Herstellung und multivariable Beeinflussung epitaktischer Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf piezoelektrischen Substraten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Benjamin Schleicher
geboren am 07. April 1989 in Plauen

Eingereicht am 11. August 2017

Die Dissertation wurde in der Zeit von November 2013 bis August 2017
im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e. V. angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ludwig Schultz
2. Gutachter: Prof. (apl.) Dr. rer. nat. Gerhard Jakob

Die Dissertation wurde in der Zeit vom 1. November 2013 bis 11. August 2017 im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e. V. angefertigt und finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projekts SPP 1599 und FA 453/11 unterstützt.

Eingereicht am 11. August 2017
Verteidigt am 14. Dezember 2017

Kurzzusammenfassung Um den ständig steigenden Energiebedarf durch Kälteanlagen wie Kühlschränke oder Klimaanlagen zu verringern, sind in den vergangenen Jahren Kühlprozesse in den Mittelpunkt aktueller Forschungen gerückt, die auf Phasenumwandlungen in Festkörpern beruhen. Ein Beispiel dafür sind magnetokalorische Materialien, zu denen auch das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Ni-Mn-Ga-Co gehört. In dieser Heusler-Legierung tritt eine Phasenumwandlung erster Ordnung von einer ferromagnetischen, kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) in eine tetragonal verzerrte Tieftemperaturphase (Martensit) mit geringerer Magnetisierung auf. Der Unterschied in den Magnetisierungen beider Phasen erlaubt es auch, diese Phasenumwandlung durch ein Magnetfeld zu induzieren. Hierbei kühlt sich das Material durch eine Verringerung der Gitterentropie in dem System ab.
Ein Nachteil von Phasenumwandlungen erster Ordnung ist die damit verbundene Hysterese. Außerdem lässt sich der magnetokalorische Effekt durch die scharfe Umwandlung nur in einem kleinen Temperaturbereich effektiv nutzen. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, anhand epitaktisch gewachsener Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT-Substraten zu untersuchen, ob und wie die Umwandlungstemperatur und damit auch die Hysterese der Heusler-Legierung durch mechanische Spannung beeinflusst werden kann. Dafür soll durch Anlegen eines elektrischen Feldes an das piezoelektrische Substrat die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht reversibel mechanisch verspannt und die daraus resultierenden Veränderungen der strukturellen und magnetischen Eigenschaften untersucht werden.
Im ersten Ergebnisteil wird zunächst gezeigt, dass epitaktische Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT wachsen können und diese einen strukturellen und magnetischen Phasenübergang zeigen. Eine Beeinflussung der bei Raumtemperatur vorliegenden Phase ist dabei über eine Variation der chemischen Zusammensetzung der Probe möglich. Im Anschluss werden die Auswirkungen eines angelegten elektrischen Feldes auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften analysiert. Röntgenuntersuchungen zeigen, dass die piezoelektrische Dehnung des Substrats vollständig auf das Ni-Mn-Ga-Co übertragen werden kann. Allerdings treten bei hohen Temperaturen aufgrund einer Phasenumwandlung im PMN-PT nichtlineare Dehnungseffekte auf. Eine Veränderung der Umwandlungstemperaturen durch die Dehnung des Ni-Mn-Ga-Co ist jedoch nicht möglich. Als wahrscheinliche Ursache dafür wird eine Besonderheit des martensitischen Gefüges der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten diskutiert. Im Austenit wurde jedoch eine vollständig reversible Änderung der Magnetisierung um bis zu 7 % gemessen. Diese Magnetisierungsänderung bietet einen interessanten Anknüpfungspunkt für weitergehende Untersuchungen dieses Systems für multikalorische Anwendungen.

Abstract In order to reduce the increasing amount of energy consumption for cooling applications like refrigeration or air conditioning, cooling processes based on phase transitions in solids have been an emphasis of research in recent years. One example for this are magnetocaloric materials. Ni-Mn-Ga-Co, which is investigated in this thesis, belongs to that class of materials. This Heusler alloy exhibits a first order phase transition from a ferromagnetic, cubic high temperature phase (austenite) to a tetragonal distorted low temperature phase (martensite) with a lower magnetization. The difference in the magnetization of both phases also allows to induce the phase transition by a magnetic field. During this transition, the material cools down due to a decrease of the lattice entropy in the system.

One disadvantage of first order phase transitions is their hysteresis. Additionally, the magnetocaloric effect can only be efficiently used in a narrow temperature range, due to the sharp transition. The aim of this work is to investigate on epitaxial Ni-Mn-Ga-Co thin films on PMN-PT substrates, how the transition temperature and with this also the hysteresis of this Heusler alloy can be influenced by mechanical stress. For this, the Ni-Mn-Ga-Co is supposed to be reversibly strained when an electric field is applied to the piezoelectric substrate and the resulting changes of the structural and magnetic properties are investigated.

In the first chapter of results it is demonstrated, that epitaxial Ni-Mn-Ga-Co thin films can be grown on PMN-PT substrates and that they show a structural and magnetic phase transition. The phase that is present at room temperature can be adjusted by a variation of the chemical composition of the sample. Thereafter, the consequences of the applied electric field on the structural and magnetic properties are analyzed. X-ray diffraction shows, that the piezoelectric strain of the substrate can be completely transferred to the Ni-Mn-Ga-Co film. However, a non-linear straining appears at high temperatures due to a phase transition in the PMN-PT. The transition temperatures of the Ni-Mn-Ga-Co cannot be changed by strain. For this, a special feature of the martensitic microstructure in the Ni-Mn-Ga-Co thin films is discussed as a probable cause. In the austenite, however, the magnetization can be completely reversibly changed by up to 7 %. This change of magnetization is an interesting starting point for further research on this system for multicaloric applications.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 5
- 2.1 Die martensitische Umwandlung . . . 5
- 2.2 Von magnetokalorischen zu multikalorischen Effekten . . . 7
  - 2.2.1 Allgemeine Einführung in die Kalorik . . . 7
  - 2.2.2 Thermodynamische Beschreibung der Magnetokalorik . . . 9
  - 2.2.3 Übergang zu multivariabler Beeinflussung und Multikalorik . . . 14
- 2.3 Überblick zu Ni-Mn-Z basierten Heusler-Legierungen . . . 15
  - 2.3.1 Struktur und Umwandlung . . . 15
  - 2.3.2 Magnetismus und Magnetokalorik . . . 18
- 2.4 Epitaktische Ni-Mn-Z-Schichten . . . 20
  - 2.4.1 Epitaktisches Wachstum . . . 21
  - 2.4.2 Struktur und Gefüge . . . 21
- 2.5 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT) als Substrat . . . 23
- 2.6 Kontrollierte Dehnung dünner Schichten . . . 26
  - 2.6.1 Mechanische Spannung an dünnen Schichten . . . 26
  - 2.6.2 Reversible Dehnung auf piezoelektrischen Substraten . . . 27
  - 2.6.3 Magnetokalorische Schichten auf piezoelektrischen Substraten . . . 28

3 Experimentelle Methoden 31
- 3.1 Probenpräparation . . . 31
- 3.2 Mikroskopie und chemische Zusammensetzung . . . 33
  - 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie . . . 33
  - 3.2.2 Atomkraftmikroskopie . . . 33
- 3.3 Struktur- und Gefügeuntersuchungen mit Röntgenstrahlung . . . 34
  - 3.3.1 Röntgenmessungen in 2θ-ω-Geometrie . . . 34
  - 3.3.2 Polfigurmessungen in Vierkreisgeometrie . . . 35
  - 3.3.3 Untersuchungen im reziproken Raum . . . 36
  - 3.3.4 Probenhalter für T- und E-abhängige Röntgenuntersuchungen . . . 39

3.4 Magnetisierungsmessungen 41

4 Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT 43
4.1 Gefüge und Struktur 43
4.2 Epitaktisches Wachstum 49
4.3 Strukturelle Phasenumwandlung 50
4.4 Magnetische Eigenschaften 55
4.5 Einfluss des Mn-Gehalts auf die Übergangstemperatur 59

5 Spannungsinduzierte Struktur- und Magnetisierungsänderungen 63
5.1 Schichtdehnung durch ein elektrisches Feld 63
5.2 Dehnungsinduzierte Veränderungen der magnetischen Eigenschaften . . 70

6 Zusammenfassung und Ausblick 81

A Anhang 85
A.1 Probenübersicht 85
A.2 Bestimmung der lokalen Maxima in reciprocal space maps 85

Literaturverzeichnis 87

Eigene Veröffentlichungen 103

Verwendete Abkürzungen und Symbole

AFM	*Atomic Force Microscopy*, Atomkraftmikroskopie
A_S	Austenit-Starttemperatur
$\vec{a}$	Gittervektor
a, b	Gitterparameter in der Schichtebene
c	Gitterparameter senkrecht zur Schichtebene
c_i	Konzentration des Elements i
C	Wärmekapazität
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d_{hkl}	Abstand der Netzebenen mit den Indizes h, k, l
E	elektrische Feldstärke
EDX	*Energy dispersive X-ray spectroscopy*, energiedispersive Röntgenspektroskopie
e/a	Valenzelektronen pro Atom
E_A	Austauschenergie
E_{el}	Elastizitätsmodul
f	Fehlpassung
$\vec{g}$	reziproke Gittervektoren
G	freie Enthalpie
H	magnetische Feldstärke
h, k, l	Miller'sche Indizes
J	magnetische Polarisation
$\vec{K}$	Wellenvektor
kfz	kubisch flächenzentriert
m	gesamtes magnetisches Moment
M	spezifische Magnetisierung
M_S	Martensit-Starttemperatur
n	Beugungsordnung
n_i^{VE}	Zahl der Valenzelektronen des Elements i
p	Druck
PMN-PT	Bleimagnesiumniobat-Bleititanat
$\vec{q}$	Streuvektor
q_x, q_z	Komponenten des Streuvektors in x- und z-Richtung
Q	Wärme
r_{3d}	Radius des 3d-Orbitals

REM	Rasterelektronenmikroskop
RSM	Reciprocal space map
S	Entropie
S_m	magnetischer Beitrag zur Entropie
S_l	phononischer Beitrag zur Entropie
S_e	elektronischer Beitrag zur Entropie
SQUID	*Superconducting quantum interference device*, supraleitendes Quanteninterferometer
T, T_C, T_D	Temperatur, Curie-Temperatur, Depositionstemperatur
$T_{\mathrm{A}\to\mathrm{M}}$, $T_{\mathrm{M}\to\mathrm{A}}$	Umwandlungstemperatur von Austenit zu Martensit bzw. von Martensit zu Austenit
T_C^A, T_C^M	Curie-Temperatur des Austenits bzw. Martensits
U	innere Energie
V	Volumen
VSM	*Vibrating sample magnetometer*, Vibrationsprobenmagnetometer
XMCD	*X-ray Magnetic Circular Dicroism*, zirkularer magnetischer Röntgendichroismus
XRD	*X-ray Diffraction*, Röntgendiffraktometrie
X_i	generalisierte Zustandsvariable
y_i	konjugiertes Feld
α	Fehlorientierungswinkel
ΔT_ad	adiabatische Temperaturänderung
ϵ	Dehnung
ϵ_th	thermische Dehnung
θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
λ	Wellenlänge der Strahlung
μ_0	magnetische Permeabilität
ν	Poisson-Zahl
σ	mechanische Spannung
ϕ	Drehwinkel der Probenoberfläche um die Schichtnormale
ψ	Kippwinkel der Probenoberfläche aus Quellstrahl-Detektor-Ebene
ω	Kippwinkel der Probenoberfläche in Quellstrahl-Detektor-Ebene

1 Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch durch Kühl- und Klimaanwendungen ist in den vergangenen Jahrzehnten stark gestiegen [Isa09]. Zusammen mit einem gewachsenen Umweltbewusstsein und dadurch verstärkten Auflagen zum Umweltschutz werden energiesparende Alternativen zur herkömmlichen Kompressorkühlung gesucht, die keine umweltschädlichen Kühlmittel benötigen. Eine Möglichkeit stellen festkörperbasierte Kühlkreisläufe dar, in denen der Effekt der Kühlung auf Phasenumwandlungen innerhalb der Festkörper beruht [Gsc08, Fäh12, Moy14, Lyu17]. Es wird zwischen magneto-, elektro- und elastokalorischen Materialien unterschieden, wobei jeweils ein Magnetfeld, ein elektrisches Feld oder eine äußere Kraft die Phasenumwandlung induzieren kann. Dabei ändern sich Magnetisierung, elektrische Polarisation bzw. spontane Dehnung des Materials sprunghaft [Moy14].
In dieser Arbeit wurden magnetokalorische Ni-Mn-Ga-Co-Dünnschichten als Modellsystem untersucht. Mit einer Dicke in der Größenordnung einiger hundert Nano- bis wenige Mikrometer ermöglichen diese Schichten durch das große Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis einen sehr schnellen Wärmeaustausch mit der Umgebung. Außerdem verhalten sich epitaktisch gewachsene Dünnschichten ähnlich wie Einkristalle und erlauben durch ihre definierte Orientierung eine detaillierte Untersuchung der Abhängigkeit funktionaler Eigenschaften von der Struktur und dem Gefüge. Die Verbindung Ni-Mn-Ga-Co zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung mit einer gekoppelten magnetischen und strukturellen Umwandlung von einer ferromagnetischen, kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) zu einer tetragonal verzerrten Tieftemperaturphase mit geringerer Magnetisierung (Martensit). Im adiabatischen Fall, der bei einem magnetfeldinduzierten Übergang von Austenit zu Martensit vorliegt, führt die damit verbundene Entropieänderung zu einer Abkühlung des Materials. Dies wird als inverser magnetokalorischer Effekt bezeichnet [Yu07, Fab11]. Zwei Charakteristika dieser Umwandlung erster Ordnung sind allerdings für eine praktische Anwendung dieses Materials von Nachteil. Zum einen ist der nutzbare Temperaturbereich auf die Nähe der Umwandlungstemperatur beschränkt, zum anderen weisen Phasenübergänge erster Ord-

nung, insbesondere in den hier untersuchten dünnen Schichten, eine große thermische Hysterese im Bereich mehrerer 10 K auf.
Gegenstand aktueller Forschung sind daher Untersuchungen, wie die magnetischen Eigenschaften magnetokalorischer Schichten, insbesondere deren Übergangstemperatur und Hysteresebreite, dynamisch beeinflusst werden können. Eine nachträgliche Variation dieser Parameter würde die Anwendbarkeit dieser Materialien in Kühlprozessen deutlich verbessern. Der vielversprechendste Ansatz dafür ist die Herstellung multiferroischer Heterostrukturen [Spa10, Ma11], die aus einer ferromagnetischen Schicht auf einem ferroelektrischen Substrat bestehen. Dies ermöglicht eine Beeinflussung der funktionalen Eigenschaften der magnetokalorischen Schicht nicht nur durch ein angelegtes Magnetfeld, sondern auch durch ein an das Substrat angelegtes elektrisches Feld. Letzteres führt durch den piezoelektrischen Effekt in den verwendeten Substraten zu einer mechanischen Verspannung der Schicht. In Ni-Mn-In-Co- und La-Fe-Si-H-Bändern auf $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT) führt das Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Verschiebung der Übergangstemperatur der Phasenumwandlung um mehrere Kelvin [Gon14, Wan16]. In FeRh-Schichten auf $BaTiO_3$-Substraten kann durch eine Kombination von elektrischem und magnetischem Feld die magnetische Hysterese des Materials nahezu vollständig von der magnetischen in eine elastische Komponente verschoben werden [Liu16].
In der vorliegenden Arbeit wurden Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf einem piezoelektrischen Substrat abgeschieden. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird die durch das epitaktische Wachstum fest mit dem Substrat verbundene Schicht mechanisch verspannt. Ziel der Arbeit ist es, die Auswirkungen der mechanischen Spannung auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften des magnetokalorischen Materials zu untersuchen und eventuelle Möglichkeiten der Verringerung der Hysterese und der Vergrößerung des nutzbaren Temperaturbereichs durch Verschieben der Umwandlungstemperatur nachzuweisen. Grundlage dieses Ansatzes ist einerseits die bereits von Massivmaterialien bekannte spannungsinduzierte Bildung des Martensits [Che98] und andererseits die Abhängigkeit der magnetischen Kopplung von den Atomabständen in Übergangsmetallen [Enk03]. Insbesondere die Abstände der Mangan-Atome in den untersuchten Ni-Mn-Ga-Co-Schichten sind nahe an der Grenze zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung [Sch17]. Da die magnetischen Eigenschaften in Ni-Mn-Ga-Co vorwiegend von den Mangan- und Cobaltatomen bestimmt werden, haben Änderungen in deren Magnetismus direkte Auswirkungen auf das magnetische Verhalten der untersuchten Heusler-Legierung. Auch wenn die zugrundeliegenden Mechanismen noch nicht vollständig verstanden sind, konnte kürz-

lich an $Ni_{45}Mn_{36,4}In_{13,4}Co_5$ Einkristallen gezeigt werden, dass durch Anlegen einer mechanischen Spannung sowohl die magnetische Hysterese als auch das zur vollständigen martensitischen Umwandlung benötigte Magnetfeld stark reduziert werden können [Bru17].
Zunächst wird in Kap. 2 dieser Arbeit die für den magnetokalorischen Effekt entscheidende martensitische Umwandlung eingeführt. Danach folgt eine allgemeine Einführung in die Kalorik, bevor die untersuchte Legierung Ni-Mn-Ga-Co beschrieben wird. Anschließend werden wesentliche Eigenschaften dünner epitaktischer Schichten sowie das verwendete piezoelektrische Substrat beschrieben und verschiedene Konzepte zur Dehnung dünner Schichten vorgestellt. In Kap. 3 werden die Probenherstellung sowie die verwendeten mikroskopischen Methoden erläutert. Anschließend folgt eine Einführung der verwendeten Röntgenuntersuchungen und Magnetisierungsmessungen. Kapitel 4 fasst die wesentlichen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten epitaktischen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT zusammen. Zunächst wird an verschiedenen Proben Röntgenbeugung durchgeführt um die Phasenbildung sowie das epitaktische Wachstum zu untersuchen. Daran schließt sich eine sowohl strukturelle als auch magnetische Untersuchung der Phasenumwandlung und ein Vergleich der Ergebnisse an. Abschließend wird auf die Abhängigkeit der Übergangstemperaturen epitaktischer Ni-Mn-Ga-Co-Schichten von deren Zusammensetzung eingegangen. In Kap. 5 wird der Einfluss einer mechanischen Spannung durch das piezoelektrische Substrat auf die funktionellen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht untersucht. Dazu werden Röntgenuntersuchungen für verschiedene Spannungszustände durchgeführt, um den Übertrag der Änderung der Gitterparameter vom Substrat auf die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht zu quantifizieren. Anschließend folgen temperatur- und magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen in verschiedenen Spannungszuständen. Es zeigt sich, dass eine wesentliche Verschiebung der Übergangstemperatur in den hier untersuchten epitaktischen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten nicht möglich ist, wofür eine Erklärung auf mikrostruktureller Ebene vorgeschlagen wird. Jedoch kann durch Verspannen der Schicht in der Hochtemperaturphase die Magnetisierung reversibel und ohne Hysterese beeinflusst werden. In einer zusammenfassenden Diskussion (Kap. 6) werden schließlich die wesentlichen Eigenschaften der hergestellten Ni-Mn-Ga-Co-Schichten und die Beeinflussung ihrer funktionalen Eigenschaften wiederholt, sowie ein Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden alle für die vorliegende Arbeit wesentlichen Grundlagen zusammengefasst. Zunächst wird in Abs. 2.1 die allgemeine martensitische Umwandlung vorgestellt. Danach folgt in Abs. 2.2 eine Einführung in die Magnetokalorik, die die Definitionen der wichtigsten Begriffe sowie einen kurzen Abriss über die historische Entwicklung des Forschungsgebiets enthält. Anschließend werden die wichtigsten thermodynamischen Größen und deren Zusammenhänge anhand von Herleitungen wichtiger Grundgleichungen skizziert und eine Motivation der in dieser Arbeit untersuchten Fragestellung gegeben. Danach werden in Abs. 2.3 Ni-Mn-Z-basierte Heusler-Legierungen vorgestellt, die in Abs. 2.4 für den Fall dünner Schichten genauer beschrieben werden. Anschließend werden in Abs. 2.5 wesentliche Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten piezoelektrischen Substrats PMN-PT erläutert und abschließend wird in Abs. 2.6 das Prinzip der reversiblen Dehnung dünner Schichten eingeführt und anhand einiger Systeme, wie zum Beispiel magnetokalorischer Schichten, im Detail beschrieben.

2.1 Die martensitische Umwandlung

Die martensitische Umwandlung ist eine diffusionslose Phasenumwandlung 1. Ordnung in Festkörpern. Die Hochtemperaturphase (Austenit) ist meist kubisch, die Tieftemperaturphase (Martensit) besitzt eine niedrigere Symmetrie [Way98]. Die Umwandlungen erfolgen dabei durch Keimbildung und anschließendes Wachstum der jeweiligen Phasen. Eine schematische Darstellung der Umwandlung von einem kubischen Austenit zu tetragonalem, verzwillingtem Martensit ist in Abb. 2.1 gezeigt.
Die freie Enthalpie G hat in einem magnetischen Festkörper die Form [Vop13, Pla14]

$$G = U - TS + pV - JHV - \sigma\epsilon V \tag{2.1}$$

mit innerer Energie U, Temperatur T, Entropie S, magnetischer Polarisation J, äußerer mechanischer Spannung σ, spontaner Dehnung ϵ, Druck p, Volumen V und Magnet-

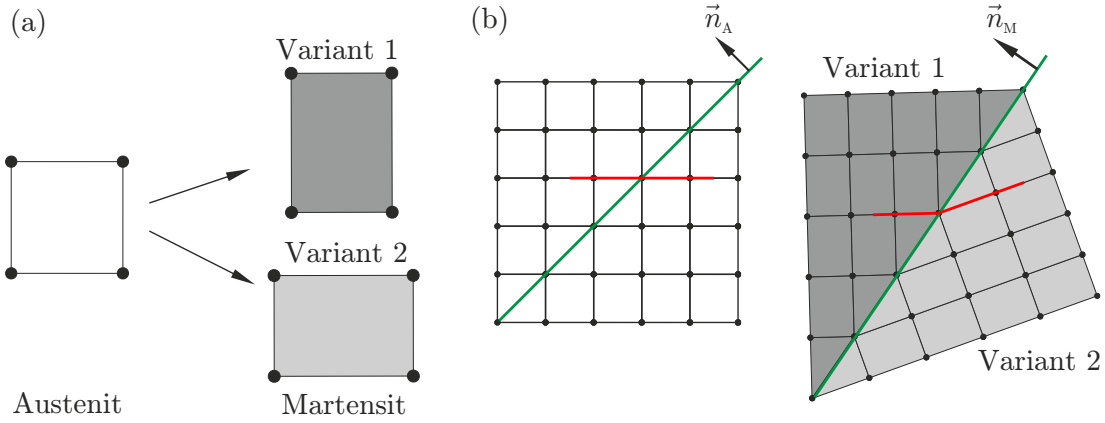


Abbildung 2.1: Schematische zweidimensionale Darstellung der martensitischen Umwandlung von kubischem Austenit zu tetragonal verzerrtem Martensit. (a) Es sind zwei verschiedene Ausrichtungen der martensitischen Bereiche möglich, die um die Achse senkrecht zur Bildebene zueinander gedreht sind und als Varianten bezeichnet werden. (b) Zwischen zwei Varianten bildet sich eine gegenüber der Verzwillingung (rechts) invariante Zwillingsgrenze (grün, $\vec{n}_A$ im Austenit, $\vec{n}_M$ im Martensit). Diese ist kohärent, wodurch Verbindungen zwischen den Varianten (z. B. rote Linie) zwar geknickt aber nicht gebrochen werden. Abbildung übernommen aus [Nie15].

