopplung an. Sie bestimmen die Stärke und den Typ der Kopplung in Abhängigkeit ihrer Größe und ihres Vorzeichens.^[37] Die Kopplungsenergie E_C beschreibt dabei eine Oberflächenenergiedichte. Ist J_1 dominant, so ist J_1 positiv für eine ferromagnetische Kopplung. J_1 ist dementsprechend negativ für eine antiferromagnetische Kopplung. Eine ferromagnetische Kopplung bevorzugt eine parallele Ausrichtung und eine antiferromagnetische Kopplung eine antiparallele Ausrichtung der magnetischen Schichten. Für eine 90° -Kopplung ist dagegen eine große negative biquadratische Kopplung typisch und die Magnetisierung der beiden Schichten ist senkrecht zueinander orientiert.

2.3.4. Spinabhängige Transportphänomene

Der Riesenmagnetowiderstand

Der Riesenmagnetowiderstand (auch *Giant Magnetoresistance*, kurz GMR

genannt) kann in Schichtsystemen, die aus zwei ferromagnetischen Schichten und einer nicht magnetischen Zwischenschicht bestehen, beobachtet werden. Er beschreibt die relative Abhängigkeit des Widerstands in Bezug auf die Orientierung der Magnetisierungsrichtungen der ferromagnetischen Schichten zueinander. Er wird durch das Umschalten von einer antiparallelen zu einer parallelen Ausrichtung der Magnetisierungsrichtungen durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen.

$$GMR - Amplitude \equiv \frac{\Delta R}{R_{\min}} = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\min}} \quad (2.8)$$

Hierbei gibt R_{\max} bzw. R_{\min} den maximalen bzw. minimalen Widerstand, der bei magnetischer Sättigung bzw. ohne externes Magnetfeld

erreicht wird, wieder. Er wurde 1988 an einem einzelkristallinen (001)-orientierten Fe/Cr/Fe Mehrschichtsystem und (001)-orientierten Fe/Cr Zweischichtsystem entdeckt und geht auf Arbeiten der Gruppen von A. Fert^[38] und P. Grünberg^[39] zurück. Als physikalische Ursache des GMR-Effekts kann eine spinabhängige Streuung der Leitungselektronen genannt werden. Eine einfache Beschreibung hierfür gibt das Zwei-Kanal-Modell, das N. F. Mott 1964 veröffentlicht hat.^[40] Man geht dabei davon aus, dass in Metallen zwei voneinander unabhängige Leitungsanäle existieren. Diese sollen den beiden Spinrichtungen (spin-up und spin-down) zugeordnet sein. Hierbei kann man die Widerstände beider Kanäle als Parallelschaltung betrachten. Außerdem ist eine Voraussetzung, dass die Spinrichtungen bei Streuprozessen erhalten bleiben und dass die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen in den ferromagnetischen Schichten von ihrer Spinrichtung abhängt. Die Streuwahrscheinlichkeit soll für Elektronen, deren Spin parallel zur Magnetisierung des Ferromagneten steht, kleiner sein, als wenn der Spin antiparallel zur Magnetisierungsrichtung gerichtet ist. So ist die Streuwahrscheinlichkeit in einem Schichtsystem, in dem die ferromagnetischen Schichten parallel zu einander stehen, und somit der Widerstand kleiner ist, als wenn diese antiparallel zueinander gerichtet sind, da nur in diesem Fall beide Elektronenströme (Spin-up und Spin-down) eine höhere Streuwahrscheinlichkeit aufweisen, als im parallelen Fall, siehe Grafik 2.11. Diese Beschreibung ist jedoch nur eine qualitative, um eine grundlegende Vorstellung des Effektes zu erlangen. Es werden weder der Einfluss der Bandstruktur, noch Effekte, den mikrostrukturelle Defekte in den Schichten oder deren Schichtdicke auf den GMR-Effekt hervorrufen, beachtet.

Obwohl der GMR- Effekt an Schichtsystemen entdeckt wurde, kann er auch an granularen Materialien gemessen werden, wie 1992 von unterschiedlichen Arbeitsgruppen veröffentlicht wurde. Hierbei besteht das System aus magnetischen Ausscheidungen (z.B. Cobalt Nanopartikel) und einer nicht magnetischen Matrix (z. B. eine metallische Matrix^{[41][42]} oder einer Gelmatrix bestehend aus Alginat oder Agarose^{[43][7][44]}). Der schematische Verlauf ist in Abbildung 2.11 neben einer GMR-Messkurve dargestellt. Hierbei wird die notwendige antiparallele magnetische Ausrichtung durch die statistische Verteilung der Orientierung der magnetischen Momente einzelner magnetischer Nanopartikel erreicht. Durch die statistische Unordnung haben sowohl Spin-up- als auch Spin-down-Ströme eine gleichgroße Streuwahrscheinlichkeit, weshalb ein hoher Widerstand gemessen wird. Werden die Nanopartikel jedoch durch ein äuße-

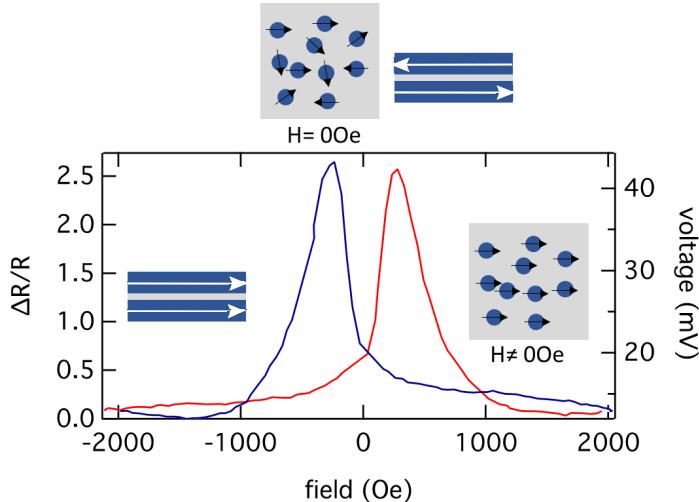


Abbildung 2.11. Schematische Darstellung des GMR-Effekts für Schichtsysteme und granulare Systeme. Die GMR-Kurve wurde von Judith Oberauer gemessen,^[7] S. 31. Hierbei geben die blauen Partikel und Schichten die ferromagnetischen und die grauen Bereiche und Schichten die nicht magnetischen Zwischenbereiche wieder.

res Magnetfeld ausgerichtet, so ist nur noch die Streuwahrscheinlichkeit des Stromes, der eine antiparallele Spinrichtung zur Magnetisierungsrichtung hat, erhöht und der Widerstand sinkt. Auch dies ist wieder nur eine qualitative Beschreibung, um eine Vorstellung des Effekts zu erhalten.

Granulare Tunnelprozesse

Elektronen können nach den Gesetzen der Quantenmechanik eine Potentialbarriere durchdringen, was in der klassischen Mechanik nicht möglich wäre. So wie Licht, können Elektronen durch ihren Wellencharakter in dünne Potentialstufen eindringen und sie durchdringen, obwohl ihre kinetische Energie unterhalb der Potentialbarriere liegt. Der Tunneleffekt ist mithilfe einer rechteckigen Potentialbarriere und der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.9)$$

zu lösen. Hierbei beschreibt die linke Seite der Gleichung 2.9 die partielle zeitliche Ableitung der komplexwertigen Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, t)$ und die rechte Seite die Wirkung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion

$\Psi(\mathbf{r}, t)$. Die Herleitung ist in mehreren Werken^{[45][46]} zu finden und soll hier nicht weiter besprochen werden.

Es ergibt sich dadurch eine Tunnelwahrscheinlichkeit

$$\vec{T} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\eta^2 \sinh^2 \kappa a}. \quad (2.10)$$

Hierbei gibt \vec{T} die Transmissionswahrscheinlichkeit, a die Barrierendicke, κ^{-1} das exponentielle Abklingen der Welle in der Barriere und $\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$ an. Wenn $\kappa a \gg 1$ ist, heißt es, dass die Barriere sehr hoch und breit ist und sich die Tunnelwahrscheinlichkeit folgendermaßen ausdrücken lässt:^[45]

$$\vec{T} \approx \frac{16E}{V_B} \exp\left(-2\sqrt{2m_e(V_B - E)}\frac{a}{\hbar}\right) \quad (2.11)$$

mit m_e der Elektronenmasse, E der Energie der Elektronen, V_B der Potentialhöhe und a der Potentialbreite. Um nun Tunnelprozesse in granularen Systemen bestimmen zu können, muss die Coulomb Blockade mit einbezogen werden. Wenn ein Elektron in ein bis dahin neutrales Teilchen tunneln, so wird die Energie um den Ladungsträger $E_C = \frac{e^2}{2C}$ (Coulombenergie) erhöht.^[47] Hierbei gibt e die Elementarladung und C die Kapazität des Teilchens wieder. Diese wird für kleiner werdende Teilchen immer kleiner, wodurch die Coulombenergie steigt und die Tunnelwahrscheinlichkeit dadurch verringert wird.^[48] Dies liegt daran, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit in granularen Systemen definiert wird als:

$$\vec{T} \approx \frac{16E_C}{V_B} \exp\left(-2\sqrt{2m_e(V_B - E_C)}\frac{a}{\hbar}\right) \quad (2.12)$$

also die Energie zur Coulombenergie der nicht leitenden Teilchen wird. Der Tunnelstrom wird solange unterdrückt, bis eine thermische Energie $k_B T$ oder eine angelegte Spannung diese Energie aufbringt und somit die Coulombblockade unterdrückt.^{[48][49]} Somit ergibt sich für die Leitfähigkeit, die proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist, mit einem Partikelabstand a

$$\sigma(T) \propto \exp\left\{-2\sqrt{\frac{2m_e V_B}{\hbar^2}}a - \frac{E_C}{2k_B T}\right\}. \quad (2.13)$$

Der granulare Tunnelmagnetowiderstand

Der Tunnelmagnetowiderstand (*Tunneling magnetoresistance*=TMR) kann an Schichtsystemen gemessen werden, die aus zwei ferromagne-

tischen Schichten bestehen, die durch eine elektrisch isolierende, einige Nanometer dünne Zwischenschicht getrennt sind. Er wurde 1972 von Gittleman et al. in granularen Ni/SiO₂ Systemen beobachtet.^[50] 1975 wies Julliére diesen Effekt bei Tieftemperaturen nach.^[51] Geht man davon aus, dass die Spinpolarisation (Spin-up und Spin-down) während des Tunnelns durch die Barriere erhalten bleibt, kann man wie beim GMR-Effekt den Strom in zwei Spin-Kanäle teilen.^[52] Aus diesem Grund hängt der gemessene Widerstand mit der Ausrichtung der magnetischen Momente der fm Schichten zusammen, nur sind die Effekte beim TMR deutlich größer. Die TMR-Amplitude ist genauso definiert wie die GMR-Amplitude:

$$TMR - \text{Amplitude} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (2.14)$$

Hierbei geben die Indizes die Orientierung der magnetischen Momente in den fm- Schichten wieder ($P = parallel$; $AP = antiparallel$).^[53] In granularen Systemen sieht dieser Effekt ähnlich aus wie in Schichtsystemen^[54–60], die Amplitude fällt nur viel geringer aus. Der Grund hierfür ist, dass die antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente nicht direkt stattfindet, sondern nur durch die statistische Unordnung der Partikel hervorgerufen wird.^[48]

3. Herstellungs-, Präparations-, und Analysemethoden

In diesem Kapitel sollen die Methoden kurz aufgezeigt werden, die für die Herstellung und Charakterisierung der hier beschriebenen Proben verwendet werden.

3.1. Dünnschichtherstellung

Die hier beschriebenen NiMnGa Heusler Legierungen werden durch Deposition von NiMnGa Targets und reinem Ni als auch Mn Targets auf einkristallinen MgO-Substrate durch RF und DC magnetron Co-sputtern hergestellt. Diese Arbeit wurde von Dr. Niclas Teichert durchgeführt. Die für die Herstellung von Dünnschichten notwendige Hochvakuumkammer ist von BESTEC, BERLIN und ist mit sechs DC und zwei 3“Sputterquellen versehen. Diese sind in einer konfokalen Sputter Geometrie angebracht und erlauben dadurch eine Co-Desposition durch bis zu vier Targets gleichzeitig. Der Substrathalter kann auf 900 °C geheizt werden, wodurch die Kristallisationsmöglichkeiten optimiert werden. Hinzu kommt, dass der Halter zusätzlich gedreht werden kann und ermöglicht somit eine homogene Schichtdicke und Verteilung. Als Sputtergas wird hoch reines Argon verwendet. Dies führt zu Drücken von typischer Weise $2 \cdot 10^{-3}$ mbar.

3.2. Röntgendiffraktometer

Eine Standardmethode um kristalline Strukturen von Festkörpern zu analysieren, ist die Röntgendiffraktometrie (Englisch: **X-Ray Diffraction**). Hierbei werden der Beugungswinkel und -intensitäten an Kristallen gemessen. Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge λ_x interferieren konstruktiv an einer Schar von Gitterebenen, wenn der Abstand d einem ganzzahlig Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Mithilfe der Bragg-Gleichung

$$n \cdot \lambda_x = 2d_{hkl} \sin(\theta), \quad (3.1)$$

bei der n der Grad des untersuchten Maximums in Form einer natürlichen Zahl entspricht, kann mithilfe des Beugungswinkels θ der Gitterabstand d bestimmt werden. Hierbei beschreibt der rechte Teil der Gleichung den Gangunterschied zweier an zwei Gitterebenen mit dem Abstand d gebeugten Röntgenstrahlen. Wenn eine Schar paralleler Netzebenen die Bragg-Bedingung erfüllen, überlagern sich die von den Einzellebenen reflektierten Wellen, sodass konstruktive Interferenz entsteht. Es gibt also für jede Gitterebenenschar nur bestimmte Winkel, unter denen konstruktive Interferenz stattfinden kann. Dies sind die so genannten Bragg-Winkel.^[61] Die so entstandene Strahlung wird von einem Detektor registriert. Durch den bekannten Ablenkungswinkel und die Wellenlänge, kann so der Gitterebenabstand berechnet werden.

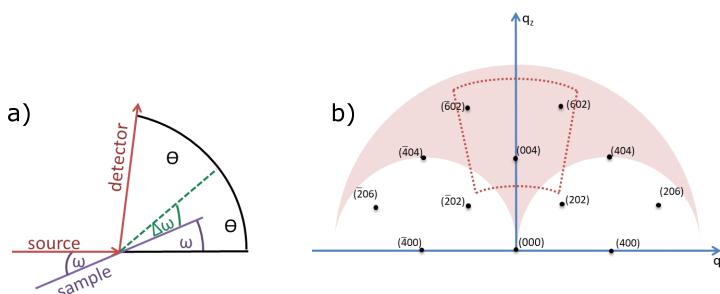


Abbildung 3.1. Verfahren bei einem Reciprocal Space Mapping. a) zeigt den Aufbau bei der Röntgenbeugung in Zweikreisgeometrie. Relativ zum raumfesten Quellstrahl kann die Probe um den Winkel ω und der Detektor um den Winkel 2θ verkippt werden. Die Differenz $\theta - \omega$ entspricht $\Delta\omega$. Dadurch können auch die Gitterkonstanten senkrecht zur Schichtebene bestimmt werden. b) Zeigt die Beugungsintensitäten als zweidimensionale Funktion des Streuvektors \vec{q} . Nach^[62], S. 36

Um die Gittervektoren bestimmen zu können, wird mit dem reziproken Gitter gearbeitet. Hierbei werden die Gittervektoren \vec{g}_i aus den Gittervektoren der primitiven Zelle \vec{a}_i gebildet.^[63] So kommt man auf folgende Vektoren:

$$\vec{g}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.2)$$

$$\vec{g}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.3)$$

$$\vec{g}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (3.4)$$

Nun kann mithilfe des Ebenenabstandes und der reziproken Gittervektoren der Streuvektor \vec{q} bestimmt werden, indem man die Millerschen Indizes zu einer beliebigen Ebenenschar (hkl) verwendet.

$$\vec{q} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3 \quad (3.5)$$

Hierbei berechnet sich der Ebenenabstand aus

$$d_{hkl} = |\vec{q}|^{-1} \quad (3.6)$$

Betrachtet man orthorhomische Materialien, so kann der Ebenenabstand auch mithilfe der Gitterparameter a, b, c bestimmt werden:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (3.7)$$

Diese Berechnung ist besonders bei bestimmten Strukturen von Vorteil. Da im tetragonalen Fall $a=b$ und im kubischen Fall $a=b=c$ entsprechen und so die Gleichung 3.7 zur Bestimmung des Gitterabstands vereinfacht wird.^[61] Heuslerstrukturen bestehen aus vier ineinander geschachtelte kfz-Gitter, die mit A, B, C, D bezeichnet werden. Es ergeben sich für diese Gitter drei Typen von identifizierbaren Reflektionspeaks:^[19]:

$$h, k, l \text{ ungerade} \quad F(111) = \left| 4\sqrt{(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2} \right| \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{2}(h+k+l) = 2n+1 \quad F(200) = 4|f_A - f_B + f_C - f_D| \quad (3.9)$$

$$\frac{1}{2} \cdot (h+k+l) = 2n \quad F(220) = 4|f_A + f_B + f_C + f_D| \quad (3.10)$$

Wobei f_A , f_B , f_C und f_D die mittleren Atomformfaktoren der Untergitter angeben und daher von der Zusammensetzung und der chemischen Ordnung abhängen. Nur die Reflexe von Glg.3.10 gelten als fundamentale Reflexe, da sie nicht von der chemischen Ordnung abhängen.

In Figur 3.1a ist die Zweikreisgeometrie dargestellt. Sie ist eine einfache Methode, um Dünnschichten zu untersuchen. Dabei sind die Strahlquelle und der Detektor in einer Ebene senkrecht zur Schicht angeordnet. Der Röntgendetektor kann sich auf einem Kreis bewegen (2θ -Kreis) und die Probe wird so eingebaut, dass die Drehachse in der Schichtoberfläche liegt, dabei ist der Probenteller um die gleiche Achse drehbar (ω -Kreis). Nun kann der Detektor und der Probenhalter gleichzeitig verfahren werden, dass immer gilt $\theta = \omega$. Dabei werden nur Gitterebenen, die parallel zur Oberfläche sind, vermessen. Diese Geometrie nennt man Bragg-Brentano-Geometrie. Um auch Gitterebenen, die mit der Oberfläche einen Winkel $\Delta\omega$ einschließen, vermessen zu können, muss während der XRD-Messung die Probe um einen Winkel von $\Delta\omega = \theta - \omega$ abweichen.

Für die eigentliche Analyse der hier verwendeten Heuslerschichten wurde eine *Reciprocal Space Mapping* durchgeführt. Dafür werden bei den epitaktischen Schichten sowohl die Gitterkonstanten in Schichtebene als auch senkrecht zur Ebene bestimmt. Unterdessen wird die Beugungsintensität in Abhängigkeit von 2θ und ω gemessen. Hierfür werden wie in Abb. 3.1a gezeigt, $\omega - 2\theta$ -Messungen für unterschiedliche $\Delta\omega$ -Winkel kombiniert. Das RSM wird dargestellt, indem die Intensität als zweidimensionale Funktion der Komponenten des Streuvektors \vec{q} aufgetragen wird. Dabei entspricht q_z der Komponenten in Substratnormalenrichtung und q_x der Richtung entlang der Schichtoberfläche. Aus Gleichung 3.5 und der beschriebenen Geometrie können q_x und q_z als Funktion von θ und $\Delta\omega = \theta - \omega$ bestimmt werden:

$$q_x(\theta, \omega) = \frac{2}{\lambda_x} \cdot \sin \theta \cdot \sin \Delta\omega \quad (3.11)$$

$$q_z(\theta, \omega) = \frac{2}{\lambda_x} \cdot \sin \theta \cdot \cos \Delta\omega. \quad (3.12)$$

Durch diese Berechnung kann jeder Messpunkt bestimmt und dargestellt werden. In Abbildung 3.1b ist schematisch dargestellt, wie der reziproke Raum der L2₁-Heuslerstruktur unter der Zonenachse [001] aussieht. Durch die verwendete Cu-K _{α} -Strahlung ist nur der rosa farbene Bereich messbar. Außerdem ist das RSM durch geometrische Limita-

tionen des XRDs beschränkt. Die zwei weißen Halbkreise nahe der q_x -Achse sind nur durch Transmission messbar. Für die hier beschriebenen Proben wurden RSMs im rot gestrichelten Bereich aufgenommen. Für die Arbeit wurde mit dem PHILLIPS X'PERT PRO MPD gearbeitet. Die Röntgenstrahlung wird durch eine Cu-Anode erzeugt und besitzt eine Wellenlänge von $\lambda_x = 1.5419\text{\AA}$. Dies entspricht der K_{α_1} und K_{α_2} mittleren Wellenlänge. Außerdem muss hier genannt werden, dass das Reciprocal Space Mapping in einem Intervall von $2\theta = 45^\circ \dots 127,6^\circ$ und $\Delta\omega = -27,5^\circ \dots 27,5^\circ$ durchgeführt wird. Dadurch soll neben dem (400)- und (004)-Reflex auch der (620) bzw. (026)-Reflex erfasst werden. Außerdem können durch Intensitäten, wenn diese hoch genug sind, auch die Überstrukturen zwischen dem (400) und dem (620) beziehungsweise (6 $\bar{2}0$)-Reflex gemessen werden.

3.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Durch die vielfältigen Analysemethoden ist das **Transmissionselektronenmikroskop** das wichtigste Instrument, um die hier genannten Proben zu untersuchen und zu charakterisieren. Für die hier geschriebene Arbeit werden unterschiedliche Transmissionselektronenmikroskope verwendet.

Wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, sind alle verwendeten TEMs im Grunde gleich aufgebaut. Der Elektronenstrahl wird entweder durch thermische Emission oder durch einen Feldemissionsemitter erzeugt. Als heiße Kathode kann hier der Wolframdraht genannt werden. Die emittierten Elektronen werden durch ein Potentialgefälle, welches zwischen Kathode und Anode herrscht, beschleunigt. Durch die Beschleunigung wird die Wellenlänge und damit das Auflösungsvermögen bestimmt. Nachdem die Elektronen die Gun mit einer Spannung von $U_B=80\text{kV}$ verlassen haben, werden diese durch ein Linsensystem, das aus elektromagnetischen Linsen besteht, ausgerichtet. Die Kondensorlinsen parallelisieren zunächst die Elektronen. Durch die Objektivlinsen, die sich ober- und unterhalb der Probe befinden, wird dieser Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Dadurch entsteht ein Zwischenbild der Probe. Die Zwischen- und Projektionslinsen bilden das Abbildungssystem und sorgen für die Vergrößerung des Zwischenbildes auf den fluoreszierenden Schirm oder die CCD-Kamera.^[65] Beim **Atomic ResolutionMicroscope** wird eine CMOS-Kamera verwendet. In diesem

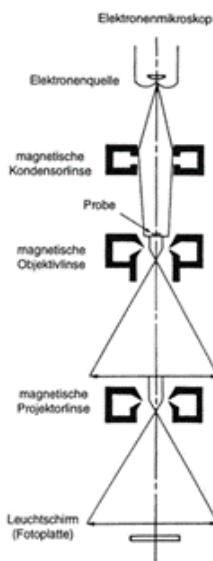


Abbildung 3.2. Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskop. Aus^[64], S.49.

Kapitel sollen die relevanten Punkte eines TEMs einzeln beschrieben werden.

3.3.1. Elektronenwellenlänge im TEM

Die Elektronen besitzen eine Wellenlänge, die im Zusammenhang mit ihrer Energie steht:

$$\lambda = \frac{1,22}{E^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.13)$$

In Gleichung 3.13 wird die Energie der Elektronen E in eV und die Wellenlänge λ in nm angegeben. Man kann aber auch über den de Broglie's Wellen-Teilchen-Dualismus und das damit verbundene Teilchen-Moment p die Wellenlänge mithilfe der Pankschen Konstante \hbar bestimmen:

$$\lambda = \frac{\hbar}{p}. \quad (3.14)$$

Damit die Elektronen im TEM die benötigte kinetische Energie (eV) erhalten, werden sie wie oben bereits genannt durch ein elektrisches Potential V beschleunigt. Damit ergibt sich für die kin. Engerie:

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2}. \quad (3.15)$$

U_B (kV)	λ (nm) nicht relativistisch	λ (nm) relativistisch	m_e ($\cdot m_0$)	v_e ($\cdot 10^8 \frac{m}{s}$)
100	0,00386	0,00370	1,196	1,644
120	0,00352	0,00335	1,235	1,759
200	0,00273	0,00251	1,391	2,086
300	0,00223	0,00197	1,587	2,330
400	0,00193	0,00164	1,783	2,484
1000	0,00122	0,00087	2.957	2,823

Tabelle 3.1. Die berechneten Wellenlängen λ in nm für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen U_B (in keV). Bei den Wellenlängen sind einmal die nicht relativistischen Wellenlängen und die relativistischen Wellenlängen gegenüber gestellt worden, um die Unterschiede deutlich zu machen. Zudem werden die Elektronenmasse m_e und die Geschwindigkeit v_e der Elektronen gezeigt. Aus^[66]

Durch Gleichsetzen des Moments p mit der Elektronenmasse m_0 , kann die Wellenlänge λ der Elektronen nicht-relativistisch wie folgt bestimmt werden:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.16)$$

Gleichung 3.16 gibt jedoch nur die Wellenlänge für Elektronen mit geringer kinetischer Energie (eV) an. Betrachtet man TEMs mit Beschleunigungsspannungen von 100keV und mehr, muss die Wellenlänge der Elektronen relativistisch betrachtet werden. Man erhält somit eine Wellenlänge der Elektronen von:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.17 gibt c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum an. In Tabelle 3.1 sind für unterschiedliche Beschleunigungsspannungen die Wellenlängen der Elektronen aufgelistet. Dabei fällt auf, dass schon bei einer kin. Energie von 100kV ein Unterschied zwischen den relativistisch und nicht relativistisch bestimmten Wellenlängen herrscht. So erzeugt man relativistisch betrachtet bei 100kV schon Wellenlängen von 0,00370 nm und kann durch Erhöhen der Beschleunigungsspannung Wellenlängen von 0,00087 nm erreichen.^[66]

3.3.2. Das Linsensystem im TEM

In TEMs werden meist elektromagnetische Linsen verwendet. Diese bestehen aus Spulen mit weichmetallischen Kernen. Hierbei können die Linsen durch Ändern des Spulenstroms und dem daraus resultierenden Magnetfelds für die jeweilige Vergrößerung eingestellt werden. Die elektromagnetischen Linsen arbeiten ähnlich wie konvexe Glaslinsen bei Lichtmikroskopen. Sie können zum Einen ein Objekt, das betrachtet wird, vergrößert darstellen und zum Anderen parallele Strahlen in einem Punkt der Fokusebene der Linse bündeln.^[66] Wie in der Einleitung beschrieben werden bei den meisten TEMs elektromagnetische Linsen verwendet. Es gibt aber auch elektrostatische Linsen. Diese wurden 1927 erstmals von Busch verwendet.^[67] Da diese aber nicht bei den verwendeten TEMs enthalten sind, werden hier nur die elektromagnetischen Linsen beschrieben. Diese bestehen wie gesagt aus einem oder zwei übereinanderliegenden weichmetallischen Kernen. Der Bereich zwischen den zwei Kernen ist wichtig für die Kontrolle über den Fokus. Um diese Kerne ist ein Kupferdraht gewickelt, wodurch ein elektrischer Strom geleitet wird und somit ein magnetisches Feld entsteht. Dieses magnetische Feld ist inhomogen über die Länge der Linse, aber axial symmetrisch. Die Stärke des magnetischen Feldes bestimmt den Strahlengang der Elektronen. Eine andere Bauweise von elektromagnetischen Linsen wird bei den Objektivlinsen verwendet. Hierbei ist jeder Kern einzeln mit einem Kupferdraht umwickelt. Dadurch ist es möglich die Probe und die Apertur zwischen die Kerne zu bringen. Außerdem können andere Instrumente wie Röntgenspektroskop einfach eingebracht werden. Neben dieser Möglichkeit können so auch die Spulen unterschiedlich starke Magnetfelder erzeugen und so die Elektronenstrahlen unterschiedlich stark ausrichten (siehe Rastertransmissionselektronenmikroskop). Um eine hohe Auflösung zu erreichen ist es nötig, dass die Objektivlinse ein starkes Feld erzeugt, damit die Fokuslänge kurz ist.^[66] Durch die Lorentzkraft, die auf die Elektronen in der Linse wirkt, werden die Strahlen in eine spiralförmige Flugbahn gelenkt und verlassen die Linse in Punkt P auf der optischen Achse.^[66].