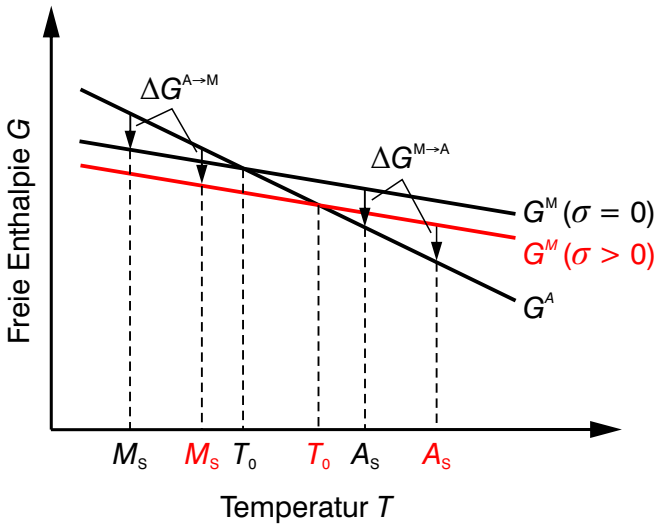


Abbildung 2.2: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie für Austenit (G^A) und Martensit (G^M). Energetisch bevorzugt ist dabei der Zustand mit der niedrigeren freien Enthalpie und die treibende Kraft ist die Differenz ΔG. Die rote Linie zeigt die freie Enthalpie G für eine anliegende mechanische Spannung σ. Abbildung nach [Way98, Nie15].

feld H. Phasenübergänge können durch Änderung der Temperatur, Ausüben hydrostatischen Drucks oder Anlegen einer mechanischen Spannung bzw. eines externen Magnetfeldes ausgelöst bzw. beeinflusst werden. Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie $G(T)$ ist in Abb. 2.2 für Austenit und Martensit gezeigt. Die energetisch niedrigere Phase wird bevorzugt. Bei der Phasenumwandlung muss jedoch für Bildung und Wachstum der neuen Phase Energie aufgewendet werden. Daher tritt die Phasenumwandlung nicht am Gleichgewichtspunkt T_0 auf, sondern es muss bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit bis zur Martensit-Starttemperatur $T = M_S$ unterkühlt und analog bei der Umwandlung von Martensit zu Austenit zur Austenit-Starttemperatur $T = A_S$ überheizt werden. Die Abstände von M_S und A_S zu T_0 sind dabei im Allgemeinen nicht gleich. Die treibende Kraft ist jeweils die Differenz der freien Enthalpie ΔG. Aufgrund bei der Umwandlung zu überwindender Energiebarrieren findet die Phasenumwandlung nicht ideal bei einer Temperatur statt, sondern in einem Temperaturintervall zwischen Start- X_S und Endtemperatur X_F ($X = A, M$). Der Übersicht halber sind die Endtemperaturen in Abb. 2.2 nicht eingezeichnet. Die rote Linie zeigt den Einfluss mechanischer Spannung auf die freie Enthalpie des Martensits. Diese senkt G^M wie aus Gl. (2.1) ersichtlich, was zu einer Verschiebung der charakteristischen Temperaturen T_0, M_S und A_S (rot markiert in Abb. 2.2) zu höheren Temperaturen führt. Die martensitische Phase wird also stabilisiert [Pat53]. Der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf die Umwandlungstemperaturen ist dabei von den magnetischen Zuständen in Austenit und Martensit abhängig.

2.2 Von magnetokalorischen zu multikalorischen Effekten

2.2.1 Allgemeine Einführung in die Kalorik

Als kalorischer Effekt wird eine adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad}, isotherme Entropieänderung ΔS oder Änderung der Wärme Q bezeichnet, die durch Anlegen eines äußeren Feldes an ein Material hervorgerufen wird. Die Bezeichnung der verschiedenen kalorischen Effekte bzw. kalorischen Materialien, die diese Effekte zeigen, folgt aus den an sie angelegten generalisierten Feldern. So wird eine thermische Änderung in magnetokalorischen Materialien durch Änderung des angelegten magnetischen Feldes ΔH verursacht. Elektrokalorische Materialien zeigen thermische Änderungen infolge der Änderung eines elektrischen Feldes ΔE. Mechanokalorische Materialien werden unterteilt in elastokalorische Materialien bei Änderung der anliegenden mechanischen

Spannung $\Delta\sigma$ und barokalorische Materialien, bei denen ein kalorischer Effekt durch eine Änderung des hydrostatischen Drucks Δp auftritt. Außerdem wird zwischen direkten und inversen kalorischen Effekten unterschieden. Im Fall des direkten kalorischen Effekts kommt es bei einer Felderhöhung zu einer Erwärmung des Materials und zu einer negativen Änderung der Entropie. Dieser tritt bei Phasenübergängen zwischen Phasen auf, deren Ordnungsparameter in der Niedrigtemperaturphase größer als in der Hochtemperaturphase ist. Als Ordnungsparameter wird die für die Beschreibung des betrachteten Systems wesentliche physikalische Größe, beispielsweise die Magnetisierung bei einem magnetokalorischen Material, bezeichnet. Im Fall des inversen kalorischen Effekts kommt es bei einer Felderhöhung zu einer Abkühlung des Materials und zu einer positiven Änderung der Entropie. Der inverse kalorische Effekt tritt bei Phasenübergängen zwischen Phasen auf, deren Ordnungsparameter in der Niedrigtemperaturphase kleiner als in der Hochtemperaturphase ist [Moy14].
Die erste Beobachtung eines kalorischen Effekts erfolgte schon Anfang des 19. Jahrhunderts durch Temperaturänderung eines Gummis beim adiabatischen Anlegen einer uniaxialen Spannung [Gou05]. In der Folge wurden viele solcher elastokalorischer Effekte von Joule beschrieben [Jou59] und Lord Kelvin veröffentlichte eine generalisierte thermodynamische Interpretation, die thermische Änderungen in Materialien aufgrund von magnetischen und elektrischen Feldern vorhersagte [Tho78]. Der Begriff „Magnetokalorik“ wurde 1917 von Weiss und Piccard in einem Artikel über das Verhalten von Nickel nahe der Curie-Temperatur eingeführt [Wei17]. Zuerst wurde Magnetokalorik genutzt, um durch adiabatische Entmagnetisierung von mit flüssigem Helium gekühltem $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ Temperaturen unterhalb 1 K zu erreichen [Gia33]. Die Möglichkeit einer magnetokalorischen Kühlung in der Nähe von Raumtemperatur wurde 1976 unter Ausnutzung des ferromagnetischen Phasenübergangs von Gadolinium gezeigt [Bro76]. Besonders große kalorische Effekte (*giant caloric effects*) wurden in den darauffolgenden Jahren bei strukturellen Phasenumwandlungen entdeckt. Für die intensive Erforschung magnetokalorischer Materialien waren vor allem die Entdeckung solcher Effekte in FeRh [Nik90] und Gd_5Si_2Ge [Pec97] ausschlaggebend. Aktuell werden magnetokalorische Eigenschaften in einer Vielzahl von Materialien untersucht. Dazu zählen neben den bereits genannten auf Fe-Rh und Gd-basierenden Verbindungen auch Materialien basierend auf La-Fe-Si, La-Sr-Mn, Mn-Fe-P und Ni-Mn [Lyu17].
Von besonderem Interesse sind dabei Materialien, die einen Phasenübergang erster Ordnung zeigen. Diese sind durch einen Sprung des Ordnungsparameters (beispielsweise eine sprunghafte Änderung der Magnetisierung in einem magnetokalorischen Material) gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu ändert sich bei Phasenübergängen zwei-

ter Ordnung der Ordnungsparameter stetig (z. B. Übergang von der ferro- zur paramagnetischen Phase bei der Curie-Temperatur). Die Konzentration der Entropie- und adiabatischen Temperaturänderung auf ein sehr schmales Temperaturintervall führt bei Phasenübergängen erster Ordnung potentiell zu einem deutlich größeren kalorischen Effekt als bei Übergängen zweiter Ordnung.
Abbildung 2.3 illustriert einen kalorischen Kühlkreislauf, der sich aus vier Zuständen zusammensetzt, in denen das Material jeweils eine andere Temperatur hat und/oder sich in einer anderen Phase befindet. Im Fall eines direkten magnetokalorischen Kreislaufs wird durch Anlegen und Entfernen eines äußeren Magnetfeldes zwischen einer paramagnetischen Hochtemperatur- und einer ferromagnetischen Niedrigtemperaturphase geschaltet. Beim Übergang vom para- zum ferromagnetischen Zustand werden die magnetischen Momente entlang des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet. Dadurch verringert sich die Entropie des magnetischen Systems. Für adiabatische Prozesse muss allerdings die Gesamtentropie erhalten bleiben, weshalb die Verringerung der magnetischen Entropie von einer Erhöhung der Entropie des Gitters kompensiert wird, was einer Erwärmung des Materials entspricht. Der elektronische Teil der Entropie wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Beim Abschalten des äußeren Magnetfeldes wird der Effekt umgekehrt und es kommt bei der Rückumwandlung von der ferro- in die paramagnetische Phase zu einer Abkühlung des Materials.

2.2.2 Thermodynamische Beschreibung der Magnetokalorik

Wie in Gl. (2.1) zu erkennen, kann die freie Enthalpie G bei martensitischer Umwandlung von vielen Variablen abhängen. Prinzipiell können für all diese Fälle multikalorische Gleichungen hergeleitet werden. Der Einfachheit halber werden in diesem Abschnitt allerdings nur die grundlegenden thermodynamischen Gleichungen der Magnetokalorik eingeführt.
Allgemein kann ein System durch n generalisierte Zustandsvariablen X_i ($i = 1 \dots n$) thermodynamisch beschrieben werden [Pla14]. Die innere Energie U hängt von diesen Eigenschaften und der Entropie ab, also $U = U(S, X_i)$. Im Gleichgewicht werden die zu den Zustandsvariablen konjugierten Felder y_i als

$$y_j = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S, X_{j \neq i}} \tag{2.2}$$

und die Temperatur T als konjugierte Variable der Entropie, also $T = (\partial U / \partial S)_{X_i}$, definiert. Das System wird durch die innere Energie $U(S, X_i)$ thermodynamisch vollstän-

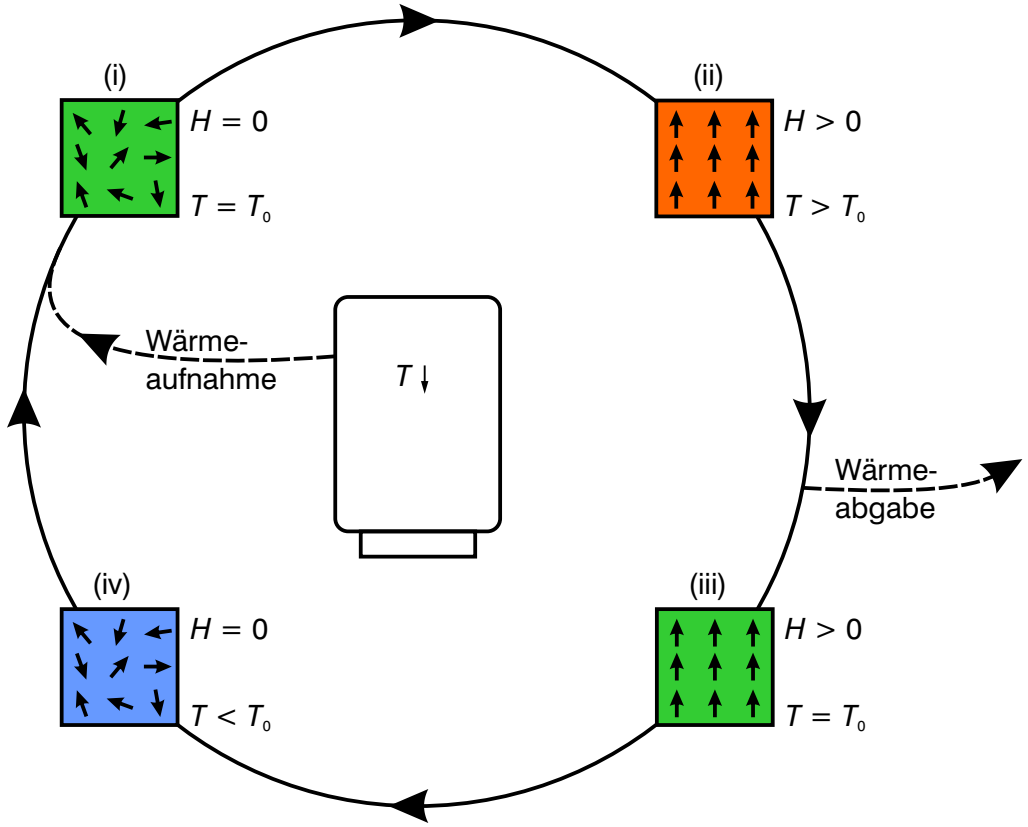


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines magnetokalorischen Kühlkreislaufs basierend auf einem magnetfeldinduzierten Phasenübergang erster Ordnung. Ausgangspunkt (i) ist ein magnetisch ungeordnetes Material mit der Starttemperatur T_0. Das Anlegen eines magnetischen Feldes (ii) führt zu einem Phasenübergang mit einer Ausrichtung der magnetischen Momente und einer Erwärmung. Nach der Abgabe dieser zusätzlichen Wärme ist das Material wieder auf T_0 abgekühlt (iii). Das Abschalten des äußeren Magnetfeldes führt zu einer Rückumwandlung des Materials in die Ausgangsphase. Damit verbunden ist die weitere Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T_0 und die magnetische Ordnung geht verloren (iv). Nach einer Wärmeaufnahme vom zu kühlenden Objekt befindet sich das Material wieder im Zustand (i) und der Kreisprozess kann von vorn beginnen. Abbildung nach einer Vorlage von [Teg02].

dig beschrieben [Pla14]. Daraus ergibt sich mit dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die fundamentale thermodynamische Beziehung

$$U = TS + \sum_{i=1}^{n} y_i \cdot X_i \,. \tag{2.3}$$

Ausgehend davon erfolgt die thermodynamische Beschreibung der Magnetokalorik. Diese fasst die wesentlichen Schritte der Herleitung nach Tishin und Spichkin [Tis03] zusammen, um die wichtigsten Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen Größen zu zeigen. Ausgangspunkt ist die innere Energie U eines Systems, die von der Entropie S, dem Volumen V und dem gesamten magnetischen Moment m (das der Einfachheit halber die magnetische Permeabilität μ_0 als Faktor beinhaltet) der Probe abhängt:

$$U = U(S,V,m) \,. \tag{2.4}$$

Daraus ergibt sich das totale Differential von U zu

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V - H\mathrm{d}m \tag{2.5}$$

mit dem Druck p und der Temperatur T. Über eine Legendre-Transformation (siehe z. B. [Pla14]) kann daraus die freie Enthalpie G abgeleitet werden, die von T, p und H abhängt:

$$G = U - TS + pV - mH \tag{2.6}$$

mit dem totalen Differential unter Verwendung von Gl. (2.5)

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T - m\mathrm{d}H \,. \tag{2.7}$$

Für den Fall, dass sich jeweils nur eine der Variablen p, T und H ändert, ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$S(T,H,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,p} \tag{2.8}$$

$$m(T,H,p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p} \tag{2.9}$$

$$V(T,H,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H} \tag{2.10}$$

Unter Verwendung von Gl. (2.8) und (2.9) sowie (2.8) und (2.10) folgen die Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{H,p} \text{ und} \tag{2.11}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} . \tag{2.12}$$

Die Wärmekapazität C für einen konstanten Parameter x ist definiert als

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_x \tag{2.13}$$

wobei δQ die Wärmemenge ist, die die Systemtemperatur um $\mathrm{d}T$ ändert. Mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q}{T} \tag{2.14}$$

folgt für die Wärmekapazität

$$C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x . \tag{2.15}$$

Für den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha(T,H,p)$ gilt unter Verwendung von Gl. (2.12)

$$\alpha(T,H,p) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} . \tag{2.16}$$

Das totale Differential der Entropie des magnetischen Systems in Abhängigkeit von T, H und p lautet

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p}\mathrm{d}H + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H}\mathrm{d}p . \tag{2.17}$$

Für einen adiabatischen Prozess mit $\mathrm{d}S = 0$ folgt aus den Gl. (2.11), (2.15), (2.16) und (2.17)

$$\frac{C_{H,p}}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{H,p}\mathrm{d}H - \alpha V \mathrm{d}p = 0 \tag{2.18}$$

mit $C_{H,p}$ als Wärmekapazität bei konstantem Magnetfeld und Druck. Für einen adiabatischen, isobaren Prozess mit $\mathrm{d}p = 0$, der bei magnetokalorischen Experimenten meist

angenommen wird, ergibt sich schließlich die adiabatische Temperaturänderung durch Anlegen eines Magnetfeldes, also der magnetokalorische Effekt, zu

$$\mathrm{d}T_{\mathrm{ad}} = -\frac{T}{C_{H,p}}\left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{H,p}\mathrm{d}H\,. \tag{2.19}$$

Die Gesamtentropie eines magnetischen Materials setzt sich bei konstantem Druck aus der magnetischen Entropie S_{m} sowie Beiträgen des Gitters S_{l} und der Elektronen S_{e} zusammen [Tis90]:

$$S(H,T) = S_{\mathrm{m}}(H,T) + S_{\mathrm{l}}(H,T) + S_{\mathrm{e}}(H,T)\,. \tag{2.20}$$

Für die magnetokalorischen Betrachtungen kann jedoch näherungsweise davon ausgegangen werden, dass die elektronischen und Gitterbeiträge nur von der Temperatur abhängen und alle magnetfeldinduzierten Änderungen der Gesamtentropie in Gl. (2.20) nur $S_{\mathrm{m}}(H,T)$ beeinflussen. Unter dieser Annahme ergibt sich die isotherme Entropieänderung [Tis03] zu

$$\Delta S(H,T) = \int_{H_1}^{H_2}\left(\frac{\partial m(H,T)}{\partial T}\right)_{H}\mathrm{d}H\,. \tag{2.21}$$

Gleichung (2.21) wird häufig genutzt, um die Entropieänderung von magnetokalorischen Materialien aus Magnetisierungsmessungen zu berechnen [Moy07, Car09, Fab14, Die15, Got16b]. Genau genommen ist die Verwendung dieser Gleichung für ideale Phasenübergänge erster Ordnung nicht möglich, da die Ableitung $\mathrm{d}m/\mathrm{d}T$ durch den Sprung der Magnetisierung bei der Übergangstemperatur divergiert.
Eine andere Möglichkeit die Entropieänderung abzuschätzen besteht in der magnetischen Clausius-Clapeyron-Gleichung, die auch in Abs. 4.4 verwendet wird. Die Arbeiten von Giguère und Gottschall [Gig99, Got16a] sind die Grundlage der hier gezeigten Herleitung. Ausgangspunkt ist die freie Enthalpie aus Gl. (2.6), die bei der Umwandlungstemperatur T für die Hoch- und Tieftemperaturphase gleich sein muss: $G^t(T,H) = G^h(T,H)$, wobei die Indizes t und h die jeweilige physikalische Größe in der Tief- bzw. Hochtemperaturphase bezeichnen. Für zwei verschiedene Magnetfelder, die zu einer Verschiebung der Übergangstemperatur führen, aber M, U und S nicht beeinflussen, gilt

$$U^t - T(H_1)S^t - \mu_0 M^t H_1 = U^h - T(H_1)S^h - \mu_0 M^h H_1 \text{ und} \tag{2.22}$$

$$U^t - T(H_2)S^t - \mu_0 M^t H_2 = U^h - T(H_2)S^h - \mu_0 M^h H_2\,. \tag{2.23}$$

Die Subtraktion von Gl. (2.23) und (2.22) führt zu

$$S^t(T(H_2)-T(H_1))+\mu_0 M^t(H_2-H_1)=S^h(T(H_2)-T(H_1))+\mu_0 M^h(H_2-H_1)\,. \tag{2.24}$$

Mit den Definitionen $\Delta T = T(H_2)-T(H_1)$ und $\Delta H = H_2-H_1$, der Entropieänderung der Phasenumwandlung $\Delta S = S^h - S^t$ und der Magnetisierungsänderung $\Delta M = |M^h - M^t|$ folgt daraus die magnetische Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H} = -\frac{\Delta M}{\Delta S}\,. \tag{2.25}$$

Mit den Gl. (2.19), (2.21) und (2.25) sind Berechnungen der fundamentalen magnetokalorischen Kenngrößen aus temperatur- und magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen möglich. Die Berechnung der Entropieänderung über die Maxwell-Relationen (Gl. (2.21)) und die Clausius-Clapeyron-Gl. (2.25) sind dabei nicht notwendigerweise identisch, da bei der Clausius-Clapeyron-Gleichung die Entropieänderung durch den nicht ideal scharfen Phasenübergang erster Ordnung in den Magnetisierungsmessungen immer unterschätzt wird [Ama10]. Planes et al. konnten jedoch zeigen, dass die Clausius-Clapeyron-Gl. (2.25) für den Grenzfall der Unstetigkeit aus der Maxwell-Relation (2.21) hervorgeht [Pla09].

2.2.3 Übergang zu multivariabler Beeinflussung und Multikalorik

Phasenumwandlungen erster Ordnung ermöglichen sehr große magnetokalorische Effekte [Pec97, Liu12]. Ein großer Nachteil ist dabei allerdings der begrenzte Temperaturbereich, in dem die Phasenumwandlungen auftreten und der die praktische Nutzung für viele Kühlanwendungen erschwert. Um dies zu verbessern wurden in den letzten Jahren verschiedene Ansätze aufgegriffen. Eine Möglichkeit den nutzbaren Temperaturbereich zu erhöhen ist, mehrere magnetokalorische Materialien mit leicht unterschiedlichen Übergangstemperaturen zu kombinieren und damit einen kaskadierten Aufbau zu erreichen. Ein Variieren der Übergangstemperatur kann beispielsweise durch eine Variation der Zusammensetzung [Got16b], der chemischen Ordnung mittels unterschiedlicher thermischer Behandlung des Materials [Liu12] oder durch gezieltes Einbringen von Porosität und damit mechanischer Spannung [Lyu10] erfolgen. Auch äußere mechanische Kräfte können die Übergangstemperaturen beeinflussen. So konnten Liu et al. zeigen, dass die Übergangstemperatur von Ni-Mn-In-Co unter hydrostatischem Druck von 4,3 kbar um ca. 20 K verschoben werden kann [Liu12]. Für La-Fe-Si wurde sogar eine Verschiebung um mehr als 75 K bei 4,8 kbar erreicht [Lyu08].

Eine andere Möglichkeit der mechanischen Beeinflussung besteht darin, durch Anlegen eines elektrischen Feldes an ein piezoelektrisches Substrat mechanische Spannung auf ein magnetokalorisches Material auszuüben. Dieser Ansatz wird auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt und für den Fall dünner Schichten, die mittels Sputter-Deposition oder gepulster Laserdeposition aufgebracht wurden, in Abs. 2.6.3 ausführlich beschrieben. Das Schichtwachstum direkt auf dem piezoelektrischen Substrat ist aufgrund des direkten Kontaktes von Schicht und Substrat das gängigste Herstellungsverfahren, jedoch für eine erfolgreiche Beeinflussung des Phasenübergangs nicht notwendig. Gong et al. konnten zeigen, dass durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit $E = 8\,\mathrm{kV/cm}$ an PMN-PT die Übergangstemperatur eines darauf geklebten Ni-Mn-In-Co-Bandes mit einer Dicke von ca. 22 µm um 7 K im Kühlprozess und 2 K im Heizprozess verschoben werden kann [Gon14], was zusätzlich zur Verschiebung der Übergangstemperatur auch zu einer Verringerung der magnetischen Hysterese führt. In einem ähnlichen Versuch konnte auch die Übergangstemperatur von La-Fe-Si-H auf PMN-PT um 3 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden [Wan16]. Neben der Beeinflussung der Übergangstemperatur kann das Anlegen eines weiteren äußeren Feldes (zum Beispiel Anlegen einer mechanischen Spannung an ein magnetokalorisches Material) zu mehreren kalorischen Effekten in einem Material führen. Diese können auch miteinander kombiniert werden. Multikalorische Materialien sind dabei solche, in denen mindestens zwei verschiedene kalorische Effekte angeregt werden können [Moy14]. Mañosa et al. konnten in Ni-Mn-In nicht nur durch ein angelegtes Magnetfeld die Übergangstemperatur um -1,4 KT^{-1} verschieben, sondern auch durch hydrostatischen Druck um +1,8 $\mathrm{K(kbar)}^{-1}$ und damit magnetokalorische und barokalorische Effekte kombinieren [Mañ10]. Ebenso treten baro- und magnetokalorische Effekte gleichzeitig in Ni-Mn-Ga-Co-In [Mañ14], Ni-Mn-In [ST15] und Fe-Rh [ST14] auf, wobei beide Effekte ähnlich starke Entropieänderungen aufweisen. Weitere mögliche Kombinationen sind elasto- und elektrokalorische Effekte z. B. in $BaTiO_3$ [Liu14] sowie PMN-32PT [Cha15] und elektro- und magnetokalorische Effekte in Y_2CoMnO_6 [Mur14] und $0{,}8Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$-$0{,}2Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ [Urs16].