Spärische Aberration

Ähnlich wie bei der Lichtmikroskopie werden Elektronen, die weiter entfernt von der optischen Achse eine Linse durchqueren, stärker gebrochen als welche, die in der Nähe der optischen Achse diese durchqueren.^[68]

Hierbei wird wie in Grafik 3.3 ein Punkt P nicht mehr als Punkt in der Gaussebene / Abbildungsebene dargestellt, sondern als eine Streuscheibe, die im Mittelpunkt die höchste Intensität aufweist. Die spärische Aberration ist besonders wichtig bei der Objektivlinse, da hier alle Details geschwächt werden. Da dieser Fehler durch das Herstellungsverfahren und der Konstruktion der Linse hervorgerufen wird, wird hierdurch das Auflösungsvermögen der Linse vorgegeben.^[69]

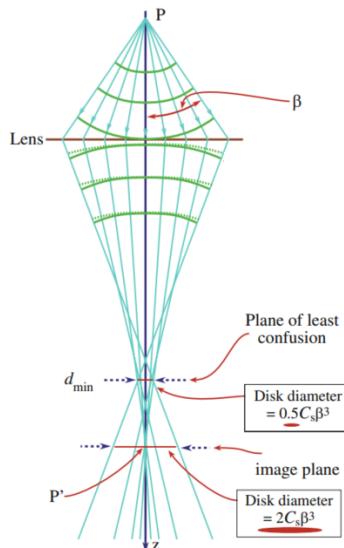


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung der spärischen Aberration. Hierbei werden Elektronen in der Nähe der optischen Achse weniger stark gebrochen als solche, die sich weiter außerhalb befinden. Aus^[66] S. 103

Chromatische Aberration

Da auch monochromatische Elektronenstrahlen in Realität dies nicht ganz verwirklichen, kommt es durch leicht unterschiedliche Frequenzen der Elektronen zu chromatischen Aberrationen. Bei diesem Fehler werden die Elektronen niedriger Energie durch die Linse stärker gebündelt. In Abbildung 3.4 ist der Zusammenhang schematisch dargestellt. Man kann deutlich sehen, dass die Elektronen mit einer geringeren Energie stärker gebrochen werden, als die Elektronen, die noch eine höhere Energie besitzen. Dieser Fehler lässt sich dadurch reduzieren, indem dünne Probepräparate verwendet werden und die Beschleunigungsspannung möglichst konstant gehalten wird.^[69]

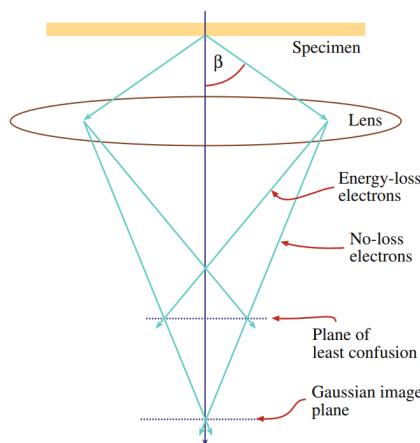


Abbildung 3.4. Schematische Darstellung der chromatischen Aberration, bei der Elektronenstrahlen mit niedriger Energie stärker gebrochen werden, als Elektronenstrahlen mit höheren Energien. Aus^[66], S. 106

Astigmatismus

Ein dritter Abbildungsfehler stellt der Astigmatismus dar. Hierbei erfahren die Elektronen ein nicht einheitliches Magnetfeld, wenn sie sich schraubenförmig um die optische Achse der Linse bewegen.^[66] Dieser Fehler kann mittels variabler Kompensationsspulen korrigiert werden.^[69]

3.3.3. Abbildungsarten im TEM

Hellfeld- Dunkelfeldabbildungen

Durch den Wellen-Teilchen-Dualismus der Elektronen treten unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und dem Probenmaterial auf. Dadurch sind verschiedene Arbeitsmodi und Analyseverfahren möglich.

Eine Abbildungsmethode ist in Abb. 3.5a dargestellt. Bei den Hellfeldabbildungen wird nur der direkte Elektronenstrahl durch einen Detektor, der sich auf dieser Achse befindet, detektiert. Dafür werden Blenden benutzt und je kleiner deren Durchmesser ist, desto kontrastreicher werden die Aufnahmen.^[66]

Die zweite Abbildungsmethode, die hier beschrieben werden soll, ist in Abb 3.5b zu sehen. Hier wird im Gegensatz zur Hellfeld-Methode der Primärstrahl ausgeblendet und nur die elastisch gestreuten Elektronen

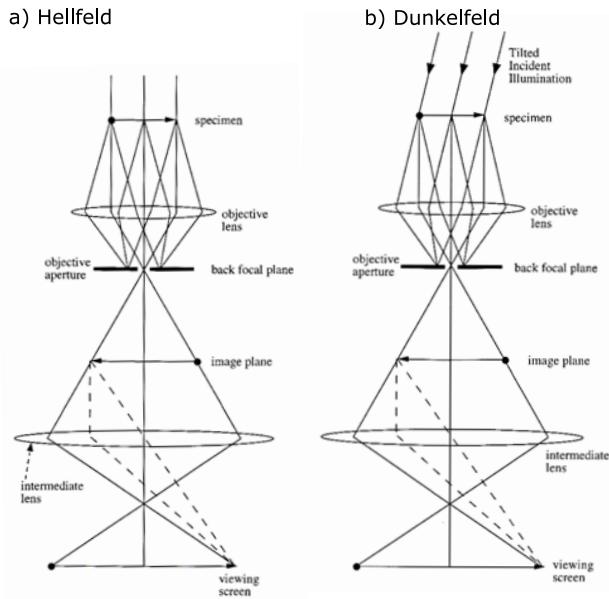


Abbildung 3.5. Schematische Darstellung zur Entstehung von a) Hellfeldabbildungen und b) Dunkelfeldabbildungen. Aus^[65], S. 73

wirken bei der Abbildung mit. Diese Methode wird als Dunkelfeld bezeichnet. Dieser Modus kann durch Verkippen des Primärstrahls erzeugt werden oder indem ein ringförmiger Detektor verwendet wird.^[66]

Beugungsbilder

Eine dritte Abbildungsmethode ist das Beugungsbild. Diese wird im reziproken Raum (k -Raum) dargestellt. Um diese zeigen zu können, muss das Linsensystem so eingestellt werden, dass die hintere Fokussierebene der Objektivlinse zur Objektebene der Zwischenlinse wird. Anders ausgedrückt: Wird die Objektivaperturblende entfernt und die Anregung der Zwischenlinse verringert, so wird nicht mehr das Zwischenbild sondern die Ebene des Beugungsbildes abgebildet.^[69] Die Reflexe des Beugungsbild entstehen, wenn die Wellenlänge der Elektronen λ , der Netzebenenabstand des Kristallgitters d_{hkl} und der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Netzebene Θ die Braggsche Reflexionsbedingung, siehe Glg. 3.1, erfüllen. Dadurch ist eine konstruktive Interferenz möglich. Da der Netzebenenabstand mit dem Gitterparameter a und der Kristallrichtung, die durch die Millerschen Indizes hkl beschrieben wird (vgl.

Glg. 3.7), zusammenhängt, können Informationen über das lokale Kristallgitter gewonnen werden. Die Netzebenen befinden sich alle in einer spezifischen Zonenachse [UVW], welche parallel zum einfallenden Strahl ist.^[66]

3.3.4. Analysemethoden

Hochauflösendes TEM

Nicht nur durch die Beugungsbilder, sondern auch durch hochauflösende Aufnahmen (**High Resolution TEM**) können Kristallgitterebenen dargestellt werden. Dafür werden in der Probe der gebeugte Elektronenstrahl mit dem Primärstrahl überlagert. Dadurch entsteht ein Interferenzmuster, dass bei geeigneter Kristallausrichtung und Defokusbedingungen strukturelle Informationen enthält (z. B. atomare Ordnung). Bei der Defokusbedingung handelt es sich um den Scherzer-Defokus. Er zeichnet sich dadurch aus, dass die meisten gebeugten Strahlen, relativ zum transmittierten Strahl, eine konstante Phasenverschiebung aufweisen.^{[70][66]} Der Scherzer Defokus beträgt:

$$\Delta f_{Sch} = - \left(\frac{4}{3} C_s \lambda \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.18)$$

Hierbei gibt λ die Elektronenwellenlänge und C_s den sphärischen Aberrationskoeffizienten, der von der maximalen Feldstärke in der Linse abhängt und durch das Sättigungsverhalten des für die Linse benutzten Materials begrenzt ist,^[71] an.^[66] Mithilfe des reziproken Gittervektors ergibt sich folgendes Auflösungsvermögen^[66]:

$$r_{Sch} = -0,66 \cdot C_s^{-\frac{1}{4}} \cdot \lambda^{-\frac{3}{4}}. \quad (3.19)$$

Energie dispersive Röntgenspektroskopie

Eine in dieser Arbeit verwendete Analysemethode ist die **Energie dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**. Hierbei können chemische Elemente eindeutig in der Probe nachgewiesen werden. Mithilfe eines Beschusses von hochenergetischen Elektronen können Elektronen aus den inneren Schalen der Probeatomen herausgeschlagen werden. Dabei entstehen Löcher, die durch Rekombination mit einem Elektron aus einer energetisch höheren Schale gefüllt werden. Die dadurch emittierte Röntgenstrahlung, die für jedes Element und den jeweiligen Elek-

tronenübergang spezifisch ist, wird durch einen Röntgendetektor (SSD-Detektor) wahrgenommen. Hierbei wurde in der vorliegenden Arbeit im STEM-Modus gearbeitet. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass die Probe durch den Elektronenstrahl abgerastert wird. Dazu werden Rasterspulen verwendet und anstelle der Objektivaperatur wird ein Detektor in den Strahlengang gesetzt.

3.3.5. Verwendete TEMs

Die hier beschriebenen Proben werden mit dem PHILIPS CM 100 Mikroskop (Wolframkathode, $U_B = 80 \text{ kV}$) analysiert und charakterisiert. Die EDX-Analysen wurden mithilfe des JEOL ARM 200F am OWL Analytic Center in Paderborn, bei 200 kV, mit cold FEG, CMOS-Kamera OneView von GATAN erstellt. Die Beugungsbilder sind mithilfe der Fouriertransformation aus den Aufnahmen (im weiteren Text als FFT-Bilder genannt) nachträglich erstellt oder sind mit dem PHILIPS CM 200 (LaB₆-Kristallnadel $U_B = 200 \text{ kV}$) aufgenommen worden. Die CCD-Kamera ist Typ KEENVIEW mit dem Softwarepaket AnalySIS PRO 3.2 der Firma SOFT IMAGING SYSTEM GmbH.

3.4. Rasterelektronenmikroskopie

Auch beim **RasterElektronenMikroskop** wird eine Probe mithilfe von Elektronen analysiert. In Abbildung 3.6 ist der schematische Aufbau eines REMs dargestellt. Im Gegensatz zum TEM rastert das REM mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe ab. Außerdem müssen hierbei die Proben nicht dünn sein, wie dies für alle Analysemethoden im TEM nötig ist (maximaler Durchmesser liegt bei ca. 60 nm). Hier wird der Strahl mithilfe von elektromagnetischen Linsen fokussiert. Eine Rastereinheit dient dazu, den Strahl Linie für Linie über die Probe fahren zu lassen. Das Besondere am REM sind die unterschiedlichen Detektionsmöglichkeiten. Man kann die rückgestreuten Elektronen (RE) sowie die Sekundärelektronen (SE) detektieren und dadurch unterschiedliche Eigenschaften der Probe aufnehmen. Bei dem RE-Detektor wird der Kontrast vom Material der Probe bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, das auf die Probe trifft, gestreut wird, steigt quadratisch mit der Ordnungszahl Z des Materials an. Dadurch erscheinen schwere Elemente dunkler als leichte. Der SE-Detektor spielt im Gegensatz zum RE-Detektor die Probentopographie

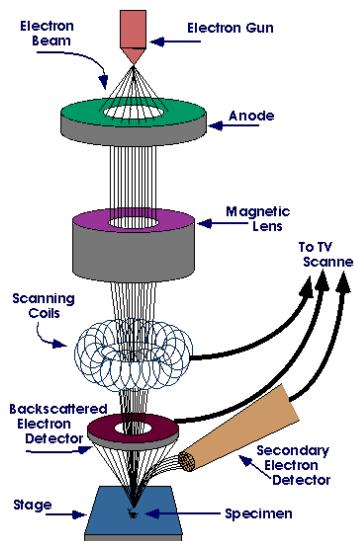


Abbildung 3.6. Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Aus^[72]

eine wichtige Rolle. Da dieser Detektor seitlich angeordnet ist, entsteht der Kontrast im Bild durch die unterschiedlichen Auftreffwinkel. Durch die seitliche Anordnung gibt es immer eine dem Detektor abgewandte Seite. Diese erscheint dunkler. Dadurch kommt es zu der plastisch wirkenden Abbildung. In dieser Arbeit wird das REM der Firma CARL ZEISS NTS GmbH vom Typ LEO 1530 verwendet. Dieses bietet neben der normalen Mikroskopie zudem die Möglichkeit EDX-Analysen und Elektronenlithographie durchzuführen. Mithilfe dieser Lithographie werden die hier beschriebenen Proben hergestellt. Eine genauere Beschreibung der Lithographie ist in Kapitel 4.2.2 nachzulesen.

3.5. Argonionen Ätzen

Um die Strukturen, die durch die Elektronenlithographie erstellt wurden, freizustellen, wird das Argonionen Ätzen verwendet. Dabei wird die Probe mit Argonionen beschossen. Die verwendeten Ionen werden durch eine Potentialdifferenz auf die Probe beschleunigt und schlagen so Atome durch Impulsübertragung aus dem Probenmaterial. Die heraus geschlagenen Atome werden durch ein Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) erfasst. Durch das Verfahren des Argonionen Ätzen ist eine sehr

gezielte Abtragung möglich. Die zuvor erstellte Maske, dient als Schutz für die darunter liegende Schicht. Dadurch wird dieser Bereich nicht abgetragen und es entsteht die gewünschte Struktur, in unserem Fall Heusler-Türmchen. Eine schematische Darstellung ist in 4.6 zu sehen.

3.6. Vibrating Sample Magnetometer

Mithilfe eines *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) können magnetische Eigenschaften, wie das magnetische Moment (\vec{m}) von Proben aus magnetischen Materialien, vermessen werden. Die VSM-Messzelle besteht aus n_n Aufnahmespulen. Die Probe wird durch ein Niederfrequenz-Schwingsystem in, parallel zur Spulenachse und parallel zur Magnetfeldrichtung eines externen Magnetfeldes, periodische Schwingungen ω versetzt und durch das externe Magnetfeld magnetisiert. Bei der Messung führt die Oszillation der Probe wegen des Faradaygesetzes zu einer Änderung des magnetischen Fluss und demzufolge zu einer periodisch veränderlichen Induktionsspannung U_{ind} in den Spulen (mit N Windungen). Diese Spannung U_{ind} wird gemessen. Aufgrund der Proportionalität vgl. Glg. 3.20 zwischen der gemessenen induzierten Wechselspannung U_{ind} und den bekannten Größen wie Frequenz der Probe ω , mechanischen Amplitude der Auslenkung der Probe (Z), kann das magnetische Moment (\vec{m}) daraus bestimmt werden.^{[73][74]}

$$U_{ind} \propto -\vec{m}\omega ZNn_c \cos wt \quad (3.20)$$

Die für diese Arbeit benötigten Messungen wurden von Tristan Matalla-Wagner nach Absprache durchgeführt. Die detaillierte Messdurchführung und Datenanalyse kann in der Disserataion von Jan Balluff nachgelesen werden.^[75]

4. Probenherstellung

In diesem Kapitel werden zuerst die Herstellungsmöglichkeiten der Co-Nanopartikel in bestimmte Gel-Matrizen beschrieben. Es werden zwei unterschiedliche Gele mit verschiedenen Präparationen verwendet. Es wurden hier kommerziell erworbene Co-Partikel verwendet. Diese stammen von der Firma *Turbobeads* und besitzen Carbonaußenbeschichtung. Wie in Grafik 4.1 Im zweiten Teil des Kapitels werden die Heuslerschichten und -Partikel mit ihren Fertigungsschritten beschrieben.

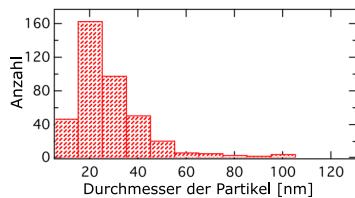


Abbildung 4.1. Größenverteilung der Co-Nanopartikel bestimmt durch eine TEM-Aufnahme und anschließendem manuellen Vermessen und Zählen.^[7]

4.1. Herstellung von Co-Partikeln in Gel-Matrizen

Wir betrachten zwei unterschiedliche, elektrisch isolierende Gele. Das eine, von Christiane Müller während ihrer Promotion hergestellte, besteht aus SiO_2 -Gel auf Squalan- oder auf Wasserbasis.^[76] Die SiO_2 -Partikel weisen dabei eine Größe von durchschnittlich $(14,8 \pm 6,5) \text{ nm}$ im Durchmesser auf. Die genaue Herstellung und Charakterisierung der Gele können in der Dissertation von Christiane Müller nachgelesen werden.^[76] In diese Sole wurden Co-Nanopartikel unterschiedlicher Größen eingebunden (siehe Abbildung 4.2).

Co-Nanopartikel mit SiO_2 -Gelen

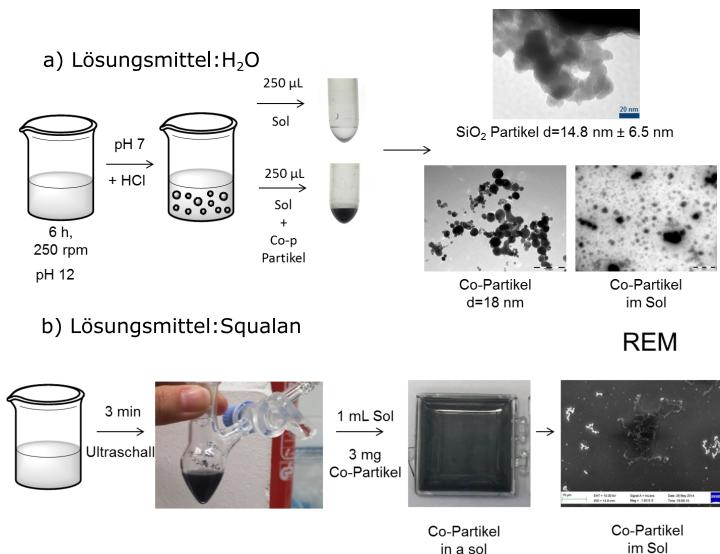


Abbildung 4.2. Herstellungsschritte der Co-Nanopartikel-Matrizen. a) zeigt die Herstellung in den Solen auf H_2O Basis, b) die Proben, die auf Squalan-Basis erstellt wurden.^[77]

Bei der Herstellung der Proben haben die Co-Nanopartikel Selbstagglomeration gebildet oder wurden durch ein externes Magnetfeld in Agglomerate gebracht (vgl. Abbildung 4.2). Diese Gemische können durch Spin-coating sehr dünn auf SiO_2 -Wafer gebracht werden oder in kleinen Plastik-Schälchen vermessen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Messung innerhalb kurzer Zeit durchgeführt wird, um chemische Reaktionen mit der Umwelt wie Oxidation zu vermeiden. Die Transport-

messungen können direkt durch Kontaktierung der Proben mit Gold-Nadeln durchgeführt werden. Durch Anlegen einer externen Spannung soll der Tunnelstrom durch das granulare System vermessen werden. Eine zweite Probenart besteht nicht mehr aus SiO_2 -Partikeln, sondern aus ZrO_2 -Partikeln. Der Hauptunterschied zwischen den isolierenden Partikeln liegt in der Größe. Die ZrO_2 -Teilchen weisen einen viel geringeren Durchmesser auf als die SiO_2 -Partikel, wodurch ein Tunnellen der Elektronen wahrscheinlicher wird. In Abbildung 4.3 ist die Verteilung der Partikel in Abhängigkeit ihres Durchmessers dargestellt und es ist zu sehen, dass diese Partikel Tunnelbarrieren von etwa 1 nm bilden. Die Vermessung der Partikel ist in diesem Fall anhand einer TEM-Aufnahme und nachträglichem Vermessen und Zählen der Partikel durchgeführt worden.

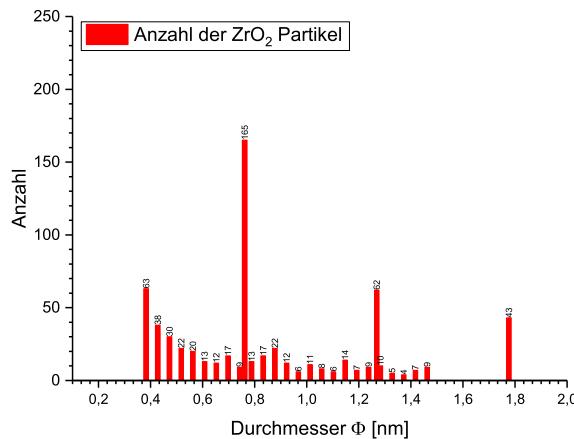


Abbildung 4.3. Größenverteilung der verwendeten ZrO_2 , bestimmt durch eine TEM-Aufnahme und anschließenden manuellen Vermessen und Zählen.

Ein zweiter Unterschied besteht in der Herstellung der Partikel-Sol-Gemische. Beim ZrO_2 -Sol werden die Co-Nanopartikel durch ein externes Magnetfeld zu Agglomeraten geformt. In der REM-Aufnahme (Abb. 4.4) ist eine Anordnung der ZrO_2 -Partikel und der Co-Nanopartikel zu sehen. Anhand dieser Aufnahme ist gut zu erkennen, dass sich durch das Magnetfeld große Agglomerate unter den Partikeln gebildet haben.

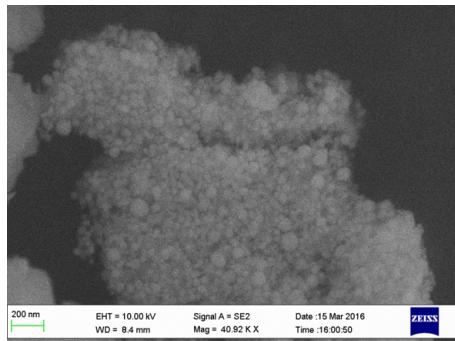


Abbildung 4.4. REM-Aufnahme einer Co-Nanopartikel-ZrO₂-Partikel Agglomeration.

Um sicher zu gehen, dass keine Bestandteile wie Wasser mehr in der Gel-Probe aufzufinden sind, wird die Probe während der Zeit im externen Magnetfeld noch über 100 °C erhitzt. Neben dem Vorteil, dass die Bestandteile wie Wasser verdampft sind, ist hier noch zu erwähnen, dass durch das Erhitzen die Sol-Matrix erhärtet und so die Anordnung der Agglomerate über lange Zeit erhalten bleibt und die Weiterverarbeitung der Probe nicht sofort erfolgen muss. Der gerade hier genannte Vorteil des Erhärterns ist im Vergleich zu den SiO₂-Gelen auch von Nachteil, da die Proben natürlich im Nachhinein nicht mehr veränderbar sind. Hierbei werden die Proben direkt mit Goldnadeln kontaktiert und ein möglicher Tunnelstrom durch Anlegen einer Spannung gemessen. Eine schematische Abbildung ist in 4.5 zu sehen. Dies ist möglich, da die vermessenen Agglomerate durch das menschliche Auge erkennbar sind. Außerdem ist der Messplatz mit einem Auflichtmikroskop ausgestattet, wodurch auch kleinere Co-SiO₂-Agglomerate bzw. Co-ZrO₂-Agglomerate erkennbar sind.

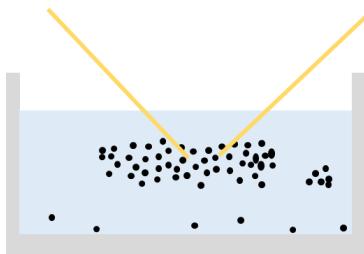


Abbildung 4.5. Vereinfachte Darstellung der Kontaktierung der hier in schwarz dargestellten Nanopartikel in einer Gelmatrix durch Goldnadeln.

4.2. Herstellung der $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ Schichten, in gebundener und freistehender Form und Nanopartikel

In der vorliegenden Dissertation werden drei Typen von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Proben betrachtet (die genau Zusammensetzung der Proben ist in 5.2 in Kapitel 5.2 nachzulesen). Sie bestehen aus dem gleichen Material, besitzen aber drei unterschiedliche Formen. Die erste Probenserie, die betrachtet werden soll, sind Dünnschichtsysteme auf MgO-Substraten. Die zweite beschäftigt sich mit freistehenden Schichten und die dritte soll die Nanopartikel umfassen. Die Herstellung dieser Proben soll im folgenden Kapitel erläutert werden.