2.3 Überblick zu Ni-Mn-Z basierten Heusler-Legierungen

2.3.1 Struktur und Umwandlung

Als Heusler-Legierungen werden ternäre, intermetallische Verbindungen bezeichnet, die eine Kristallstruktur des Typs Cu_2MnAl besitzen. Diese Struktur besteht aus vier

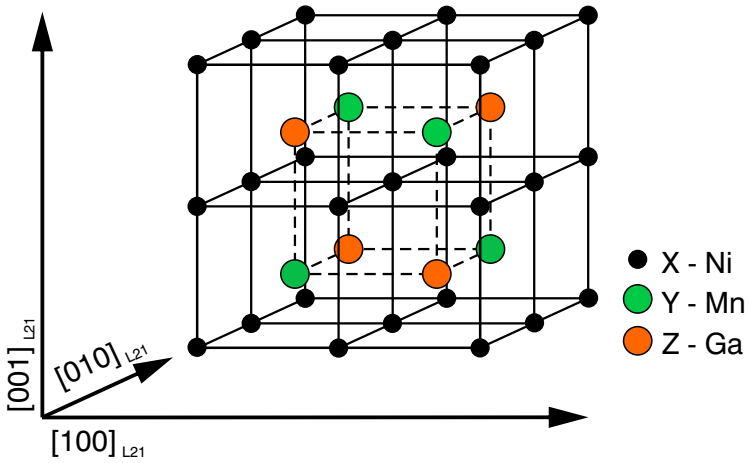


Abbildung 2.4: $L2_1$-Heusler-Struktur am Beispiel Ni_2MnGa im kubischen Austenit nach einer Vorlage von [Web69].

kubisch flächenzentrierten (kfz) Untergittern mit einer jeweiligen Verschiebung um 1/4 bezüglich der Raumdiagonalen. Das „Z“ steht für Elemente aus den Hauptgruppen III–V. Eine solche Struktur ist für die stöchiometrische Heusler-Legierung Ni_2MnGa in der kubischen Austenitphase in Abb. 2.4 dargestellt. Dabei belegt Ni die X-Plätze auf den Untergittern (0;0;0) und $(\frac{1}{2};\frac{1}{2};\frac{1}{2})$, Mn die Y-Plätze auf den Untergittern $(\frac{1}{4};\frac{1}{4};\frac{1}{4})$ und Ga die Z-Plätze auf den Untergittern $(\frac{3}{4};\frac{3}{4};\frac{3}{4})$ [Web69]. Nach dem Strukturbericht wird diese chemisch geordnete Phase als $L2_1$ bezeichnet.
Die Ni-Mn-Z-Legierungen zeigen eine Umwandlung von einer kubischen Hochtemperaturphase, wie in Abb. 2.4 dargestellt, zu einer Tieftemperaturphase mit niedrigerer Symmetrie, die Martensit genannt wird. Eine schematische Darstellung der strukturellen Änderung ist in Abb. 2.1 gezeigt. Die treibende Kraft für die Umwandlung ist die Differenz der freien Enthalpien, wie sie in Abb. 2.2 gezeigt ist. Bilden sich in der martensitischen Phase makroskopische Zwillingsvarianten mit atomar scharfen Zwillingsgrenzen, wird sie nichtmodulierter Martensit (NM) genannt. Modulierte Strukturen werden bei nichtstöchiometrischer Zusammensetzung beobachtet. Sie werden durch Zwillingsgrenzen auf der Nanoskala gebildet [Kau10, Nie17b]. Aus der Stapelfolge der modulierten Struktur wird die genaue Bezeichnung abgeleitet. So wird die bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben auftretende $(\bar{5}2)_2$ Struktur als 14M bezeichnet, da eine Translation des Gitters über 14 Gitterebenen entlang der Modulationsrichtung notwendig ist, um eine Deckungsgleichheit des Gitters mit sich selbst zu erreichen.
Die Übergangstemperatur ist stark von der Zusammensetzung abhängig und wird häufig in Abhängigkeit der Anzahl der Valenzelektronen pro Atom *e/a* angegeben [Che99,

Kre07b]. Das *e/a*-Verhältnis aus der Konzentration der Elemente i in Atomprozent c_i und der Anzahl ihrer Valenzelektronen n_i^{VE} beträgt allgemein

$$(e/a) = \frac{\sum_i n_i^{\mathrm{VE}} \cdot c_i}{\sum_i c_i} \tag{2.26}$$

und für das in dieser Arbeit untersuchte Ni-Mn-Ga-Co

$$(e/a)_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = \frac{10 \cdot c_{\mathrm{Ni}} + 7 \cdot c_{\mathrm{Mn}} + 3 \cdot c_{\mathrm{Ga}} + 9 \cdot c_{\mathrm{Co}}}{100\,\%} \,. \tag{2.27}$$

Für Z = Al, Ga, In, Sn und Sb wird die Martensitphase umso stabiler, je näher die Zusammensetzung an $Ni_{50}Mn_{50}$ liegt [Kre07b], was einem größer werdenden *e/a*-Verhältnis entspricht. Für eine steigende Konzentration von Z nimmt das *e/a*-Verhältnis linear ab und die Martensit-Starttemperatur M_S fällt direkt proportional dazu [Jin02, Moy06, Kre07b, Sie11, Ent13], wobei die genaue Veränderung von M_S mit dem *e/a*-Verhältnis je nach Legierungselement Z variiert [Pla09]. Für Ni_2MnGa ist $e/a = 7{,}5$ und die Übergangstemperatur liegt bei $M_S \lessapprox 200\,\mathrm{K}$ [Fuk08, Pla09, Sie11]. Eine Erhöhung des *e/a*-Verhältnisses und damit von M_S kann durch eine Erhöhung der Mn-Konzentration erreicht werden. Dies führt in allen hier aufgeführten Ni_2MnZ-Verbindungen zu einer energetischen Bevorzugung einer tetragonalen Phase mit $c/a > 1$ [Bü04, Sie12]. Allerdings ist M_S nicht nur vom *e/a*-Verhältnis abhängig, bzw. es reicht eine Betrachtung des *e/a*-Verhältnisses allein nicht aus, um das Umwandlungsverhalten zu beschreiben [Com14]. Die Limitierung des Parameters *e/a* besteht u. a. darin, dass er nur von der Zusammensetzung insgesamt abhängt. Die genauen Positionen der Atome im Kristallgitter (chemische Ordnung) und die daraus resultierenden magnetischen Wechselwirkungen werden nicht berücksichtigt. So konnte experimentell gezeigt und mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden, dass von den Ni_2MnZ-Verbindungen (mit Z = Ga, In, Sn oder Sb) nur Ni_2MnGa bei stöchiometrischer Zusammensetzung eine martensitische Umwandlung zeigt [Pla09, Sie12]. Dies ist insbesondere deshalb unerwartet, weil In die gleiche Anzahl Valenzelektronen besitzt wie Ga und das *e/a*-Verhältnis der Sn- und Sb-Verbindungen größer ist als in den Ga- und In-Verbindungen. Die Ursache dafür liegt in den magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Verbindungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Für genaue energetische Betrachtungen ist es also notwendig, sowohl elektronische als auch phononische Energiebeiträge zu berücksichtigen [Uij09, Ent12]. Eine ausführlichere Diskussion dieser Zusammenhänge ist nicht Teil dieser Arbeit. Eine detailliertere Beschreibung der strukturellen Eigenschaften von Ni-Mn-Z erfolgt am Beispiel epitaktischer Schichten in Abs. 2.4.2.

2.3.2 Magnetismus und Magnetokalorik

Für eine potentielle Anwendung in der Magnetokalorik ist es unumgänglich, die für den magnetokalorischen Effekt verantwortlichen magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Z-Legierungen zu verstehen. Mit dieser Fragestellung haben sich in den vergangenen Jahren schon eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten beschäftigt, in denen vor allem Röntgenabsorptionsspektroskopie (*X-ray Absorption Spectroscopy*, XAS) für zirkularen magnetischen Röntgendichroismus (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*, XMCD), Neutronenbeugung und DFT-Rechnungen durchgeführt wurden [Jak07, Buc08, Kal09, Ent12, Kla13, Com14, Oll15, Sch17]. Diese Methoden ermöglichen eine elementspezifische Bestimmung bzw. Berechnung der magnetischen Spin- und Bahnmomente. Dadurch sind genaue Rückschlüsse auf die magnetische Struktur der untersuchten Materialien möglich, wobei insbesondere die genaue Besetzung der Gitterplätze sowie interatomare magnetische Kopplungen bei quaternären Legierungen noch nicht vollständig verstanden sind [Oll15, Sch17]. Im Folgenden werden die wesentlichen magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-basierten Heusler-Legierungen beschrieben.

Die binäre Verbindung NiMn ist ein Antiferromagnet und besitzt damit keine spontane Magnetisierung [Sie12]. Die stöchiometrischen Ni_2MnZ-Verbindungen mit Z = Ga, In, Sb oder Sn besitzen, wie von Siewert et al. gezeigt [Sie12], keine Umwandlung (für Z = In, Sb, Sn) oder eine sehr niedrige Umwandlungstemperatur (Z = Ga) von einer ferromagnetischen in eine schwach magnetische (antiferro- oder ferrimagnetische) Phase. Verbindungen, die eine starke Änderung der Sättigungsmagnetisierung durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes oder durch Temperaturänderung aufweisen, werden metamagnetisch genannt. Durch Zulegieren von Mn kann, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, eine Umwandlung ermöglicht bzw. zu höheren Temperaturen verschoben werden. In Ni-Mn-In tritt z. B. ab 34 At.-% Mn eine martensitische Umwandlung auf [Kre06]. Das zusätzliche Mn verbessert die metamagnetischen Eigenschaften der Verbindung und bevorzugt energetisch eine antiferromagnetische Kopplung aufgrund der im Gegensatz zur stöchiometrischen Verbindung geringeren Abstände zwischen den Mn-Atomen auf den Y- und Z-Plätzen [Enk03, Sie12, Pri13, Kru15]. Die Ni-Mn-Z-Verbindungen mit Z = In, Sb, Sn zeigen für sehr hohe Magnetfelder bis über $\mu_0 H = 9\,\mathrm{T}$ alle einen ähnlichen Temperaturverlauf des magnetischen Moments [Kre05, Moy06, Dub09, Pat10, Cam16]. Ausgehend von der verschwindenden Magnetisierung in der paramagnetischen Phase oberhalb der Curie-Temperatur steigt die Magnetisierung beim Abkühlen unterhalb von T_C^A im ferromagnetischen Austenit stark an. Bei Erreichen der Martensit-Starttemperatur M_S nimmt die Magnetisierung aufgrund der

Umwandlung in den Martensit mit geringerer Magnetisierung infolge der antiferromagnetischen Kopplung der Mn-Atome stark ab. Durch den Übergang von einer ferromagnetischen in eine ferrimagnetische Phase mit geringerer Magnetisierung und der daraus resultierenden positiven Entropieänderung zeigen alle diese Verbindungen einen inversen magnetokalorischen Effekt. Im Gegensatz dazu zeigt Ni-Mn-Ga nur in niedrigen Magnetfeldern ebenfalls eine sinkende Magnetisierung beim Übergang in den Martensit, für höhere Felder steigt M im Martensit an [Mar02, Pla09]. Die Ursache dafür ist eine starke magnetokristalline Anisotropie im Martensit [Fuk08], die erst in hohen Magnetfeldern eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente in den martensitischen Varianten zulässt [Mar02, Mar03]. Je näher durch Variation der Zusammensetzung die martensitische Übergangstemperatur an der Curie-Temperatur liegt, desto schwächer wird die Anisotropie. Dadurch ergibt sich bei gleichzeitigem Auftreten des strukturellen Phasenübergangs erster Ordnung und des Curie-Übergangs zweiter Ordnung ein besonders großer magnetokalorischer Effekt mit negativer Entropieänderung [Par03].

Durch eine Vielzahl experimenteller und theoretischer Arbeiten ist belegt, dass die magnetischen und strukturellen Eigenschaften der Ni-Mn-Z-Verbindungen sehr stark von der chemischen Ordnung in dem System abhängen [Pri14, Com14] und durch Zulegieren weiterer Elemente stark beeinflusst werden [Gla06]. Um zu große Volumen- oder Spannungseffekte zu vermeiden sollten diese Zusätze bezüglich ihres kovalenten Radius und der Valenzelektronenzahl nah an den bereits vorhandenen Elementen liegen [Sok14]. Mögliche Elemente sind dabei unter anderem Fe [Che04, SP10, Ayi11] und Cu [Gom06, Zel14]. Die meisten Arbeiten wurden jedoch an Ni-Mn-Z-Co-Verbindungen mit Z = Sb [Aks09, Nay10], Al [Tei15], Sn [Kai06, Kre07a, Che11, Bas12, Con12, Mac15], In [Liu08, Kus10, Rec10, Nie10, Nie12b, Kla13, Got15, Oll15] und Ga [Che04, Yu07, Con08, SA08, Fab09, Seg12, Por12, Sok14, Die15, Sch17] durchgeführt. Für das in dieser Arbeit untersuchte Ni-Mn-Ga-Co hat der Co-Gehalt großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Legierung, weshalb die Auswirkung von Co im Folgenden genauer beschrieben wird.

Eine reversible martensitische Umwandlung in mit Co versetzten Mn-reichen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten wurde von Yu et al. gezeigt [Yu07]. Dabei tritt eine Umwandlung von einem ferromagnetischen Austenit zu einem schwächer magnetischen Martensit auch in sehr hohen Magnetfeldern bis $\mu_0 H = 10\,\mathrm{T}$ auf. Für den Einfluss von Co auf die Martensit-Starttemperatur M_S gibt es verschiedene Beobachtungen, die auf abweichende Zusammensetzungen und chemische Ordnungen zurückzuführen sind. Ersetzt Co das Mn oder Ga, kommt es zu einer Erhöhung von M_S mit steigendem Co-Gehalt, wobei

ein Substituieren von Ni zu einer Verringerung von M_S führt [Che04, SP10, Seg12]. Für die Curie-Temperatur des Austenits T_C^A wird jedoch immer eine Erhöhung mit steigendem Co-Gehalt beobachtet [Con08, SA08, Fab11, Seg12, För17], wohingegen T_C^M mit steigendem Co-Gehalt abnimmt [SA08, Fab11, Seg12]. Im Gegensatz zu Ni-Mn-Ga ist in Ni-Mn-Ga-Co das magnetische Moment im Austenit deutlich größer als im Martensit. Je nach Zusammensetzung und abhängig von T_C^M kann direkt nach der Umwandlung von Austenit zu Martensit auch eine sogenannte paramagnetische Lücke auftreten [Fab09]. Aufgrund dieser komplizierten Abhängigkeiten wurden detaillierte Untersuchungen der chemischen Ordnung in Ni-Mn-Ga-Co-Schichten durchgeführt [Ayi11, Sok14, Sch17]. Allerdings sind noch nicht alle Fragen bezüglich der chemischen und magnetischen Ordnung geklärt.
Das in dieser Arbeit untersuchte Ni-Mn-Ga-Co zeigt also im Gegensatz zu Ni-Mn-Ga einen inversen magnetokalorischen Effekt mit einer positiven Entropieänderung bei der Umwandlung vom ferromagnetischen Austenit in den Martensit mit einer geringeren Magnetisierung. Wie in Gl. (2.1) zu sehen hängt G direkt von der Polarisation und vom Magnetfeld ab, woraus folgt, dass dieser Term vor allem die freie Enthalpie des ferromagnetischen Austenits beeinflusst und diese senkt. Folglich kommt es für diese Verbindung bei steigendem äußeren Magnetfeld zu einer Absenkung der Übergangstemperatur. Eine direkte Gegenüberstellung von Co-haltigem und Co-freiem Ni-Mn-Ga wurde von Fabbrici et al. durchgeführt [Fab11].

2.4 Epitaktische Ni-Mn-Z-Schichten

In der vorliegenden Arbeit wurden epitaktische Schichten untersucht, die durch eine wohldefinierte kristallographische Orientierung gegenüber dem einkristallinen Substrat ausgezeichnet sind [Roy28]. Diese dienen als Modellsystem für einkristalline Volumenproben und ermöglichen Analysen entlang wohldefinierter Kristallrichtungen. Ebenso können Oberflächen- und Grenzflächeneffekte zwischen Schicht und Substrat sowie eventuelle Auswirkungen des geringen Volumens untersucht werden [Fäh13]. Für magnetokalorische Systeme sind dünne Schichten aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und des damit verbundenen schnellen Wärmeaustauschs für Anwendungen, beispielsweise in der Mikroelektronik, interessant. Im Folgenden werden nach einer kurzen Einführung des Begriffs Epitaxie wesentliche strukturelle Eigenschaften von Ni-Mn-Z-Schichten diskutiert.

2.4.1 Epitaktisches Wachstum

Die Epitaxierelation zwischen einem Substrat und der darauf aufgewachsenen Schicht wird in der Form

$$(HKL)[UVW] \parallel (hkl)[uvw]$$

ausgedrückt, wobei sich die Großbuchstaben auf das Substrat und die Kleinbuchstaben auf die Schicht beziehen. Die (HKL)-Netzebenen des Substrats liegen parallel zu den (hkl)-Netzebenen der Schicht und die Substratrichtung $[UVW]$ und Schichtrichtung $[uvw]$ sind innerhalb der Schichtebene parallel zueinander. Das Wachsen einer Schicht auf einem Substrat unterschiedlichen Materials, wie in dieser Arbeit gezeigt, wird als heteroepitaktisches Wachstum bezeichnet. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Gitterparameter der beiden Materialien. Die daraus resultierende Fehlpassung f wird in Abhängigkeit der Gitterparameter von Schicht a_{Schicht} und Substrat a_{Substrat} berechnet zu

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}}\,, \tag{2.28}$$

wobei aufgrund der hohen Temperatur während der Schichtherstellung für die Berechnung der Gitterparameter des kubischen Austenits der Schicht verwendet wird. Die hohe Depositionstemperatur führt zu einer thermisch angeregten Diffusion der abgeschiedenen Atome. Diese ermöglicht eine gleichmäßige Ausrichtung der Atome entlang definierter kristallographischer Achsen. Bisher wurden noch keine anderen Arbeiten zu epitaktischen Ni-Mn-Ga(-Co)-Schichten auf PMN-PT veröffentlicht. Es wurden allerdings bereits Untersuchungen an Ni-Mn-Ga- und Ni-Mn-Z-Co-Schichten (Z = Ga, In) auf einkristallinem MgO mit $a_{\text{MgO}} = 0{,}421\,\text{nm}$ [Int13] durchgeführt, dessen Gitterparameter nur ca. 5 % von $a_{\text{PMN-PT}} = 0{,}402\,\text{nm}$ [Int16a] abweicht [Tho08a, Bac10, Nie10, Die15]. In diesen Arbeiten wurde die Epitaxierelation MgO(001)[110]||Ni-Mn-Z(-Co)(001)[100] bestimmt, was einer Rotation der Austenit-Einheitszelle um 45° um die Schichtnormale entspricht. Im Fall von Ni-Mn-Ga-Co mit dem Gitterparameter $a_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = 0{,}586\,\text{nm}$ [Int16b] ergibt sich damit eine Fehlpassung von +1,6 %.

2.4.2 Struktur und Gefüge

Um ein optimales Schichtwachstum zu erreichen, erfolgt die Abscheidung epitaktischer Ni-Mn-Z-Schichten typischerweise bei einer Temperatur von ca. 400–500 °C, bei der die Heusler-Legierungen in der austenitischen Phase vorliegen. Wird beim anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur die Martensit-Starttemperatur M_S unterschritten,

kommt es zu einer Umwandlung vom kubischen Austenit in den tetragonal verzerrten Martensit. Diese martensitische Umwandlung ist diffusionslos und ein Phasenübergang erster Ordnung. Zwischen der hochsymmetrischen (Austenit) und der niedrigsymmetrischen Phase (Martensit) bildet sich dabei eine Grenzfläche, die Habitusebene genannt wird. Im Allgemeinen unterscheiden sich die Gitterparameter von Austenit und Martensit. Zur Vermeidung einer starken plastischen oder elastischen Verformung des Gitters werden im Martensit Zwillingsgrenzen eingebaut. Diese verringern die elastische Energie an der Grenzfläche zum Austenit. Im Konzept des adaptiven Martensits tritt diese Verzwillingung auf atomarer Ebene auf [Kha91]. Dabei können verschiedene periodische Anordnungen, sogenannte Modulationen, auftreten. Welche Modulation bevorzugt wird, ist unter anderem vom e/a-Verhältnis abhängig [Lan04], wobei auch die Koexistenz von modulierten und nicht-modulierten Bereichen möglich ist [Kau10, Kau11]. Eine detaillierte Untersuchung der martensitischen Struktur ist am Beispiel von Ni-Mn-Ga-Schichten in der Dissertation von Robert Niemann [Nie15] (siehe auch [Nie17a]) zu finden.

Grundbausteine des Martensitgefüges sind diamantförmige Nuklei mit einem Seitenverhältnis von ungefähr 50 zu 10 zu 1 [Nie17a], deren acht Seitenflächen Habitusebenen zum Austenit sind. Die Orientierung der Habitusebenen kann aus den Gitterparametern berechnet werden [Nie17b] und entspricht ungefähr den {110}-Ebenen. Während der martensitischen Umwandlung können die Nuklei in zwei verschiedenen Richtungen orientiert sein, parallel oder senkrecht zur Substratebene. Aus diesen verschiedenen Wachstumsmodi resultieren unterschiedliche Oberflächentopografien der Ni-Mn-Z-Schichten, die als Typ-X (Wachstum in der Schichtebene) und Typ-Y (Wachstum senkrecht zur Schichtebene) bezeichnet werden [Bac13, Nie17a]. In der vorliegenden Arbeit wurde nur Typ-X Martensit beobachtet, dessen Wachstum und Gefüge in Abb. 2.5 schematisch dargestellt sind. Die martensitische Umwandlung verläuft durch Nukleations- und Wachstumsprozesse. Ein Überschneiden der Parallelogramme während der Nukleation wird nicht beobachtet, da die treibende Kraft der Umwandlung die Änderung des Phasenanteils ist, der sich durch eine Überlagerung der Parallelogramme nicht ändern würde [Nie15, Nie17a].

Das oben beschriebene geometrische Modell des Nukleus erklärt mit dem Konzept des adaptiven Martensits [Kha91, Kau10] auch die Bildung des sogenannten hierarchischen Zwillingsgefüges [Nie17a]. Dieses wurde unter anderem in Ni-Mn-Ga [Eic11, Kau11, Lei11, Luo11, Nie12a], Ni-Mn-In-Co [Erk12], Ni-Mn-Sn [Aug12] und Ni-Co-Mn-Al [Tei15] nachgewiesen. Es besteht aus drei Ebenen von Zwillingsgrenzen auf unterschiedlichen Größenskalen. Die Nanozwillinge werden direkt an der Phasengren-

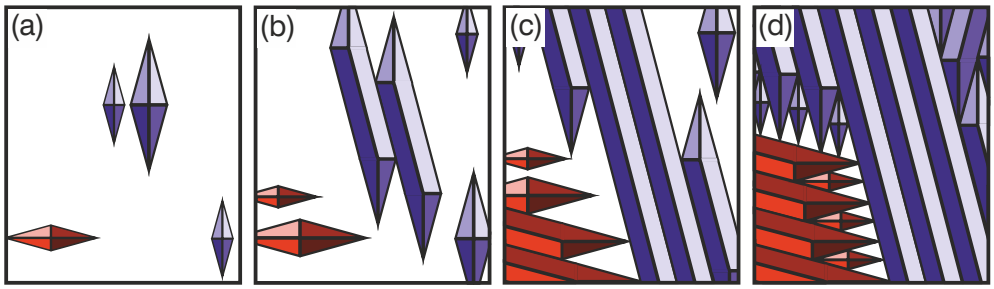


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Nukleation und Wachstum des Typ-X Martensits während der martensitischen Umwandlung. (a) Nukleation der martensitischen Keime in zwei verschiedenen Orientierungen aus dem kubischen Austenit (weißer Hintergrund). (b) Die Nuklei können unter Beibehaltung ihres Aspektverhältnisses in alle Richtungen wachsen, bis sie die Grenze der Schicht, also das Substrat oder bereits umgewandelten Martensit erreichen. Dann führt ein alternativer Wachstumsmodus in der Schichtebene zur Ausbildung von Parallelogrammen. (c) Weitere Keime nukleieren und weiteres Wachstum erhöht den Anteil der martensitischen Phase. (d) Zwischen den einzelnen martensitischen Varianten bleiben kleine Bereiche des Austenits, die für einen weiteren Nukleus zu klein sind, zurück, was als Rest-Austenit bezeichnet wird. Für eine bessere Sichtbarkeit ist das Aspektverhältnis der Nuklei nicht maßstabsgetreu [Die15].

ze gebildet und führen zu einer Minimierung der Zwillingsgrenzen- und elastischen Energie sowie der Ausbildung der Modulation. Die mesoskopischen Zwillingsgrenzen bilden sich als zentrale Symmetrieebenen der martensitischen Nuklei. Makrozwillingsgrenzen bilden sich zwischen Bereichen mit annähernd paralleler Ausrichtung der Diamanten (Makrovarianten) und entstehen durch Autonukleationsprozesse.
Eine Besonderheit von Ni-Mn-Z-Schichten ist, dass an der Grenzfläche zum Substrat und an makroskopischen Variantengrenzen nach der martensitischen Umwandlung Restaustenit zurückbleibt, da eine Bildung beliebig kleiner Nukleationskeime nicht möglich ist. Diese sind bei der Rückumwandlung von Martensit zu Austenit Ausgangspunkt für das Wachstum von Austenit, wodurch diese Umwandlung eher wachstums- als nukleationsdominiert abläuft. Daher muss die Probe weniger überheizt werden, wodurch die Austenit-Starttemperatur näher an der Gleichgewichtstemperatur liegt als die Martensit-Starttemperatur [Die15].

2.5 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT) als Substrat

Das in dieser Arbeit als Substrat verwendete PMN-PT ist eine feste Lösung aus dem bei Raumtemperatur rhomboedrischen $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) und dem tetragonalen $PbTiO_3$ (PT). Je nach Zusammensetzung variiert dabei die Kristallstruktur, wie aus

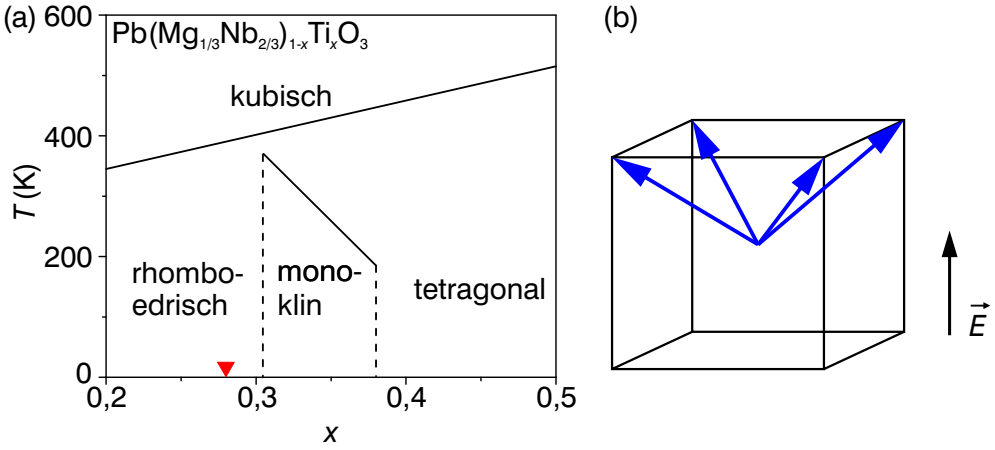


Abbildung 2.6: (a) Phasendiagramm von $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO_3$ für $0{,}2 \leq x \leq 0{,}5$. Um $x \approx 1/3$ befindet sich eine morphotrope Phasengrenze. Die Zusammensetzung der verwendeten Substrate ist mit dem roten Dreieck gekennzeichnet und liegt im rhomboedrischen Bereich. Für $T \geq 390\,\mathrm{K}$ ist die Kristallstruktur kubisch (nach [Noh02]). (b) Die blauen Pfeile zeigen die Domänenkonfiguration für entlang der [001]-Achse polarisiertes, rhomboedrisches PMN-PT [Par97].

dem in Abb. 2.6(a) gezeigten Phasendiagramm ersichtlich ist. Das Substrat mit einer Zusammensetzung von 28 % PT (rotes Dreieck) ist bei Raumtemperatur rhomboedrisch und liegt unterhalb der morphotropen Phasengrenze in PMN-PT [Noh02, Zek05]. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes entlang der [001]-Achse, wie in Abb. 2.6(b) skizziert, kommt es zu einer starken Polarisation und einer daraus resultierenden Dehnung von 1,1 % [Par97]. Durch die gleichmäßige Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen in Richtung des elektrischen Feldes kommt es in einer auf dem PMN-PT deponierten Schicht zu einer biaxialen Kompression in der Schichtebene.
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ als piezoelektrisches Substrat wurde zuerst von Thiele et al. verwendet [Thi05], da diese Zusammensetzung eine nahezu kubische Kristallstruktur aufweist [Xu03, Lev06] und sehr hohe Dehnungen bis zu 1,7 % ermöglicht [Par97]. Einige Anwendungsbeispiele sind in den Abs. 2.6.2 und 2.6.3 aufgeführt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von PMN-PT ist über den gesamten relevanten Temperaturbereich konstant $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ [Won08]. Eine ausführliche elektrische Charakterisierung von kommerziell erhältlichen $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$-Substraten wurde von Herklotz et al. durchgeführt [Her10]. Sie konnten zeigen, dass die durch den piezoelektrischen Effekt in der Schichtebene induzierte mechanische Spannung auch bei niedrigen Temperaturen von bis zu 50 K im Vergleich zu Raumtemperatur nur geringfügig abnimmt. Für $T > 300\,\mathrm{K}$ kann aufgrund der Nähe zur morphotropen Phasengrenze ein Phasenübergang auftreten, der sich in den Polarisationsmessungen nachweisen lässt [Her10]. Die Dehnungskurven des PMN-PT sind schmetterlingsförmig mit einem

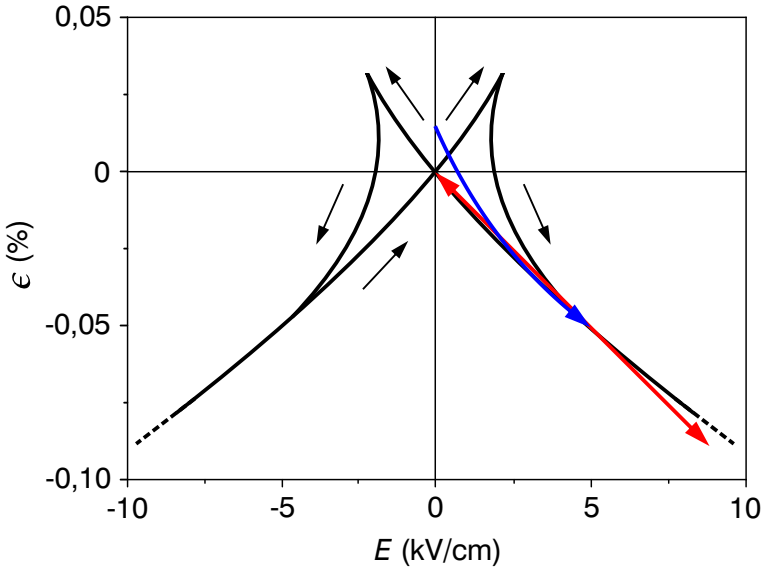


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Dehnungsverhaltens von PMN-PT in der Schichtebene. Die Dehnung (schwarz) verläuft schmetterlingsförmig mit einem Umkehrpunkt im Bereich $\epsilon > 0$ bei ca. 2 kV/cm. Der blaue Pfeil zeigt einen möglichen Verlauf der Neukurve, der rote Doppelpfeil verdeutlicht den für die Untersuchungen in Kap. 5 genutzten reversiblen Bereich der Dehnungskurve.

Umkehrpunkt bei ca. 2 kV/cm [Thi07]. Es kann jedoch auch ein unsymmetrisches Verhalten auftreten, das durch Inhomogenitäten des PMN-PT aufgrund von Defekten und damit verbundenen unterschiedlichen Energiebarrieren bei der Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen verursacht wird [Yan14]. Abbildung 2.7 zeigt schematisch eine typische Dehnungskurve von PMN-PT. Die schwarze Kurve zeigt den reversiblen Dehnungsverlauf, deren Mittelpunkt bei $E = 0$ kV/cm in der vorliegenden Arbeit als Nullpunkt der Dehnung ϵ definiert wurde. Vor jeder Messung mit einem angelegten elektrischen Feld wurde das Substrat durch mehrmaliges Zyklieren des elektrischen Feldes polarisiert, um eine möglichst homogene Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen sowie eine lineare Dehnung zu erhalten. Vor der Polarisation (Neukurve, blauer Pfeil) kann die Dehnung ohne angelegtes elektrisches Feld von dem definierten $\epsilon = 0$ abweichen.

Neben den piezoelektrischen Eigenschaften zeigt PMN-PT auch einen elektrokalorischen Effekt, der an 1 mm [Per10] und 200 µm [Chu11] dicken Einkristallen, also bei zu den in dieser Arbeit verwendeten Substraten ähnlichen Dicken, untersucht wurde. Die größte adiabatische Temperaturänderung betrug $\Delta T_{ad} = 2{,}4$ K und wurde über die Maxwell-Gleichungen für ein angelegtes elektrisches Feld von $E = 12$ kV/cm und einer Frequenz von 1 kHz abgeschätzt [Chu11]. In der vorliegenden Arbeit wurde das PMN-PT nur durch quasistatische Veränderungen des elektrischen Feldes zur Variation der

mechanischen Spannung in der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht genutzt. Der dadurch hervorgerufene elektrokalorische Effekt ist daher zu vernachlässigen und wird im Folgenden nicht weiter diskutiert.

2.6 Kontrollierte Dehnung dünner Schichten

In diesem Abschnitt wird motiviert, warum eine Deposition der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf einem piezoelektrischen Substrat für die bessere Nutzbarkeit in magnetokalorischen Anwendungen sinnvoll sein kann. Zunächst werden verschiedene Wege diskutiert, mechanische Spannung an dünne Schichten anzulegen. Anschließend wird eine Möglichkeit gezeigt, wie eine reversible und präzise Dehnung dünner Schichten erreicht werden kann. Schließlich werden einige Beispielsysteme vorgestellt, wobei der Spezialfall magnetokalorischer Schichten auf piezoelektrischen Substraten ausführlich beschrieben wird.
Die Motivation dabei besteht darin, durch die Verwendung von Substraten mit unterschiedlichen Gitterparametern eine mechanische Spannung an eine sich darauf befindende dünne Schicht anzulegen und dadurch eine Dehnung in der dünnen Schicht zu erreichen. Im Idealfall sollte diese elastisch sein, damit die Dehnung reversibel stattfinden kann. Der Begriff Dehnung wird dabei unabhängig vom Vorzeichen der Variable ϵ verwendet. Es kann sich also bei der Dehnung um eine Elongation ($\epsilon > 0$) oder Kompression ($\epsilon < 0$) handeln.

2.6.1 Mechanische Spannung an dünnen Schichten

Physikalische Eigenschaften von Materialien hängen von der Kristallstruktur und insbesondere von den Abständen der Atome ab. Diese können durch Ausüben mechanischer Kräfte verändert werden, was eine Beeinflussung der funktionellen Eigenschaften eines Materials zur Folge haben kann. Während es experimentell relativ etabliert ist, kompressive oder Zugspannung direkt an Volumenproben anzulegen und in Abhängigkeit dieser Spannung physikalische Größen zu messen, sind für solche Untersuchungen an dünnen Schichten alternative Ansätze notwendig.
Eine Möglichkeit ist, durch Verwendung unterschiedlicher Substrate mit verschiedenen Gitterparametern Spannung in die darauf deponierte Schicht einzubringen [Tsu00, Gho04, Doy08]. Durch kohärentes epitaktisches Wachstum können relativ große Verspannungen von mehreren Prozent eingebracht werden. Allerdings führen bei epitaktischen Schichten zu große Fehlpassungen zwischen Substrat- und Schichtgitter mög-

licherweise zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen, um die elastische Verspannungsenergie zu reduzieren [Fra49]. Außerdem sind je nach verfügbaren Substratmaterialien nur grobe Variationen der Verspannung möglich.
Eine gleichmäßigere Verspannung kann durch eine Verwendung von Pufferschichten mit variierter Zusammensetzung erreicht werden. Kauffmann-Weiss et al. konnten zeigen, dass über eine epitaktisch gewachsene Cu-Au-Schicht mit einem Zusammensetzungsgradienten der Gitterparameter in der Schichtebene um fast 5 % variiert werden kann [KW14]. Die Dicke des Puffers wird typischerweise so gewählt, dass die Gitterparameter weitgehend relaxiert sind. Die darauf gewachsene Schicht sollte allerdings so dünn sein, dass sie noch nicht relaxiert. Die Verwendung von unterschiedlichen Substraten oder Pufferschichten mit variierender Zusammensetzung erlaubt jedoch nur das einmalige Einstellen einer Verspannung. Für viele Untersuchungen ist eine auch nach der Probenherstellung kontrollierbare mechanische Belastung wünschenswert, um direkt die daraus resultierenden Veränderungen bestimmter Parameter messen zu können. Eine Möglichkeit dies zu realisieren wird im Folgenden beschrieben.

2.6.2 Reversible Dehnung auf piezoelektrischen Substraten

Eine kontrollierbare, reversible Dehnung dünner Schichten kann durch eine Verwendung piezoelektrischer Substrate ereicht werden. Die Ausnutzung eines strukturellen Phasenübergangs im Substrat führt zu einer reversiblen Verspannung in Abhängigkeit von der Temperatur. Dies wurde schon 2000 von Lee et al. vorgeschlagen und anhand von Änderungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften in $SrRuO_3$ und $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$-Schichten bei den Übergangstemperaturen der $BaTiO_3$-Substrate gezeigt [Lee00]. Ähnliche Ergebnisse erzielten Eerenstein et al., jedoch erweiterten sie den Ansatz, die strukturelle Umwandlung in $BaTiO_3$ auszunutzen durch Anlegen eines elektrischen Feldes, das aufgrund des piezoelektrischen Effekts zu einer reversiblen und einstellbaren Verspannung führt [Eer07]. Ein direktes Wachstum auf dem Substrat ist dabei nicht erforderlich. Schon ein Fixieren von dünnen Bändern eines Materials durch Epoxid-Klebstoff reicht aus, um die Dehnung des Substrats bei Anlegen eines elektrischen Feldes auf das zu untersuchende Material zu übertragen [Che11, Gon14, Wan16].
Eines der am häufigsten dafür verwendeten Substrate ist $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT), in dem eine Dehnung von bis zu 1,1 % erreicht werden kann [Par97]. Auf PMN-PT kann beispielsweise $SrTiO_3$ als Pufferschicht für komplexe Oxid-Schichten epitaktisch aufgewachsen werden [BZ08]. Mit PMN-PT wurden verschiedene funktio-

nelle Schichten wie Nickel [Tka15], Manganate [Thi05, Thi07, Dö07, Dek11], Supraleiter [Pah13], Graphen [Din10], Ferroelektrika [Bie10], Quantenpunkte [Zha16] und magnetoresistive Schichten [Dö09, Tef12] in verschiedenen Spannungszuständen untersucht. Dadurch konnten Auswirkungen auf magnetische Eigenschaften wie Veränderungen der Curie-Temperatur und der Anisotropie, Verschiebungen der Sprungtemperatur in supraleitenden Schichten oder eine Änderung der Emissionsenergien in Quantenpunkten erreicht werden. Entsprechende Untersuchungen an magnetokalorischen Schichten werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.6.3 Magnetokalorische Schichten auf piezoelektrischen Substraten

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene magnetokalorische Materialien mit piezoelektrischen Substraten kombiniert. So konnten Chen et al. durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Veränderung des Hall-Widerstands und der Magnetisierung in Ni-Mn-Co-Sn-Schichten auf PMN-PT zeigen [Che11]. Moya et al. nutzten die strukturelle Phasenumwandlung erster Ordnung in $BaTiO_3$-Substraten um in der darauf abgeschiedenen $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$-Schicht reversibel einen großen magnetokalorischen Effekt zu erzeugen [Moy12]. Der Einfluss mechanischer Spannung auf die Phasenumwandlung epitaktischer FeRh-Schichten auf $BaTiO_3$ wurde von Cherifi et al. untersucht [Che14]. Die Umwandlungstemperatur des FeRh konnte mit einem relativ kleinen elektrischen Feld von $E = 0{,}4\,\mathrm{kV/cm}$ um 25 K erhöht werden, was eine isotherme Umwandlung des FeRh von einem antiferromagnetischen in einen ferromagnetischen Zustand ermöglicht. In dem gleichen System konnte außerdem durch das gleichzeitige Anlegen eines elektrischen und eines Magnetfeldes die magnetische Hysterese in FeRh um 96 % reduziert werden, indem die Hystereseverluste durch zusätzliches Anlegen einer mechanischen Spannung kompensiert wurden [Liu16].
Ein direktes Aufwachsen der magnetokalorischen Schicht auf dem piezoelektrischen Substrat ist nicht unbedingt notwendig, um beispielsweise die Umwandlungstemperatur der Schicht zu beeinflussen. So konnten Gong et al. die dem in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Ga-Co sehr ähnliche Legierung Ni-Mn-In-Co als 22 µm dünnes Band mit Epoxid-Kleber auf PMN-PT fixieren und mit einem elektrischen Feld von $E = 8\,\mathrm{kV/cm}$ den Übergang von Austenit zu Martensit um 4 K verschieben [Gon14]. Mit einem ähnlichen Experiment konnte auch die Umwandlungstemperatur einer 0,2 mm dünnen $LaFe_{11,4}Si_{1,6}H_{1,5}$-Probe auf PMN-PT um 3 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden [Wan16].

Die Beeinflussung magnetokalorischer Schichten durch mechanische Spannung ist also durchaus geeignet, um wesentliche Hindernisse für die praktische Anwendung wie den eingeschränkten Temperaturbereich in dem die Umwandlung stattfinden kann und die thermische Hysterese in dem Material zu verringern. Zusätzlich bietet dieser Ansatz die Möglichkeit, durch eine weitere treibende Kraft neben dem Magnetfeld eine Umwandlung abzuschließen. Dies ist für potentielle Anwendungen interessant, da somit das für eine vollständige Umwandlung benötigte magnetische Feld in den Bereich aktuell verfügbarer Permanentmagnete gesenkt werden kann [Bru17]. Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den von Gong et al. und Wang et al. gezeigten Experimenten [Gon14, Wan16] stellt das hier untersuchte epitaktische Wachstum der magnetokalorischen Ni-Mn-Ga-Co-Schicht auf dem piezoelektrischen PMN-PT dar, da diese Probenpräparation potentiell einen idealen Dehnungsübertrag vom Substrat auf die Schicht ermöglicht. Auf diesem Ansatz beruhen die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden dargestellt. Die Probenherstellung wird in Abs. 3.1 und die mikroskopische Analyse in Abs. 3.2 beschrieben. Abschnitt 3.3 enthält eine detaillierte Beschreibung der Röntgenuntersuchungen, die Magnetisierungsmessungen werden in Abs. 3.4 erläutert.

3.1 Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit magnetfeldunterstützter Gleichspannungs-Kathodenzerstäubung (DC-Magnetronsputtern) in einer Ultrahochvakuum-Kammer mit einem Basisdruck von $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar hergestellt. Die verwendeten einkristallinen $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0,72}Ti_{0,28}O_3$ (PMN-PT) Substrate mit 0,3 mm Dicke und einer Fläche von 5 mm × 5 mm wurden von Morgan Electro Ceramics geliefert. Sie sind einseitig poliert und auf der anderen Seite mit einer NiCr-Au-Kontaktschicht versehen. Für die Abscheidung können maximal vier 2-Zoll und eine 4-Zoll Quelle genutzt werden. Die Kammer wurde mit einem 4-Zoll $Ni_{44}Mn_{32}Ga_{24}$-Legierungs- und jeweils 2-Zoll Cr-, Mn- und Co-Element-Targets bestückt. Das Chrom dient als Zwischenschicht, die das epitaktische Wachstum und die Haftung der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht auf dem Substrat verbessert [Bac10]. Damit ergibt sich der in Abb. 3.1 gezeigte Probenaufbau. Der Arbeitsdruck des Prozessgases Ar-5%H während des Sputterns betrug $8 \cdot 10^{-3}$ mbar. Um das Wachstum der Schichten zu verbessern wurde das Substrat auf 400 °C geheizt. Dadurch wird die Diffusion des abgeschiedenen Materials gefördert, was zu einer Kristallisation in der gewünschten Struktur führt. Die Rotation des Substrats mit ca. 3 Umdrehungen pro Minute ermöglichte eine homogene Zusammensetzung der Proben trotz der gleichzeitigen Verwendung von bis zu drei Sputtertargets (Ni-Mn-Ga, Co und Mn) für die Ni-Mn-Ga-Co-Schichten. Die Variation der Sputterleistung der einzelnen Targets erlaubte die Herstellung von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Vor der Schichtherstellung wurde mit Hilfe eines Ratenmonitors (Inficon XTM) die Abscheiderate bestimmt. Diese Methode nutzt einen Schwingquarz, der über die Sputterquellen

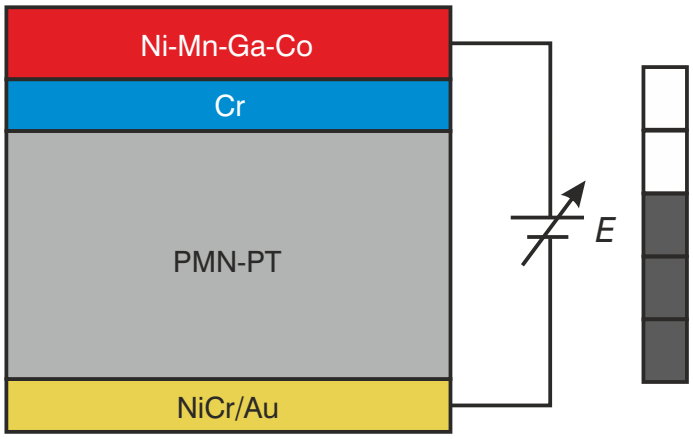


Abbildung 3.1: Nicht maßstabsgetreue Darstellung des Probenaufbaus. Das PMN-PT-Substrat ist auf der Unterseite mit einer NiCr/Au-Schicht als Elektrode versehen. Eine dünne Cr-Zwischenschicht verbessert das epitaktische Wachstum und die mechanische Haftung zwischen der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht und dem Substrat. Die elektrisch leitfähige Heusler-Legierung wird beim Anlegen eines elektrischen Feldes E als obere Elektrode genutzt.

gebracht wird. Dessen Eigenfrequenz ändert sich aufgrund der Massezunahme mit zunehmender Beschichtung. Aus der beschichteten Fläche, der Zeit und der Dichte des abgeschiedenen Materials kann die Abscheiderate in nm/s berechnet werden. Somit kann bei der Probenherstellung die gewünschte Zusammensetzung bis auf wenige At.-% genau eingestellt werden. Durch die komplizierte Anordnung der Targets in der Kammer lässt sich jedoch eine gewisse Abweichung der Probenzusammensetzung nicht verhindern, sodass die tatsächliche Zusammensetzung später noch einmal gemessen wurde (siehe Abschnitt 3.2). Durch die Abweichung der Position des Substrats während der Abscheidung von der Messposition des Ratenmonitors ist die tatsächliche Schichtdicke außerdem geringer als die nominell für die Herstellung eingestellten 500 nm. Die Dicke der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht beträgt ca. 350 nm und wurde von Juliane Scheiter (IFW Dresden) durch die Vermessung einer mittels fokusiertem Ionenstrahl geschnittenen Lamelle in einem FEI Rasterelektronenmikroskop (Helios NANLab600i) bestimmt. Eine Liste mit allen in dieser Arbeit untersuchten Proben, deren Zusammensetzung und Umwandlungstemperaturen, ist im Anhang in Abs. A.1 aufgeführt.

3.2 Mikroskopie und chemische Zusammensetzung

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe von einem Elektronenstrahl abgerastert und es kommt zu einer Wechselwirkung zwischen Probe und Elektronen. In dieser Arbeit wurden die Elektronen mit einer Spannung von 20 kV beschleunigt und die austretenden Sekundärelektronen detektiert. Sie entstehen durch inelastische Streuprozesse nahe der Oberfläche und sind daher besonders gut geeignet, die Oberflächenmorphologie abzubilden. Dies ermöglicht sowohl eine Beurteilung der Probenoberfläche hinsichtlich der Rauigkeit als auch eine Untersuchung des martensitischen Gefüges der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht. Das verwendete Mikroskop JEOL JSM 6510-NX ermöglicht außerdem die Bestimmung der Probenzusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). Durch die hohe Energie der einfallenden Elektronen werden Rumpfelektronen aus den Atomen geschlagen. Die so entstehenden Löcher werden durch Elektronen aus einer weiter außen liegenden Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz der beiden Zustände wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert, wobei deren Energie charakteristisch für das jeweilige Element und den genauen Übergang ist. Aus der Energieverteilung kann die Zusammensetzung der Probe mit einer Genauigkeit von ca. 1 At.-% ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde für die quantitative Auswertung der charakteristischen Röntgenstrahlung ein XFlash® Detektor der Firma Bruker verwendet und der durch das Substrat und die Pufferschicht erzeugte Hintergrund korrigiert.