4.2.1. Heuslerdünnschichten

Die hier beschriebenen Dünnschichten bestehen aus $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ und werden durch Magnetron Co-Sputterprozesse hergestellt. Hierfür wurde mit einem NiMnGa-Target und elementarem Ni- und Mn- Target gearbeitet. Die Dünnschicht wurde auf ein einkristallines MgO-Substrat mit einer (001) Orientierung aufgetragen. Zur Herstellung wurde eine Hochvakuum Sputter-Kammer verwendet. Während der Deposition hatte das Substrat eine Temperatur von 500 °C und es herrschte ein Druck von $2.3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die Auftragungsrate beträgt dabei 0.55 nm/s. Unter die Heuslerdünnschicht, die 60 nm beträgt, wird eine 30 nm dicke Vanadium Buffer-Schicht auf das MgO-Substrat gesputtert. Vanadium wächst hierbei epitaxial in [001] Richtung mit einer krz Struktur auf dem MgO auf. Dadurch wächst auch die Heuslerschicht epitaxial auf.

4.2.2. Freistehende Heuslerschichten

Es werden in der vorliegenden Arbeit nicht nur die Schichten auf dem MgO-Substrat betrachtet, sondern um einen qualitativen Vergleich von Heuslerschichten und Heusler-Nanopartikeln erstellen zu können, sollen ebenfalls freistehende Schichten betrachtet werden. Hierfür werden Probestücke von den Maßen $(2 \cdot 2) \text{ mm}^2$ gebrochen. Bei denen kann durch Nassätzen die Heuslerschicht von MgO-Substrat getrennt werden. Hierfür wird eine Ätzlösung namens Cr ETCH NO1. von MICROCHEMICALS verwendet. In diese werden die Probestücke gelegt. Die Ätzdauer ist von Probe zu Probe unterschiedlich. Sie kann zwischen 2-6 Minuten

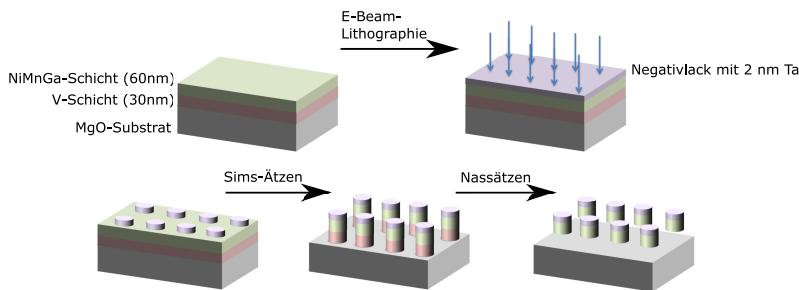


Abbildung 4.6. Einzelne Schritte der Herstellung der Nanopartikel aus der Heuslerschicht, schematisch dargestellt.

betrugen. Nachdem das Substrat entfernt wurde, wird die Heuslerschicht in destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen und mithilfe eines TEM-Grids aufgefangen.

4.2.3. Heuslernanopartikel

Zur Herstellung martensitischer $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ga}_x$ Heuslerpartikel wird mithilfe der Elektronenstrahl-Lithographie eine Punktbelichtung verwendet. Dafür wird ein Probestück mit Negativlack bedeckt (vgl. Abb. 4.6). Um eine dünne und gleichmäßige Lackschicht zu erhalten, wird das Stück für 30 sec bei 5000 Umdrehungen pro Minute geschleudert. Danach wird der Lack bei 85 °C für 2 min ausgehärtet. Damit der Lack überhaupt auf der Probe halten kann, muss die Adhäsion gefördert werden. Dies wird durch eine 2 nm dicke Tantal-Schicht gewährleistet. Bei der e-Beam Lithographie wurde mit einer Flächen-Strahlintensität von $330\mu\text{As}/\text{cm}^2$ und einer Rechteckstruktur mit einem Punktabstand von 1- 1.5 μm gearbeitet. Während dieses Vorgangs beträgt der Strom 0.65 – 0.7 nA. Durch die Lithographie und anschließendem Entwickeln sind im Durchmesser 200-500 nm große Scheiben entstanden (vgl. Abb. 4.6). Diese Lackscheiben schützen die darunter liegende Heuslerschicht während des Ionenätzens. Dieses Verfahren ermöglicht es, dass kleine Türmchen entstehen. Der Schritt dauert in etwa 45-60 min. (vgl. Abb. 4.6). Genau wie bei den freistehenden Schichten können nun die Türmchen durch das Nassätzverfahren von dem MgO-Substrat entfernt werden. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Proben dauert das Ätzen hier nur einige Millisekunden. Das Probestück wird auch nicht in

die Lösung gehalten, sondern es wird mit 2-5 μL betropft (vgl. Abb. 4.6). Nachdem Auftragen wird die Probe mit der Schicht nach unten auf ein TEM-Grid gelegt und mit 4-6 μL Ethanol gewaschen. Durch das TEM-Grid kann sicher gestellt werden, dass die Partikel aufgefangen werden. Ein zusätzlicher Effekt ist, dass die Partikel nicht weiter in der Ätzlösung schwimmen und so nachträgliche chemische Reaktionen vermieden werden. Durch EDX-Messungen wird während der gesamten Herstellung immer wieder kontrolliert, dass die chemische Zusammensetzung der Heusler-Nanopartikel erhalten bleibt. Die Herstellung der Heuslertürmchen durch Elektronenstrahl-Lithographie wurde in Zusammenarbeit mit Martin Gottschalk entwickelt.^[78]

5. Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse, die während der Promotionszeit erarbeitet wurden, dargestellt werden. Dieses Kapitel teilt sich wie das vorherige in zwei Themen. Im ersten Bereich, werden die Ergebnisse zu dem Projekt Tunnelprozesse in granularen Gel-Systemen, vorgestellt. Im zweiten Teilbereich werden die Charakterisierung, der Vergleich der martensitischen Dünnschichten als fixierte, freistehende und als Nanopartikel-Proben erläutert.

5.1. Granulare Transportmessungen an Co-Partikeln eingebettet in Gel-Matrizen

Wie in Kapitel 4.1 erklärt, werden die Transporteigenschaften von Co-Nanopartikeln in Gelmatrizen gemessen. Dafür wurde an die mit Goldnadeln kontaktierten Proben eine Gleich- und Wechselspannung angelegt. Diese durchlief einen Bereich von -2V bis +2V. Der Strom wurde direkt gemessen. Um sicher zu stellen, dass die Gel-/Sol-Matrizen isolierend wirken, wurde vorher eine Spannungsmessung an diesen durchgeführt, die dies bestätigt.

5.1.1. SiO₂-Gele

Bei den Gelen werden einmal die Hydrogele (Abb. 5.1 a) und b)) und die Gele basierend auf Squalan (Abb. 5.1 c)) betrachtet. Bei den Hydrogelelen konnte keine lineare oder eine x^3 - Kurve als IU-Kennlinie gemessen werden, wie in Abbildung 5.1a gezeigt ist.

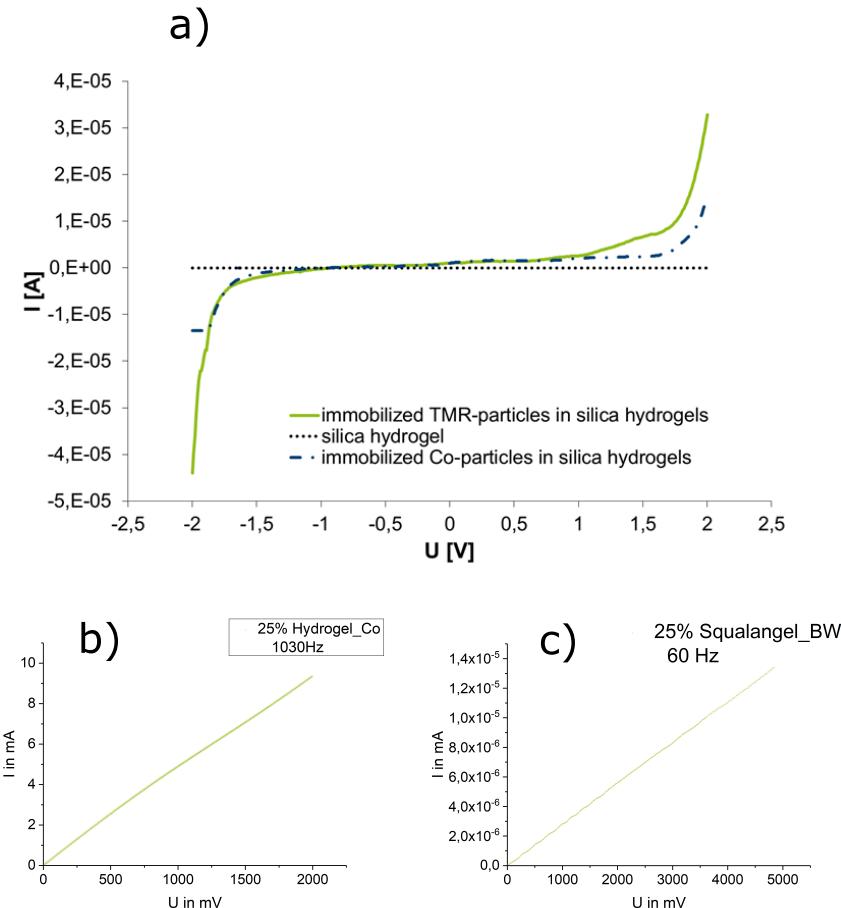


Abbildung 5.1. IU-Kennlinien der zwei verwendeten SiO_2 Gele mit eingebetteten Co-Nanopartikeln. a) zeigt die Strommessung für das Hydrogel (blau gepunktet) für TMR-Partikel (grün) und die Co-Nanopartikel (blau gestrichelt) bei angelegter Gleichspannung. In b) sieht man die IU-Kennlinie für Co-Nanopartikel eingebettet in dem Hydrogel bei angelegter Wechselspannung. c) beinhaltet die IU-Messung für Co-Partikel in der Squalan Matrix. Bei b) und c) wurde eine Wechselspannung angelegt und der positive Spannungsbereich der Messung aufgezeichnet.

Es ist zu erkennen, dass ein plötzlicher Anstieg bei den Partikeln, die aus einem TMR-Schichtsystem durch zerstoßen hergestellt wurden, und den Co-Partikeln bei etwa $\pm 2\text{V}$ zu sehen ist. Für dieses Verhalten können Ionen in Betracht gezogen werden. Durch diese kommt es zu elektrolytischen Effekten und einem Anstieg des Stroms.

Elektrolytische Randbedingungen

Bei einem Elektrolyt unterliegen Ionen in einem flüssigen Gemisch starken Anziehungskräften und im Gegensatz zu einem Festkörper mit starken Ionengittern können die coulombischen Kohäsionskräfte überwunden werden. Dadurch kann ein elektrischer Strom in der ionischen Lösung durch den Drift erzeugt werden.^[79]

Betrachtet man Abbildung 5.2, so kann man erkennen, was bei dem elektrolytischen Effekt passiert. Wird eine Spannung über zwei Elektroden (in Abbildung 5.2 gelb dargestellt) angelegt, so werden die Kationen (K^+) von der Kathode und die Anionen (A^-) von der Anode angezogen. So entstehen die in der Skizze 5.2 in dem vergrößerten Bereich dargestellten Doppelschichten. Das dadurch entstehende Potential sinkt, wie man sehen kann, exponentiell mit dem Abstand z und in Abhängigkeit des Potentials ζ an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt und der Debyelänge λ_D , die eine charakteristische Längeneinheit ist und angibt ab welchem Abstand die Überschussladung auf $\frac{1}{\epsilon}$ abgefallen ist.

$$\Psi = \zeta \cdot \exp\left(\frac{z}{\lambda_D}\right) \quad (5.1)$$

Die Doppelschicht nimmt typischerweise einige Nanometer ein. Durch den Strom in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt treten Reaktionen auf, wie zum Beispiel die Oxidation und Reduktion nachfolgender Ionen. Dadurch entsteht eine Ionenwanderung im Elektrolyt wodurch ein Elektronenfluss in den Elektroden extern aufgezeichnet wird.^[79] Dabei fällt auf, dass das Hydrogel ohne Nanopartikel dieses Verhalten nicht aufweist (siehe Abbildung 5.1a). Grund hierfür kann der Abstand der Goldkontakte sein, da die Referenzmessung gemacht wurde, ohne auf einen kleinen Abstand zwischen diesen zu achten. Dadurch kann diese größer sein als die Debyelänge und das Gel verhält sich isolierend. Bei den Messungen mit Co-Nanopartikeln wurde im Gegensatz dazu auf einen sehr kleinen Abstand geachtet. Es wird sogar das gleiche Agglomerat kontaktiert. Um das Phänomen des elektrolytischen Stroms zu verhindern, werden in den Hydrogelen die Strommessungen mit Wechselspannung durchgeführt und es zeigt sich in Abbildung 5.1b, dass eine lineare IU-Kennlinie aufgenommen wird. Dies spricht gegen die Annahme des Tunnelns und zeigt ein ohmsches Verhalten der Probe. Auch bei den Proben mit den Squalangelen, zeigt sich mit Wechselspannung ein ohmscher Verlauf.

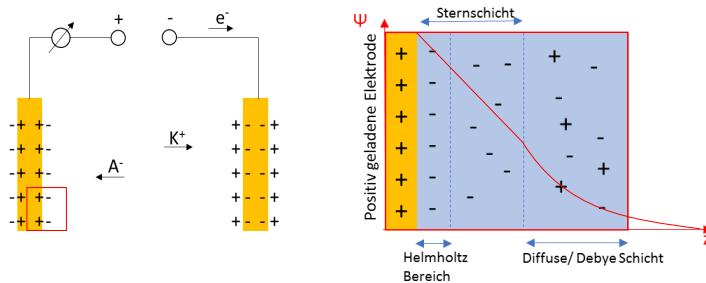


Abbildung 5.2. Schematische Darstellung der Elektrolyse. Diese findet statt, wenn eine Spannung in einem flüssigen Elektrolyt erbracht wird. Kationen werden von der Kathode und Anionen von der Anode angezogen. Durch diese Anziehung kommt es zur so genannten elektrochemischen Doppelschicht, die im zweiten Bild (dem Vergrößerten Bereich) zu sehen ist. Dabei ist die Sternschicht, welche sich direkt an der Oberfläche des Festkörpers befindet, aus gebundenen Gegenionen aufgebaut. Die Debye-Schicht entsteht durch ein Gleichgewicht von elektrostatischer Anziehung und thermischer Diffusion.

Es lässt sich abschließend über die SiO_2 -Sole mit eingebetteten Co-Nanopartikeln sagen, dass sie keine granularen Tunnelprozesse zeigen.

5.1.2. ZrO₂-Sol

Als zweite Probenserie werden die ZrO₂-Matrizen betrachtet. Da diese durch das in Kapitel 4.1 beschriebene Herstellungsverfahren keine organischen Bestandteile mehr besitzen, kann hierbei die Strommessung mithilfe von Gleichspannung durchgeführt werden. Auch hier wird die Sol-Co-Nanopartikel-Probe direkt kontaktiert und es wird eine Spannungsdifferenz von -2V bis +2V durchfahren. Der Strom wird direkt gemessen. Es haben sich dabei die IU-Kennlinien in Grafik 5.3 ergeben.

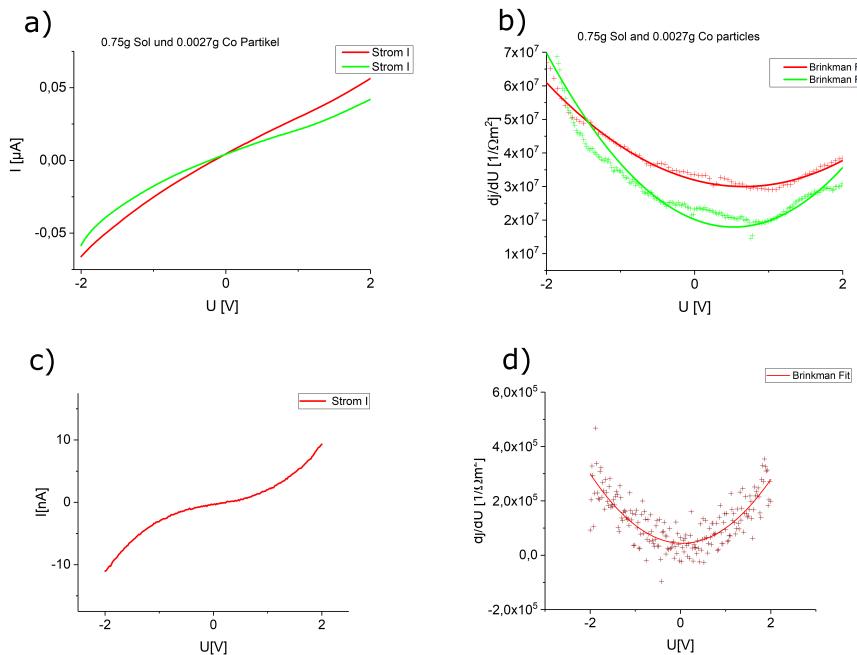


Abbildung 5.3. Transportmessungen der ZrO₂-Matrizen und die dazugehörigen Brinkmannfits. Dabei wurde auf Fehlerbalken verzichtet, da die Fits als Orientierung dienen. a) zeigt zwei direkte Messungen an einer Probe, die aus 0,75g ZrO₂-Sol und 2,7mg Co-Partikel besteht. An dieser Probe sind beispielhaft zwei IU-Kennlinien an unterschiedlichen Agglomeraten aufgetragen. In c) ist eine Messung zu sehen, die aus 2g ZrO₂ Sol und 10mg Co-Partikel besteht und durch Aufdampfen von Goldkontakte erhalten hat, über die der Strom gemessen wird. Dadurch ist ein gleichbleibender Abstand garantiert (hergestellt von Sarah Seidel). In b) und d) sind die dazugehörigen Brinkmann-Fits zu sehen

Es ist zu erkennen, dass sowohl bei den direkt als auch bei den über Goldkontakte untersuchten Proben ein Stromfluss gemessen werden konnte, der ein x^3 -Verhalten aufweist. Dieses Verhalten spricht für ein Tunnel-

strom im granularen System. Um dies zu prüfen, ist als erste Näherung der Brinkman-Fit durchgeführt worden. Es ist nur eine Näherung möglich, da hier nicht eine Tunnelbarriere betrachtet wird, sondern möglicherweise eine mehrlagige Barriere. Diese kann aus mehreren ZrO₂-Partikeln und Verunreinigungen wie Salzkristalle durch die Sole bestehen. Es kann also sein, dass der Tunnelstrom nicht nur durch ein isolierendes Partikel, sondern durch mehrere dieser Barrieren gemessen wurde.

Mithilfe des von Brinkman verwendeten Fits, können die Barriehöhe und dessen Potential für mögliche asymmetrische Tunnelbarrieren bestimmt werden. Er hat das Modell von J. G. Simmons verwendet und im Hinblick auf die Symmetrie angeglichen.^{[80][81]}

Simmons und Brinkman Modelle

Simmons hat die Stromdichte durch eine symmetrische Tunnelbarriere mithilfe des Modells der freien Elektronen berechnet.^[82] Er berechnet dabei für jeden Energiezustand über den Transmissionskoeffizienten nach dem **Wenzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Näherung)**, die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Dieser Ansatz der WKB-Näherung wird hier nur kurz angerissen und kann in^{[80][81]} nachgelesen werden. Man wählt folgenden Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\psi(x) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x)\right) \quad (5.2)$$

Da die WKB-Näherung eine quasiklassische Näherung ist, geht $\hbar \rightarrow 0$ und Terme mit diesem werden als Korrekturterme erfasst. Es ergibt sich mit

$$S(x) \approx \pm \int p(x) dx + \frac{\hbar}{i} \left[\ln \left(|S'_0|^{-1/2} \right) + \text{const} \right] \quad (5.3)$$

mit $p^2(x) = 2m(E - V(x))$. Dieser Ansatz wird in Gleichung 5.2 eingesetzt und man erhält innerhalb der WKB-Näherung:

$$\psi(x) \approx \frac{\text{const}}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) \quad (5.4)$$

Um nun den Transmissionskoeffizienten durch ein beliebiges Potential, dessen Maximalwert V_{\max} größer als die kinetische Energie des betrachteten Elektrons ist, bestimmen zu können, muss beachtet werden, dass die WKB-Näherung nur zulässig ist, wenn die Änderung des Potentials über die Wellenlänge des Elektrons sehr klein gegenüber seiner kinetischen Energie $\left|\frac{dV}{dx}\right| \lambda \ll E_{kin}$ ist und, dass die Näherung nicht an dem

klassischen Wendepunkten $p = 0$ gilt. So ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten:

$$T = \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m(V(x) - E)} dx \right). \quad (5.5)$$

Dabei wird diese Wahrscheinlichkeit mit zwei Fermi-Funktionen multipliziert. Diese geben an, ob ein bestimmter Energiezustand in der einen Elektrode besetzt ist und ob gleichzeitig in der anderen Elektrode ein freier existiert, in den das Elektron tunneln kann. Dies wird mit der Gruppengeschwindigkeit gewichtet und mit der Ladung multipliziert. Jetzt muss noch beachtet werden, dass nach dem Pauli-Prinzip ein Energiezustand mit zwei Elektronen, die entgegengesetzte Spins aufweisen, besetzt werden kann. Aus diesem Grund wird der Faktor 2 noch mit eingebracht und liefert die Nettostromdichte J , die sich aus der Differenz der beiden entgegengesetzten Stromdichten ergibt.

$$J = \frac{e}{2\pi^2} \int_0^\infty \iint [f(E) - f(E + eU)] T(E_x, U) dk_{\text{parallel}} dE_x \quad (5.6)$$

Diese Stromdichte wird mithilfe des Transmissionskoeffizienten und einem Potentialverlauf für eine mittlere Barriehöhe

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{d} \int_0^d \varphi(x) dx \quad (5.7)$$

mit $\varphi(x)$ bestimmt. Es gibt die Barriehöhe oberhalb des Fermi-Niveaus wieder und d gibt die Dicke der Tunnelbarriere an.^[82] So gibt das Modell nach Simmons bei einer Temperatur von 0K folgende Stromdichte an:

$$J(U, 0) = \frac{e}{2\pi\hbar(\beta d)^2} \cdot \left[\left(\bar{\varphi} - \frac{eU}{2} \right) \exp \left(-A \left(\bar{\varphi} - \frac{eU}{2} \right)^{0.5} \right) - \left(\bar{\varphi} + \frac{eU}{2} \right) \exp \left(-A \left(\bar{\varphi} + \frac{eU}{2} \right)^{0.5} \right) \right] \quad (5.8)$$

mit $A = \frac{e\pi\beta d\sqrt{2m}}{\hbar}$ und der Näherung, dass $\beta = 1$ gilt. Hierbei hat Brinkman die Barriere um die Asymmetrie $\Delta\varphi$ erweitert.^{[83][84]} Diese berücksichtigt eine Verzerrung der Barriere durch unterschiedliche Austrittsarbeiten bei verschiedenen Elektrodenmaterialien. Außerdem nahm er eine Vereinfachung des Modells der freien Elektronen an und mithilfe der Tunnelwahrscheinlichkeit nach der WKB-Näherung (Glg. 5.5) und der exakten Transmission für rechteckige Barrieren wird das Potential der Barriere, welches in die Transmission eingeht, zu

$$\varphi(x, U) = \varphi_1 + \frac{x}{d} (\varphi_2 - eU - \varphi_1) \quad (5.9)$$

Es ergibt sich somit ein Nettostrom nach der WKB-Näherung für T=0K von

$$J(U) = 3,16 \cdot 10^{10} \frac{\varphi^{1/2}}{d} \cdot \exp(-1,025\varphi^{-0,5}d) \cdot \left[U - \frac{A_0 \Delta \varphi}{32\bar{\varphi}^{-3/2}} eU^2 + \frac{3A_0^2}{128\bar{\varphi}} e^2 U^3 \right] \quad (5.10)$$

mit $A_0 = \frac{4d\sqrt{2m}}{3\hbar}$, $\bar{\varphi}$ in V, d in Å und J in $A/(cm)^2$.

Wird nun eine UI-Kennlinie aufgenommen und diese numerisch differenziert, so können mithilfe des parabolischen Fits die Barriereparameter (Barriereköhe und -dicke) bestimmt werden. Die parabolische Leitfähigkeit G lautet für kleine Spannungen ($eV \ll \varphi$):

$$G = \frac{dj}{dU} = A(\bar{\varphi}, d) \cdot U^2 + B(\bar{\varphi}, \Delta\varphi, d) \cdot U + C(\bar{\varphi}, d). \quad (5.11)$$

Daraus ergibt sich für die Barriereköhe:

$$\bar{\varphi}^2 = \frac{e^2 C}{32A} \left[\ln \left(\frac{h^3}{\sqrt{2\pi} e^3 m_{eff}} \sqrt{AC} \right) \right] \quad (5.12)$$

und für die Barrierendicke:

$$d = -\frac{\hbar}{\sqrt{8\bar{\varphi} m_{eff}}} \ln \left(\frac{h^3}{\sqrt{2\pi} e^3 m_{eff}} \sqrt{AC} \right). \quad (5.13)$$

Auch wenn die Herleitung hier für Dünnschichtsysteme durchgeführt wurde, kann der Brinkman Fit auch für granulare Systeme angenommen werden. Betrachtet man nun die Graphen b) und d) aus Abbildung 5.3, so kann man das parabolische Verhalten der Messpunkte und deren Fit gut erkennen. Mithilfe der Formeln 5.11 bis 5.13 und den parabolischen Parametern der Fits können die gemessenen IU-Kennlinien hinsichtlich ihrer Echtheit geprüft werden.

Brinkman-Fit angewandt auf ZrO₂-Proben

In Tabelle 5.1 sind die errechneten Werte für die Graphen aus Grafik 5.3 b) und c) zu sehen. Die dabei berechneten mittleren Barrieredicken d passen sehr gut mit der Größenverteilung der ZrO₂-Partikel (siehe Grafik 4.3) überein, wodurch damit sicher gestellt worden ist, dass ein Tunnelstrom durch diese gemessen wurde. Außerdem ist dadurch sicher gestellt, dass nur eine asymmetrische Tunnelbarriere betrachtet wurde.