3.2.2 Atomkraftmikroskopie

Die Atomkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) dient der Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht. Die Probenoberfläche wird dabei von einer Messspitze abgerastert, die sich an einem Biegebalken befindet, der nahe seiner Resonanzfrequenz im Abstand weniger Nanometer über der Probe schwingt (Nichtkontaktmodus). Das Schwingungsverhalten des Biegebalkens wird über einen von dessen Rückseite reflektierten Laserstrahl gemessen. Van-der-Waals-Kräfte zwischen Spitze und Oberflächenatomen beeinflussen die Resonanzfrequenz des Biegebalkens, sodass eine Änderung des Abstands aufgrund der Oberflächentopografie zu einem Schwingen abseits der Resonanzfrequenz und mit geringerer Amplitude führt. Über einen Piezo-Kristall kann die Höhe der Messspitze präzise verändert werden, bis die Resonanzfrequenz wieder erreicht ist. Aus der so erhaltenen Höheninformation

ergibt sich zusammen mit den x- und y-Komponenten durch das Abrastern der Probe ein dreidimensionales Bild der Oberflächentopografie. Die erreichbare Auflösung der Höhenkomponente liegt dabei unter einem Nanometer. In der vorliegenden Arbeit wurde AFM an einem Asylum Research Cypher S und einem Bruker Dimension Icon Mikroskop durchgeführt. Die Analyse der Messdaten erfolgte mit dem Programm WSXM [Hor07].

3.3 Struktur- und Gefügeuntersuchungen mit Röntgenstrahlung

3.3.1 Röntgenmessungen in 2θ-ω-Geometrie

Röntgendiffraktometrie erlaubt die zerstörungsfreie Untersuchung der Kristallstruktur und Phasenbildung einer Probe. Grundlage ist dabei die Bragg-Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \, . \tag{3.1}$$

Aus dieser kann bei bekannter Wellenlänge λ für ein bei dem Winkel θ gemessenes Maximum gestreuter Intensität (Reflex) der Abstand d_{hkl} der Netzebenenschar berechnet werden, bei dem die konstruktive Interferenz stattgefunden hat. Die h, k und l sind die Miller'schen Indizes der betrachteten Ebenenschar und n ($n \in \mathbb{N}$) bezeichnet die Beugungsordnung. Bei Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie, bei der in Bezug auf die Probenebene der Einfallswinkel des Strahls gleich dem Austrittswinkel ist (siehe Abb. 3.2), kann aus dem Abstand d_{hkl} für bekannte Kristallsysteme der Gitterparameter c senkrecht zur Schichtoberfläche berechnet werden. Für ein kubisches System gilt

$$c = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \, . \tag{3.2}$$

Die üblichen Messungen in θ-2θ-Geometrie sind für die Untersuchung von martensitischen Proben nicht ausreichend, da nur Schichtreflexe von Gitterebenen gemessen werden können, die exakt parallel zur Substratoberfläche liegen. Im Martensit treten jedoch aufgrund der Verkippung der Martensitvarianten an den Phasen- und Zwillingsgrenzen Reflexe an Ebenenscharen auf, die nicht parallel zur Substratoberfläche sind. Um auch diese leicht verkippten Ebenen zu erfassen, wurden die Röntgenuntersuchungen in 2θ-ω-Geometrie durchgeführt, wobei gilt $\omega = \theta - \Delta\omega$. Die Messgeometrie ist in Abb. 3.2 dargestellt. Der Kippwinkel $\Delta\omega$ wurde in 1°-Schritten in $0 \leq \Delta\omega \leq 10°$

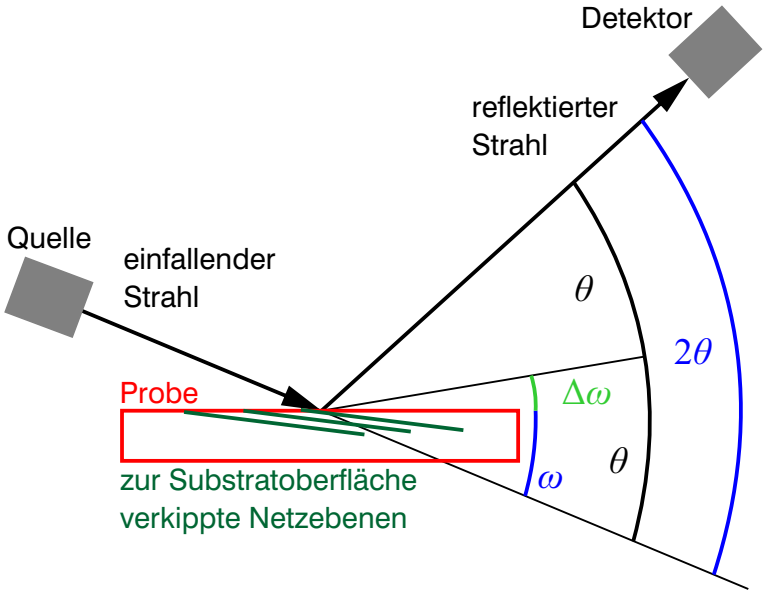


Abbildung 3.2: Messgeometrie für Röntgenbeugung in Zweikreisgeometrie mit zusätzlichem Kippwinkel $\Delta\omega$. Relativ zum einfallenden Strahl kann der Detektor um einen Winkel 2θ und die Probe um den Winkel ω gekippt werden. Es gilt $\theta = \omega + \Delta\omega$, für $\theta = \omega$ (also $\Delta\omega = 0°$) wird in normaler θ-2θ-Geometrie gemessen.

variiert. Für den Martensit in orthorhombischer Näherung können aus den so erhaltenen $(h00)$-, $(0k0)$- und $(00l)$-Reflexen die Gitterparameter a_{14M}, b_{14M} und c_{14M} über die Gleichung

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \tag{3.3}$$

berechnet werden.

Die Diffraktogramme wurden in einem Winkelbereich von $20° \leq 2\theta \leq 100°$ mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 1 s pro Schritt aufgenommen. Außerdem rotiert die Probe während der Messung schnell um ihre Normale um alle fehlorientierten Ebenen zu erfassen. Die Messungen wurden mit einem Bruker D8 Advance Diffraktometer mit Co-K_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}17899\,\text{nm}$) durchgeführt. Die Indizierung der gemessenen Beugungsreflexe in den Diffraktogrammen erfolgte durch Vergleich mit Referenzen aus der Datenbank *International Centre for Diffraction Data*.

3.3.2 Polfigurmessungen in Vierkreisgeometrie

Um Reflexe von Gitterebenen mit einer beliebigen Verkippung zur Schichtnormalen messen zu können, z. B. für die Bestimmung der Epitaxierelation zwischen Ni-Mn-Ga-Co-Schicht, Pufferschicht und Substrat, sind Röntgenmessungen in Vierkreisgeometrie

notwendig. Dabei stehen gegenüber der Zweikreisgeometrie als zusätzliche Freiheitsgrade eine Drehung der Probe um ihre Schichtnormale in einem Bereich $0° \leq \phi \leq 360°$ sowie eine Verkippung um $0° \leq \psi \leq 90°$ aus der Quellstrahl-Detektor-Ebene zur Verfügung. Die Messungen erfolgen dann in θ-2θ-Geometrie für einen konstanten Winkel θ und in Abhängigkeit von ϕ und ψ. Die Intensität in Abhängigkeit von diesen beiden Winkeln gibt somit Aufschluss darüber, welche Orientierung die ausgewählten Netzebenen haben. Die daraus erhaltenen Polfiguren sind zweidimensionale Farbkonturdiagramme in Polarkoordinaten, wobei ψ den Abstand zum Mittelpunkt und ϕ den Rotationswinkel ausgehend von der Horizontalen angeben. Als Bezugssystem werden die Gittervektoren des Substrats verwendet, sodass $\phi = 0°$ der PMN-PT[100]-Achse entspricht. Die an den einzelnen Punkten gemessene Intensität wird in dieser Arbeit durch eine logarithmische Farbskala dargestellt. Aus den Positionen der Intensitätsmaxima lässt sich auf die Orientierung bestimmter Netzebenenscharen schließen. Daraus kann die Orientierungsbeziehung zwischen Ni-Mn-Ga-Co, Cr und PMN-PT bestimmt werden. In Abschnitt 4.3 werden außerdem Polfigurmessungen bei verschiedenen Temperaturen gezeigt, um daraus resultierende Veränderungen der Kristallstruktur zu untersuchen. Für diese Messungen wurde die Probe auf einen Widerstandsheizer mit einer Temperatursteuerung (Eurotherm) fixiert, der in dem verwendeten Vierkreisdiffraktometer (Philips X'Pert) mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}15406\,\text{nm}$) befestigt wurde.

3.3.3 Untersuchungen im reziproken Raum

Die gleichzeitige Bestimmung der Gitterparameter in der Schichtebene und senkrecht dazu erfolgte durch *Reciprocal Space Mapping* (RSM). Dafür wird zunächst der reziproke Raum eingeführt. Aus den Gittervektoren $\vec{a}_i$ werden die reziproken Gittervektoren $\vec{g}_i$ in der kristallographischen Konvention von Shmueli [Shm01] wie folgt berechnet:

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

$$\vec{g}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \tag{3.5}$$

$$\vec{g}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}\,. \tag{3.6}$$

Ein Basisvektor des reziproken Gitters steht somit senkrecht auf den beiden anderen Vektoren des realen Gitters. Die Normierung $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ ist das Volumen der Elemen-

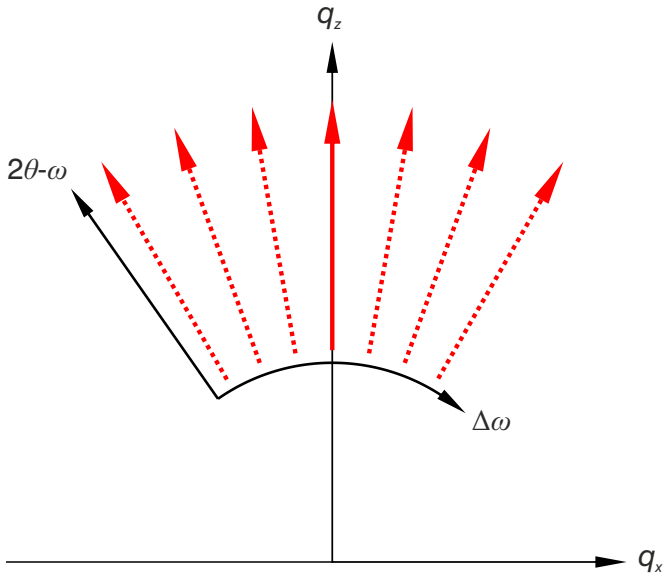


Abbildung 3.3: Ein RSM entsteht aus einzelnen 2θ-ω-Messungen bei verschiedenen $\Delta\omega$. Die q_z-Achse entspricht dabei der $\theta-2\theta$-Richtung; entlang der gestrichelten Pfeile ist $\Delta\omega \neq 0$. Abbildung übernommen aus [Nie15] nach einer Vorlage von [Bir06].

tarzelle. Über den Streuvektor $\vec{q}$ kann aus den reziproken Gittervektoren der Abstand einer durch die Miller'schen Indizes gegebenen Ebenenschar (hkl) berechnet werden.

$$d_{hkl} = |\vec{q}|^{-1} \tag{3.7}$$

$$\vec{q} = h \cdot \vec{g}_1 + k \cdot \vec{g}_2 + l \cdot \vec{g}_3 \tag{3.8}$$

Für ein RSM wird die Beugungsintensität in Abhängigkeit von 2θ und ω gemessen und das endgültige RSM aus Einzelmessungen bei verschiedenen $\Delta\omega$ zusammengesetzt. Die Lage der einzelnen ω-2θ-Messungen im reziproken Raum mit den Koordinaten $\vec{q}_x$ und $\vec{q}_z$ ist in Abb. 3.3 gezeigt.
Aus Gl. (3.8) und der in Abb. 3.2 gezeigten Geometrie ergeben sich in Abhängigkeit von θ und $\Delta\omega = \theta - \omega$ die q_x und q_z aus

$$q_x(\theta, \Delta\omega) = \frac{2}{\lambda} \cdot \sin\theta \cdot \sin\Delta\omega \text{ und} \tag{3.9}$$

$$q_z(\theta, \Delta\omega) = \frac{2}{\lambda} \cdot \sin\theta \cdot \cos\Delta\omega\,. \tag{3.10}$$

Ebenso können die Winkel, unter denen in einem RSM Reflexe auftreten, berechnet werden mit:

$$2\theta = 2 \cdot \sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{q_x^2 + q_z^2}\right) \text{ und} \tag{3.11}$$

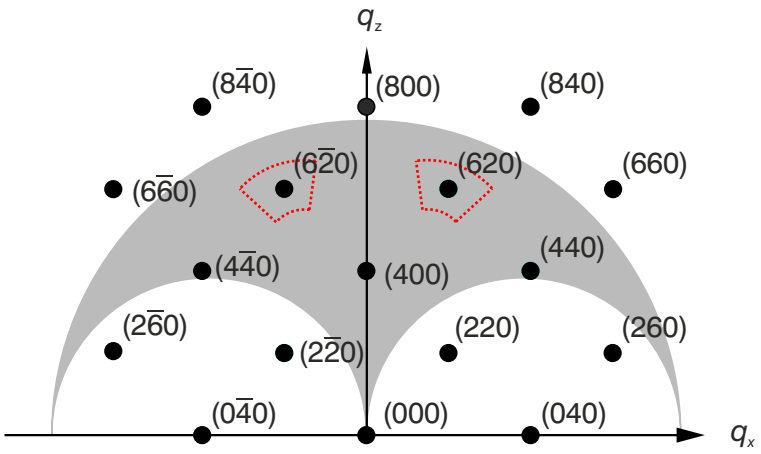


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des mit dem in dieser Arbeit verwendeten Diffraktometer vermessbaren Bereichs des reziproken Raums (grau hinterlegt). Die schwarzen Punkte entsprechen den hochintensiven Reflexen der $L2_1$-Heusler-Struktur, für die $h+k+l = 4n$ ($n \in \mathbb{N}$) gilt. Für größere $|\vec{q}|$ ist eine kleinere Wellenlänge notwendig. Die weißen Halbkreise nahe der q_x-Achse sind nur in Transmission zugänglich, was aufgrund des unter der Probe liegenden Substrats und Probenhalters nicht möglich ist. Die rot umrandeten Flächen entsprechen schematisch typischen RSMs, wie in Abb. 5.1 (oben) gezeigt. Abbildung übernommen aus [Nie15] nach einer Vorlage von [Bir06].

$$\Delta\omega = \tan^{-1}\left(\frac{q_x}{q_z}\right). \tag{3.12}$$

Der mit einem RSM vermessbare Bereich kann im q-Raum durch eine Halbkugel dargestellt werden [Bir06], für die gilt $-2K \leq q_x \leq 2K$, $0 \leq q_z \leq 2K$ und $q_x^2 + q_z^2 \leq 4K^2$, wobei $K = 2\pi/\lambda$ der Betrag des Wellenvektors ist. Der in Reflexion zugängliche Bereich des q-Raums wird von dem Transmissionsteil durch zwei Halbkugeln mit dem Radius K und den Mittelpunkten bei $q_x = \pm K$ getrennt. Für die in dieser Arbeit verwendete Messgeometrie sind einige der im q-Raum messbaren Reflexe einer $L2_1$-Heusler-Struktur in Abb. 3.4 dargestellt [Nie15]. Berücksichtigt ist dabei die Wellenlänge der verwendeten Cu-K_α-Strahlung, jedoch keine weitere geometrische Limitierung des Diffraktometers. Wie aus der Bragg-Gleichung (3.1) und Gl. (3.7) ersichtlich, ist die maximale Länge des Streuvektors durch die Wellenlänge der verwendeten Strahlung begrenzt ($|q_{\max}| = \frac{1}{d_{\min}} = \frac{2}{\lambda}$ für $\theta = 90°$). Mit einem RSM kann nur ein kleiner Teil des reziproken Raums vermessen werden, z. B. je nach Probenausrichtung nur ($hk0$)-Reflexe, wie in Abb. 3.4 gezeigt. Der Messbereich kann jedoch durch Veränderung der Probenausrichtung in ϕ und ψ angepasst werden. Um aus den in Abb. 5.1 gezeigten RSMs die Gitterparameter in der Schichtebene und senkrecht dazu berechnen zu können, muss zunächst die genaue Position (q_x,q_z) der Maxima bekannt sein. Dazu wurde von Stefan

Schwabe (IFW Dresden) eine Regression mit einer 2D-Peak-Funktion durchgeführt, die auf einem vereinfachten pseudo-Voigt-Profil basiert. Die genaue Funktion mit den verwendeten Parametern ist in Abs. A.2 beschrieben. Der Vorteil dieser Funktion ist, dass auch elliptische oder unsymmetrische Reflexe, wie sie im Fall von Ni-Mn-Ga-Co durch die Cu-$K_{\alpha 1}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$-Strahlung entstehen, berücksichtigt werden. Über geometrische Betrachtungen können aus den erhaltenen (q_x,q_z) die Gitterparameter berechnet werden. Für den Gitterparameter in der Schichtebene gilt

$$a = \frac{2k}{\sqrt{\Delta q_x^2 + \Delta q_z^2}} \tag{3.13}$$

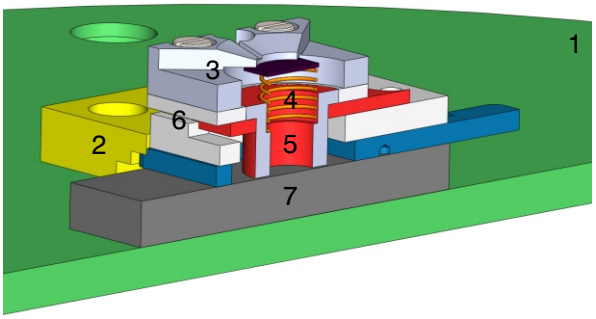
und senkrecht zur Schichtebene

$$c = \frac{l}{\sqrt{((q_x^+)^2 + (q_z^+)^2) - (1/4 \cdot (\Delta q_x^2 + \Delta q_z^2)}} \,. \tag{3.14}$$

Dabei beziehen sich die q_i^+ und q_i^- auf die q_i ($i = x,z$) der (hkl)- bzw. ($h\bar{k}l$)-Reflexe und $\Delta q_i = q_i^+ - q_i^-$. Neben der gleichzeitigen Bestimmung von a und c hat die oben beschriebene Vorgehensweise einen weiteren Vorteil. Durch die Berücksichtigung der beiden gegenüberliegenden Reflexe und die Differenzbildung Δq_i werden nicht vermeidbare Ungenauigkeiten bei der Probenmontage, wie beispielsweise eine leichte Rotation oder Verkippung der Probe im Diffraktometer, korrigiert.

3.3.4 Probenhalter für T- und E-abhängige Röntgenuntersuchungen

Für eine vollständige Charakterisierung der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT ist es notwendig, in-situ sowohl die Temperatur T variieren als auch ein elektrisches Feld E anlegen zu können. Dies ist in den verwendeten Röntgendiffraktometern standardmäßig nicht möglich. Daher wurde ein spezieller Probenhalter entworfen, der in den Philips X'Pert Vierkreisdiffraktometern verwendet werden kann. Zur Herstellung wurde von Stefan Schwabe ein CAD-Modell erstellt, das in Abb. 3.5 gezeigt ist. Die Fertigung der nicht kommerziell erhältlichen Einzelteile erfolgte durch die Forschungstechnik des IFW Dresden.
Der Halter befindet sich auf einer Trägerplatte (1), die im Vierkreisdiffraktometer installiert werden kann und durch (2) fixiert wird. Der obere elektrische Kontakt erfolgt durch den oberen Teil des Probenhalters (3), der untere Kontakt erfolgt durch eine



1 Trägerplatte
2 Befestigung
3 oberer Kontakt
4 Kontaktfeder mit daraufliegender Probe
5 Cu-Napf für unteren Kontakt und Wärmeleitung
6 Isolator
7 Peltier-Element

Abbildung 3.5: CAD-Modell des für T- und E-abhängige Röntgenmessungen genutzten Probenhalters (erstellt von Stefan Schwabe). Die Probe (violett) wird von der Feder (3) mit einer speziellen Federkonstante schwach gegen den Halter gedrückt. Dadurch wird trotz fixierter Oberfläche eine Dehnung der Probe ermöglicht.

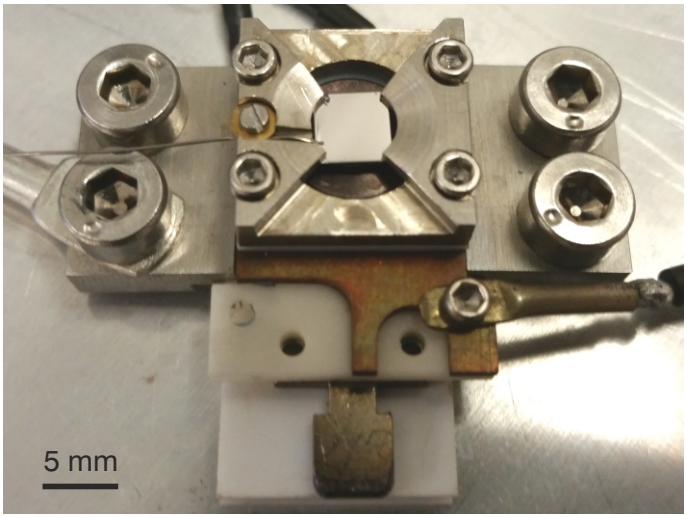


Abbildung 3.6: Probenhalter mit eingebauter Probe, Anschlüssen für die Hochspannung und installiertem Thermoelement.

elektrisch leitfähige Feder (4) in einem Kupfernapf (5), die von unten gegen die Probe drückt. Dazwischen befindet sich ein keramischer Isolator (6). Die Temperatureinstellung erfolgt durch ein Peltier-Element (7). Zum Messen der Temperatur wurde ein Thermoelement durch den Kanal in (3) an die Probenoberfläche gelegt. Als Hochspannungsquelle für bis zu 12 kV/cm (entspricht 360 V) wurde ein Keithley 2410 1100 V SourceMeter® genutzt, wobei der Maximalstrom von der Spannungsquelle auf 105 µA begrenzt war. Abbildung 3.6 zeigt den fertig montierten Probenhalter.

3.4 Magnetisierungsmessungen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften erfolgte mit einem *Physical Properties Measurement System* (PPMS) bzw. einem *Superconducting QUantum Interference Device* (SQUID) der Firma Quantum Design Inc. Das mit einem Vibrationsmagnetometer (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM) ausgestattete PPMS ermöglicht Magnetisierungsmessungen in Magnetfeldern bis zu $\mu_0 H = 9\,\mathrm{T}$. Der Standardtemperaturbereich $4{,}2 \leq T \leq 400\,\mathrm{K}$ kann durch eine verfügbare Heizoption auf $300 \leq T \leq 1000\,\mathrm{K}$ erweitert werden. Als Temperaturänderungsrate in den $M(T)$-Messungen wurde 3 K/min gewählt, die einen guten Kompromiss aus Messgenauigkeit und -geschwindigkeit darstellt. Die Probe vibriert während der Messung bei einer Frequenz von 40 Hz mit einer Amplitude von 3 mm. Der sich in einer Aufnehmerspule durch die Vibration ständig ändernde magnetische Fluss induziert in dieser Spule eine Spannung, aus der das magnetische Moment und daraus die Magnetisierung M der Probe bestimmt wird. Ein wesentlicher Vorteil der Vibrationsmagnetometrie gegenüber SQUID-Messungen ist die deutlich höhere Messgeschwindigkeit, da mit dem VSM kontinuierlich gemessen werden kann. Durch die Vibration ist es allerdings nicht möglich, Magnetisierungsmessungen bei einem angelegten elektrischen Feld durchzuführen, da durch die starke Beschleunigung sehr starke Kräfte auf die elektrischen Kontakte wirken würden. Daher erfolgten die Magnetisierungsmessungen, bei denen ein elektrisches Feld angelegt wurde, in einem SQUID mit einem speziellen Probenhalter mit elektrischen Kontakten, die mit kolloidalem Silber an der Probe befestigt wurden.

Ein DC-SQUID (DC für *direct current*, Gleichstrom) besteht aus zwei parallelen Josephson-Kontakten auf einem supraleitenden Ring, durch den ein Gleichstrom fließt [Cla76]. Ohne ein magnetisches Feld teilt sich der Strom gleichmäßig auf beide Zweige des Rings auf, sodass durch beide Josephson-Kontakte der gleiche Strom fließt. Liegt ein externes Magnetfeld an, wird in dem supraleitenden Ring ein Strom induziert, der zu dem angelegten Magnetfeld ein Gegenfeld aufbaut. Der induzierte Strom fließt in einem der Josephson-Kontakte in Richtung des initialen Stroms, in dem anderen entgegengesetzt dazu. Wird der kritische Strom der Josephson-Kontakte überschritten, bildet sich zwischen beiden Kontakten eine elektrische Wechselspannung, die vom magnetischen Fluss durch den supraleitenden Ring abhängt. Daraus kann das magnetische Moment der Probe berechnet werden.