Auch die Höhe der Barriere stimmt gut mit den Vorstellungen überein, die bei Tunnelementen dieser Art zustande kommen.^[85]

Name	Barrierenhöhe φ (in eV)	Barrierendicke d (in nm)
0,75g ZrO ₂ und 2,7mg Co-partikel	rot: 7,09eV grün: 4,10eV	0,54nm 0,71nm
2,0g ZrO ₂ und 10mg Co-Partikel	2,76eV	1,056nm

Tabelle 5.1. Bestimmung der Barrierenhöhe und -dicke der ZrO₂-Co-Partikel Proben mithilfe des Brinkman-Fits.

Dennoch konnte kein TMR-Effekt gemessen werden. Der Grund hierfür liegt in den verwendeten Co-Partikeln. Diese weisen hartmagnetische Eigenschaften auf und brauchen dadurch höhere externe magnetische Felder, um ihre Momente oder sogar das gesamte Partikel auszurichten. Solche Felder können mit den hier zur Verfügung stehenden magnetischen Spulen jedoch nicht erreicht werden, noch sind sie für das alltägliche Leben von Interesse.

5.1.3. Zusammenfassung

Bei den granularen Transportmessungen wurden zwei Arten von Matrizen getestet, zum Einen die gelartigen SiO₂-Gelen, die wiederum einmal auf Wasserbasis und einmal auf Squalanbasis hergestellt wurden, zum Anderen die ZrO₂-Sole. Beide Einbettungsmatrizen haben ihre Vorteile und Nachteile. Der Vorteil an den Gelen liegt darin, dass die Partikel Agglomerate auch im Nachhinein noch modulierbar bleiben. Dadurch können die Co-Partikel immer wieder neu durch externe Magnetfelder angeordnet werden. Der entscheidende Nachteil liegt jedoch darin, dass durch die großen SiO₂-Partikel kein Tunnelstrom messbar ist. Dadurch sind diese Gel-Matrizen nicht geeignet für granulare TMR-Effekte.

Die Sole unterscheiden sich auf zwei Weisen deutlich von den Gelen. Auf der einen Seite besitzen die ZrO₂-Partikel einen viel geringeren Durchmesser, wodurch ein Tunneln der Elektronen messbar ist. Der andere Unterschied besteht in der endgültigen Co-Partikel-ZrO₂-Sol-Martix. Diese ist im Gegensatz zu den Co-Partikel-SiO₂-Gel-Matrizen nicht reversibel. Das bedeutet, hierbei sind die Partikel durch das Ausheizen des Sols nicht mehr neu anordbar. Trotz des Messens des Tunnelns der Elektronen, kann auch hier kein TMR-Effekt nachgewiesen werden.

Dies kann an den Co-Nanopartikeln und ihren hartmagnetischen Eigenschaften liegen, wodurch ein Umklappen der magnetischen Momente oder der Partikel bei den hier zur Verfügung stehenden externen magnetischen Feldern nicht möglich ist.

Durch diese Arbeit konnte aber eine Sol-Matrix gefunden werden, die viele Möglichkeiten hinsichtlich des granularen TMR-Effektes liefert und somit einen Schritt in die Zukunft gebracht hat.

5.2. Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Dünnschichten und Partikel

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse über die Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Schichten in Bezug auf ihre Struktur und Eigenschaften in drei unterschiedlichen Ausgangszuständen wiedergegeben werden. Dafür wurde eine Probenserie betrachtet, die sich unterschiedlich stark in dem martensitischen oder austenitischen Phasen bei Raumtemperatur befindet. Der Grund dafür ist im Phasendiagramm in Kapitel 2.2 in Abbildung 2.8 zu erkennen. Auf Grund der unterschiedlichen Konzentration von Gallium in den Legierungen verschiebt sich die Phasentransformationstemperatur und die Proben können auch bei Raumtemperatur in der hoch geordneten austenitischen Phase oder noch in der martensitischen Phase befindlich sein.

Zu Beginn werden die Schichten auf Substrat hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen und ihrem Erscheinungsbild untersucht. Danach werden die freistehenden Schichten betrachtet und abschließend die Partikel besprochen. Es stellen sich bei diesen folgende Fragen:

- Weisen die Partikel die gleiche kristalline Struktur wie die Schichten auf?
- Hat die Phase (Martensit oder Austenit) einen Einfluss auf die Form der Partikel?
- Wie verhalten sich die Partikel in Bezug auf die reversible Phasentransformation vom Martensit zum hochgeordneten Austenit?
- Wie sehen die magnetischen Eigenschaften der Partikel im Vergleich zu den Schichten aus?

Bevor die einzelnen Proben besprochen werden, sollen diese in Tabelle 5.2 aufgelistet werden. Es sind die Zusammensetzungen der einzelnen Proben zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die statistisch berechneten Werte gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Dabei muss genannt werden, dass die bestimmten Zusammensetzungen einen Fehler von $\pm 1\%$ aufweisen können.

Name	berechnete Zusammensetzung	durch EDX bestimmte Zusammensetzung
A	Ni: 50,00% Mn: 32,50% Ga: 17,50%	Ni: 52,46% Mn: 31,23% Ga: 16,31%
B	Ni: 50,00% Mn: 31,00% Ga: 19,00%	Ni: 49,90% Mn: 30,06% Ga: 20,04%
C	Ni: 50,00% Mn: 30,50% Ga: 19,50%	Ni: 47,23% Mn: 28,72% Ga: 24,05%
D	Ni: 50,00% Mn: 28,00% Ga: 22,00%	Ni: 52,48% Mn: 25,75% Ga: 21,76%

Tabelle 5.2. Auflistung der in dieser Arbeit betrachteten Proben. Probe A befindet sich mehr in der martensitischen Phase. Probe D liegt im Gegensatz dazu mehr in der austenitischen Phase. Die Proben B und C sind in dem Zwischenbereich anzusiedeln.

5.2.1. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten gebunden auf MgO-Substrat

Wie bereits genannt, werden zuerst die auf MgO-Substrat gebundene Proben betrachtet. In Abbildung 5.4 sind mithilfe des Rasterelektronenmikroskops die Oberflächen der vier Proben abgebildet worden. Man kann erkennen, dass in Probe A, obwohl die Heuslerschicht auf einem MgO-Substrat gebunden ist, martensitische Strukturen vorliegen. Die hier zu erkennenden Strukturen deuten darauf hin, dass es sich um Zwillingsgrenzen des Typs X handelt. Diese sind allerdings nur sehr schwach ausgebildet. Die austenitische Probe D weist im Gegensatz dazu eine sehr glatte Oberfläche auf. Bei den Proben B und C sind auch keine Strukturen oder Rillen zu finden. Der Grund dafür kann darin liegen, dass sie sich in der austenitischen Phase befinden oder sie durch das MgO-Substrat stark gebunden sind und dadurch in der glatten Struktur gehalten werden. Außerdem fällt auf, dass bei allen Proben kleine Löcher zu sehen sind. Diese müssen beim Sputterprozess entstanden sein, sind jedoch für die Experimente hier nicht relevant.

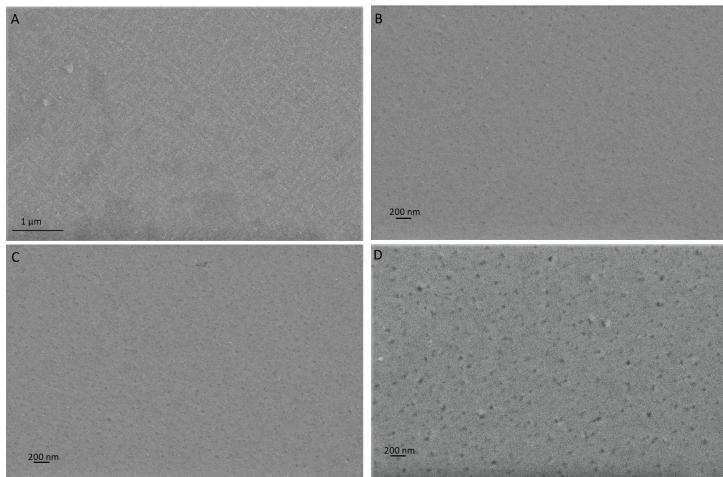


Abbildung 5.4. REM-Aufnahmen der vier Proben gebunden auf MgO-Substrat. A zeigt die martensitische Probe, bei der auch eine leichte martensitische Rillen-Struktur erkennbar ist. B und C zeigen die Zwischenbereiche an. Hier sind keine martensittypischen Oberflächen zu beobachten. Abbildung D zeigt Probe D, welche sich in der austenitischen Phase befindet, weshalb nur die glatte Oberfläche zu betrachten ist.

Neben dem Oberflächenprofil sind die kristallinen Strukturen der einzelnen Phasen von besonderem Interesse. Dafür wurden mithilfe der XRD-Messungen die fundamentalen Reflexe der einzelnen Proben bestimmt. Es werden die in Kapitel 3.2 beschriebenen RSMs verwendet, um neben den Gitterkonstanten parallel zur Schichtebene auch die senkrecht zu dieser bestimmten zu können. Auch können durch diese Methode Informationen zu den möglichen Zwillingsgrenzen erhalten werden. Dies liegt daran, dass der Röntgenstrahl eine Fläche von einigen Quadratmillimetern beleuchtet, diese ist deutlich größer als die martensitischen Varianten. Es werden somit Ensembles von Varianten mit unterschiedlichen Orientierungen vermessen. Hat die Probe eine gewisse Dicke, können mithilfe des RSMs auch die Überstrukturen bestimmt werden.

In Abbildung 5.5 sind zu den vier Proben die RSMs gezeigt. Bei allen betrachteten wir die [010] Zonenachse, sprich die q_x-Achse zeigt entlang der Substratebenen ([110]-MgO) und die q_z-Achse ([001]-MgO) dementsprechend entlang der Substratnormalen. Auch ist in allen Grafiken der (040)-MgO-Peak zu sehen ($q_x = 0\text{nm}^{-1}$ und $q_z = 9,5\text{nm}^{-1}$), der jedoch für die weiteren Aussagen nicht von Bedeutung ist. Es ist zu sehen, dass das RSM bis auf geringe Variationen spiegelsymmetrisch zur q_z-Achse ist. Das bedeutet, dass die Proben, egal ob sie sich mehr in der marten-

sitischen oder austenitischen Phase befinden, die von Substrat (MgO) ausgeprägte vierzählige Symmetrie aufweisen.

In allen vier RSMs kann man wie bei dickeren Proben vier Hauptgruppen von Reflexen erkennen. Bei $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$ sind die (004) und (040) Peaks zu sehen. Bei $q_x = \pm 3,3 \text{ nm}^{-1}$ befinden sich die (204) und ($\bar{2}04$) Peaks. Die dritte und für die martensitische Phase vierte Gruppe befinden sich bei $q_x = \pm 3,5 \text{ nm}^{-1}$. Es sind die Peaks (602) bzw. ($\bar{6}02$). Die in Abbildung 5.5 C bestimmte Indizierung der Martensitphase ist angelehnt an die reziproken Gitterparameter der zugehörigen kubischen L_2_1 -Struktur (siehe Abbilung 3.1). Dies ist möglich, da die martensitische Umwandlung eine Verzerrung des kubischen Gitters ist.

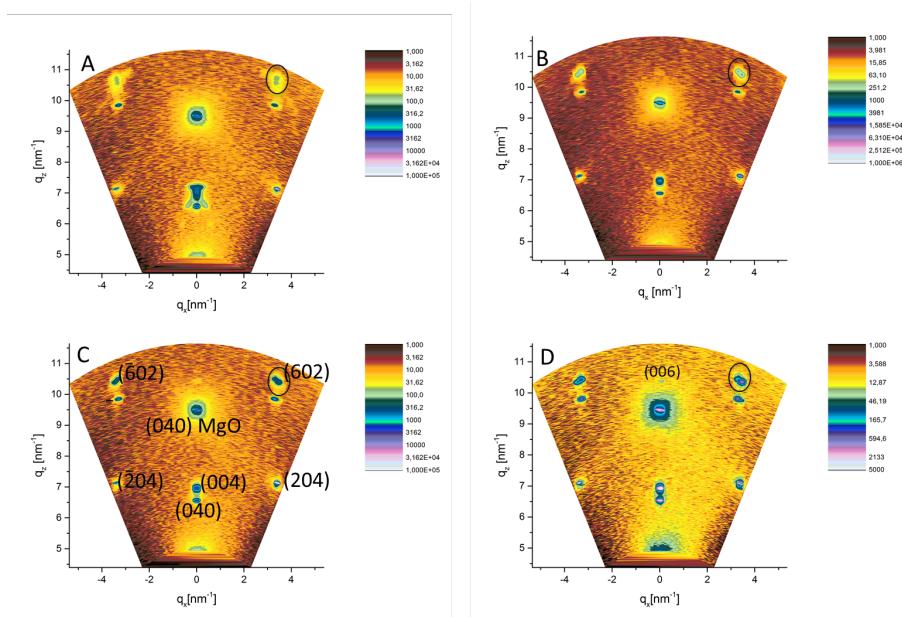


Abbildung 5.5. RSMs der vier Proben fixiert auf MgO -Substrat. A zeigt Probe A, welche sich hauptsächlich in der martensitischen Phase befindet. Grafiken B und C zeigen die Proben in den Zwischenbereichen und D zeigt die Probe D, welche sich hauptsächlich in der austenitischen Phase befindet. In Abbildung C sind die Hauptpeaks symbolisch für alle RSMs mit deren Gittervektoren beschriftet. Außerdem ist in allen Abbildungen der (602)-Peak markiert, um die Aufspaltung bei einer Verzwilligung deutlich zu zeigen.

Neben den gerade genannten fundamentalen Peaks, sollten die RSMs auch die Überstrukturen zeigen. Dies ist jedoch nicht möglich gewesen, da die hier betrachteten $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5-x}\text{Ga}_x$ -Schichten auf Grundlage ih-

rer sehr geringen Dicke (60 nm) eine zu geringe Intensität aufweisen. In der Dissertation von Dr. Robert Niemann sind solche Überreflexe für Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Ga_x-Legierungen (1 μm) zu sehen.^[14]

Man kann dennoch einige Aussagen mithilfe der erstellten RSMs treffen. Zum einen kann gesagt werden, dass alle Proben noch teilweise martensitische Anteile aufweisen. Wäre dies nicht der Fall, so würden die jetzt beschriebenen Aspekte noch deutlicher hervorstechen. Es ist zu sehen, dass sich die Aufspaltung des (602)- bzw. (004)-Peaks in zwei miteinander verbundene Peaks mit Zunahme des Ga-Gehalts verringert. Die Probe A_{MA} in Abbildung 5.5 A (der Index MA steht für Martensit) weist ein Ga-Gehalt von 16,31% auf, wohingegen die Probe D_A in Abbildung 5.5D (der Index A steht für Austenit) ein Ga-Gehalt von 21,76% besitzt. So sind bei den Proben A_{MA} und B_{MA} noch zwei Peaks zu sehen, bei der Probe D_A jedoch nur noch einer. Auch der (004)-Peak verändert mit Zunahme der Ga-Konzentration seine Form. Für die Probe A_{MA} in Abb. 5.5A sieht man bei diesem Reflex ein Verschmieren. Dies kann zustande kommen, da sowohl modulierte 5M Strukturen als auch nicht modulierte martensitische Phasen vorhanden sind.^{[14][86]} Bei der Probe D_A in RSM 5.5D kommt ein weiterer fundamentaler Peak hinzu. Der (006)-Peak kommt zustande, wenn eine hohe chemische Ordnung der Probe vorhanden ist und kann damit erklärt werden, dass die Intensität dieses Reflexes von der unterschiedlichen Besetzung der Untergitter abhängt. Dafür muss die Probe mindestens eine B2-Kristallstruktur aufweisen.

Betrachten wir zum Schluss noch einmal die Reflexe um die (602)_{MA} bzw. (004)_{MA} Peaks. Die erwähnte Aufspaltung ergibt sich durch eine relative Verkipfung der martensitischen Varianten. Wenn der (602)_{MA} bzw. (004)_{MA} Peak auch eine solche Aufspaltung aufzeigt, kommen sie als Konsequenz der monoklinen Verzerrung zustande. Diese Aufspaltungen zeigen noch einmal, dass es sich bei den betrachteten Proben um Zwillingsgrenzen des Typs X handelt. Außerdem kann mithilfe der XRD-Daten das Verhältnis der c-Achse zur a-Achse bestimmt werden. Dieses Achsenverhältnis beträgt zum Beispiel bei der Probe A, bei der das martensitische Verhalten besonders hervor sticht 0,920. Dieser Wert sagt aus, dass die Probe eine tetragonale Verzerrung aufweist, was für die martensitische Phase typisch ist. Bei der austenitischen Phase beträgt dieses Verhältnis 1, da ein kubisches Kristallgitter vorliegt.

Um die magnetischen Eigenschaften und deren Verhalten bei der Phasentransformation betrachten zu können, werden anhand einer Probe aus dem Zwischenbereich das magnetische Moment für unterschiedliche

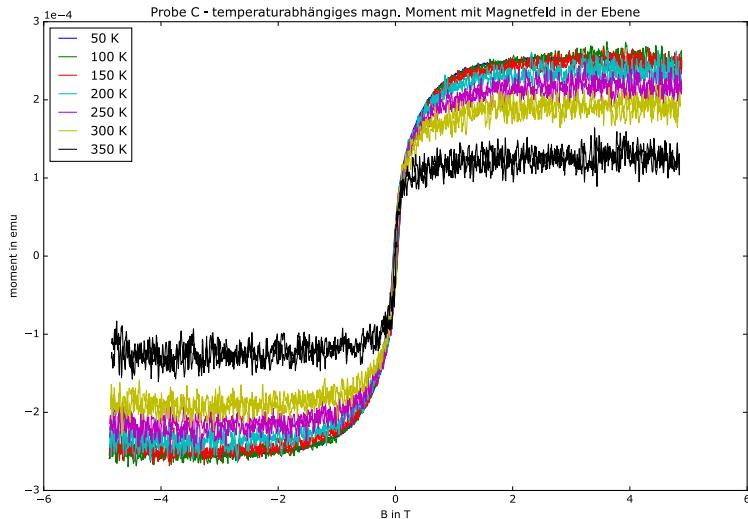


Abbildung 5.6. Magnetisches Moment der Probe C ($V=2,4 \cdot 10^{-4} mm^3$) für unterschiedliche Temperaturen. Das externe Feld durchfährt Feldstärken von -5 T bis +5 T. Das magnetische Moment der $Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Ga_x$ -Legierung weist eine Temperaturabhängigkeit in Bezug auf die Sättigung auf. Da die Probenstücke sehr klein sind, kommt es zu starkem Rauschen und Fehlerbalken wurden deswegen bei allen VSM Messungen weggelassen.

Temperaturen gemessen. In diesem Abschnitt wird die Probe C betrachtet. Sie weist eine Zusammensetzung von $Ni_{47,23}Mn_{28,72}Ga_{24,05}$ auf. Bei dieser Zusammensetzung ist der Mangangehalt wie in Kapitel 2.2 beschrieben erhöht worden von 25% auf 28,72%, was nach Enkovaara et al. zu einer temperaturabhängigen Verringerung der Magnetisierung führen soll.^[27] Aus diesem Grund wurden mithilfe des VSMs die magnetischen Momente in-plane für Temperaturen von 50 K bis 350 K durchgeführt. In Abbildung 5.6 sind die Hysteresekurven der Probe C für die unterschiedlichen Temperaturen zu sehen. Dabei ist das magnetische Moment gegen das externe magnetische Feld aufgetragen. Das externe magnetische Feld durchlief dabei einen Intervall von -5 T bis +5 T. Es wurde eine Schicht mit einer Größe von $(2 \cdot 2) mm^2$ betrachtet. Die Schicht fasst mit ihrer Schichtdicke von 60 nm ein Volumen von $2,4 \cdot 10^{-4} mm^3$. Als erstes fällt bei der Messkurve des magnetischen Moments auf, dass keine Hysterese vorhanden ist oder diese sehr schmal ausfällt. Dies gibt das weichmagnetische Verhalten der Probe C wieder. Dieses Verhalten wurde auch

von unterschiedlichen Arbeitsgruppen an unterschiedlich zusammengesetzten NiMnGa-Schichten nachgewiesen.^[87] Zudem wird die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung nachgewiesen. Bei 50K besitzt die Schicht ein magnetisches Moment von $\pm 2,52 \cdot 10^{-4} \text{emu}$. Dies entspricht einer Magnetisierung von $1052 \pm 52 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ (oder: $1052 \pm 52 \frac{\text{emu}}{\text{cc}}$). Zwecks einer Vergleichbarkeit mit den Literaturwerten, werden die Magnetisierungen neben der SI-Einheit auch in $\frac{\text{emu}}{\text{cc}}$ angegeben.^{[87][88][89]} Bei einer Temperatur von 350 K hat sich diese jedoch schon halbiert und beträgt nur noch ca. $525 \pm 26 \cdot 10^3 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ (entspricht: $525 \pm 26 \frac{\text{emu}}{\text{cc}}$). Die Magnetisierung bei 350 K stimmen mit Literaturwerten für Ni₂MnGa-Dünnschichten überein. Annadurai et al. haben für 100 nm dicke Ni₂MnGa-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Druckeinstellungen bei der Deposition hergestellt wurden, Magnetisierungen von ca. $400 \frac{\text{emu}}{\text{cc}}$ gezeigt.^[87] Im Graphen 5.7 werden die Magnetisierungen gegen die Temperatur dargestellt. Dabei wird noch einmal deutlich, dass diese mit der Temperatur abnimmt. Der Grund dafür kann sein, dass eine Phasentransformation oberhalb von 350 K stattfindet oder die Curietemperatur der Probe erreicht wird (siehe im Phasendiagramm 2.8 den grünen(T_C) und roten(T_M) Graph in Kapitel 2.2). Dies ist jedoch aus technischen Gründen nicht möglich nachzuweisen, aber auch der Fit über die ermittelten Werte lässt dies vermuten.

Zusammenfassend ist zu den Proben auf MgO-Substrat zu sagen, dass sie in Bezug auf ihre Oberfläche das erwartete Erscheinungsbild aufweisen. Die martensitische Probe weist die für die martensitische Phase typischen Rillen (zwar sehr gering aber erkennbar) auf und die Oberfläche der austenitischen Probe ist glatt. Außerdem sind mithilfe der RSMs zwar nicht die charakteristischen Überstrukturen nachgewiesen worden, aber man kann durch die Analyse der einzelnen Peaks dennoch einen deutlichen Unterschied zwischen den martensitischen und den austenitischen Proben aufstellen. Zudem konnte durch diese Messmethode nachgewiesen werden, dass alle Proben, egal ob im Martensit oder Austenit, die vom Substrat ausgeprägte vierzählige Symmetrie aufweisen. Zum Schluss konnten die weichmagnetischen Eigenschaften und die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes durch die VSM-Messungen nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse sollen nun bei den freistehenden Schichten und den Nanopartikeln auch geprüft und verglichen werden.

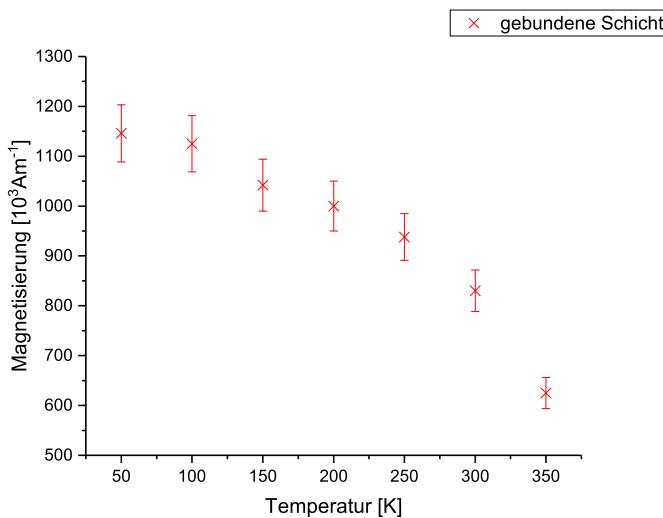


Abbildung 5.7. Magnetisierung der Probe C ($V=2,4 \cdot 10^{-4} mm^3$) ist gegen die eingestellten Temperaturen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Magnetisierung mit steigender Temperatur abnimmt. Der Fehler wird mit 5% abgeschätzt.

5.2.2. Freistehende Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Schichten

In diesem Kapitel werden die Proben A-D als freistehende Schicht betrachtet. Diese sind wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, hergestellt worden. Im Gegensatz zu den Proben auf Substrat werden hierbei die Analysen mithilfe des TEM's durchgeführt. Da die Schichten etwa 60 nm dick sind, können Aufnahmen durch die Transmissionselektronenmikroskopie gemacht werden.

Zuerst sollen auch hier die Proben auf ihr äußerliches Erscheinungsbild analysiert werden. In Abbildung 5.8 sind TEM-Aufnahmen jeder Probe zu sehen. Es fällt direkt auf, dass die Proben viel deutlicher ihre martensitische bzw. austenitische Struktur aufweisen.

Eine Vermutung ist, dass die freistehenden Schichten nicht mehr durch ein Substrat gebunden und somit gehindert werden. Außerdem soll auch hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die löchrige Struktur nicht im Zusammenhang mit der Freistellung der Schichten steht. Diese haben keine Einflussauf die hier dargestellten Ergebnissen und können durch leichte Verschmutzungen oder Proben beim Sputterprozess entstanden sein.

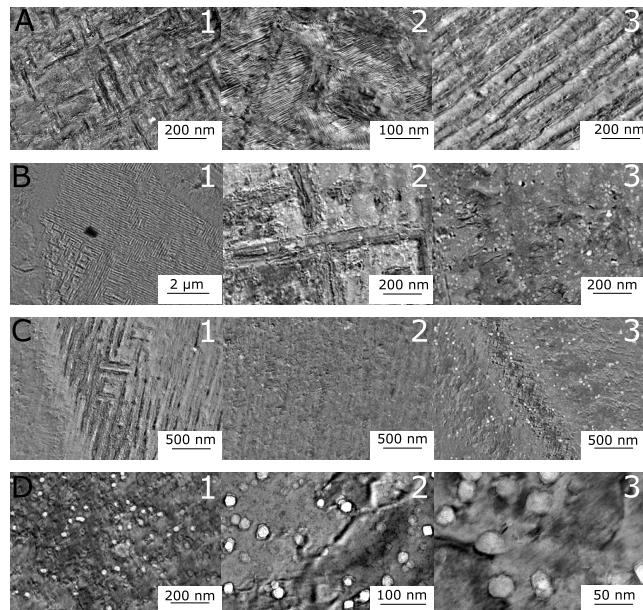


Abbildung 5.8. TEM-Aufnahmen der vier Proben freistehend auf einem TEM-Grid. A zeigt die martensitische Probe, bei der eine starke martensitische Rillen-Struktur erkennbar ist. B und C zeigen die Zwischenbereiche an. Hierbei fällt auf, dass es sowohl martensitische als auch austenitische Bereiche auf den freistehenden Schichten gibt. Abbildung D zeigt Probe D, welche sich in der austenitischen Phase befindet, weshalb nur die glatte Oberfläche zu betrachten ist. Wie bei den gebundenen Schichten sind auch hier die Löcher zu erkennen, die durch leichte Verschmutzungen oder Proben beim Sputterprozess entstanden sein können.