Für die Umrechnung des magnetischen Moments in die spezifische Magnetisierung mit der Einheit $\mathrm{Am^2kg^{-1}}$ muss die Masse der untersuchten Ni-Mn-Ga-Co-Schicht bekannt sein. Dafür wurde aus den durch Röntgenmessungen erhaltenen Gitterparametern das

Volumen und aus der Probenzusammensetzung die Masse der Einheitszelle berechnet. Aus diesen Größen wurde die Dichte des Materials und zusammen mit dem Volumen des Probenstücks schließlich die genaue Masse berechnet.

4 Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf PMN-PT

Für Ni-Mn-Z-Schichten hat sich gezeigt, dass epitaktische Schichten, die in einer maximal geordneten Heuslerphase vorliegen, einen scharfen und reversiblen Martensitübergang haben [Tho08a, Nie12b]. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften zweier Ni-Mn-Ga-Co-Schichten vorgestellt. Die Proben unterscheiden sich aufgrund einer variierten Zusammensetzung und deshalb unterschiedlichem e/a-Verhältnis in der Übergangstemperatur der Phasenumwandlung. Probe 1 mit der Zusammensetzung $Ni_{42}Mn_{29}Ga_{20}Co_9$, e/a = 7,64, ist bei Raumtemperatur austenitisch, wohingegen die Probe 2 mit der Zusammensetzung $Ni_{47}Mn_{26}Ga_{20}Co_7$, e/a = 7,75, bei Raumtemperatur in der martensitischen Phase vorliegt. Die martensitische Phase ist neben der Struktur auch an ihrer charakteristischen Oberflächentopografie erkennbar. Deswegen wird hier vor der Untersuchung der eigentlichen Umwandlung das Gefüge und die Struktur bei Raumtemperatur mit AFM (Abs. 4.1) und Röntgenbeugung (4.2) untersucht. Schließlich wird die strukturelle Phasenumwandlung durch temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen nachgewiesen (4.3) und mit der mittels Magnetometrie gemessenen magnetische Phasenumwandlung verglichen, die dem magnetokalorischen Effekt zugrunde liegt (Abs. 4.4).

4.1 Gefüge und Struktur

Für einen direkten Überblick über die Oberflächentopografie wurden nach der Probenherstellung zunächst Atomkraftmikroskopieaufnahmen angefertigt. Diese lassen nicht nur erste Rückschlüsse auf die vorhandene Ni-Mn-Ga-Co-Phase zu, sondern ermöglichen auch eine Einschätzung der Qualität der Schichten bezüglich Oberflächenrauigkeit sowie eventuellen Ausscheidungen an der Oberfläche. Abbildung 4.1 zeigt AFM-Aufnahmen der Proben 1 (a) und 2 (b). Mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von 3,08 nm für Probe 1 und 3,86 nm für Probe 2 sind die Schichten hinreichend glatt und zeigen nur eine geringe Menge von Verunreinigungen an der Oberfläche. Diese Ablagerungen mit einer Höhe von weit über 20 nm konnten im EDX jedoch nicht von der restlichen Oberfläche unterschieden werden. Es handelt sich dabei also höchstwahr-

scheinlich um Ni-Mn-Ga-Co. Aufgrund des nur geringen Anteils wurden diese Ablagerungen für alle weiteren Betrachtungen vernachlässigt. Probe 1 besitzt eine unregelmäßige, granulare Oberfläche, die teilweise die Oberfläche des darunterliegenden Substrats widerspiegelt. Die Rauheit des PMN-PT kommt durch die ferroelektrischen Domänen im Substrat zustande, die durch das Anlegen mechanischer Spannung während des Polierens erzeugt und bewegt wurden. Außerdem wurde das Substrat während der Probenherstellung zwischen Polieren und Messung über die ferroelektrische Curie-Temperatur von ca. 130 °C [Her10] erhitzt, was das Muster der ferroelektrischen Domänen komplett verändert. Daher unterscheidet sich die granulare Oberflächentopografie von Probe zu Probe. Im Gegensatz dazu zeigt Probe 2 neben der darunterliegenden Substratmorphologie eine martensitische Typ-X Morphologie mit nahezu parallelen Zwillingsgrenzen, wie sie bereits von isostrukturellen Ni-Mn-Ga(-Co)-Schichten bekannt ist [Luo11, Lei11, Yan13, Die13, För17]. Die Orientierung dieser Streifen ist nahezu parallel zu ⟨101⟩ Ni-Mn-Ga-Co. Dies ist identisch zu einer Spur zwischen der Ni-Mn-Ga-Co Schichtoberfläche und einer {101}-Zwillingsgrenze, die einen Winkel von 45° mit der Schichtoberfläche einschließt. Für eine epitaktische Schicht existieren zwei äquivalente Orientierungen für diese Spur und an anderen Stellen der Probe (hier nicht dargestellt) wird auch das gleiche Muster, jedoch um 90° um die Schichtnormale gedreht, gemessen. Prinzipiell sind auch Zwillingsgrenzen parallel zu den Bildgrenzen möglich (Typ-Y-Zwillingsgrenzen) [Tho08b, Bac13, Ran15], die hier jedoch nicht beobachtet wurden. In vorausgegangenen Arbeiten wurde als Ursache dafür bereits gezeigt, dass biaxiale Spannungen sich anders auf Typ-X als auf Typ-Y Martensit auswirken, da diese unterschiedliche Schmid-Faktoren haben [Tho08b].

Abbildung 4.2 zeigt ein exemplarisches Höhenprofil entlang der blauen Linie in Abb. 4.1(b) mit der typischen zackenförmigen Oberflächentopografie des Typ-X Martensits. Der Winkel α kann durch ein einfaches geometrisches Modell der Zwillingsstruktur erhalten werden [Bus09]. Die Analyse der Winkel an 26 lokalen Maxima in verschiedenen Höhenprofilen in diesem Teil der Probe ergab einen Mittelwert von $\alpha = (5{,}5 \pm 1{,}1)°$, was mit Ergebnissen von Ni-Mn-Ga-Schichten auf MgO-Substrat gut übereinstimmt [Kau11]. α hängt von den Gitterparametern des Martensits ab und wird später mit den aus Röntgenuntersuchungen bestimmten Werten verglichen.

Die Oberflächenuntersuchung mittels AFM hat gezeigt, dass die Proben 1 und 2 sich in der vorliegenden Phase des Ni-Mn-Ga-Co unterscheiden. Probe 2 zeigt das typische Gefüge von Typ-X Martensit, während von der granularen Oberfläche von Probe 1 auf die austenitische Phase geschlossen werden kann [Die15].

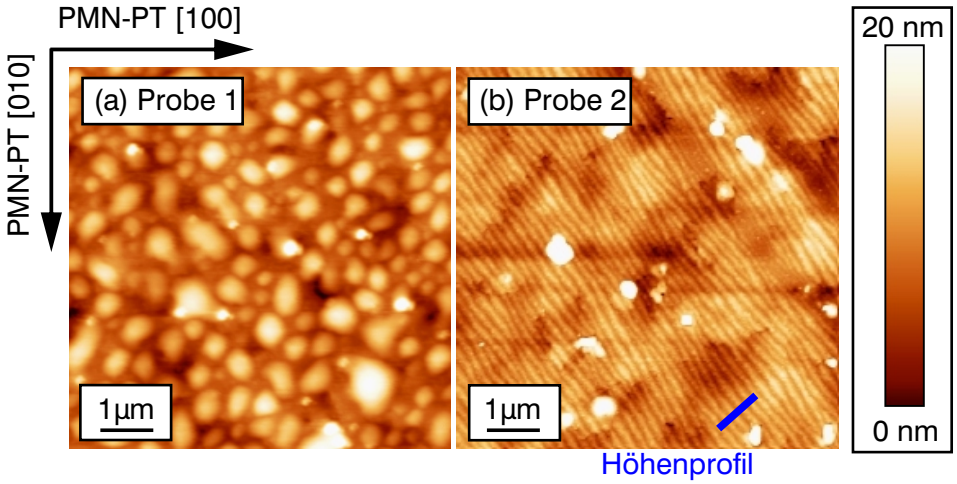


Abbildung 4.1: Atomkraftmikroskopaufnahme der Oberflächenmorphologie der austenitischen (a) und der martensitischen (b) Probe. Für beide Darstellungen wurde die gleiche Höhenskala verwendet. Während Probe 1 eine granulare Oberfläche aufweist, zeigt Probe 2 streifenförmig angeordnete Zwillingsgrenzen, die charakteristisch für Typ-X Martensit sind.

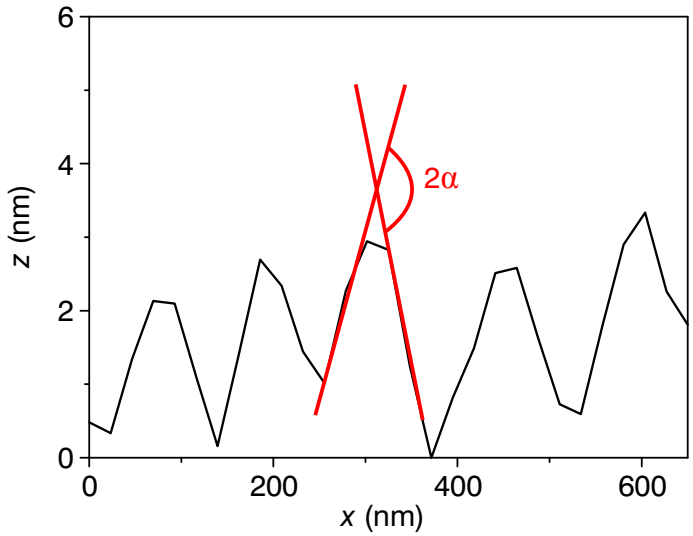


Abbildung 4.2: Linienprofil aus dem Martensitgefüge in Abb. 4.1 (blaue Linie). Die Zwillingsgrenzen führen zu einer zickzack-förmigen Oberflächentopografie. Der Winkel α ist exemplarisch an einem lokalen Maximum gezeigt. Für die Berechnung wurde der Mittelwert aus insgesamt 26 lokalen Maxima gebildet. Durch die unterschiedlichen Skalierungen der x- und y-Achse ist der Winkel nicht maßstabsgetreu.

Für eine genaue Bestimmung der Kristallstruktur und der Phasenzusammensetzung der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten wurden Röntgenmessungen in $2\theta - \omega$-Geometrie durchgeführt, wobei $\omega = \theta - \Delta\omega$ gilt (siehe Abs. 3.3.1). Die verschiedenen Kippwinkel $\Delta\omega$ ermöglichen Messungen von Gitterebenen, die aufgrund der Verkippung der Martensitvarianten nicht parallel zur Schichtoberfläche liegen. Diese Verkippung kommt durch die Bildung einer Habitusebene zwischen Austenit und Martensit und die Verzwillingung zustande [Nie15]. Abbildung 4.3 zeigt die 2θ-ω-Messung der austenitischen Probe 1. Neben den Substratreflexen sind nur $(00l)$-Reflexe der austenitischen Phase zu sehen. Bei einer Verkippung der Probe zu höheren $\Delta\omega$ werden diese nicht mehr beobachtet, wie bei epitaktischem Wachstum des kubischen Austenits erwartet. Im Gegensatz dazu sind in den Röntgendiffraktogrammen der Probe 2 in Abb. 4.4 neben den Substratreflexen Reflexe des 14M- und des NM-Martensits zu sehen, die sich nach dem Konzept des adaptiven Martensits nur im Abstand der Zwillingsgrenzen unterscheiden. Der NM-Reflex ist ein Überstrukturreflex der 14M-Phase [Kau10, Kau11, Nie15]. Die Martensitreflexe erreichen unter Kippwinkeln $3° \leq \Delta\omega \leq 5°$ die höchste Intensität. Die gemessenen Reflexpositionen stimmen gut mit Ergebnissen zu isostrukturellen Ni-Mn-Ga-Schichten überein [Luo11].
Um die beiden Proben besser miteinander vergleichen und die jeweiligen Phasenanteile direkt sehen zu können, sind die für alle Kippwinkel $\Delta\omega$ aufsummierten Intensitäten in Abb. 4.5 dargestellt. Die identifizierten Reflexe zeigen die austenitische bzw. martensitische Phase für Probe 1 (rot) bzw. 2 (blau). Dies belegt, dass die bei Raumtemperatur vorliegende Phase des Ni-Mn-Ga-Co durch Variation der chemischen Zusammensetzung eingestellt und ein kristallines Wachstum erreicht werden kann. Es konnten keinerlei Hinweise auf vorhandene Fremdphasen gefunden werden.
Aus den Röntgenmessungen in Abb. 4.5 wurden die Gitterparameter für beide Phasen mit den Gln. (3.1)–(3.3) berechnet. Für den kubischen Austenit in Probe 1 liegt dieser bei $a_\mathrm{A} = 0{,}582\,\mathrm{nm}$, im 14M-Martensit in Probe 2 bei orthorhombischer Näherung bei $a_\mathrm{14M} = 0{,}639\,\mathrm{nm}$, $b_\mathrm{14M} = 0{,}576\,\mathrm{nm}$ und $c_\mathrm{14M} = 0{,}546\,\mathrm{nm}$. Das c/a-Verhältnis für den Martensit ist 0,85. Diese Werte stimmen gut mit Ergebnissen für isostrukturelle Ni-Mn-Ga-Schichten überein [Pon00, Kau10]. Der pseudo-kubische Gitterparameter von PMN-PT wurde aus dem (002)-Reflex berechnet und beträgt 0,411 nm. Der Cr(002)-Reflex wird durch den $(400)_\mathrm{A}$- und $(040)_\mathrm{14M}$-Reflex verdeckt.
Aus Gitterparametern kann ebenfalls der Fehlorientierungswinkel α abgeschätzt werden, da $\alpha = 45° - \tan^{-1}(c/a)$ gilt [Bus09]. Mit dem aus den Röntgenmessungen erhaltenen $c/a = 0{,}85$ ergibt sich daraus $\alpha = 4{,}6°$, was innerhalb der Fehlergrenzen des Wertes aus dem AFM-Höhenprofil liegt. Eine Abweichung ist dabei aus zwei Gründen

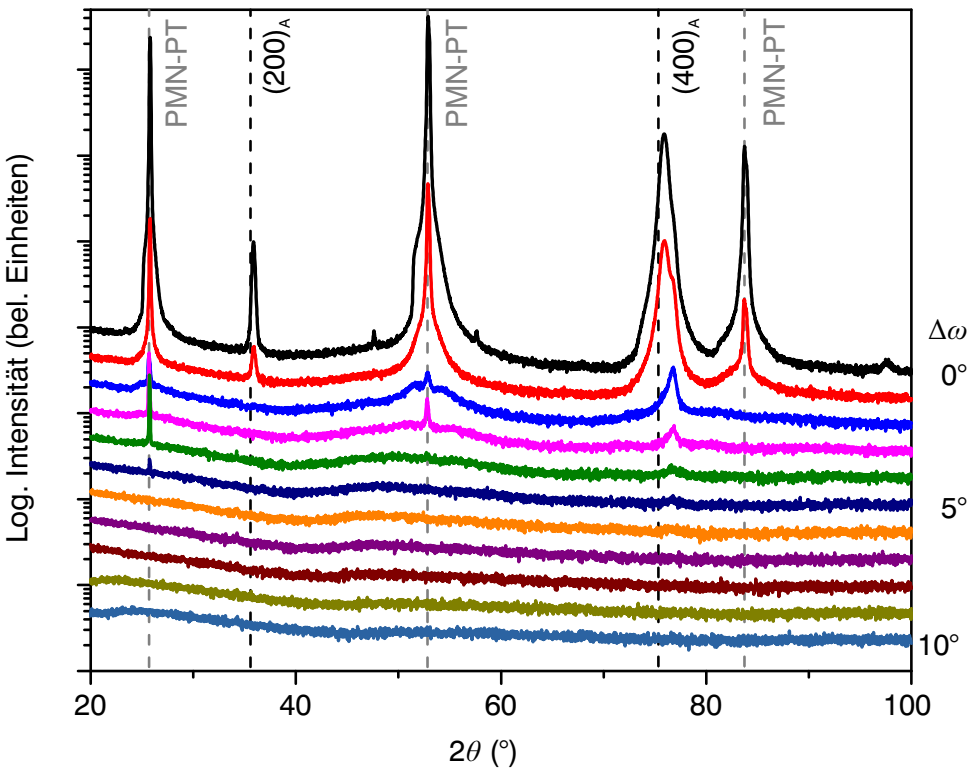


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramm einer Ni-Mn-Ga-Co-Schicht auf PMN-PT im Austenit (Probe 1) für verschiedene Kippwinkel $0° \leq \Delta\omega \leq 10°$. Der Übersicht halber wurden die einzelnen Messungen entlang der y-Achse verschoben. Graue Indizierungen bezeichnen Substrat- und schwarze Indizierungen Austenitreflexe des Ni-Mn-Ga-Co, deren Position durch Strichlinien markiert sind [Int16a, Int16c]. Die Probe befindet sich also im rein austenitischen Zustand.

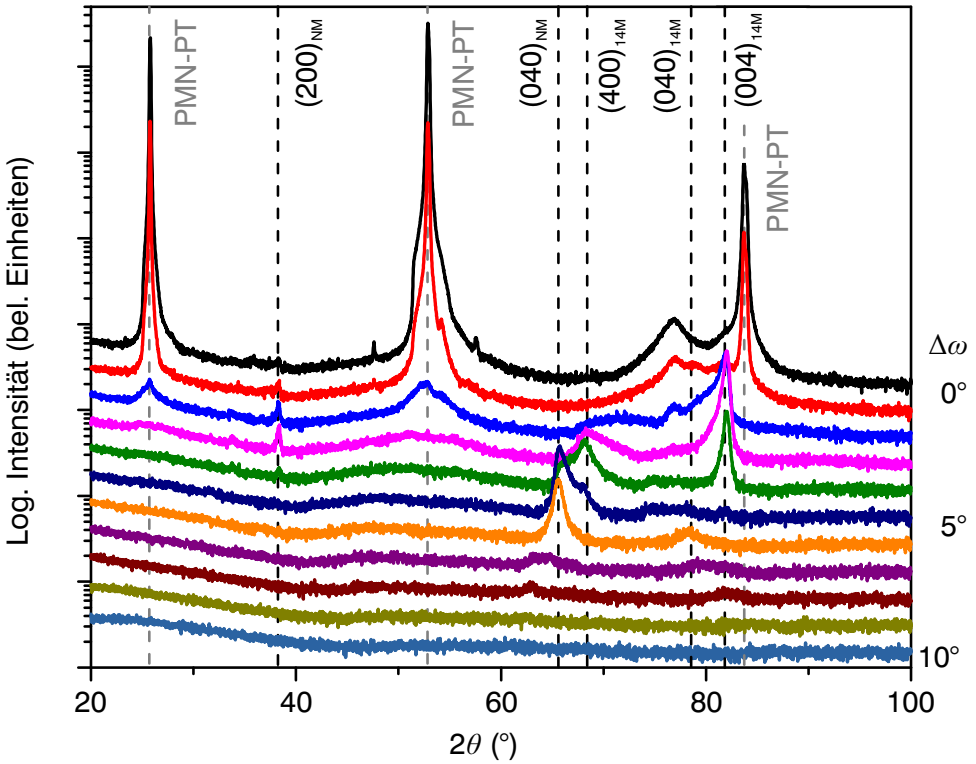


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramm einer Ni-Mn-Ga-Co-Schicht auf PMN-PT im Martensit (Probe 2) für verschiedene Kippwinkel $0° \leq \Delta\omega \leq 10°$. Der Übersicht halber wurden die einzelnen Messungen entlang der y-Achse verschoben. Graue Indizierungen bezeichnen Substrat- und schwarze Indizierungen Martensitreflexe des Ni-Mn-Ga-Co, deren Position durch Strichlinien markiert sind [Int16a, Int16b, Pon00]. Die Probe ist martensitisch, wobei neben einem Reflex von nicht-moduliertem (NM) im Wesentlichen Reflexe von 14M-moduliertem Martensit auftreten.

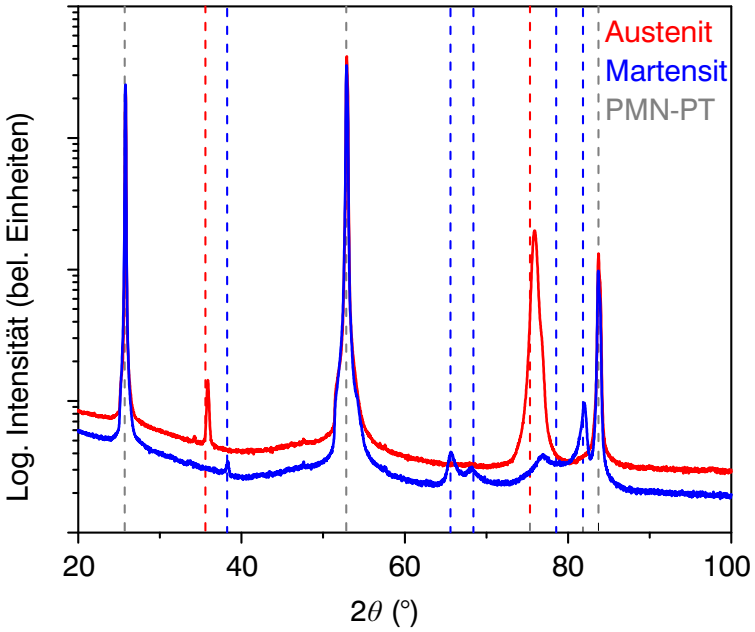


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme der martensitischen und der austenitischen Probe mit über alle Kippwinkel aufsummierten Intensitäten. Die Substratreflexe sind mit grauen, die austenitischen mit roten und die martensitischen mit blauen gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Positionen wurden aus den Abb. 4.3 und 4.4 übernommen.

zu erwarten: Im AFM wird nur die Oberfläche der Probe untersucht, wohingegen die Röntgenbeugung auch Volumenbeiträge des Martensits berücksichtigt und der Winkel bei Annäherung an die flache Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat abnehmen kann. Des Weiteren ermöglichen die oben beschriebenen Röntgenuntersuchungen nur eine Messung der Gitterparameter senkrecht zur Schichtebene. Im geometrischen Modell [Bus09] wird implizit angenommen, dass sich die Gitterparameter für eine Orientierung in der Schichtebene und senkrecht dazu nicht unterscheiden (siehe Abb. 2.1). Die in diesem Abschnitt diskutierten Röntgen- und AFM-Messungen zeigen, dass die Ni-Mn-Ga-Co-Schichten kristallin aufwachsen und einphasig im Austenit oder Martensit bei Raumtemperatur vorliegen können. Im Folgenden wird das epitaktische Wachstum genauer untersucht.

4.2 Epitaktisches Wachstum

Epitaktische Schichten besitzen eine wohldefinierte kristallographische Orientierung zum einkristallinen Substrat. Durch die damit einhergehende eindeutige Kristallorientierung eignen sie sich sehr gut als Modellsystem, da beobachtete Effekte bei-

spielsweise direkt bestimmten Kristallrichtungen zugeordnet werden können. Zur Untersuchung der Epitaxiebeziehung von Substrat, Pufferschicht und Ni-Mn-Ga-Co wurden vollständige Polfigurmessungen des PMN-PT(110)-, Cr(110)- und Ni-Mn-Ga-Co(202)-Reflexes im Bereich $0° \leq \psi \leq 90°$ und $0° \leq \phi \leq 360°$ durchgeführt. Die 2θ-Werte der einzelnen Polfiguren wurden für jede Messung optimiert. Abbildung 4.6 zeigt bei Raumtemperatur für die austenitische Probe 1 aufgenommene Polfiguren. Die vierzählige Symmetrie aller drei Polfiguren resultiert aus der kubischen Kristallstruktur des Systems. Das lokale Intensitätsmaximum im Mittelpunkt der Cr- und Ni-Mn-Ga-Co-Polfiguren kommt durch den bei einem ähnlichen 2θ-Wert liegenden PMN-PT(200)-Reflex zustande. Cr und Ni-Mn-Ga-Co wachsen um 45° um die Schichtnormale gedreht auf PMN-PT. Die sich daraus ergebende Epitaxierelation lautet PMN-PT(001)[110]||Cr(001)[100]||Ni-Mn-Ga-Co(001)[100]. Wie in Abs. 2.4.1 beschrieben, kann aus den Gitterparametern von Ni-Mn-Ga-Co und PMN-PT in der Schichtebene die Fehlpassung berechnet werden. Diese ergibt sich mit den in Abs. 4.1 berechneten Werten $a_{\mathrm{A}} = 0{,}582\,\mathrm{nm}$ und $a_{\mathrm{PMN\text{-}PT}} = 0{,}411\,\mathrm{nm}$ und Gl. (2.28) unter Berücksichtigung der Rotation der Einheitszellen um 45° zu

$$f = \frac{\sqrt{2}a_{\mathrm{PMN\text{-}PT}} - a_{\mathrm{Ni\text{-}Mn\text{-}Ga\text{-}Co}}}{a_{\mathrm{Ni\text{-}Mn\text{-}Ga\text{-}Co}}} = -0{,}13\,\% \,. \tag{4.1}$$

Dieser Wert ist um ein vielfaches geringer als die Fehlpassung von -29,38 %, die bei einer parallelen Ausrichtung der Einheitszellen von Schicht und Substrat vorliegen würde. Durch die deutlich geringere Verspannungsenergie ist das Wachstum mit der oben genannten Epitaxierelation energetisch bevorzugt.