Die Proben aus dem Zwischenbereich (Probe B und C) lassen an den TEM Bildern (Abb. 5.8 B1 und C1) gut den Bereich erkennen, in dem die martensitische Struktur auf die austenitische Phase trifft. Außerdem wird anhand der Aufnahmen wie bei der Analyse der Schichten auf Substrat deutlich, dass es sich hier um martensitische Strukturen mit dem Typ X Zwillingsgrenzen handelt, da sie sich im Nanometerbereich befinden. Ein weiterer interessanter Punkt ist bei der martensitischen Probe A zu erkennen. Die Bilder 1 und 3 weisen eine große Rillenstruktur auf. Werden diese weiter aufgelöst, so kann eine feinere Struktur zwischen diesen Bereichen erkannt werden. Dieses Phänomen spricht eher für Zwillingsgrenzen des Typ Y. Es liegt also der Fall vor, dass hier Proben betrachtet werden, die sowohl den Typ X also auch den Typ Y von Zwillingsgrenzen aufweisen. Die austenitische Probe weist wie die REM Aufnahmen bei den Proben auf Substrat eine glatte Oberfläche auf. Da diese jetzt freistehend ist, kommt es zu leichter Wellenbildung der Fläche, die auch in den Aufnahmen D1-D3 von Abbildung 5.8 aufgezeigt werden. Eine letzte Auffälligkeit besteht darin, dass die austenitischen Bereiche deutlich mehr die Lochstruktur aufweisen, die schon bei den Schichten auf MgO-Substrat auffällig gewesen sind. Ein Grund kann darin liegen, dass das kubische Gitter der austenitischen Phase nicht so strapazierfähig ist wie die verzerzte Form in der martensitischen Phase.

Um der löchrigen Struktur auf die Spur zu kommen, sind EDX-Analysen durchgeführt worden. Die EDX-Messungen sind in Grafik 5.9 aufgelistet. Die EDX-Aufnahmen wurden am TEM im STEM-Modus aufgenommen, wie bei den EDX-Messungen zu Beginn muss hierbei ein Fehler von 1% beachtet werden. Betrachtet man die einzelnen Mappings, so fällt auf, dass bei der löchrigen Struktur die einzelnen Legierungsbestandteile verschwinden. Es scheint, als ob zuerst das Ga, dann die Ni-Anteile und in den besonders auffälligen porösen Bereichen auch das Mn verschwindet. Da diese Struktur jedoch auch schon bei den Proben, die auf Substrat fixiert sind, zu sehen ist, kann hierdurch gezeigt werden, dass die verwendete Ätzlösung die Probe nicht besonders angreift. Auch bei einem Linescan, der an der Probe A durchgeführt wurde, kann man zeigen, dass die Konzentration über lange Bereiche in der Probe konstant bleibt. Auch dies bestätigt, dass Chrom-Etch die Probe nicht angreift (Abb. 5.10).

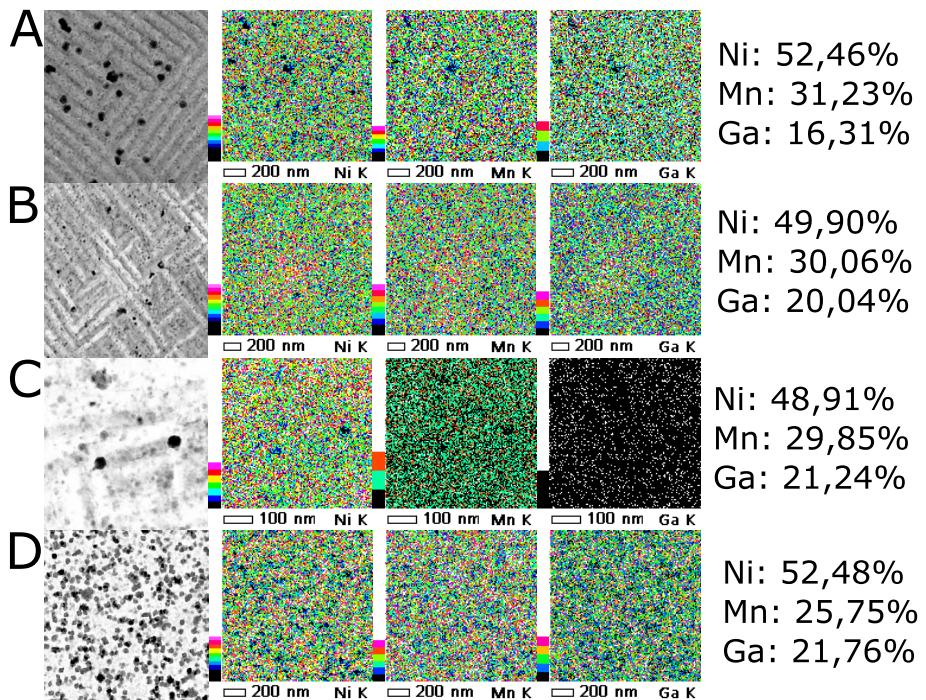


Abbildung 5.9. EDX-Mappings der freistehenden Proben A-D. Neben den Mappings sind die aus den Mappings bestimmten prozentualen Konzentrationen der einzelnen Proben angegeben. Man kann anhand der einzelnen Mappings sehr gut erkennen, dass in den lôchrigen Bereichen die Elemente weniger haufig bis gar nicht vorkommen.

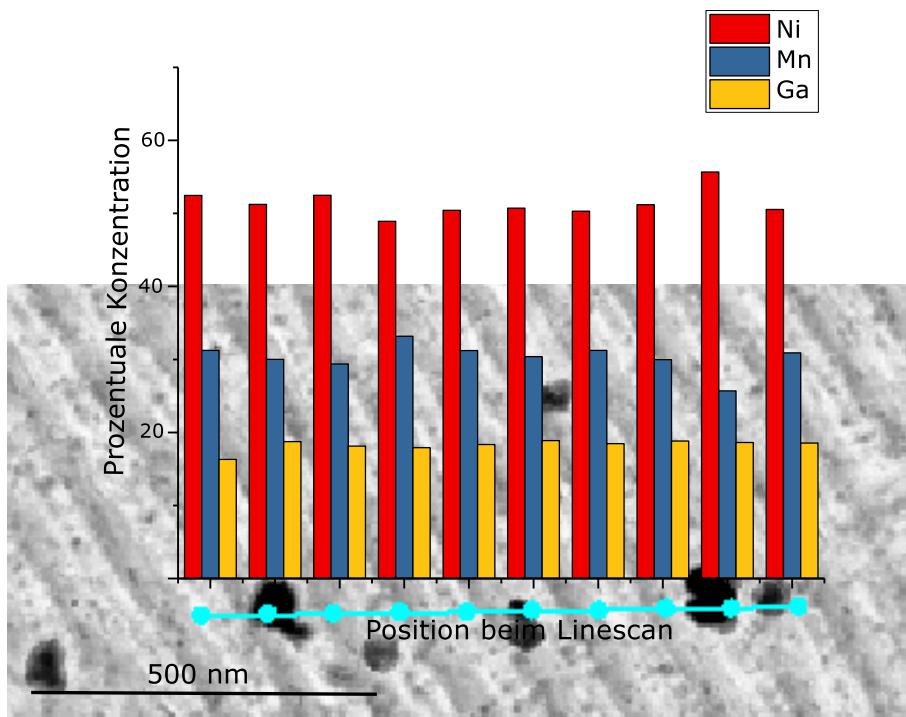


Abbildung 5.10. EDX-Linescan über den blau markierten Bereich der Probe A. Hierbei wurde eine Strecke über 500 nm abgescannt.

Um nun die Veränderungen in der kristallinen Struktur der Proben zu analysieren, sind RSMs nicht geeignet. Für das Freistellen der Proben sind nur kleine Bruchstücke von $(2 \cdot 2) \text{ mm}^2$ verwendet worden. Dies führt zwangsläufig zu sehr geringen Intensitäten bei der Röntgenbeugung. Aus diesem Grund wird die Elektronenbeugung verwendet. Die Beugungsbilder sind in Grafik 5.11 zu sehen. Hierbei ist die martensitische Probe links und die austenitische Probe rechts. Deutlich zu erkennen sind die Hauptpeaks (400) , (220) , (200) , (040) , (020) und die symmetrisch entgegengesetzten Peaks. Außerdem sind die Überstrukturen deutlich zu sehen. Zwischen den Hauptpeaks können fünf weitere Peaks gezeigt werden. Dies zeigt, dass in der martensitischen Phase die 5M-Struktur vorliegt. Zudem kann durch Bestimmen des Verhältnisses von c- zur a-Achse (die Verhältnisse sind in der Grafik 5.11 oberhalb des jeweiligen Beugungsbild nachzulesen) gezeigt werden, dass eine Transformation von der kubischen Struktur zur tetragonalen Struktur stattgefunden hat. Das Verhältnis ergibt sich, wenn man die Satelliten-Peaks um die

Hauptreflexe betrachtet. Dabei ergibt die c-Achse die Strecke zwischen den äußeren und die a-Achse die Strecke zwischen den inneren Peaks. Die Satelliten-Peaks kommen nur in der martensitischen Phase vor. Betrachtet man die Zwischenbereiche (5.11 B und C), so kann festgestellt werden, dass die Beugungsbilder sowohl sehr deutlich die 5M-Struktur für den Martensit zeigen, es aber auch Bereiche gibt, in denen die Intensität der Überstruktur nachlässt, wenn nicht sogar ganz verschwindet. Dies kann ein Zeichen dafür sein, dass auch austenitische Bereiche in der Probe vorhanden sind. Dies unterstützen die TEM-Aufnahmen, die von den Proben gemacht wurden, bei denen sowohl die martensitische als auch austenitische Phase aufgenommen werden konnte. Darüber hinaus ist zu sagen, dass das c/a-Verhältnis immer weiter gegen 1 läuft. Wenn c/a=1 ist, wäre eine kubische Struktur vorhanden. Durch die Tendenz in Richtung 1 wird somit deutlich gezeigt, dass die martensitische Phase immer mehr in die austenitische Phase übergeht. Probe D zeigt im Vergleich zu den anderen drei Proben ein perfektes Beugungsbild eines kubischen Gitters, welches für die austenitische Phase typisch ist. Zum Schluss soll noch erwähnt werden, wenn die freistehenden mit den gebundenen Proben verglichen werden, ist das c/a-Verhältnis bei den freistehenden Proben deutlich größer als bei den gebundenen. Das liegt, wie schon genannt daran, dass die freistehenden Heuslerschichten nicht mehr durch das Substrat in ihrer Transformation gehindert werden.

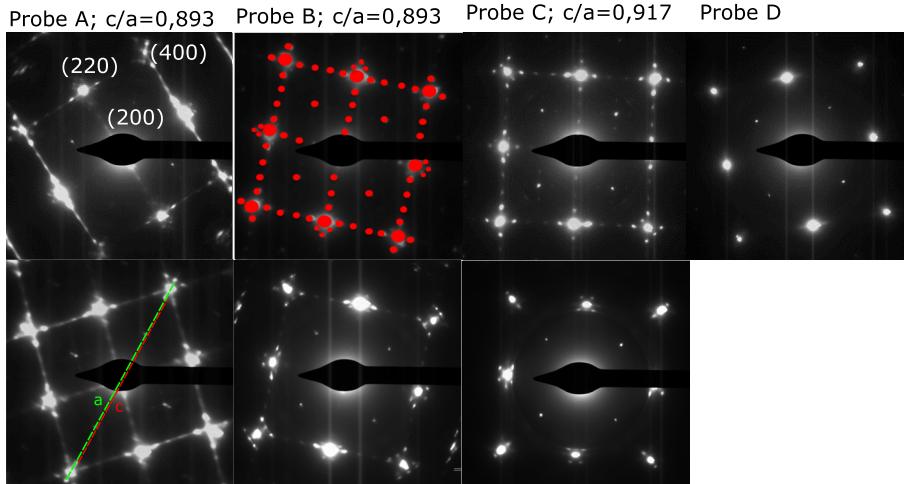


Abbildung 5.11. Elektronenbeugungsbilder der Proben A-D unter der Zonenachse [001]. Zu erkennen sind die Hauptpeaks (220), (200), (400) sowie bei den martensitischen Phasen die gewünschten Überstrukturen, die bei der Probe B durch rote Punkte hervorgehoben sind. Das Verhältnis c/a kann qualitativ durch das Verhältnis der Satelliten-Peaks bestimmt werden, wie bei Probe A im unteren Bild eingezeichnet ist.

Wie bei den Schichten auf Substrat, sollen auch die freistehenden Proben in Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften analysiert werden. Hier wird als Beispielprobe die Heuslerlegierung C verwendet. Dafür wird das TEM-Grid mit darauf befindlicher Probe C mit einem Volumen von $2,4 \cdot 10^{-4} mm^3$ in das VSM eingebaut und es wurde für unterschiedliche Temperaturen das durch ein externes Feld hervorgerufene magnetische Moment gemessen. Dabei geben die einzelnen Messungen nur einen Richtwert an. Genau wie bei den RSMs ist hier das Problem, dass nur eine sehr kleine Probe vermessen werden kann und dadurch zum Einen ein größeres Rauschen zustande kommt und zum Anderen zu größeren Artefakten führt. In Graph 5.12 sind die magnetischen Momente für eine Temperaturbereich von 100 K (5.12a)) bis 350 K (5.12d)) über das externe magnetische Feld aufgezeigt. Obwohl die Hysteresekurven bei hohen externen Feldern auseinander driften, kann man dennoch die Temperaturabhängigkeit erkennen. Der Grund für dies liegt in einer Kombination aus dem thermischen Drift und der Steuerung des VSMS. Hierbei wird die eingestellte Temperatur verzögert erreicht, wodurch dieser Drift deutlich zu erkennen ist. Wie bei der Probe gebunden auf Substrat, nehmen die Sättigungsfelder mit steigender Temperatur ab. Ebenso ist das weichmagnetische Verhalten der Probe wieder zu erkennen.

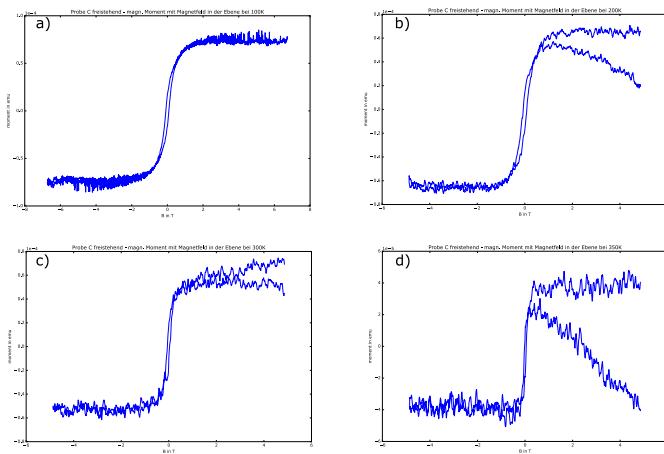


Abbildung 5.12. Magnetisches Moment der Probe C freistehend ($V=2, 4 \cdot 10^{-4} mm^3$ für unterschiedliche Temperaturen. Das externe Feld durchfährt Feldstärken von -5 T bis +5 T. In a) wird das magnetische Moment für eine Temperatur von 100 K dargestellt, bei b) ist der Verlauf für eine Temperatureinstellung von 200K zu sehen. c) zeigt dies für 300K und d) zeigt die Hysteresekurve bei 350K. Hierbei muss erwähnt werden, dass der Drift der Hysteresekurve durch eine Kombination aus thermischen Drift und der verzögerten Temperaturerstellung der dazugehörigen Amplitude entsteht. Dies wurde bei der Bestimmung des magnetischen Moments herausgerechnet.

Außerdem fällt auf, dass die Magnetisierung im Gegensatz zu der gebundenen Probe deutlich geringer ist. Sie beträgt bei einer Temperatur von 100 K $377,78 \pm 18,88 \cdot 10^3 \frac{A}{m}$ (entspricht: $377,68 \pm 18,88 \frac{emu}{cc}$) und bei 350 K immer noch $197,15 \pm 9,85 \cdot 10^3 \frac{A}{m}$ (entspricht: $197,15 \pm 9,85 \frac{emu}{cc}$). Die Größenordnung ist wie bei den gebundenen Schichten aber immer noch passend zu der in der Literatur angegebenen Werten.^{[87][88][89]} Ein Grund für den Abfall kann darin liegen, dass das Volumen der Probe, etwas größer ausfällt als bei der Heuslerschicht auf Substrat, da ein etwas größeres Probenstück verwendet wurde, um Verluste (Abreißen von Probenecken und -Rändern) ausgleichen zu können. Zwar nimmt die Hysteresebreite etwas zu, dennoch ist auch bei der Probe eine ferromagnetisches Verhalten zu erkennen. Es kann somit bestätigt werden, dass das Freistellen der Probe, das magnetische Verhalten nicht signifikant verändert hat.

Durch Auftragen der aus dem magnetischen Moment bestimmten Magnetisierung gegen die angelegte Temperatur kann gezeigt werden, dass wie bei den gebundenen Schichten wegen Erreichen der Curietemperatur

und/ oder einer bevorstehenden Phasentransformation die Magnetisierung mit steigender Temperatur abnimmt (siehe im Phasendiagramm 2.8 den grünen (T_C) und roten (T_M) Graph in Kapitel 2.2). (Vgl. Abbildung 5.13)

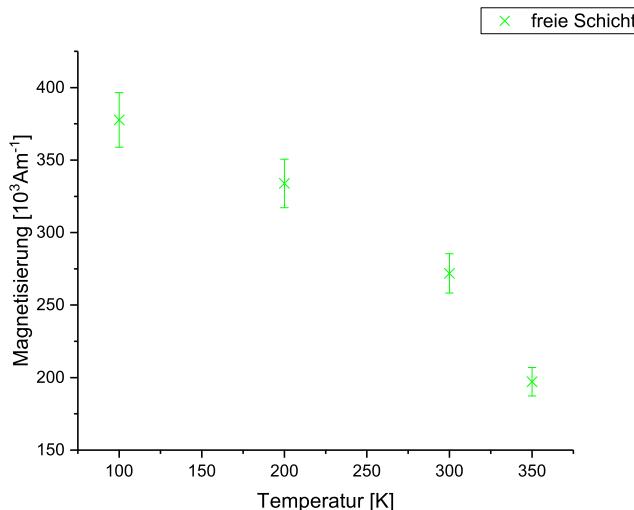


Abbildung 5.13. Magnetisierung der freistehenden Schicht in $\frac{A}{m}$ aufgetragen gegen die Temperatur in K. Wie bei den fixierten Schichten kann hier das Abfallen der Magnetisierung mit steigender Temperatur gezeigt werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die freistehenden Schichten das erwartete Verhalten und Erscheinungsbild aufweisen. Die martensitischen Schichten weisen noch deutlicher als im gebundenen Zustand das typische Rillenmuster auf. Auch die austenitischen Proben sehen leicht gewellt aus, dies röhrt jedoch daher, dass sie durch das Nassätzen mit Chrome-Etch und anschließendem Spülen mit Ethanol leichte Falten auf dem TEM-Grid bilden. Betrachtet unter einer höheren Auflösung, besitzen sie eine charakteristisch glatte Struktur. Diese Erscheinungsbilder konnten zudem mithilfe der Elektronenbeugungsbilder nachgewiesen werden. Anhand dieser können die Satelliten-Peaks und die übergeordneten Strukturen der martensitischen Phase und die kubische Struktur der austenitischen Phase sichtbar gemacht werden. Durch die EDX-Mappings und die anschließende Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung konnte über große Flächen gezeigt werden, dass das hier entwickelte Ätzverfahren die Legierungszusammensetzungen in

diesen nicht beeinflusst hat. Anhand der Mappings und der Linescans kann sogar die vorher festgelegte Zusammensetzung der Proben noch nachgewiesen werden, dass bedeutet, dass alle Elemente Ni, Mn und Ga nicht aus der Schicht durch Verwendung des Chrome- Etch entfernt wurden. Durch die VSM-Messungen konnte gezeigt werden, dass auch die freistehende Schicht ein weichmagnetisches Verhalten aufweist und die Magnetisierung wie bei den gebundenen Schichten mit der Temperatur abnimmt.

5.2.3. Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Nanopartikel

In diesem Abschnitt werden die durch Elektronenstrahllithographie hergestellten Nanopartikel in Bezug auf ihre Form, Größe, kristalline Struktur und magnetischen Eigenschaften untersucht. Dabei sollen auch die Zwischenschritte betrachtet werden, um die Herausforderungen bei der Herstellung zu benennen.

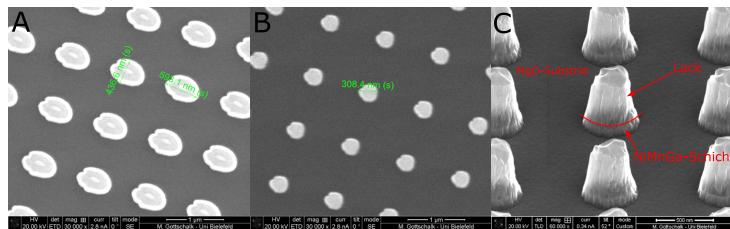


Abbildung 5.14. REM-Aufnahmen der Heuslertürmchen nachdem die Probe belichtet, entwickelt und durch Argonionen-Ätzen freigestellt wurde.

In den REM-Aufnahmen 5.14 sind mögliche Erscheinungsbilder zu sehen, nachdem die Probe durch Elektronenstrahllithographie strukturiert wurde und mithilfe des Argonionenätzens die Heuslertürmchen freige stellt wurden. Die Schwierigkeit beim Herstellungsschritt des Ionenätzens liegt in dem Fall der Heuslerpartikel-Herstellung darin, dass die verwendeten Proben sehr klein sind. Aus diesem Grund ist die Ausbeute für das in der SIMS integrierte Massenspektrometer sehr gering, wodurch kein deutliches Messen der gelösten Elemente möglich ist und ein Abschätzen der Ätzdauer anhand der aufgenommenen Daten nur als grobe Schätzung möglich ist. Dieser Schritt wird durch ein Zeitmaß (etwa 40-50min) bei dem eingestellten Strom bestimmt. In Abbildungen A-C der REM-Aufnahmen sind mögliche Ergebnisse zu sehen, wenn die Ätz schritte gut funktioniert haben. In A sind Tümpelchen zu sehen, die eine

elliptische Form aufweisen mit einer Hauptachse von etwa 400- 500 nm. Auf dem REM-Bild 5.14B ist eine Probe zu sehen, bei der die geplanten kreisförmigen Türmchen entstanden sind. Diese weisen, obwohl die Lithographie, das Entwickeln und Ätzen genauso durchgeführt wurden wie bei Probe A, einen geringeren Durchmesser von etwa 300 nm auf. Bei der Aufnahme 5.14C werden die entstandenen Türmchen aus einer seitlichen Perspektive gezeigt. Es wird deutlich, dass die schützenden Lackschichten auch nach erfolgreichem Argonionen-Ätzen noch vorhanden sind und die Heuslerscheibe darunter liegt. Dies ist mithilfe des roten Streifens hervorgehoben worden. In anderen Fällen bricht der Lackrest auch ab (vgl. Abbildung 5.15A, hier weisen die Partikel unterschiedlich starke Lackreste auf). Auch ist anhand der REM-Aufnahmen in 5.14C erkennbar, dass die Lackschicht im Verhältnis zur Heuslerschicht viel dicker ist, obwohl durch spin-coating eine möglichst dünne Lackschicht hergestellt werden sollte.

Es kann festgehalten werden, dass die Herstellung der Türmchen gut reproduzierbar ist, nachdem die Dauer des Argonionen-Ätzens abgeschätzt werden kann. Auch ist die Größenverteilung der erhaltenen Strukturen einer Probe gleich.

Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, werden die Partikel durch Auftröpfen von Chrome-Etch und anschließendem Reinigen vom MgO-Substrat abgelöst und auf ein TEM-Grid gebracht.

Zuerst sollen hier die Eigenschaften in Bezug auf ihre Form und Oberfläche analysiert werden. Hierbei wird mit Probe A begonnen. Die TEM-Aufnahmen in Grafik 5.15 zeigen unterschiedliche Partikel, die aus der Heuslerlegierung A hergestellt wurden. Da die Lackreste vor dem Ätzen nicht entfernt wurden, sieht man diese im Verhältnis zu den Partikeln als lange Lackreste in Aufnahme 5.15A. Wegen ihnen fallen die Partikel meistens auf die Seite und es ist schwer Aufnahmen unter einer Zonenachse von [001] zu erhalten (5.15B). Durch die Verkipfung wird aber sehr deutlich, wie scharf die Grenzen zwischen der $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schicht und der Umgebung sind. Das zeigt, dass die Ätzschritte (Ionen-Ätzen und Nassätzen mit Chrome-Etch) diese Schicht nur in den dafür vorgesehenen Bereichen angreift und die Partikel unter den durch Elektronenlithographie hergestellten Lacktürmchen geschützt werden. Auch sieht man bei den auf der Seite liegenden Partikeln eine angedeutete Kegelstumpf-Form. Diese wird durch das Ionenätzen hervorgerufen, da die Probe beim Absputtern geneigt und um die eigene Achse gedreht wird. Betrachtet man die Form der Partikel, so fällt auf, dass diese

ellipsen- bis ovalförmig sind. Eine erste Vermutung kann darin begründet sein, dass die hohe Energie des Elektronenstrahls bei der Lithographie die martensitische Schicht für den Moment der Belichtung in die austenitische Phase bringt und dabei die erwünschte Kreisform entsteht. Sinkt die Energie jedoch wieder nach dem Belichtungsschritt würde auch die Schicht wieder in die vorherige martensitische Phase zurück gehen und die Gitterstruktur verzerrt wieder, wodurch die ovale Form der Scheiben schlussendlich entsteht. Betrachtet man jedoch einmal die Energie des Elektronenstrahls, so kann erkannt werden, dass der notwendige Temperaturanstieg viel zu gering ausfällt. Chu et. al hat gezeigt, dass bei einer 300 nm dicken PMMA-Schicht ein Anstieg von 70 K bei einem Strom von 600 nA entsteht. Die hier gezeigten Partikel werden jedoch bei einem viel geringeren elektrischen Strom (0,7 nA) hergestellt, wodurch der Temperaturanstieg für eine kurzzeitige Phasentransformation zu niedrig ist.^[90] Eine zweite Ursache für die elliptisch geformten Partikel liegt in der Stigmatoreinstellung. Für die Lithographie wird der Elektronenstrahl am Rand eines Probenstückchens gestellt. Da jedoch der Lack am Rand der Probe dicker ausfällt als in der Mitte, ist der Stigmator in dem Bereich nicht mehr optimal eingestellt, wodurch die Form des Strahls sich verändert. Aus dem Grund kann die Belichtung nicht punktförmig sondern ellipsenförmig ausfallen . Diese Phänomene sind in der Dissertation von Martin Gottschalk nachzulesen.^[78]

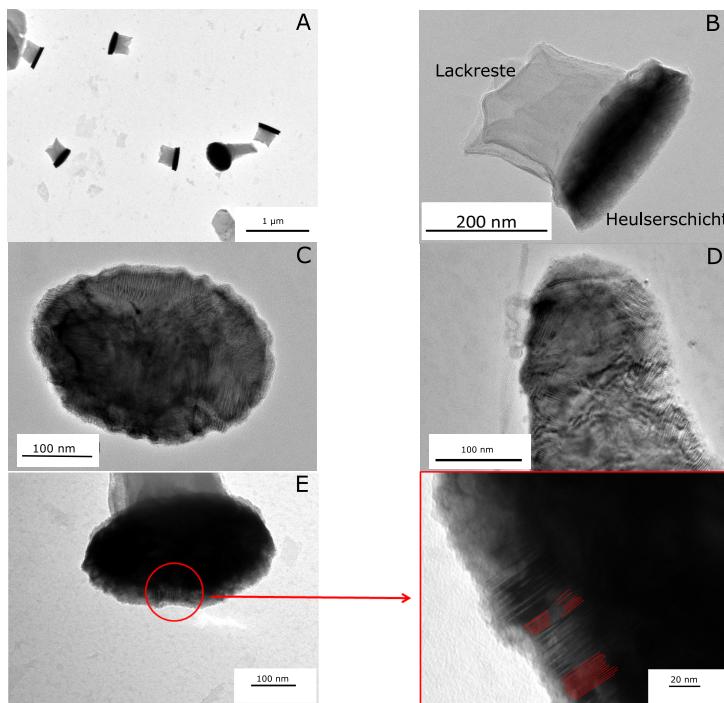


Abbildung 5.15. TEM-Aufnahmen der Probe A. Aufnahme A zeigt eine Übersicht einzelner Partikel. B zeigt ein einzelnes Partikel, das aufgrund der Lackreste auf der Seite liegt. C und D zeigen Aufnahmen der Partikel, die mit der Oberfläche parallel zum TEM-Grid liegt. Hier ist schon die martensitische Struktur zu erkennen. In E ist der Randbereich eines Partikels, bei einer höheren Auflösung dargestellt, hier ist gut die Rillenstruktur zu erkennen, die durch rote Hilfslinien hervorgehoben wurde.

Auch die Größe der Partikel variiert sehr stark. Da die Schichten auf MgO-Substraten fixiert sind und diese elektrisch isolierende Eigenschaften aufweisen, führt dies zu Aufladungseffekten bei der Elektronenstrahlolithographie. Je länger die Strukturierung dauert, desto größer wird der Durchmesser bei der Punktbelichtung. Die Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_xScheiben weisen deswegen eine Größenverteilung von 250 nm - 500 nm auf.

Betrachtet man die Partikel bei höheren Auflösungen, so können die Gitterstrukturen dargestellt werden. In Abbildung 5.16 sind von einem Partikel (Bild A) in drei Schritten höher aufgelöste Aufnahmen erstellt (Aufnahmen D-F) worden. Dabei wurde der Randbereich verwendet, da hier die Schichten teilweise ausgedünnt sind. Außerdem wurden FFT-Bilder erstellt. In Bild B ist dieses FFT vom gesamten Partikel zu sehen. Es wurde aus diesem auch das c/a-Verhältnis bestimmt ($c/a=0,893$),

welches wie bei den Schichten deutlich die tetragonale Struktur zeigt. In C wurde die FFT von der Vergrößerung in F erstellt. Hierbei sind sehr schön die 5M Überstrukturen zwischen dem (400) und (220) Peak zu erkennen. Betrachten wir einmal Abbildung 5.16 F. Hier ist die Stapelung der Zwillingsgrenzen nachgewiesen. Auch kann anhand dieser Aufnahme noch einmal gezeigt werden, warum die 5M Struktur auch $(\bar{3}\bar{2})_2$ -Struktur genannt wird. Das Gitter bringt sich durch Translationen um 10 Gitterebenen entlang der Modulationsachse wieder mit sich selber in Deckung. Es ist davon auszugehen, dass die regelmäßigen Stapelfolgen durch eine anziehende Wechselwirkung zwischen den Zwillingsgrenzen entstehen. Diese bevorzugen die Variantengröße von zwei.^{[91][92][93]} Aus diesem Grund sieht man immer zwei Ebenen leicht angewinkelt (hier durch die Gitterpunkte zu sehen). Diese werden von drei parallel zum Austenit verlaufende Gitterpunkte verbunden (siehe in 5.16F die in rot nachgezeichneten Stapelfolgen). Um nun die Deckung mit sich selbst zu erlangen, wiederholt sich diese Stapelung (die Zwei im Index).

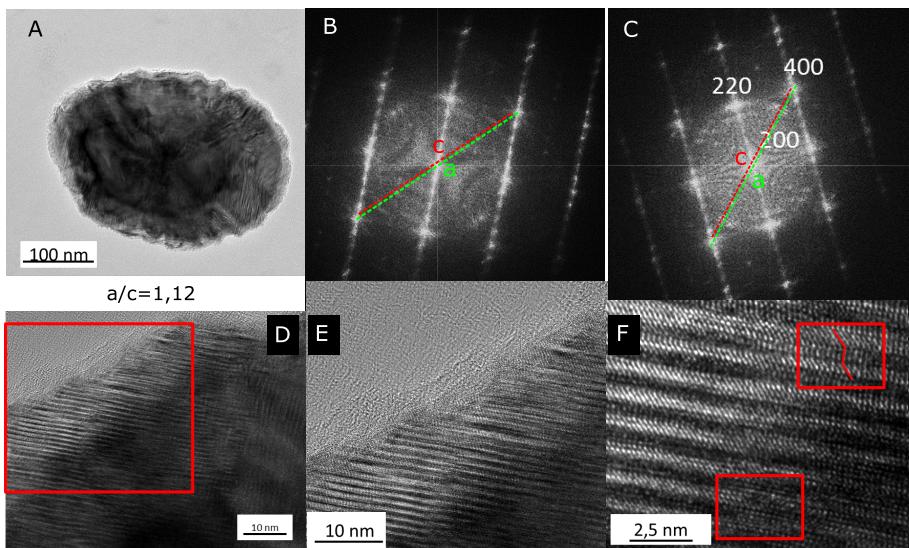


Abbildung 5.16. TEM-Aufnahmen der Probe A. Hierbei wird ein Partikel in A gezeigt. Dieses wird in drei Schritten (D-F) vergrößert betrachtet. Deutlich ist die typische Rillenstruktur zu erkennen. Durch die Aufnahme in F ist sogar die Stapelform der Gitterstruktur ersichtlich. In B und C werden FFT-Bilder von Aufnahme A (Beugungsbild B) und von F in Abbildung C dargestellt. Hierbei werden die Überstrukturen der 5M Struktur deutlich. In grün wird hierbei die a-Achse gezeigt und in rot die c-Achse, durch welche das Verhältnis mithilfe der Satelliten-Peaks bestimmt wurde.

Im Vergleich zu diesen martensitischen Partikeln sollen nun die Proben aus dem Zwischenbereich betrachtet werden. Auch von diesen (Probe B und C) sind Partikel mit dem in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Verfahren hergestellt worden. Zuerst werden die Partikel aus der Probe B betrachtet (siehe TEM-Aufnahmen in 5.17). Bei der Übersichtsaufnahme A sieht man direkt, dass die meisten Partikel auf Grund ihrer Lackreste wie Kegel auf der Seite liegen. Es kann erkannt werden, dass das Partikel in C bzw. D aus Grafik 5.17 sowohl das martensitische Rillenmuster (siehe rot markierter Bereich in Abbildung 5.17) als auch die glatte austenitische Oberfläche (siehe als Beispiel den grün markierten Bereich in Grafik 5.17) aufweist.

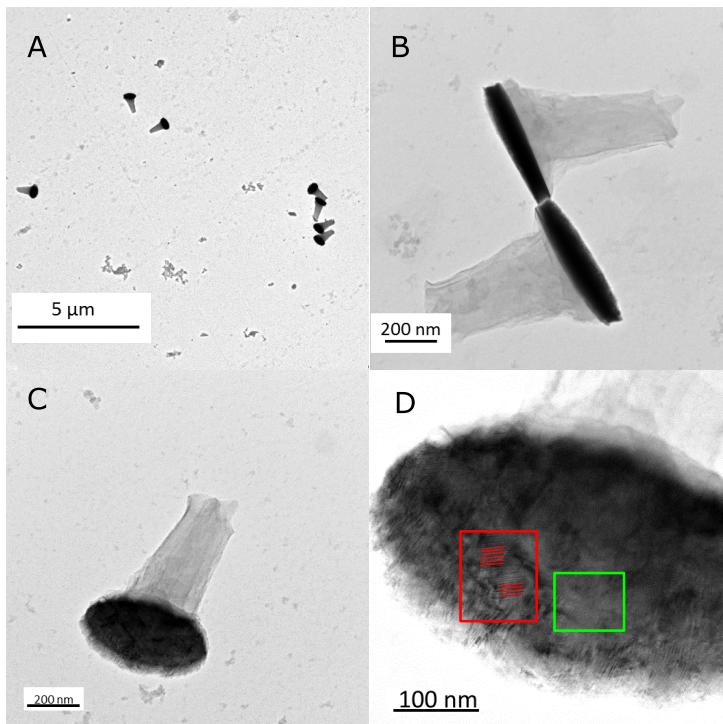


Abbildung 5.17. TEM-Aufnahmen der Probe B. Aufnahme A zeigt eine Übersicht einzelner Partikel. B zeigt zwei Partikel, die aufgrund der Lackreste auf der Seite liegen. C und D zeigen Aufnahmen einer Probe, die mit der Oberfläche parallel zum TEM-Grid liegt. In Bereichen von Aufnahme D sind martensitische Strukturen zu erkennen. Diese wurden rot hervorgehoben.

Bei der Probe C (vgl. Abb. 5.18), welche Partikel aus einem Zwischenbereich zeigt, sind die Verformungen noch deutlicher zu sehen, die durch

die Stigmatoreinstellungen bei der Elektronenstrahlolithographie hervorgerufen werden. Viele Lacktürmchen sind hier nicht so dick wie bei der vorherigen Probe. Die Lackschicht ist bei den Partikeln in Abbildung 5.18 nicht so dick ausgeprägt, da die bearbeitete Probe größer gewählt wurde als bei der Probe B, bei denen deutlich dickere Lackreste in Grafik 5.17 zu sehen sind. Durch das größere Probenstück bei Probe C war die Oberflächenspannung des Lackes geringer als bei den Schichten mit den Seitenlängen von 2 mm und er ist somit auf einer großen Fläche des Probenstücks homogener aufgetragen. Nur Partikel, die aus dem mittleren Bereich der Probe stammen, zeigen durch die Oberfläche noch deutliche Lackreste (vgl. Partikel zu den EDX-Aufnahmen in Grafik 5.20C). Auch sind manche Lacktürmchen nach den Ätzschritten von den Schichten abgebrochen, wodurch in den TEM-Bildern grobe Strukturen auf den Partikeln zu sehen sind (vgl. Abb. 5.18B). Betrachtet man die Abbildungen B und C aus Figur 5.18 so fällt auf, dass die Partikel von einer Schicht unterschiedliche Strukturen aufweisen können. Die Aufnahme 5.18B von diesen Partikeln zeigt nur eine Struktur des Lackrestes, die NiMnGa-Schicht selber wirkt glatter als bei dem Partikel in Abbildung 5.18C. Der Partikel von Grafik 5.18B ist schon mehr im austenitischen Bereich und Partikel C weist noch deutliche Rillenstrukturen der martensitischen Phase auf. Dies deutet wie bei den freistehenden Schichten (vgl. Abb. 5.8) darauf hin, dass die Partikel oder Schichten bei gleichem Probenstück sich in unterschiedlichen Phasen befinden können. Besonders deutlich wird dies beim Betrachten der Partikel mit einer höheren Auflösung. Bei Abbildung 5.18D sind nur zwei kleine Bereiche zu sehen, in denen eine Rillenstruktur zu erkennen ist. Bei den Aufnahmen in E und F aus 5.18 können die zuvor beschriebenen Rillenstrukturen sehr deutlich gezeigt werden. Besonders gut sind diese Strukturen bei dem ausgedünnten Rand in 5.18F zu erkennen. Diese Struktur kommt durch die 5M-Stapelfolge zustande. Zum Schluss soll ein Partikel von der Seite betrachtet werden.

In Abbildung A der Aufnahmen 5.18 können mehrere Merkmale der Partikel nochmals gezeigt werden. Die Aufnahme wird von links nach rechts beschrieben. Zum Einen sind hier links von der Aufnahme die Lackreste zusehen. Diese weisen unterschiedliche Durchmesser auf. Das röhrt daher, dass der Lack unterschiedlich stark angegriffen wird oder sogar nach den Ätzvorgängen von den Partikeln abbrechen kann, wodurch die ausgefranste Struktur entstehen kann. Nach dem Lack rechts folgt eine dünne Schicht (einige nm) Tantal, die wie beschrieben für die

Herstellung der Partikel nötig ist. Erst darauf folgt die Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x-Heuslerschicht. Es sind keine Vanadiumrückstände mehr zu erkennen (siehe 5.20), was zeigt, dass dieses gründlich durch das Chrome-Etch entfernt wurde. Bei dieser Probe ist ebenfalls die leichte Kegelstumpf-Form zu erkennen, die durch die verkippte Rotation beim Ionenätzen entsteht.

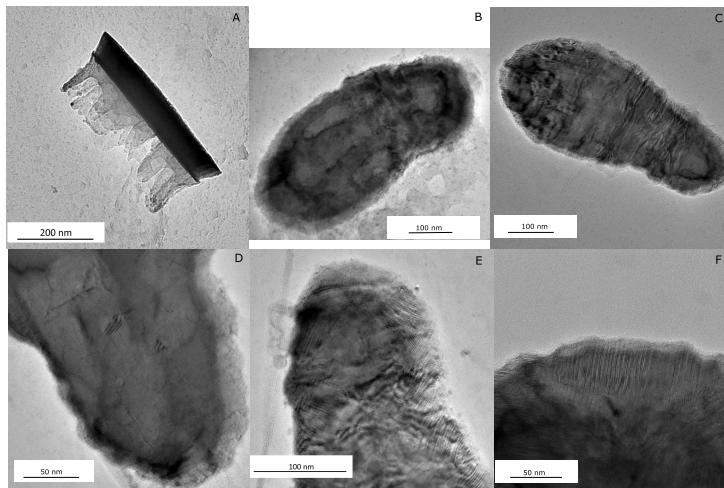


Abbildung 5.18. TEM-Aufnahmen der Probe C. Aufnahme A zeigt ein einzelnes Partikel von der Seite. B und C zeigen jeweils ein Partikel, das parallel zum TEM-Grid liegt. Bei Aufnahme D ist der schmale Bereich aus Aufnahme B höher aufgelöst dargestellt. Die Bilder E und F zeigen das Partikel aus C in zwei Bereichen höher aufgelöst.

Zum Schluss sollen die Form und kristalline Struktur der austenitischen Partikel gezeigt und erläutert werden. In Abbildung 5.19 werden die geätzten Partikel der austenitischen Schicht gezeigt. Auch hier sind durch die geringe Größe der Ausgangsprobe große Mengen an Lackresten zu sehen. Diese Probe von Partikeln zeigen, wie nach dem Ionenätzen in Abbildung 5.14D und E, die gewünschte Scheibenform auf. Durch die Lackreste ist es jedoch auch bei dieser Probe nicht möglich, ein Partikel parallel zum TEM-Grid zu betrachten. Dennoch sind in den Abbildungen C, D und F der Aufnahmen 5.19 einige Aussagen zur kristallinen Struktur der Probe möglich. Wie bei den Schichten (vgl. Abb. 5.4 und 5.8) können in 5.19C und 5.19F Ausdünnungen oder Löcher in der Schicht beobachtet werden. Zudem ist hier eine sehr glatte Struktur der Partikel zu erkennen, was ein Zeichen für die austenitische Phase ist. Dieser Aspekt besitzt die größte Bedeutung im Zusammenspiel mit den

Partikeln aus dem Zwischenbereich und der martensitischen Phase. In den Abbildungen A, B und E von 5.19 ist zu sehen, dass auch bei dieser Phase eine deutliche Abgrenzung der Partikel zur Umgebung vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass bei der austenitischen Phase das Ätzen der Probe sehr gut funktioniert. Hier kann erwähnt werden, dass der Ätzvorgang mit Chrome-Etch bei diesen Proben deutlich schneller geschieht als bei den restlichen Partikeln. Der Grund kann darin bestehen, dass durch die hochgeordnete kristalline Struktur, diese Proben nicht so strapazierfähig sind wie die der martensitischen Proben und dadurch schneller durch äußere Einwirkungen beeinflusst werden. Ein anderer Grund kann in der Bindung zum Vanadium liegen, da dieses von dem Chrome-Etch angegriffen wird. Möglicherweise ist die Bindung bei der Probereihe C zwischen dem depositionierten Vanadium und dem MgO-Substrat nicht so stark wie bei den anderen Probereihen. Dies kann durch leichte Verschmutzungen wie Staubkörner oder Unebenheiten auf dem Substrat hervorgerufen worden sein.

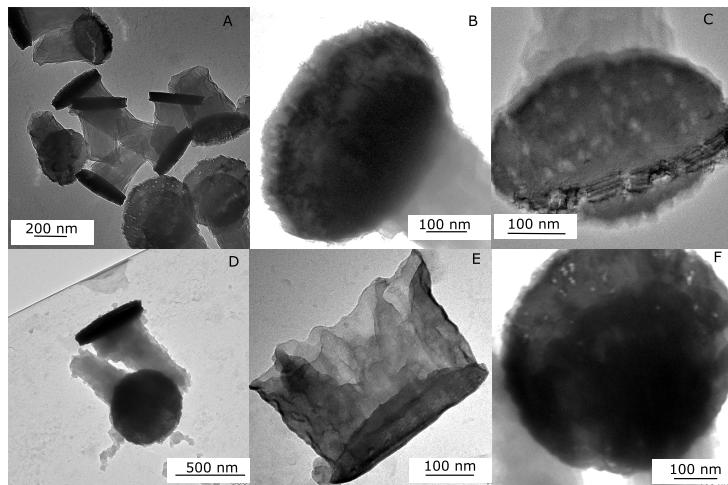


Abbildung 5.19. TEM-Aufnahmen der Probe D. Aufnahme A zeigt eine Übersicht einzelner Partikel. B und E zeigen ein Partikel, das wegen der Lackreste auf der Seite liegt. C, D und F zeigen Aufnahmen einer Probe, bei der die Oberfläche des Partikels parallel zum TEM-Grid liegt. Es ist bei den Aufnahmen über das gesamte Partikel eine glatte Struktur zu erkennen, welche ein Zeichen für die austenitische Phase ist.

Um sicher stellen zu können, dass die Partikel beim Ätzen mit Chrome-Etch nicht beschädigt wurden, sind an einigen Proben EDX-Messungen durchgeführt worden. In dem Fall der Partikel wird auf alle Proben

gleichzeitig eingegangen, da hierbei nur betrachtet werden soll, ob durch die Herstellungsweise der Partikel das Flüssigätzmittel Chrome-Etch durch mehr Angriffsfläche diesen geschadet hat. In Abbildung 5.20 sind pro Zeile ein Mapping der jeweiligen Probe für die Elemente Nickel, Mangan und Gallium aufgeführt. Außerdem wird hier noch einmal deutlich, dass die Lackreste auch bei einer Probe unterschiedlich dick sein können.

Bei dem Mapping sieht man anhand der Farbskala wie stark das Signal zum jeweiligen Element ist. Je stärker das Signal ist, desto höher ist die Konzentration des zu detektierenden Elements. Der Verlauf geht von: *schwaches Signal: schwarz zu einem starken Signal: pink*. Diese Skala befindet sich am linken Rand der einzelnen Mappings. Dies bedeutet also, je intensiver das Partikel erscheint, desto mehr des jeweiligen Elements ist in diesem vorhanden. Bei der Auflistung ist darauf geachtet worden, unterschiedliche Partikelansichten zu wählen, damit deutlich wird, wie sauber die Partikel von ihrer Umwelt abgegrenzt sind. In Zeile A von Grafik 5.20 die die Messungen zu der martensitischen Probe A dargestellt. Hierbei kann man deutlich erkennen, dass Ni, wie erwartet am meisten in der Legierung vorhanden ist. Ga hingegen weist eine viel geringere Konzentration auf. Auch ist deutlich festzustellen, dass im Randbereich durch die Ausdünnung beim Ionenätzen, die Intensität abnimmt. In Zeile B sieht man ein Partikel von der Seite der Probenreihe B von Abb. 5.20. Hier sind die erwarteten Verhältnisse der Elemente durch die Farbwiedergabe qualitativ wieder zu finden. Deutlich erkennbar ist, dass das Partikel sich deutlich vom Lackrest abgrenzt. Dies ist auch bei den Proben C und D zu sehen. Durch die EDX Messungen an allen Partikelproben kann gesagt werden, dass das Chrome-Etch trotz der großen Oberfläche zum Volumen der Partikel, diese nicht geschädigt hat. Alle drei Elemente sind noch deutlich im gesamten Partikel vorhanden.

Allgemein kann noch gesagt werden, dass es für die EDX Messungen von Vorteil ist, wenn die Partikel auf der Seite auf dem TEM-Grid liegen, da so ein stärkeres Signal zum Detektieren vorhanden ist. Besonders ist dies bei der Probe D zu erkennen, bei der sowohl die Partikeloberfläche parallel als auch senkrecht zum TEM-Grid liegt. Die Ausbeute des Nickelsignals ist bei den auf der Seite liegenden Partikeln stärker ausgeprägt (pinke Färbung) als bei den zum TEM-Grid parallel liegenden Partikeln (grüne Färbung). Dennoch muss hier noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die gezeigten Mappings nur eine grobe Aussage geben können, da die Signale zur genaueren Detektion zu gering waren.

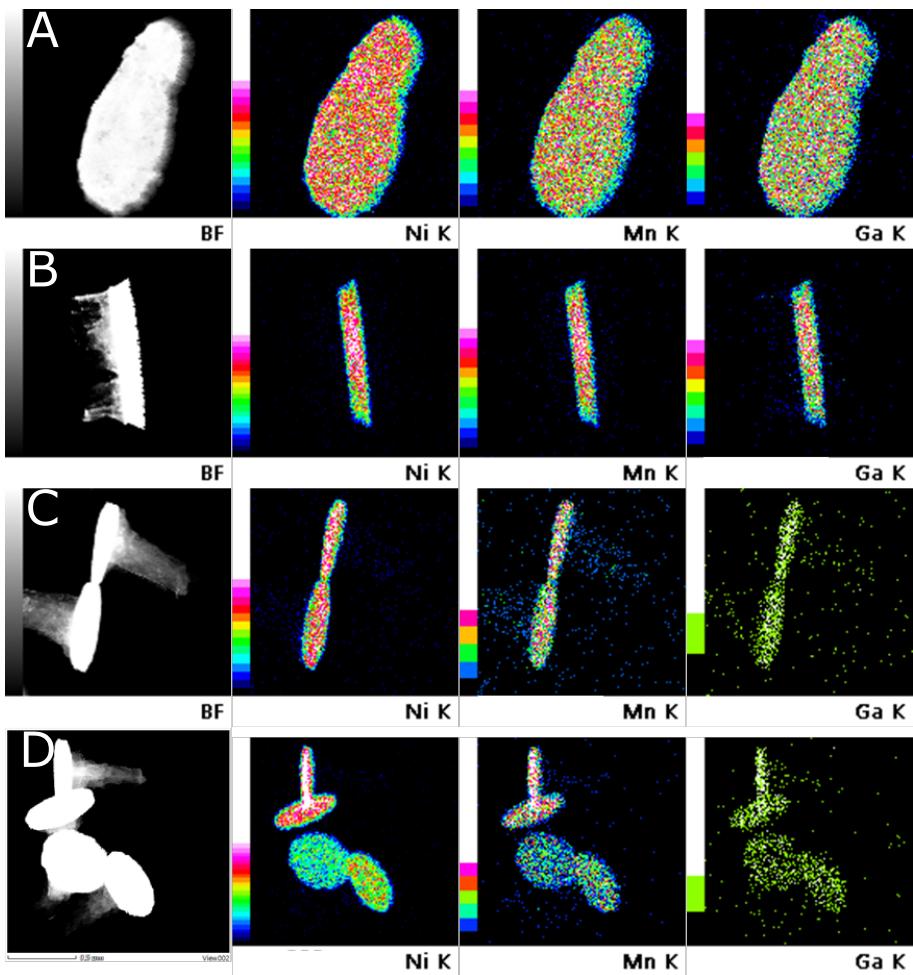


Abbildung 5.20. EDX-Mappings der unterschiedlichen Partikelproben. In der Zeile A sind die Ergebnisse zu der Probe A zu sehen, die sich in der martensitischen Phase befindet, in Zeile B zur Probe B, in C zur Probe C und in Zeile D ist das EDX-Mapping der austenitischen Probe D dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass nur in jeder Zeile für sich ein Vergleich durchführbar ist. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Zeitspanne, in der die EDX-Mappings aufgenommen wurden. Auch ist die Darstellung nur qualitativ zu beachten, da die Strahlung für die verwendeten Detektoren zu gering war, um prozentuale Angaben über die genaue Zusammensetzung machen zu können, wie es bei den Schichten möglich war.

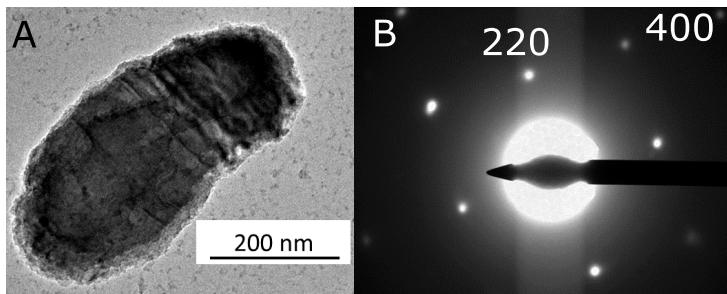


Abbildung 5.21. TEM-Aufnahme (A) und dazu gehöriges Beugungsbild (B) eines austenitischen Partikels der Probe D.