4.3 Strukturelle Phasenumwandlung

Röntgendiffraktometrie bei verschiedenen Temperaturen ist sehr gut geeignet, um temperaturinduzierte strukturelle Phasenumwandlungen zu untersuchen. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt der (202)-Polfigur der Probe 1 bei Raumtemperatur, also im austenitischen Zustand. In der vorliegenden kubischen Kristallstruktur ist nur ein einzelner Reflex bei $\phi, \psi \cong 45°$ messbar. Die minimalen Abweichungen zu genau 45° kommen durch eine nicht exakt positionierbare Probe zustande.
Eine Polfigur-Messung mit den gleichen Parametern, jedoch von Probe 2 ist in Abb. 4.8(a) dargestellt. Die zusätzlichen lokalen Maxima der Intensität kommen durch verschieden orientierte martensitische Varianten in der Probe zustande. Die Anzahl der Reflexe entspricht der Anzahl der martensitischen Varianten. Bei Wiederholung

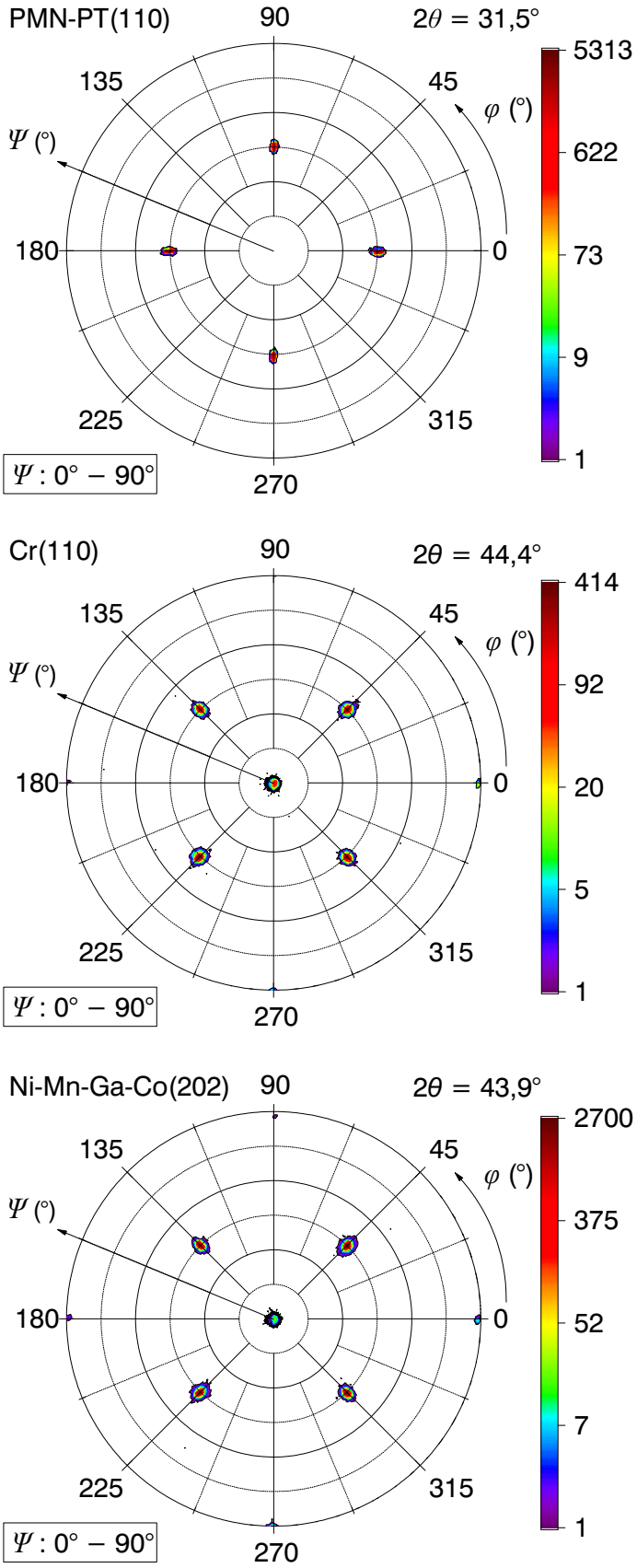


Abbildung 4.6: Vollständige PMN-PT(110)-, Cr(110)- und Ni-Mn-Ga-Co(202)-Polfiguren mit $0° \leq \psi \leq 90°$ und $0° \leq \phi \leq 360°$. Die Cr- und Ni-Mn-Ga-Co-Schicht wachsen mit um 45° um die Substratnormale rotierten Einheitszellen auf PMN-PT auf.

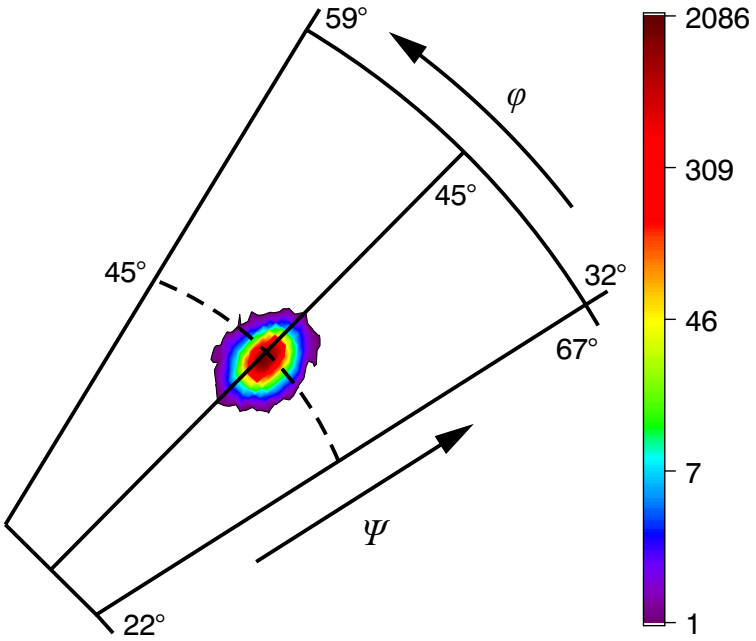


Abbildung 4.7: Ausschnitt der (202)-Polfigur der austenitischen Probe bei Raumtemperatur. Die Farbskala der Intensität ist logarithmisch und der Untergrund wurde abgeschnitten. Es wird nur ein einzelner Reflex bei nahezu $\phi, \psi \cong 45°$ gemessen.

der Messung für höhere Temperaturen ändert sich die Polfigur. Die Intensität der zusätzlichen Reflexe nimmt ab (Abb. 4.8(b)), wohingegen die Intensität des Hauptreflexes zunimmt. Bei 473 K (Abb. 4.8(c)) ist die Probe vollständig umgewandelt und es zeigt sich nur noch der einzelne Reflex des kubischen Austenits, der auch bei Probe 1 (siehe Abb. 4.7) gemessen wurde.

Um die strukturellen Änderungen während der Phasenumwandlung zu untersuchen wurden die oben gezeigten Messungen der (202)-Polfigur für die Probe 2 bei Temperaturen zwischen 298 K und 473 K in 25 K-Schritten durchgeführt. Zur quantitativen Analyse des Intensitätsverhältnisses von Martensit zu Austenit wurden in der Polfigur zwei gleich große Integrationsflächen P und Q definiert. P umschließt den (202)-Hauptreflex, der sowohl im Martensit als auch im Austenit auftritt. Im Gegensatz dazu umfasst Q einen Reflex, der nur im Martensit auftritt (siehe Abb. 4.9). Die Intensitäten innerhalb der Flächen wurden aufsummiert. Eine Hintergrundkorrektur erfolgte durch Subtraktion der durchschnittlichen Hintergrundintensität in den Flächen. Abbildung 4.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Martensit- und Austenitreflexen definiert als Q/(P+Q). Dieses ist ein Maß für den Anteil der martensitischen Phase in der Probe. Exemplarisch sind außerdem zwei Polfiguren bei 323 K (links unten) bzw. 473 K (rechts oben) gezeigt. Das Intensitätsverhältnis und damit der

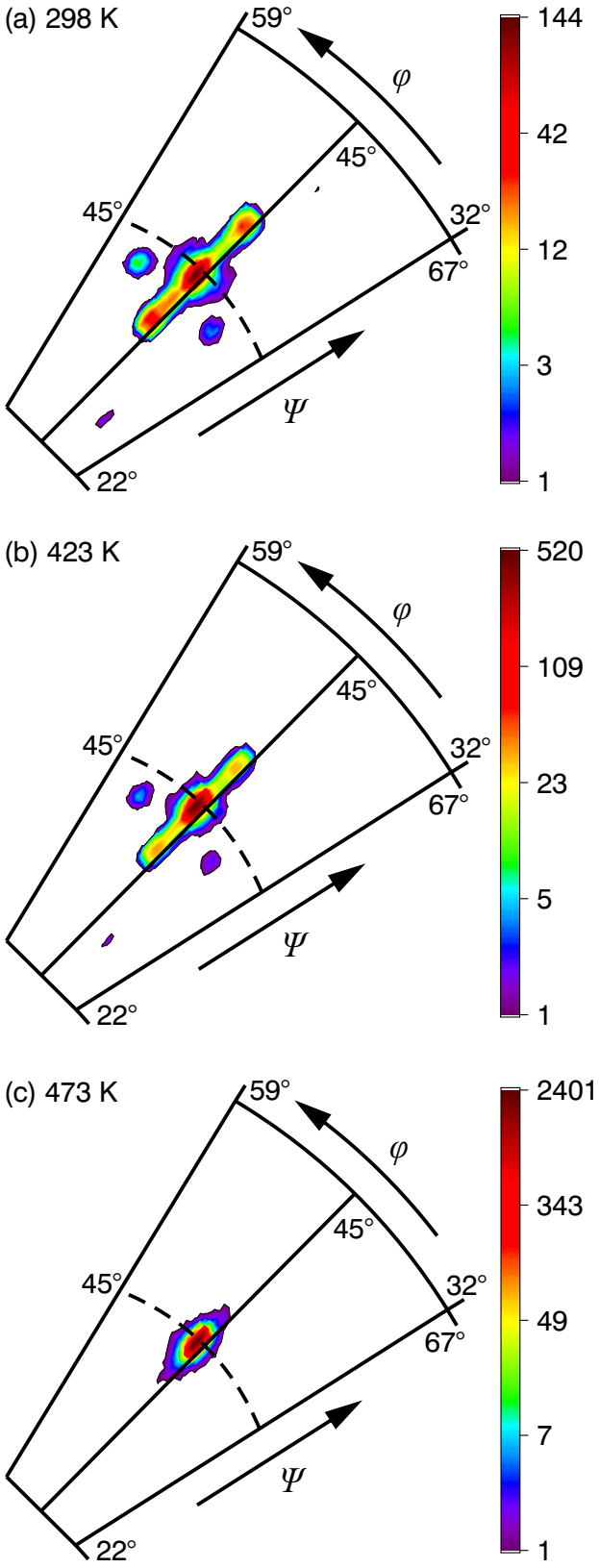


Abbildung 4.8: Veränderung der (202)-Polfigur der martensitischen Probe von Raumtemperatur (a) über 423 K (b) zu 473 K (c). Die martensitischen Reflexe verschwinden mit höherer Temperatur, gleichzeitig nimmt die Intensität des (202)-Hauptreflexes bei $\phi, \psi \cong 45°$ deutlich zu. Das Ni-Mn-Ga-Co ist vollständig in den Austenit umgewandelt, wenn dieser als einziger übrig bleibt (c).

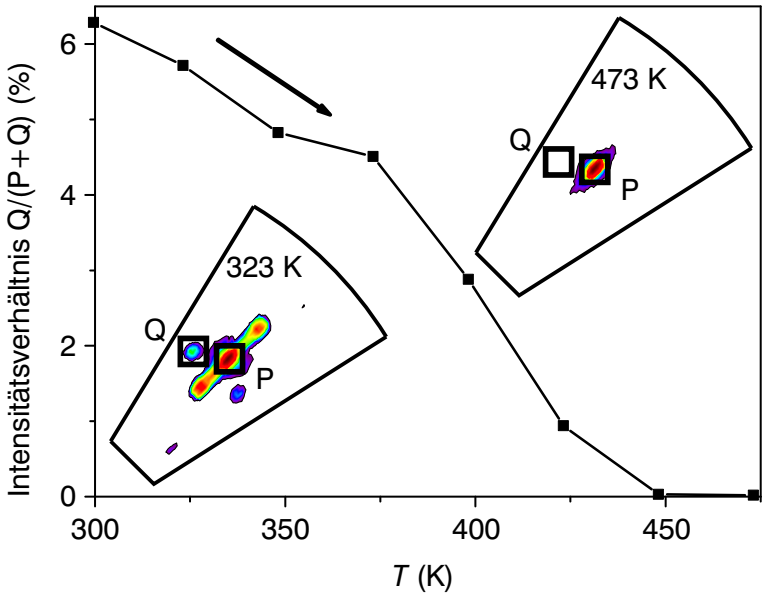


Abbildung 4.9: Strukturelle Phasenumwandlung beobachtet anhand von Intensitätsveränderungen in temperaturabhängigen Polfigurmessungen. Die Flächen P und Q sind in den Polfiguren von Martensit (links unten) und Austenit (rechts oben) eingezeichnet. Das Intensitätsverhältnis Q/(P+Q) ist proportional zum Martensitanteil im Ni-Mn-Ga-Co. Der Martensitanteil nimmt zu höheren Temperaturen ab und ist ab $T = 448\,\mathrm{K}$ vollständig umgewandelt.

Anteil der martensitischen Phase in der Probe nimmt für steigende Temperaturen deutlich ab, bis die Probe bei 448 K rein austenitisch ist.

Mit temperaturabhängigen Polfigurmessungen konnte also die strukturelle Phasenumwandlung der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht verifiziert und ihr Temperaturverlauf untersucht werden. Damit ist gezeigt, dass die Phase, in der sich die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht befindet, nicht allein durch die Zusammensetzung bei der Herstellung einstellen lässt, sondern dass auch durch Temperaturänderung ein Phasenübergang induziert werden kann.

Strukturelle Phasenumwandlungen in Ni-Mn-Ga-Co sind mit einer Änderung des Magnetismus in dem System verknüpft. Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen sind mit den zur Verfügung stehenden Geräten experimentell deutlich leichter realisierbar als temperaturabhängige Strukturuntersuchungen, da während der Messungen die Temperatur kontinuierlich geändert werden kann. Die weitere Diskussion der Phasenumwandlung des Ni-Mn-Ga-Co basiert daher auf $M(T)$-Messungen.

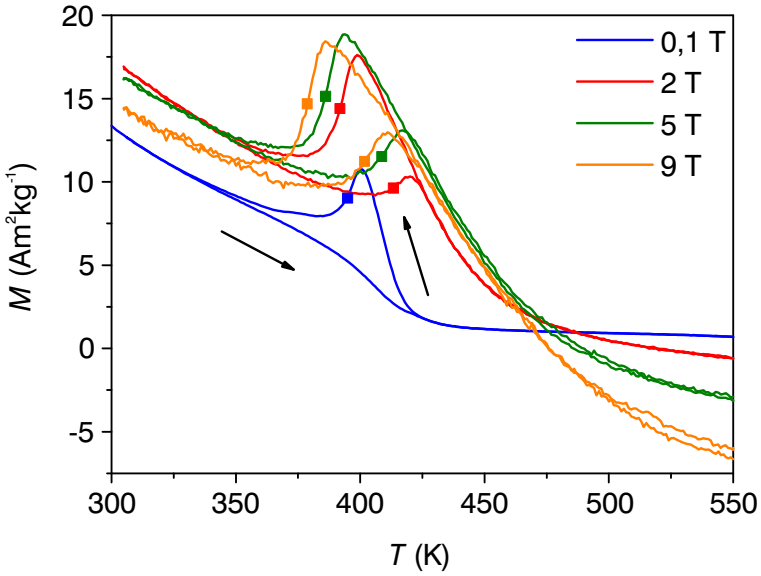


Abbildung 4.10: $M(T)$-Messungen für $300 \leq T \leq 550\,\mathrm{K}$ bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Übergangstemperaturen wurden durch die Berechnung der Wendestellen bestimmt und sind durch farbige Quadrate markiert. Die Übergangstemperatur von Martensit zu Austenit bei 0,1 T konnte aufgrund der niedrigeren Curie-Temperatur des Martensits nicht bestimmt werden. Die negative Magnetisierung in hohen Magnetfeldern resultiert aus dem diamagnetischen Signal des Substrats.

4.4 Magnetische Eigenschaften

Eine genaue Kenntnis über die magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht und insbesondere der magnetischen Phasenumwandlung ist für die Anwendung in magnetokalorischen Kühlsystemen essenziell. Daher wurde mit Magnetometrie in einem Temperaturbereich $300 \leq T \leq 550\,\mathrm{K}$ und in Magnetfeldern bis $\mu_0 H = 9\,\mathrm{T}$ die Magnetisierung der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten untersucht. In Abb. 4.10 ist die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Probe 2 für $\mu_0 H = 0{,}1; 2; 5$ und 9 T gezeigt. Zunächst wurde die Probe bei 0,1 T auf 550 K geheizt, um in einem rein austenitischen Zustand mit einkristallinem Gefüge zu starten. Anschließend wurde die Probe bis 305 K mit einer Rate von 3 K/min abgekühlt und abschließend mit der gleichen Temperaturänderungsrate wieder auf 550 K erwärmt. Nach Anlegen jedes neuen Magnetfeldes wurde der Kühl- und Heizvorgang jeweils wiederholt.

Die Auswirkungen der martensitischen Umwandlung auf die Magnetisierung sind in Sättigung am deutlichsten zu sehen, weshalb dieser Fall zunächst am Beispiel der Messung bei 5 T diskutiert wird. Während des Kühlens im austenitischen Zustand von 550 K steigt M aufgrund der zunehmenden magnetischen Ordnung an. Das bei hohen Magnetfeldern starke diamagnetische Signal des Substrats überlagert das bei hohen

Temperaturen paramagnetische Ni-Mn-Ga-Co. Dies führt zu einer negativen Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern und Temperaturen sowie einem geringeren Anstieg (im Vergleich zu der blauen Kurve bei 0,1 T) von M beim Übergang von der para- in die ferromagnetische Phase des Ni-Mn-Ga-Co während des Kühlens. Ab einer bestimmten Temperatur (z. B. 393 K bei 5 T, grüne Kurve) nimmt die Magnetisierung stark ab. Dies ist eine Konsequenz der Umwandlung zum Martensit, der im Vergleich zum Austenit eine schwächere Magnetisierung aufweist. Zur Quantifizierung der Umwandlungstemperatur wurde die Wendestelle der Kurve in diesem Bereich gewählt und mit einem Quadrat gekennzeichnet (383 K bei 5 T). Der erneute Anstieg der Magnetisierung bei weiterem Kühlen im Martensit liegt an einer steigenden ferrimagnetischen Ordnung im Martensit (vgl. Abs. 2.3.2). Beim Aufheizen folgt die Magnetisierung im Wesentlichen der Kühlkurve, allerdings mit einer Hysterese von 23 K, die aus der Differenz der beiden Wendestellen von Heiz- und Kühlkurve berechnet wurde. Die Hysterese ist ein klarer Hinweis auf eine martensitische Umwandlung erster Ordnung im Gegensatz zur magnetischen Umwandlung zweiter Ordnung bei der Curie-Temperatur T_C. Die $M(T)$-Messung im niedrigen Feld (blaue Kurve) folgt in Abb. 4.10 beim Kühlen qualitativ dem gleichen Trend. Allerdings ist der Anstieg der Magnetisierung deutlich höher und zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Durch den schärferen Phasenübergang 2. Ordnung wurde die Messung bei 0,1 T genutzt um die Curie-Temperatur des Austenits $T_C^A = 435\,\mathrm{K}$ als Anfang einer spontanen magnetischen Ordnung zu bestimmen. Die Umwandlung in den Martensit geschieht bei niedrigem Feld bei höheren Temperaturen, was aus der Lage der Wendestellen in Abb. 4.10 ersichtlich ist. Dies ist aus thermodynamischen Gründen zu erwarten, da ein Magnetfeld die Phase mit der höheren Magnetisierung, also im vorliegenden Ni-Mn-Ga-Co den Austenit, stabilisiert [Fab09] (siehe auch Gl. (2.1)). Während des Heizens bei 0,1 T ist kein Anstieg von M aufgrund der Umwandlung in den ferromagnetischen Austenit sichtbar, da in diesem Fall die Umwandlungstemperatur über der Curie-Temperatur des Martensits T_C^M liegt.
Ein Vergleich der magnetisch bzw. strukturell nachgewiesenen Umwandlung von Martensit zu Austenit aus den VSM- bzw. XRD-Messungen ist in Abb. 4.11 dargestellt. Dazu wurde die $M(T)$-Kurve für 0,1 T aus Abb. 4.10 und der Temperaturverlauf des Intensitätsverhältnisses aus Abb. 4.9 übereinander gelegt. Die blaue und die rote Kurve sind die Kühl- bzw. Heizkurven aus dem VSM; die schwarzen Quadrate aus den Polfiguren bei verschiedenen Temperaturen entsprechen einer Heizkurve. Die Verläufe stimmen trotz des bei der Polfigurmessung fehlenden Magnetfeldes qualitativ sehr gut überein. Damit ist gezeigt, dass die magnetische an die strukturelle Phasenumwandlung in der

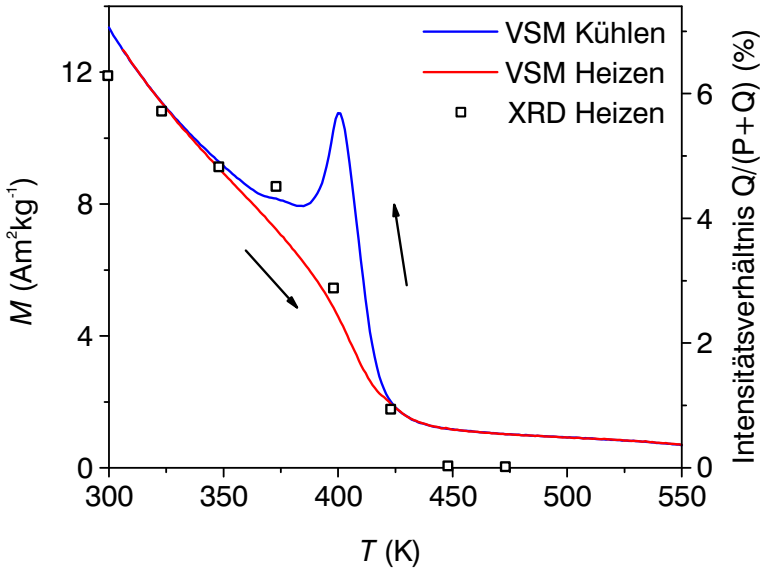


Abbildung 4.11: Vergleich der strukturellen und magnetischen Phasenumwandlung aus temperaturabhängigen VSM- und Polfigurmessungen. Die Verläufe beim Heizen (rote Linie und schwarze Quadrate) stimmen qualitativ sehr gut überein und verdeutlichen die Korrelation beider Vorgänge.

Ni-Mn-Ga-Co-Schicht gekoppelt ist und diese mit den beiden Methoden VSM und XRD nachgewiesen werden kann.