Nicht nur bei den freistehenden Schichten können die kristallinen Strukturen mithilfe der Elektronenbeugung untersucht werden, sondern auch bei den Partikeln soll mithilfe dieser Untersuchungsmethode der Aufbau gezeigt werden. Werden nun die zwei Extreme der Probenreihe (Probe A und Probe D) betrachtet, so müssten die martensitischen Partikel ihr typisches Beugungsmuster aufweisen. Dies wurde in Abbildung 5.16 B und C gezeigt. Im Gegensatz dazu sollten die austenitischen Partikel ein rein kubisches Elektronenbeugungsbild aufzeigen. In Abbildung 5.21 ist ein Partikel der Probe D und dessen Beugungsbild zu sehen. Es werden hier in der Aufnahme 5.21A wie bei den freistehenden Schichten die leichten Wellen deutlich. Die wellige Optik hat das Partikel durch die Lackbeschichtung und die darauf folgenden Ätzschritte erhalten. Dadurch ist es jedoch nicht möglich direkt die typische Rillen- bzw. glatte Struktur zu erkennen. Wird jedoch ein Beugungsbild des Partikels erstellt, kann deutlich die Phase, in der das Partikel sich befindet, bestimmt werden. Das Beugungsbild in 5.21B zeigt sehr deutlich, dass das betrachtete Partikel wie erwartet eine austenitische Phase aufweist.

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens der hergestellten Nanopartikel ist hierbei nicht möglich. Der Grund besteht darin, dass nicht genügend Partikel in einem Herstellungsschritt produzierbar sind. Das Volumen, dass bei einer VSM-Messung betrachtet würde, ist zu gering, um deutliche Hysteresekurven aufzeichnen zu können. Auf einem TEM-Grid liegen nach der Herstellung etwa 500 Nanopartikel. Geht man nun von annähernd kreisförmigen Scheiben aus, so besitzen ein Partikel in etwa ein Volumen von $1,178 \cdot 10^{-11} \text{ mm}^3$. In Summe sind das in etwa $5,89 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3$. Dies ist nur ein Bruchteil des Volumens der freistehenden Schichten ($V_{\text{Schicht}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$) und reicht nicht aus, um mit dem verwendeten VSM das magnetische Verhalten darstellen zu können.

Da jedoch schon für die auf Substrat gebundenen und die freistehenden Schichten die weichmagnetischen Eigenschaften nach Annadurai et. al nachgewiesen werden konnten^[87] und die Sättigungsfelder mit steigender Temperatur abnehmen, für die Schichten gezeigt werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass auch die Partikel dieses Verhalten besitzen.

Über die hier hergestellten Partikel kann abschließend gesagt werden, dass sie alle die für ihre Legierung spezifischen Strukturen im Erscheinungsbild aufweisen. Trotz der mechanischen und chemischen Einwirkungen bei der Herstellung sind diese Strukturen erhalten geblieben. So weisen die martensitischen Partikel noch ihre typischen Rillenstrukturen und die austenitischen Proben ihre glatten Strukturen auf. Wie bei den freistehenden Schichten bilden die austenitischen Scheiben zwar leichte Falten, dennoch konnten die Elektronenbeugungsbilder das kubische Gitter der austenitischen Phase aufzeigen. Auch die martensitischen Überstrukturen sind noch bei den Nanopartikeln im Beugungsbild sichtbar. Mithilfe der EDX-Mappings konnte gezeigt werden, dass durch das hier entwickelte und beschriebene Ätzverfahren, die Proben nicht zu sehr angegriffen werden. In allen Mappings sind die Elemente Ni, Mn und Ga noch deutlich zu erkennen. Zudem kann die Vermutung aufgestellt werden, dass die Partikel weichmagnetische Eigenschaften besitzen, da diese bei den Schichten nachgewiesen werden konnten und die beschriebenen Ergebnisse nicht darauf hindeuten lassen, dass sich das magnetische Verhalten signifikant ändern sollte.

5.2.4. Reversible Phasentransformation der hergestellten Nanopartikel

In diesem Abschnitt soll für eine Beispielprobe auf die reversible Phasentransformation von den in der Dissertation beschriebenen Heuslerlegierungen eingegangen werden. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, zeigen Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Ga_x-Legierungen eine reversible Phasentransformation auf. Das bedeutet, dass sie durch Aufheizen von einer martensitischen Phase in eine austenitische Struktur gebracht werden können. Kühlte die Probe wieder ab, so geht sie von dem hochgeordneten Austenit zurück in die des Martensits. Dabei wird der Ausgangszustand in der Form wieder erreicht. Ob diese Eigenschaft auch bei Nanopartikeln zu erkennen ist, soll hier erörtert werden.

Es werden die Partikel der Probe A betrachtet. Diese Legierung befindet sich von den hier betrachteten Proben fast vollständig in der mar-

tensitischen Phase. Die Partikel, die sich auf dem TEM-Grid befinden werden im TEM von Raumtemperatur auf 500 K erhitzt und wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Während dieses Prozesses ist es möglich, Aufnahmen zu machen. Diese sind bei Temperaturen von Raumtemperatur, 373 K, 403 K, 423 K, 443 K, 473 K und 523 K gemacht worden.

In Abbildung 5.22 wird eine Probe gezeigt, bei der dieses Verhalten nachgewiesen werden soll. In der ersten und dritten Spalte ist die Probe bei Raumtemperatur zu sehen. Die mittlere Spalte zeigt das Partikel bei 403 K. In dem FFT 5.22 G ist die 5M Struktur des Gitters der martensitischen Phase deutlich durch die Satellitenpeaks zu erkennen. Heizt man diese Probe nun über die Transformationstemperatur, so sollte sich eine für das Austenit typisch kubische Gitterstruktur zeigen. In Abb. 5.22 H ist diese hochgeordnete austenitische Phase anhand des kubischen Beugungsbind im FFT-Bild dargestellt. Es sind keinerlei Überstrukturen mehr zu erkennen. Um nun zeigen zu können, dass die Transformation bei den Partikeln reversibel ist, wird die Probe wieder auf Raumtemperatur gekühlt. In der Aufnahme 5.22 I ist deutlich die 5M-Struktur des Gitters nach dem Abkühlen durch die Satellitenpeaks zu sehen. Mithilfe der FFTs konnte nachgewiesen werden, dass zwischen 373 K, bei der die martensitische Gitterstruktur noch aufzufinden ist und 403 K, bei der die kubische Struktur zu sehen ist, die Phasentransformation stattgefunden haben muss.

Aber nicht nur anhand der FFTs ist die Reversibilität nachzuweisen, man kann sie auch anhand der TEM-Aufnahmen zeigen. In Aufnahme 5.22 A und 5.22 D befindet sich das Partikel in seinem martensitischen Zustand. Deutlich zu sehen sind die Rillenstrukturen in den rot hervorgehobenen Bereichen und in der hochauflösten Aufnahme 5.22D. Diese Rillen sind charakteristisch für die martensitische Phase. Auch zu erkennen ist, dass sich diese Struktur über das gesamte Partikel erstreckt. Nach dem Heizen über die Transformationstemperatur sollte sich eine für das Austenit typische glatte Struktur zeigen. In den Aufnahmen B und E befindet sich die Probe bei etwa 403 K. Sehr gut zu erkennen ist, dass die Rillenstrukturen nicht mehr vorhanden sind. Nur leichte Falten lassen sich erahnen, die jedoch unabhängig davon durch das Nassätzen und anschließende Trocknen auf einem TEM-Grid entstehen können. Durch die unterschiedlich dicken Lackreste auf den Proben wird die Faltenoptik bei den TEM-Aufnahmen noch unterstützt. Eine dritte noch nicht genannte Ursache für die Faltenoptik lautet, dass alle Partikel auf dem TEM-Grid leichte Falten werfen, diese aber nur bei den Proben in

der austenitischen Phase sichtbar erscheinen. Um wie bei den FFTs die Reversibilität nachzuweisen wird die Probe wieder auf Raumtemperatur gekühlt. Es sollten sich die gleichen Rillenstrukturen wie in 5.22 A und 5.22 D zeigen. Die Bilder 5.22 C und 5.22 F zeigen nun die Probe bei dieser Temperatur. Es haben sich wieder Rillenstrukturen gebildet. Dies ist der Nachweis für die reversible martensitische Umwandlung. Zwar sind die Rillenstrukturen nicht so stark ausgebildet wie in der Ausgangssituation, aber dies kann darin begründet sein, dass die Partikel noch nicht vollständig die Transformation abgeschlossen haben. Die Temperaturen, die hier angegeben sind, werden nicht direkt am Partikel gemessen, wodurch es möglich ist, dass diese noch eine etwas höhere Temperatur als Raumtemperatur besitzen.

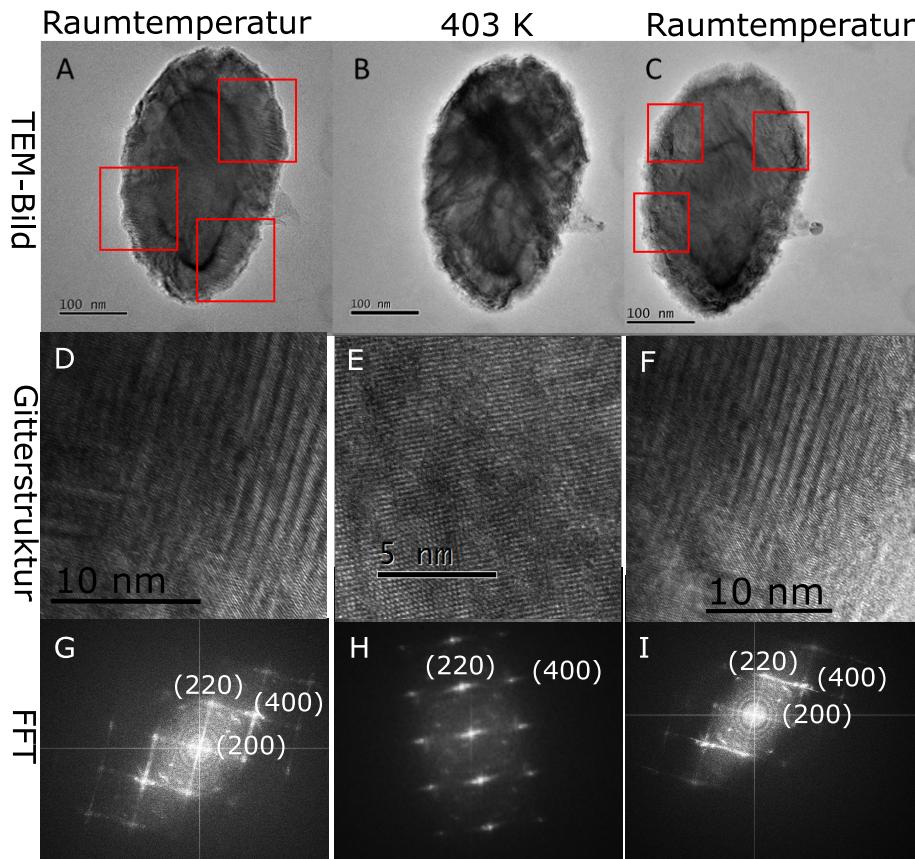


Abbildung 5.22. TEM-Aufnahmen eines Partikels während der Transformation von Martensit zu Austenit und zurück zur Ausgangsphase des Martensits. In der Aufnahme A ist das Partikel im Ausgangszustand bei Raumtemperatur zu sehen. Bei dem Bild B befindet sich die Probe bei einer Temperatur von 403 K und die Transformation zur Austenitstruktur ist beendet. Die Aufnahme C zeigt zum Abschluss das Partikel wieder bei Raumtemperatur. Zu den drei Phasen sind in D-F höher aufgelöste Aufnahmen der Kristallstruktur zu sehen. Aufnahme D zeigt das Partikel zum Zeitpunkt A, E zeigt die Kristallstruktur zur Aufnahme B und die hochauflöste Aufnahme aus C ist in Bild F zu sehen. Zu den höher aufgelösten Aufnahmen sind in G-I FFTs zu sehen, die die 5M und die kubische Struktur zeigen.

Bei den hochauflösten TEM-Aufnahmen fallen diese Strukturveränderungen noch besser auf. Abbildung 5.22 D-F zeigt den gleichen Zyklus wie in Abbildung 5.22 A-C zu sehen ist. In Grafik D befindet sich das Partikel bei Raumtemperatur. Es sind sehr deutlich die Stapelfolgen der Gitterstruktur zu sehen. Hierbei handelt es sich um die $(\bar{3}\bar{2})_2$ Folge. In Grafik E ist eine hochauflöste TEM-Aufnahme der 403 K heißen Probe

zu sehen. Hierbei ist eine kubische Gitterstruktur zu erkennen. Es sind keinerlei Unterschiede in der Ausrichtung der Gitterpunkte wahrzunehmen. Dies zeigt noch einmal deutlich, wie hochgeordnet die austenitische Phase ist. Nach der Transformation zurück in die martensitische Phase zeigt die Aufnahme F wieder die 5M-Struktur des Gitters.

5.2.5. Zusammenfassung

Bei den hier betrachteten Probeserien konnten die Eigenschaften der Heuslerschichten gebunden auf einem MgO-Substrat, freistehend und in Form von Partikeln erarbeitet und verglichen werden. Es wurden dabei Proben der Heuslerlegierung Ni₂MnGa ausgewählt. Dabei ist darauf geachtet worden, dass die Schichten unterschiedliche Phasenanteile der martensitischen und austenitischen Phase besitzen. Diese Stadien können durch die entsprechende prozentuale Zusammensetzung von Mn und Ga hergestellt werden.

Zuerst wurden die fixierten Schichten in Bezug auf ihre Oberfläche, ihrem kristallinen und magnetischen Eigenschaften untersucht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Schichten je nach ihrem Grad der martensitischen Phase, das typische Rillenmuster oder in der austenitischen Phase die glatte Oberfläche aufzeigen. Die betrachteten Rillenmuster sind durch die Fixierung an das MgO-Substrat nicht besonders stark ausgebildet, aber dennoch erkennbar. Mithilfe des RSMs kann die kristalline Struktur dieser Art der Schichten gezeigt werden. Obwohl die Überstrukturen aufgrund der geringen Dicke der Proben nicht gezeigt werden können, haben die Peaks Aussagen über den Unterschied zwischen martensitischen Schichten und austenitischen Proben zeigen können. Auch die vierzählige Symmetrie vom Substrat kann durch diese Analysemethode nachgewiesen werden. Durch die abschließende VSM-Messung konnte die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments gezeigt werden.

Bei den freistehenden Schichten kann noch deutlicher als bei den gebundenen Proben, das für die martensitische Phase charakteristische Rillenmuster gezeigt werden. Durch Elektronenbeugungsbilder um die [001] Zonenachse der Probe können die Überstrukturen beim Martensit und die kubische Struktur beim Austenit sichtbar gemacht werden. Auch die 5M-Struktur konnte eindeutig durch die Peaks der martensitischen Probe bestätigt werden. Durch Messen des c/a-Verhältnisses, konnte die Transformation vom kubischen Gitter zum tetragonalen Gitter nachgewiesen werden. Aber nicht nur die Strukturen der freistehenden Schich-

ten sind von Interesse gewesen. Neben diesen ist das magnetische Verhalten auch bei dieser Art der Proben betrachtet worden. Dabei ist gezeigt worden, dass die freistehenden Schichten genau wie die Schichten gebunden auf Substrat weichmagnetische Eigenschaften besitzen, die eine Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Im letzten Teil sind Heuslernanopartikel aus den vorher beschriebenen Schichten durch Elektronenstrahllithographie und anschließendem physikalischen und chemischen Ätzen hergestellt worden. Hierbei sind die Schwierigkeiten beim Sims-Ätzen und dem chemischen Ätz-Schritt erläutert worden. Durch TEM-Aufnahmen ist gezeigt worden, dass das Verfahren für diese Art der Partikel gut geeignet ist. Mithilfe der Elektronenbeugung ist um die [001] Zonenachse der hergestellten Partikel gezeigt worden, dass das Ätzen keinen Einfluss auf die martensitische oder austenitische Phase hat. Dabei sind die Überstrukturen und Rillenmuster aufgenommen worden. Wie bei den freistehenden Schichten ist durch hochauflösende TEM-Aufnahmen die Stapelfolge $(\bar{3}\bar{2})_2$ der hier verwendeten Heuslerlegierung veranschaulicht worden. EDX-Mappings zeigten, dass trotz der Ätzschritte während der Präparation die Materialzusammensetzung erhalten geblieben ist. Die Voruntersuchungen der Schichten deuten daraufhin, dass sie weichmagnetische Eigenschaften besitzen. Zudem müsste auch hier das Sättigungsfeld mit steigender Temperatur sinken, da die Curietemperatur erreicht werden müsste und eine Transformation stattfinden könnte. Diese Aussagen müssen jedoch qualitativ durch Messen einer größeren Menge an Nanopartikeln noch nachgewiesen werden. Um die reversible Phasentransformation der hier verwendeten Heuslerlegierungen zeigen zu können, ist eine rein martensitische Probe im TEM erhitzt und anschließend abgekühlt worden. Dabei ist gezeigt worden, dass bei den hergestellten Nanopartikeln eine deutliche Strukturänderung durch Aufheizen in die Austenitphase stattfindet. Aus der verzerrten kristallinen Struktur ist eine hochgeordnete Struktur im Austenit entstanden, die sich beim Abkühlen wie erwartet wieder verzerrt hat. Somit sind die im Festkörper nachgewiesenen reversiblen Phasentransformationen auf Nanopartikel wie auf Pulverproben, die Uwe Gaitzsch in seiner Dissertation untersucht hat, übertragbar^[94].

Insgesamt konnten alle Fragen, die gestellt wurden, beantwortet werden. Dabei ist festgestellt worden, dass das Herstellungsverfahren keinen Einfluss auf die kristalline Struktur besitzt. Die Phase der Ausgangslegierung hat keinen Einfluss auf die Formgebung bei der Lithographie. Die Unterschiede in der Formen der Partikel können eher durch Stigma-

torfehler des Elektronenstrahls erklärt werden. Alle Proben zeigen typische weichmagnetische Eigenschaften. Die Magnetisierung nimmt bei den Schichten, die auf einem Substrat gebunden sind und freistehend vorliegen, mit steigender Temperatur ab, was entweder für eine bevorstehende Phasentransformation oder dem Erreichen der Curietemperatur spricht. In Bezug auf das magnetische Verhalten konnte gezeigt werden, dass die NiMnGa-Schichten auf Substrat die aus der Literatur bekannte Magnetisierung aufweisen. Diese Aussagen müssen jedoch noch durch Messen von größeren Partikelmengen nachgewiesen werden. Die reversible Phasentransformation konnte wie aus der Literatur bei Schichten und Festkörpern oder gemahlenen Pulverproben^[94] bekannt, bei Nanopartikeln nachgewiesen werden.

5.3. Phasenübergänge bei den untersuchten $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten

In Kapitel 2.2 wurden zwei Phasendiagramme zur Einordnung der hier untersuchten Schichten aufgezeigt. Diese Diagramme sollen zum Abschluss auf die in der vorliegenden Dissertation vorgestellten Ergebnisse angepasst und diskutiert werden.

Das Diagramm 2.7 zeigt die Austenit-Martensit Transformationstemperaturen (gefüllte Kreise), ihre Curietemperaturen (leere Kreise) und die martensitische Starttemperatur gegen das Valenzelektronenverhältnis e/a. Zudem zeigen C. Asli et al. in diesem auch intermartensitische Transformationen durch Änderung der Zusammensetzung (e/a-Verhältnis). Im zweiten Phasendiagramm 2.8 sind für Ga-Konzentrationen aufsteigend von 0 – 25% die Martensittransformationstemperaturen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ dargestellt. In diesem Diagramm werden außerdem die Curietemperaturen der Austenitphase und der Martensitphase gezeigt. In beiden Diagrammen 2.7 und 2.8 ist jeweils ein Bereich markiert worden, in dem sich die hier betrachteten Schichten befinden müssten.

Durch die FFT-Bilder aus den Transmissionselektronenaufnahmen und Elektronenbeugungsbildern wurde herausgefunden, dass die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten in der martensitischen Phase eine 5M-Struktur besitzen und in der austenitischen Phase ein rein kubisches Kristallgitter aufweisen. Somit kann gesagt werden, dass die Phasentransformation von einer L₂₁- Struktur zu einer 5M Struktur wie im Phasendiagramm 5.23 aufgezeigt, mit den Ergebnissen übereinstimmt. Bezuglich

der Einschätzung bei der Transformationstemperatur muss die erste Einschätzung etwas verbessert werden. Die VSM-Messungen, bei denen die Proben bis 350 K erwärmt wurden, konnten keinen Phasenübergang von der martensitischen Phase in die austenitischen Phase aufzeigen. Auch bei den Versuchen zu der reversiblen Phasentransformation in Kapitel 5.2.4 sind die Partikel auf mehr als 400 K erhitzt worden. Aus diesem Grund muss dieser Bereich auf die Ergebnisse angepasst werden. Die Anpassung ist zu der ersten Einschätzung (rot markierter Bereich) in grün dargestellt worden. Die betrachteten Proben haben somit ein e/a-Verhältnis von 7,45 - 7,55 und ihre Transformationstemperatur liegt zwischen 350 K und 403 K. Es kann dadurch gesagt werden, dass die Ergebnisse der Dünnschichten mit denen aus dem Phasendiagramm noch sehr gut übereinstimmen.

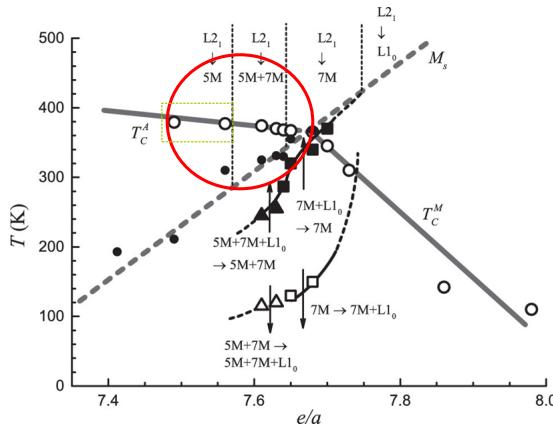


Abbildung 5.23. Phasendiagramm einer $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ Legierung. Hierbei wird die Temperatur gegen das e/a-Verhältnis aufgetragen. In rot ist die erste Einschätzung für die betrachteten NiMnGa -Schichten markiert. In grün ist der verbesserte Bereich in Bezug auf die Transformationstemperatur und die intermartensitischen Phasenübergänge dargestellt. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Phasentransformation von einer $\text{L}2_1$ -Struktur zu einer 5M Struktur durchfahren wird. Außerdem befindet sich die Transformationstemperatur zwischen der martensitischen Phase und der austenitischen Phase deutlich oberhalb der Raumtemperatur. Zudem werden für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ Proben die Austenit-Martensit Transformationstemperaturen (gefüllte Kreise) und ihre Curietemperaturen (Kreise) dargestellt.^[29]

Bei den VSM-Messungen konnte zudem gezeigt werden, dass die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten fixiert auf einem MgO-Substrat und als freistehende ${}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten ferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Außerdem konnte durch diese Messungen die Vermutung aufgestellt wer-

den, dass die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Proben oberhalb von 350 K ihre Curietemperatur besitzen und/oder eine Phasentransformation von der martensitischen Phase in die austenitische Phase durchlaufen. Diese Vermutung kann aufgestellt werden, da die gemessenen magnetischen Momente mit der Temperatur abnehmen. Durch die Versuche zur reversiblen Phasentransformation von der bei Raumtemperatur herrschenden martensitischen zur austenitischen Phase zurück in die martensitische Phase bei Raumtemperatur konnte gezeigt werden, dass diese Transformation bei 400K durchlaufen wurde. Aus diesem Grund stimmte für das Phasendiagramm 5.24 die erste Einschätzung gut mit den gemessenen Ergebnissen überein. Die Proben weisen ein Ga-Gehalt von 16,5% - 24% auf. Ihre Curietemperatur liegt bei über 350K und eine Phasentransformation findet im Temperaturbereich von 350 K -530 K statt.

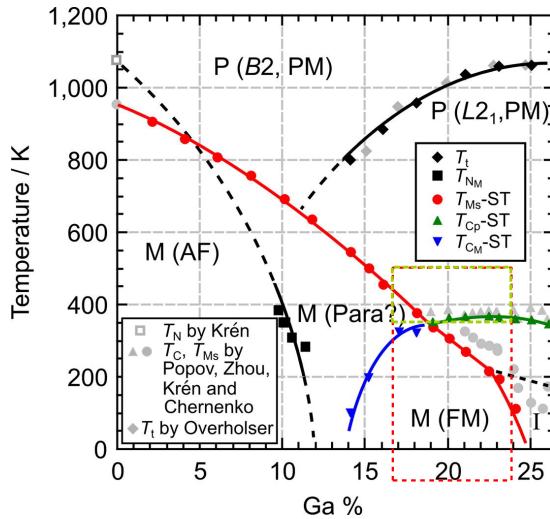


Abbildung 5.24. Phasendiagramm einer $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ Legierung. Hier werden für steigende Ga-Konzentrationen (0-25%) die martensitischen Transformationsstarttemperaturen T_M , die Curietemperaturen T_C der Austenit-Phase T_{C_P} und der Martensitphase T_{C_M} dargestellt. Durch den rot gestrichelten Bereich sind die ersten Einschätzungen für die in dieser Dissertation betrachteten Proben markiert worden. In grün ist der durch die Ergebnisse nachgewiesene Bereich für die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ Schichten hervorgehoben worden.^[30]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die ersten Einschätzungen für die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_x$ -Schichten gut mit den Ergebnissen in Bezug auf die ferromagnetischen Eigenschaften und die kristalline Verzerrung bei der Phasentransformation übereinstimmen. Um die Transformation-

stemperaturen der betrachteten Schichten besser abschätzen zu können und die möglichen Änderungen bezüglich der magnetischen Eigenschaften bei der Transformation bestimmen zu können, sind weitere Messungen bei höheren Temperaturen nötig.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurden zwei Themen aus dem Bereich der Nanophysik untersucht. Im ersten Teil geht es um die granularen Transportmessungen und im zweiten Teil ist die Herstellung von martensitischen Heuslerpartikeln aus bestehenden Heuslerdünnschichten beschrieben.

Es konnte im ersten Teil der Arbeit gezeigt werden, dass mehrere isolierende Gele für granulare Transportmessungen verwendet werden können. Eine besondere Herausforderung ist dabei, die passende Barrieredicke durch Oxidpartikel im Gel einzustellen. Eine passende Matrix ist im ZrO₂-Gel gefunden worden. Dabei weisen die Partikel einen Durchmesser von etwa 1 nm auf. Diese Barrierendicke war geeignet, um einen Tunnelstrom mithilfe von Co-Nanopartikeln nachweisen zu können. Die Co-Nanopartikel wurden dafür in das Sol gebracht und durch ein externes Magnetfeld ausgerichtet. Durch das notwendige Erhitzen besitzen diese Sol-Partikel-Gemische keine Reversibilität und es ist nicht möglich, die Co-Partikel im Nachhinein neu anzurichten. Im Gegensatz zu den SiO₂-Gelen konnte an diesen Sol-Gemischen Tunnelströme gemessen werden. Die Barriehöhen und -dicken wurden mithilfe des Brinkmannfits verifiziert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Co-Nanopartikel nicht geeignet sind, um granulare TMR-Effekte nachzuweisen. Trotz des messbaren Tunnelstroms konnte dieser Effekt nicht gezeigt werden. Der Grund liegt darin, dass die verwendeten Co-Nanopartikel hartmagnetische Eigenschaften besitzen und somit große externe Magnetfelder benötigt werden, um die Momente vollständig in Feldrichtung auszurichten.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde überlegt, weichmagnetische Heuslerpartikel herzustellen. Eine Möglichkeit der Herstellung wurde im zweiten Teil der Dissertation erläutert. Der Ausgangspunkt hierbei waren Heuslerschichten der Form Ni_{0,5}Mn_{0,5-x}Ga_x. Diese wurden durch einen Sputterprozess auf ein MgO-Substrat gebracht. Das besondere an diesen Heuslerlegierungen liegt darin, dass sie je nach Zusammensetzung martensitische oder austenitische Eigenschaften aufzeigen. Es

wurden vier Proben betrachtet, eine aus der martensitischen Phase, eine mit austenitischer Struktur und zwei Schichten aus dem Zwischenbereich. Nachdem diese Schichten in Bezug auf ihre kristallinen Strukturen und ihrem magnetischen Verhalten analysiert wurden, wurde ein neues Herstellungsverfahren für Nanopartikel entwickelt. Dieses sollte durch ein Lithographieverfahren und anschließendem Ätzen hergestellt werden. Aus diesem Grund wurden nachdem die gebundenen Schichten analysiert wurden, die freistehenden Schichten betrachtet. Durch einen Vanadiumbuffer zwischen MgO-Substrat und Heuslerschicht konnte die Heuslerschicht mithilfe des chemischen Ätzmittels Chrome-Etch abgelöst werden. Diese Proben wurden durch TEM-Aufnahmen, Elektronenbeugungsbilder, EDX-Mappings und VSM -Messungen auf die kristallinen Strukturen und phasenabhängigen Eigenschaften untersucht. Durch die EDX-Analyse sollte sicher gestellt werden, dass das Ätzverfahren die Proben nicht angreift. Als letzter Schritt sind die Nanopartikel durch ein Lithographieverfahren und anschließendem Ätzen mit Argonionen und Chrome-Etch hergestellt worden. Diese wurden analog zu den Schichten analysiert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass zwischen den gebundenen Schichten und Nanopartikeln keine großen Unterschiede bestehen. Betrachtet man die kristallinen Strukturen, so konnte in allen Proben sowohl bei den Schichten als auch bei den Partikeln die für die martensitische und austenitische Phase charakteristischen Eigenschaften gezeigt werden. Bei den gebundenen Schichten konnten mit RSMs die Aufspaltungen, die sich mit Abnahme des Mn-Gehalts verringern, dargestellt werden. Diese Aufspaltungen sind ein Zeichen für martensitische Strukturen. Bei den freistehenden Schichten und Partikeln konnte mithilfe der Elektronenbeugung die für die hier verwendete Legierung typische 5M Struktur und durch die hochauflösenden TEM-Aufnahmen die $(3\bar{2})_2$ Stapelfolge nachgewiesen werden. Bezuglich der Oberflächenstruktur gab es einige kleine Unterschiede zwischen den gebundenen und freien Proben. Die freistehenden Schichten und Partikel weisen viel deutlicher die martensitische Rillenstruktur auf als die gebundenen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Schichten auf MgO keine Möglichkeiten haben diese auszubilden. Bei den magnetischen Eigenschaften weisen die Schicht-Probentypen ein weichmagnetisches Verhalten auf. Zudem weisen die Schichten auf Substrat und freistehend darauf hin, dass die Magnetisierung temperaturabhängig ist. Mit steigender Temperatur sinkt das Sättigungsfeld. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Proben oberhalb von

350 K sowohl die spezifische Curietemperatur aufweisen als auch ihre Transformationstemperatur besitzen. Es lässt sich aufgrund der anderen Ergebnisse vermuten, dass dieses Verhalten auch bei den Nanopartikeln zu beobachten ist. Dieses Verhalten muss jedoch noch an einer Nanopartikel-Probe nachgewiesen werden. Für die Nanopartikel wurden zusätzlich die bei Schichten auftretende Reversibilität der Phasentransformation nachgewiesen. Es konnte durch Aufheizen oberhalb der Transformationstemperatur und anschließendem Abkühlen für eine martensitische Probe gezeigt werden, dass die kristalline Struktur von einer tetragonalen zu einer kubischen wechselt. Diese hochgeordnete austenitische Struktur bleibt solange erhalten, bis die Probe wieder vollständig unter die Transformationstemperatur abgekühlt wurde. Danach zeigt sich wieder die Stapelfolge der martensitischen Phase.

Der Vorteil der hier beschriebenen Methode der Partikelherstellung zu herkömmlich kommerziell erworbenen oder chemisch erzeugten, liegt darin, dass im Voraus schon die Probe charakterisiert werden kann. Durch diese vorher geleistete Arbeit kann wie in der Dissertation gezeigt, sicher gestellt werden, dass die Partikel die benötigten Eigenschaften besitzen und man je nach Bedarf Partikel unkompliziert herstellen kann.

In Hinblick auf die granularen Transportmessungen gibt es einige Punkte, die in Zukunft durch die hier beschriebene Vorarbeit erforscht werden sollten. Um sicher stellen zu können, dass Heuslerlegierungen, die mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden, geeignet sind für granulare magnetoresistive Effekte, wäre es sinnvoll diese Partikel einzeln zu kontaktieren und dabei Tunnelmessungen durchzuführen. Wie in der Masterarbeit von Martin Gottschalk beschrieben, könnten so partikelspezifische Widerstände gemessen werden. Außerdem müssten die Lackreste beseitigt werden. Eine Möglichkeit hierfür besteht darin, größere Probenstücke für die Lithographie zu verwenden, da sich der Lack auf großen Flächen dünner aufbringen lässt. Im Bereich des Lithographieschrittes lassen durch Verwendung eines anderen Lacks (Positivlack) noch einmal kleinere Dimensionen erreichen. Dies bedingt zwar einen größeren Zeitaufwand, da die Belichtung länger dauert, aber auf diese Weise können Partikel im Nanometerbereich hergestellt und analysiert werden, inwie weit sich die Eigenschaften der Proben verändern. Auch andere Heusler- oder Halbheuslerlegierungen können mithilfe dieses Verfahrens hergestellt werden. Für eine B2-Heuslerlegierung ($\text{Ni}_{40,4}\text{Co}_{8,8}\text{Mn}_{33,4}\text{Al}_{17,4}$) wurde dieses Verfahren während meiner Dissertation von mir angewendet. Diese Partikel weisen wie die hier beschriebenen Partikel keine Schäden

durch die Herstellungsmethode auf. Werden auf diese Art zum Beispiel Co-basierte Heuslerpartikel in Zukunft in größeren Mengen hergestellt, so können mithilfe des granularen TMR-Effekts neue Sensoren im Nanometerbereich entwickelt werden. Da im Vergleich zu dem granularen GMR-Effekt höhere Effektamplituden erwartet werden können, könnten leistungsstärkere Speicher hergestellt werden, die durch die Solmatrix flexibel sind. Auch in der Kühltechnik sind martensitische Heuslerpartikel von großem Interesse. Durch ihre magnetokalorischen Effekte sind sie besonders energieeffizient im Vergleich zu herkömmlichen Kühlmechanismen. Da diese im Gegensatz zu Heuslerlegierungen in Bulk-Form direkt in das Kühlfluid gebracht werden können, können sie die jetzigen Kühlmechanismen in Bezug auf Energiekosten und Größe revolutionieren. Die Technik wird durch das große Einsatzgebiet von martensitischen Heuslerpartikeln bereichert.

A. Literatur

- [1] H.-G. Boyen u. a., „Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles“, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 574–578.
- [2] W. Pohler Schär, Dissertation, **2015**.
- [3] B. Mattiasson, K. Teeparuksapun, M. Hedström, „Immunochemical binding assays for detection and quantification of trace impurities in biotechnological production“, *Trends in biotechnology* **2010**, *28*, 20–27.
- [4] *Shape memory materials*, 1. paperback ed. (with corr.), (Hrsg.: K. Otsuka), Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1999**.
- [5] K. A. GschneidnerJr, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, „Recent developments in magnetocaloric materials“, *Reports on Progress in Physics* **2005**, *68*, 1479–1539.
- [6] B. Winzek u. a., „Recent developments in shape memory thin film technology“, *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *378*, 40–46.
- [7] J. Meyer u. a., „Giant magnetoresistance effects in gel-like matrices“, *Smart Materials and Structures* **2013**, *22*, 025032.
- [8] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, 3rd ed., Pergamon, Oxford und Boston, **2002**.
- [9] Niclas Teichert, Dissertation, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2016**.
- [10] K. Bhattacharya, *Microstructure of martensite: Why it forms and how it gives rise to the shape-memory effect*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2007**.
- [11] H. A. Jahn, E. Teller, „Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy“, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **1937**, *161*, 220–235.

- [12] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K.-U. Neumann, and K. R. A., „Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni₂MnGa“, *Journal of Physics Condensed Matter*, 1999.
- [13] M. T. Dove, *Structure and dynamics: An atomic view of materials*, Reprinted., Oxford Univ. Press, Oxford, **2008**.
- [14] Robert Ingo Niemann, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, **2015**.
- [15] A. Backen, S. Kauffmann-Weiss, C. Behler, A. Diestel, R. Niemann, „Mesoscopic twin boundaries in epitaxial Ni-Mn-Ga films“, *arXiv:1311.5428 [cond-mat.mtrl-sci]* **2013**.
- [16] P. J. Webster u. a., „Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa“, *Philosophical Magazine Part B* **2006**, *49*, 295–310.
- [17] A. Planes, T. Castán, A. Saxena, „Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroics“, *Philosophical Magazine* **2014**, *94*, 1893–1908.
- [18] T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, „Simple rules for the understanding of Heusler compounds“, *Progress in Solid State Chemistry* **2011**, *39*, 1–50.
- [19] P. J. Webster, „Heusler alloys“, *Contemporary Physics* **1969**, *10*, 559–577.
- [20] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation*, Elsevier Science, Oxford, **1978**.
- [21] M. Chmielus, *Composition, structure and magneto-mechanical properties of Ni-Mn-Ga magnetic shape-memory alloys: Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss.*, 2010.
- [22] J. Kübler, A. R. William, C. B. Sommers, „Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys“, *Physical Review B* **1983**, *28*, 1745–1755.
- [23] A. Ayuela u. a., „Structural properties of magnetic Heusler alloys“, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER* **1999**, *11*, 2017.
- [24] X. Jin u. a., „Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration“, *Journal of Applied Physics* **2002**, *91*, 8222.

- [25] W. H. Wang u. a., „Magnetic properties and structural phase transformations of NiMnGa alloys“, *IEEE Transactions on Magnetics* **2001**, *37*, 2715–2717.
- [26] A. N. Vasil’ev u. a., „Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ “, *Physical Review B* **1999**, *59*, 1113–1120.
- [27] J. Enkovaara u. a., „Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni_2MnGa “, *Physical Review B* **2003**, *67*.
- [28] N. Okamoto u. a., „Rearrangement of variants in Ni_2MnGa under magnetic field“, *Science and Technology of Advanced Materials* **2016**, *5*, 29–34.
- [29] A. Çakir u. a., „Extended investigation of intermartensitic transitions in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys: A detailed phase diagram determination“, *Journal of Applied Physics* **2013**, *114*, 183912.
- [30] X. Xu u. a., „Magnetic properties and phase diagram of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Gax}$ ferromagnetic shape memory alloys“, *Acta Materialia* **2013**, *61*, 6712–6723.
- [31] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York, **1962**.
- [32] A. Garg, *Classical Electromagnetism in a Nutshell*, Princeton University Press, Princeton, **2012**.
- [33] Grunberg u. a., „Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers“, *Physical review letters* **1986**, *57*, 2442–2445.
- [34] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, 2., aktualisierte Aufl., De Gruyter, Berlin, **2014**.
- [35] Bruno, Chappert, „Oscillatory coupling between ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic metal spacer“, *Physical review letters* **1991**, *67*, 1602–1605.
- [36] P. Bruno, „Theory of interlayer magnetic coupling“, *Physical Review B* **1995**, *52*, 411–439.
- [37] M. Rührig u. a., „Domain Observations on $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Fe}$ Layered Structnres. Evidence for a Biquadratic Coupling Effect“, *Physica Status Solidi (a)* **1991**, *125*, 635–656.

- [38] Baibich u. a., „Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices“, *Physical review letters* **1988**, *61*, 2472–2475.
- [39] G. Binasch u. a., „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange“, *Physical Review B* **1989**, *39*, 4828–4830.
- [40] N. F. Mott, „Electrons in transition metals“, *Advances in Physics* **1964**, *13*, 325–422.
- [41] Berkowitz u. a., „Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys“, *Physical review letters* **1992**, *68*, 3745–3748.
- [42] Xiao, Jiang, Chien, „Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems“, *Physical review letters* **1992**, *68*, 3749–3752.
- [43] B. Eickenberg u. a., „Lab-on-a-Chip Magneto-Immunoassays: How to Ensure Contact between Superparamagnetic Beads and the Sensor Surface“, *Biosensors* **2013**, *3*, 327–340.
- [44] C. Wang u. a., „Heusler nanoparticles for spintronics and ferromagnetic shape memory alloys“, *Journal of Vacuum Science & Technology B Nanotechnology and Microelectronics: Materials Processing Measurement and Phenomena* **2014**, *32*, 020802.
- [45] Quantenphysik in der Nanowelt, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [46] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I): Eine Einführung ; mit 16 Tabellen und 127 Aufgaben*, 6. Aufl., korr. Nachdr, Springer, Berlin, **2005**.
- [47] L. F. Schelp u. a., „Spin-dependent tunneling with Coulomb blockade“, *Physical Review B* **1997**, *56*, R5747–R5750.
- [48] E. Hirota, H. Sakakima, K. Inomata, *Giant Magneto-Resistance Devices*, Springer, Berlin und Heidelberg, **2002**.
- [49] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, „Hopping Conductivity in Granular Metals“, *Physical review letters* **1973**, *31*, 44–47.
- [50] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski, „Magnetic Properties of Granular Nickel Films“, *Physical Review B* **1972**, *5*, 3609–3621.
- [51] M. Julliere, „Tunneling between ferromagnetic films“, *Physics Letters A* **1975**, *54*, 225–226.

- [52] N. F. Mott in Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, *Bd. 153*, **1936**, S. 699–717.
- [53] Evgeny Y Tsymbal, Oleg N Mryasov and Patrick R LeClair, „Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions“, *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, **2003**, R109–R142.
- [54] Milner u. a., „Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets“, *Physical review letters* **1996**, *76*, 475–478.
- [55] H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, „Tunnel-type GMR in metal–nonmetal granular alloy thin films“, *Materials Science and Engineering: B* **1995**, *31*, 219–223.
- [56] S. Mitani u. a., „Tunnel-MR and spin electronics in metal–nonmetal granular systems“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1999**, *198-199*, 179–184.
- [57] H. Fujimori, S. Mitani, S. Ohnuma, „Tunnel-type GMR in Co₃Al₂O insulated granular system — Its oxygen-concentration dependence“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1996**, *156*, 311–314.
- [58] J. Inoue, S. Maekawa, „Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films“, *Physical Review B* **1996**, *53*, R11927–R11929.
- [59] J.-H. Park u. a., „Magnetic Properties at Surface Boundary of a Half-Metallic Ferromagnet La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃“, *Physical review letters* **1998**, *81*, 1953–1956.
- [60] M. Holdenried, B. Hackenbroich, H. Micklitz, „Systematic studies of tunneling magnetoresistance in granular films made from well-defined Co clusters“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *231*, 13–19.
- [61] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems*, Springer, Heidelberg und New York, **2011**.
- [62] M. Birkholz, P. F. Fewster, *Thin film analysis by X-Ray scattering*, 2nd reprint, WILEY-VCH, Weinheim, **2009**.
- [63] *International Tables for Crystallography Volume B: Reciprocal space*, 1. Aufl., (Hrsg.: U. Shmueli), International Union of Crystallography, Dordrecht, **2001**.

- [64] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg und s.l., **2001**.
- [65] B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3. ed., Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [66] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2. ed., Springer US, Boston, MA, **2009**.
- [67] H. Czichos, *Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*, 31. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg und s.l., **2000**.
- [68] E. Hecht, *Optik*, 6., verbesserte Auflage, De Gruyter, München, **2014**.
- [69] Romeis *Mikroskopische Technik*, 19. Auflage, (Hrsg.: M. Mulisch, U. Welsch), Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, **2015**.
- [70] P. A. Tipler u. a., *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 2., dt. Aufl., rev. Nachdr. Spektrum Akad. Verl., Berlin, **2007**.
- [71] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Corr. 3. print, Springer, New York, NY, **2008**.
- [72] KÖRINFO, Scanning electron microscope, (Hrsg.: ENFO webpage), \url{http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm} (besucht am 20.10.2017).
- [73] S. Foner, „Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer“, *Review of Scientific Instruments* **1959**, *30*, 548–557.
- [74] S. Foner, „The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited)“, *Journal of Applied Physics* **1996**, *79*, 4740.
- [75] Jan Balluff, Dissertation, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2017**.
- [76] C. Müller, *Aminosilan-basierende Sol-Gel-Synthese zur Herstellung transparenter Hydro-und Xerogele zur Einschlussimmobilisierung von Kobalt-Nanopartikeln und biologischem Material*, TU Bergakad., **2014**.
- [77] C. M. M. Bartke, Magnetoresistive Sensors Based on Nanoparticles in Novel Gels, Revensberger Spinnerei, Bielefeld, Germany, **2014-10-01**.

- [78] Martin Gottschalk, Dissertation, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2017**.
- [79] C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, *Basiswissen Physikalische Chemie*, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, Wiesbaden, **2010**.
- [80] Marvin Walter, Diplomarbeit, Georg-august-Universität, Göttingen, **2009**.
- [81] A. Auge u.a., „Thickness dependence of the martensitic transformation, magnetism, and magnetoresistance in epitaxial Ni-Mn-Sn ultrathin films“, *Physical Review B* **2012**, 85.
- [82] J. G. Simmons, „Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film“, *Journal of Applied Physics* **1963**, 34, 1793–1803.
- [83] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, J. M. Rowell, „Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers“, *Journal of Applied Physics* **1970**, 41, 1915–1921.
- [84] C. W. Miller, D. D. Belyea, „The impact of barrier height distributions in tunnel junctions“, *Journal of Applied Physics* **2009**, 105, 094505.
- [85] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., 2. Nachdr, WILEY-VCH, Weinheim, **2012**.
- [86] J. Pons u.a., „Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys“, *Acta Materialia* **2000**, 48, 3027–3038.
- [87] A. Annadurai u.a., „Composition, structure and magnetic properties of sputter deposited Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory thin films“, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, 321, 630–634.
- [88] F. J. Castaño u.a., „Structure and thermomagnetic properties of polycrystalline Ni–Mn–Ga thin films“, *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 8492–8494.
- [89] J. W. Dong u.a., „Shape memory and ferromagnetic shape memory effects in single-crystal Ni₂MnGa thin films“, *Journal of Applied Physics* **2004**, 95, 2593–2600.
- [90] D. Chu u.a., „Submicron thermocouple measurements of electron-beam resist heating“, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2002**, 20, 3044.

- [91] S. Fähler, Habilitation, Technische Universität Dresden, Dresden, **2013**.
- [92] S. Kaufmann u. a., „Adaptive modulations of martensites“, *Physical review letters* **2010**, *104*, 145702.
- [93] R. Niemann u. a., „The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys“, *Advanced Engineering Materials* **2012**, *14*, 562–581.
- [94] Uwe Gaitzsch, Dissertation, Technische Universität Dresden, Dresden, **2008**.

B. Publikationen und Konferenzen

Publikationen

- 01/2015 **M. Bartke**, B. Eickenberg, F. Wittbracht, A. Hütten, *DNA-Mediated Stabilization of Self-Assembling Bead Monolayers for Microfluidic Applications*, Particle Particle Systems Characterization 32(5) : 583 – 587 (2015)
- 03/2017 L. Helmich, **M. Bartke**, N. Teichert, B. Schleicher, S. Fahler, A. Hütten *Gadolinium thin films as benchmark for magnetocaloric thin films*, AIP Advances 7 (2017) Nr. 5, S. 56429/1-5

Konferenzen

- 03/2014 Poster bei der *DPG Frühjahrstagung 2014 in Dresden*
- 01/2015 Poster bei dem *581. WE-Heraeus-Seminar on Flexible, Stretchable and Printable High Performance 2015* in Bad Honnef
- 03/2015 Poster bei der *DPG Frühjahrstagung 2015 in Berlin*
- 03/2016 Talk bei der *DPG Frühjahrstagung 2016 in Regensburg*

C. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die mich beim Erstellen meiner Dissertation unterstützt und begleitet haben, herzlich bedanken. Aus diesem Grund möchte ich hier einigen von ihnen meinen besonderen Dank aussprechen. An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Professor Doktor Andreas Hüttens bedanken. Er hat es mir ermöglicht meine Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen und mich während dieser Zeit hervorragend unterstützt und betreut.

Ich danke an dieser Stelle auch Professor Doktor Thomas Huser, der sich bereit erklärt hat meine Arbeit als Zweitgutachter zu lesen und zu bewerten.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Niclas Teichert bedanken, der mir geholfen hat in das Gebiet der martensitischen Heuslerlegierungen einzusteigen und neben der sehr guten Vorarbeit durch Erstellen der Dünnsschichten mich in die Messmethode des XRDs eingeführt und mich bei den Messungen unterstützt hat. Er hatte immer ein offenes Ohr und hat mich durch gute Diskussionen beim Erstellen der Dissertation gestützt. Zudem danke ich ihm für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich danke meinem Kollegen und Freund Dr. Martin Gottschalk für die sehr nette Zusammenarbeit beim Erstellen des Lithographieprozesses für die hier betrachteten Nanopartikel. Neben dieser Arbeit waren unsere Frühstücke und Kaffepausen immer tolle Auszeiten, die ich nie vergessen werde. Zudem möchte ich Dr. Inga Ennen einen besonderen Dank aussprechen. Sie hat sich immer Zeit genommen, um mit mir, wenn es möglich war, nach Paderborn zu fahren und am TEM die Aufnahmen zu erstellen und anschließend die Ergebnisse zu diskutieren. Sie hat mir in der Zeit des Wartens immer Mut und Hoffnung zugesprochen und so mich großartig unterstützt. Zudem danke ich ihr für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Des Weiteren danke ich Dr. Wiebke Hachmann für die sehr nette Zeit an den TEMs in Bielefeld.

Diese Arbeit konnte sehr von Kollaborationen mit anderen Universitäten und Fachhochschulen profitieren. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei Dr. Christiane Müller von der Fachhochschule Bielefeld

für die nette und ergiebige Zusammenarbeit bei der Erstellung von granularen Gelsystemen aus SiO₂-Partikeln im Forschungsprojekt MoRitS bedanken.

In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojekt MoRitS. Ich danke Sarah Seidel von der technischen Universität Freiberg, dass sie mir die Sole bestehend aus ZrO₂-Partikeln immer wieder bereit gestellt hat. Zudem gehört dem OWL Analytic Center in Paderborn mein Dank dafür, dass ich immer wieder an dem sich dort befindenen TEM arbeiten konnte.

Auch möchte ich mich bei den anderen Kollegen aus der Physik bedanken, die Messungen für mich durchgeführt und zu einer netten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. So möchte ich hier Tristan Matalle-Wagner für die VSM-Messungen und der Diskussion dieser danken. Besonders danke ich meinen Bürokollegen Oliver Reimer, Gerhard Götz, Robin Klett, Dr. Torsten Hübner und Jan Haskenhoff für die immer freundliche, entspannte und einfach tolle Atmosphäre. Lars Helmich und Dr. Christian Sterwerf danke ich für die unvergesslichen Auszeiten. Ihr hattet immer ein offenes Ohr für mich. Auch möchte ich den *Mädels* Mareike Dunz, Jana Ludwig und Kathi Fritz für die tollen Kaffee- und Kakaopausen, die schönen Gespräche und Abende danken. Ich möchte Aggi Widdmann danken, die mich immer so toll bei den bürokratischen Hürden, den Bestellungen und Buchungen unterstützt und mir abgenommen hat. Ich möchte der gesamte Arbeitsgruppe von D2 für die so nette Arbeitsatmosphäre danken. Neben den Kollegen aus der Physik, möchte ich mich zudem bei Freunden bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt und gestärkt haben. Ich danke Isa Meier, die mir durch Besuche in Frankfurt und den dortigen Abenden, bei Konzerten und anderen Veranstaltungen eine Auszeit geschenkt hat. Auch konnte ich mit ihr immer über meine Sorgen und Probleme während dieser Zeit sprechen. Auch möchte ich mich bei meiner langjährigen Freundin Sarah Golke bedanken, die mich in all meinen Entscheidungen schon immer unterstützt und beraten hat. Zudem bedanke ich mich bei Dr. Ralf Brinkmann, der in mir die Leidenschaft für die Physik geweckt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken. So haben mich meine Eltern, Geschwister und Großeltern ab dem ersten Tag des Physikstudiums unermüdlich unterstützt und mir zur Seite gestanden. Sie haben mir Mut zugesprochen und mir immer

großes Verständnis entgegengebracht. Zudem möchte ich meinen Schwiegereltern für ihre Unterstützung danken. Ein besonderer Dank gilt meinem Ehemann Christian Haase. Er ist immer an meiner Seite und hat mich in jeder Situation und Entscheidung unterstützt und so mir die Kraft gegeben, meine Wünsche und Ziele zu erreichen.

Abschließend sage ich nochmals allen genannten und besonders denjenigen, die ich an dieser Stelle vergessen habe, ein herzliches Danke.