Um auf einen Blick sichtbar zu machen, bei welcher Kombination aus Temperatur und angelegtem Magnetfeld sich das Ni-Mn-Ga-Co in welcher Phase befindet, ist ein $T(H)$-Phasendiagramm hilfreich. Ein solches kann aus den in Abb. 4.10 gezeigten $M(T)$-Kurven bei verschiedenen Magnetfeldern aufgestellt werden und ist in Abb. 4.12 gezeigt. Dafür werden die Übergangstemperaturen (also die Wendestellen aus Abb. 4.10) über das jeweils angelegte Magnetfeld aufgetragen. Die schwarzen Linien sind lineare Regressionen und die gestrichelte Linie ist eine Verlängerung dieser. Ein angelegtes Magnetfeld führt demnach zu einer linearen Verringerung der Übergangstemperatur mit 1,9 K/T. Die durch die Curie-Temperatur des Martensits nicht in der $M(T)$-Kurve sichtbare Übergangstemperatur von Martensit zu Austenit bei 0,1 T kann wegen der Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung durch lineare Extrapolation berechnet werden und beträgt 418 K.

Die Fläche über den oberen Punkten in Abb. 4.12 entspricht dem Phasenbereich, in dem sich das Ni-Mn-Ga-Co im Austenit befindet. Analog kennzeichnet die Fläche unter den unteren Punkten den martensitischen Bereich. Dazwischen ist das Ni-Mn-Ga-Co, abhängig von der thermomagnetischen Vorgeschichte, martensitisch oder austenitisch. Der Abstand der beiden schwarzen Linien parallel zur y-Achse entspricht der thermi-

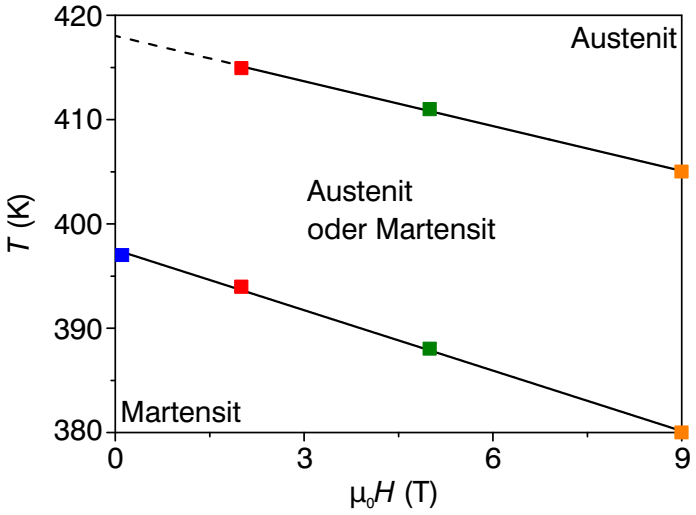


Abbildung 4.12: Aus den Wendestellen in Abb. 4.10 erstelltes $T(H)$-Phasendiagramm. Im Parameterbereich links unten ist das Ni-Mn-Ga-Co martensitisch und rechts oben austenitisch. Zwischen den beiden schwarzen Linien liegt der Koexistenzbereich, in dem der tatsächliche Zustand von der thermomagnetischen Vorgeschichte der Probe abhängt und sowohl martensitisch als auch austenitisch sein kann.

schen Hysterese in den $M(T)$-Messungen und beträgt ca. 23 K. Der Abstand parallel zur x-Achse entspricht der magnetischen Hysterese. Mit dem hier maximal zur Verfügung stehenden Magnetfeld von 9 T ist eine vollständig reversible Umwandlung von einer rein martensitischen zu einer rein austenitischen Probe und wieder zurück bei keiner Temperatur möglich. Zur Abschätzung des benötigten Schaltfeldes kann die obere Linie in Abb. 4.12 extrapoliert werden. Das minimale Schaltfeld entspricht dem Magnetfeld, bei dem die Kurve 397 K schneidet, also der höchsten Temperatur bei der das Ni-Mn-Ga-Co im Nullfeld noch im rein martensitischen Bereich ist. Aus dieser Betrachtung folgt ein benötigtes Schaltfeld von $\mu_0 H \approx 14{,}5\,\mathrm{T}$.
Mithilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Herleitung siehe Abs. 2.2.2)

$$\frac{\Delta T}{\mu_0 \Delta H} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} = -1{,}9\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{T}} \tag{4.2}$$

kann der Anstieg der linearen Regressionen in Abb. 4.12 genutzt werden um die maximale Entropieänderung für den Phasenübergang von Austenit zu Martensit zu berechnen. Für $\mu_0 H > 1\,\mathrm{T}$, also im Sättigungsbereich der Probe ergibt sich $\Delta S = 3{,}6\,\mathrm{J/(kg\,K)}$, was ein ähnlicher Wert wie für Ni-Mn-In-Co- und auf MgO abgeschiedenen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten ist [Nie10, Die15]. Für diese Berechnung wurde aus der $M(T)$-Kühlkurve bei 5 T die Magnetisierungsänderung $\Delta M = 6{,}8\,\mathrm{Am^2/kg}$ als Differenz zwischen Maximum und (lokalem) Minimum rechts bzw. links der Wendestelle bestimmt.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die auf PMN-PT aufgewachsenen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten vergleichbare magnetische Eigenschaften wie auf MgO-Substraten aufweisen. Der magnetische Phasenübergang zwischen Austenit und Martensit wurde beobachtet und die mittels Clausius-Clapeyron-Gleichung berechnete Entropieänderung ist ähnlich groß wie in anderen Arbeiten zu Ni-Mn-Z-basierten Heusler-Schichten. Die Übergangstemperatur der hier gezeigten Probe 2 liegt jedoch deutlich oberhalb von Raumtemperatur, weshalb eine weitere Optimierung der Probenherstellung erforderlich war, um die Übergangstemperatur zu senken. Darauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

4.5 Einfluss des Mn-Gehalts auf die Übergangstemperatur

Wie in Abs. 2.3.2 beschrieben, hängt die Übergangstemperatur von Ni-Mn-Z-basierten Heusler-Legierungen sehr stark von der Zusammensetzung ab. Insbesondere Mn spielt neben Co als Hauptträger der magnetischen Momente eine entscheidende Rolle für die magnetischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wurde im Verlauf dieser Arbeit zusätzlich zu dem Ni-Mn-Ga-Legierungs- und Co-Target ein Mn-Elementtarget für die Schichtabscheidung genutzt, das eine gezieltere Beeinflussung des Mn-Gehalts ermöglichte. Dadurch konnte die Übergangstemperatur der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten um über 100 K gesenkt und in die Nähe von Raumtemperatur gebracht werden, was eine wichtige Voraussetzung für viele magnetokalorische Anwendungen ist. Exemplarisch ist diese Beeinflussung der Übergangstemperatur in Abb. 4.13 für vier Proben gezeigt. Abbildung 4.13(a) zeigt die Magnetisierungsmessung der in Abs. 4.4 bereits ausführlich untersuchten Probe 2, die ohne das Mn-Elementtarget hergestellt wurde. Für die in den Teilbildern (b)–(d) gezeigten Proben 3–5 wurde zusätzliches Mn zulegiert. Eine Verringerung der Umwandlungstemperaturen, markiert durch die quadratischen Symbole, in Richtung Raumtemperatur ist deutlich zu erkennen.
Um die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung zu veranschaulichen, wurden in Abb. 4.14 die aus Abb. 4.13 bestimmten mittleren Umwandlungstemperaturen über die nur von der Zusammensetzung abhängige Anzahl der Valenzelektronen pro Atom (e/a) aufgetragen. Für die in Abb. 4.13(a)–(c) gezeigten Proben nimmt die Umwandlungstemperatur mit steigendem e/a-Verhältnis linear zu. Aus einem Vergleich von Abb. 4.13(c) und (d) bzw. der beiden Messpunkte bei $e/a = 7{,}59$ in Abb. 4.14 wird allerdings deutlich, dass, wie bereits in Abs. 2.3.2

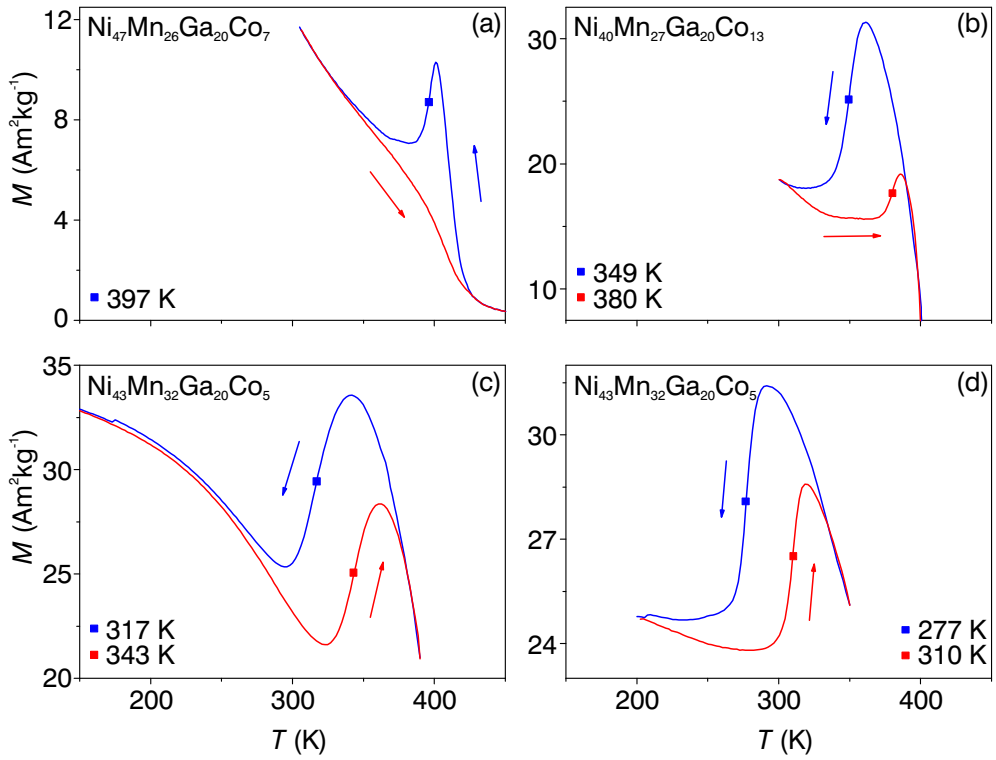


Abbildung 4.13: Magnetisierungskurven der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten 2–5 in einem externen Magnetfeld $\mu_0 H = 0{,}1$ T. Die blauen bzw. roten Quadrate markieren die Umwandlungstemperaturen von Austenit zu Martensit bzw. Martensit zu Austenit und entsprechen den Wendepunkten im Übergangsbereich. Die Rückumwandlung in (a) ist, wie in Abs. 4.4 diskutiert, durch die niedrige Curie-Temperatur des Martensits nicht sichtbar. In (b)–(d) ist die vollständige magnetische Umwandlung sichtbar, die zu immer tieferen Temperaturen verschoben ist.

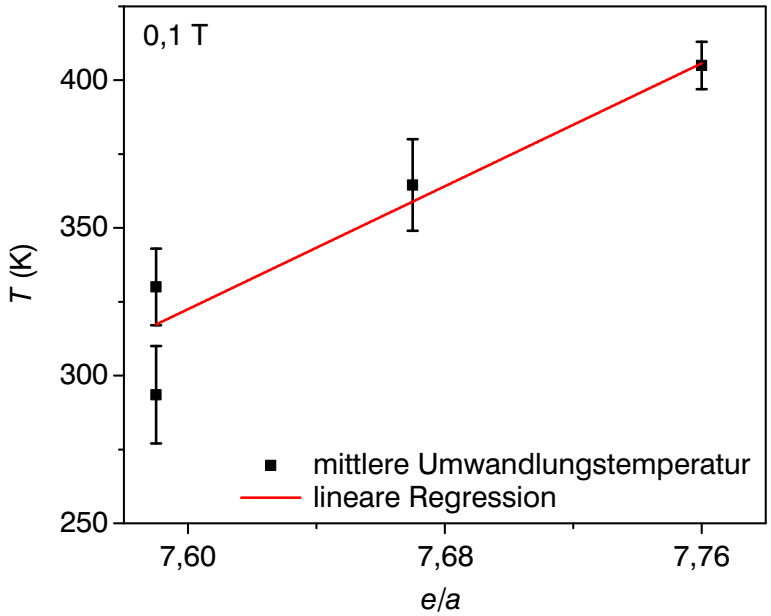


Abbildung 4.14: Verschiebung der Umwandlungstemperatur der in Abb. 4.13 gezeigten Proben in Abhängigkeit des e/a-Verhältnisses. Die schwarzen Symbole sind die Mittelwerte aus den in Abb. 4.13 markierten jeweiligen Wendepunkten mit der Differenz dieser Wendepunkte als Fehlerbalken. Die lineare Regression über alle Messpunkte (rote Linie) dient zur Veranschaulichung der erwarteten linearen Abhängigkeit.

diskutiert, die Zusammensetzung allein nicht für eine konsistente Abschätzung der Übergangstemperatur ausreicht. Die Übergangstemperaturen dieser beiden Proben unterscheiden sich um ca. 35 K, obwohl sie im Rahmen der Messgenauigkeit des EDX von 1 At.-% nominell die gleiche Zusammensetzung besitzen. Mögliche Unterschiede zwischen den Proben, beispielsweise in der chemischen Ordnung, werden dabei jedoch nicht berücksichtigt. Diese können allerdings die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen. Eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Probenzusammensetzung ist nicht Ziel der vorliegenden Arbeit. Eine detaillierte Betrachtung dieser Fragestellung, insbesondere des Einflusses des Co-Gehalts auf die magnetischen Eigenschaften von Ni-Mn-Ga-Co-Schichten ist in der Dissertation von Anett Förster [För17] zu finden.

5 Spannungsinduzierte Struktur- und Magnetisierungsänderungen

In Kap. 4 wurden ausführlich die grundlegenden Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten, wie Gefüge, Struktur, Wachstum und magnetisches Verhalten, untersucht. In diesem Kapitel wird gezeigt, welche Auswirkungen das Anlegen eines elektrischen Feldes an das PMN-PT-Substrat auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht hat. Zunächst werden in Abs. 5.1 die strukturellen Veränderungen im Substrat und in der Heusler-Schicht bei Anlegen eines elektrischen Feldes untersucht. Dafür wurden *Reciprocal Space Maps* (RSMs) bei verschiedenen elektrischen Feldern aufgenommen und daraus die Gitterparameter von Schicht und Substrat extrahiert, um zu sehen, ob das angelegte E-Feld überhaupt eine Auswirkung auf die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht hat. Anschließend wird in Abs. 5.2 durch T- und E-abhängige Magnetisierungsmessungen die Auswirkung der induzierten mechanischen Spannung auf die magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht analysiert.

5.1 Schichtdehnung durch ein elektrisches Feld

Um die Veränderungen der magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten richtig bewerten zu können, ist es notwendig, die spannungsinduzierten Veränderungen der Kristallstruktur zu untersuchen. Dabei stellen sich die wesentlichen Fragen: Wie dehnt sich das Substrat bei Anlegen eines elektrischen Feldes und wie folgt die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht dieser Dehnung? Gibt es eventuelle Einschränkungen des Temperaturbereichs, in dem diese Dehnung stattfindet?
Zur Beantwortung dieser Fragen wurden für verschiedene E-Felder im Bereich $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 12\,\mathrm{kV/cm}$ in 1–2 kV/cm-Schritten RSMs der Ni-Mn-Ga-Co$(0\bar{2}6)$- bzw. Ni-Mn-Ga-Co(026)- und PMN-PT$(0\bar{1}3)$- bzw. PMN-PT(013)-Reflexe bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Ein Datensatz der RSMs für $E = 0\,\mathrm{kV/cm}$ ist exemplarisch in Abb. 5.1 dargestellt. Diese Methode zur Bestimmung der Gitterparameter besitzt zwei Vorteile: Zum einen können daraus direkt die Parameter in der Schichtebene

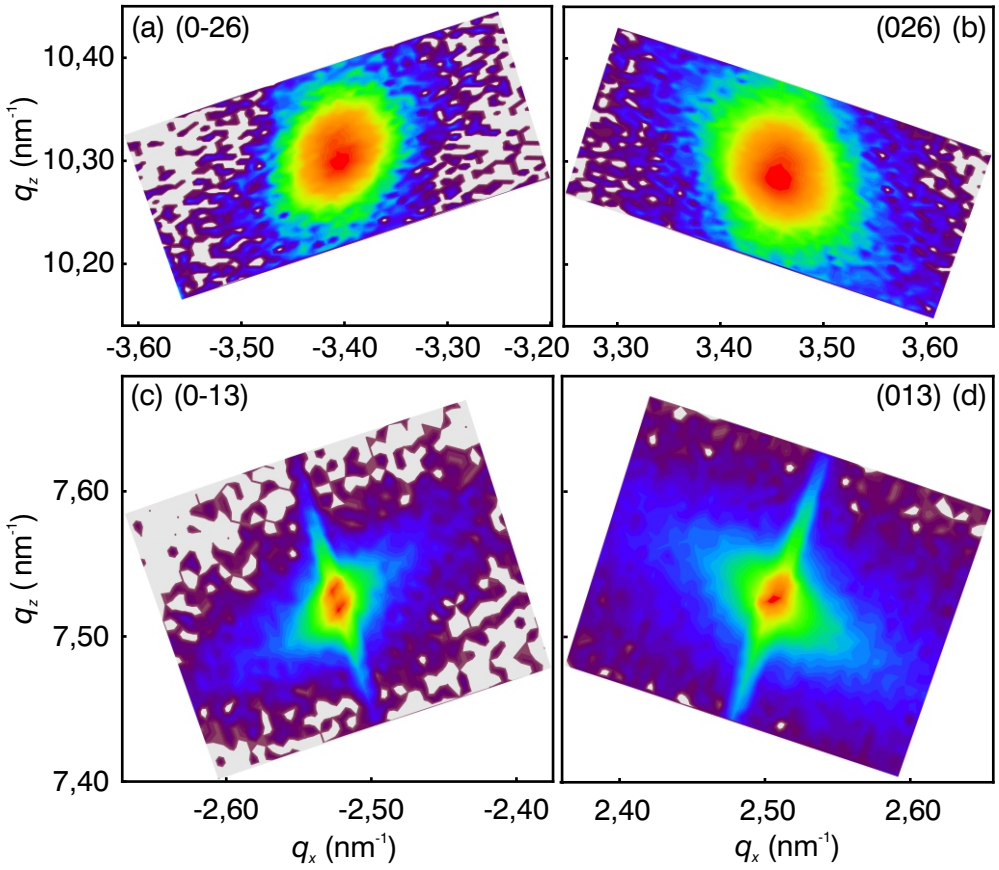


Abbildung 5.1: RSMs der Ni-Mn-Ga-Co(0$\bar{2}$6)- bzw. Ni-Mn-Ga-Co(026)- (a, b) und PMN-PT(0$\bar{1}$3)- bzw. PMN-PT(013)-Reflexe (c, d) gemessen an Probe 5 bei 355 K im Austenit und ohne angelegtes elektrisches Feld. Eine leichte Asymmetrie der Reflexe in der positiven bzw. negativen Richtung des Streuvektors q_x durch eine nicht ideale Probenausrichtung ist zu erkennen. Die gemessene Intensität ist durch eine logarithmische Farbskala gekennzeichnet.

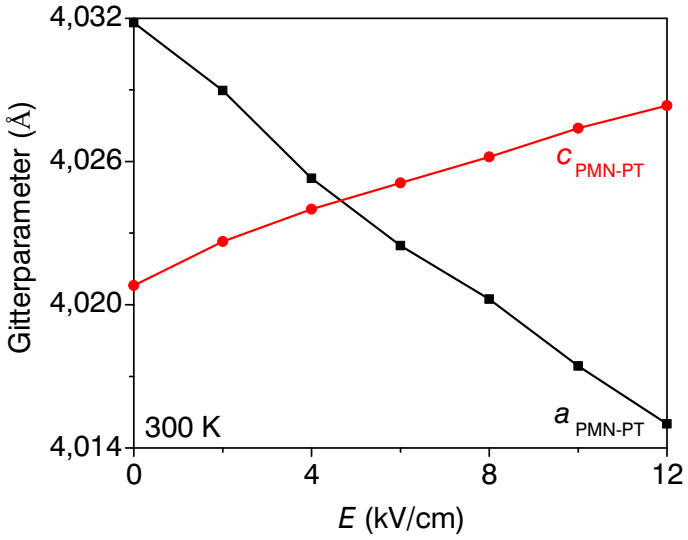


Abbildung 5.2: Veränderung der Gitterparameter von PMN-PT bei Raumtemperatur für $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 12\,\mathrm{kV/cm}$. Mit $\Delta a_{\mathrm{PMN\text{-}PT}} = -0{,}42\,\%$ sind insbesondere in der Schichtebene große Verspannungen des Gitters möglich.

und senkrecht dazu extrahiert werden, zum anderen wird eine aus der nicht perfekten Justierbarkeit der Probe resultierende Drehung automatisch korrigiert. Die Positionen der jeweiligen Maxima wurden durch eine Regression mittels einer 2D-pseudo-Voigt-artigen Funktion von Stefan Schwabe (IFW Dresden) bestimmt. Die genaue Funktion mit den verwendeten Parametern ist in Abs. A.2 im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Aus den daraus erhaltenen Positionen (q_x,q_z) der einzelnen Maxima im reziproken Raum können die Gitterparameter, wie in Abs. 3.3.3 beschrieben, direkt berechnet werden.

Für Messungen bei verschiedenen elektrischen Feldern lässt sich so die E-Feld-induzierte Änderung der Gitterparameter in der Schichtebene und senkrecht dazu (a bzw. c) jeweils für das PMN-PT-Substrat und die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht bestimmen.

Zunächst wurden an Probe 5 bei Raumtemperatur (300 K) RSMs der PMN-PT$(0\bar{1}3)$- bzw. -(013)-Reflexe gemessen. Ein Kühlen der Probe unter Raumtemperatur war mit dem in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter (siehe Abs. 3.3.4) nicht möglich, da es zur Kondensation der Luftfeuchtigkeit und somit zu Kurzschlüssen kommen würde. Abbildung 5.2 zeigt die daraus berechneten Gitterparameter. Das PMN-PT liegt unterhalb von 362 K in einer monoklinen Phase vor [Her10], die hier in einer pseudo-kubischen Näherung behandelt wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt sich eine

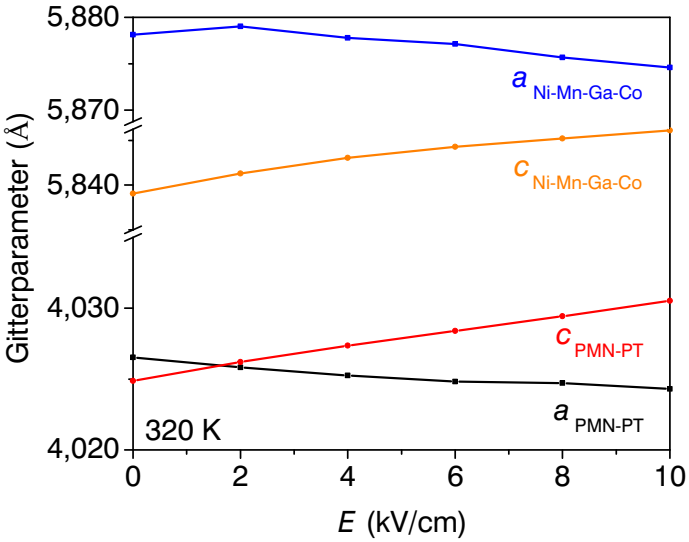


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Gitterparameter von Ni-Mn-Ga-Co und PMN-PT in der Schichtebene (a) und senkrecht dazu (c) vom angelegten elektrischen Feld E für $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 10\,\mathrm{kV/cm}$ bei 320 K. Die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht folgt der Dehnung des Substrats in der Schichtebene vollständig.

lineare Abhängigkeit der Gitterparameter vom elektrischen Feld. Dieses führt zu einer Kompression in der Schichtebene mit $\Delta a_{\text{PMN-PT}} = -0{,}42\,\%$, berechnet aus

$$\Delta a_{\text{PMN-PT}} = \frac{a_{\text{PMN-PT}}(12\,\mathrm{kV/cm}) - a_{\text{PMN-PT}}(0\,\mathrm{kV/cm})}{a_{\text{PMN-PT}}(0\,\mathrm{kV/cm})} \,. \tag{5.1}$$

Analog ergibt sich senkrecht zur Schichtebene eine Expansion mit $\Delta c_{\text{PMN-PT}} = +0{,}18\,\%$. Dieser entgegengesetzte Trend ist aufgrund der angenommenen Volumenerhaltung zu erwarten und stimmt mit anderen Arbeiten überein, bei denen PMN-PT als Substrat für verschiedene Schichtsysteme genutzt wurde [Bie10, Kim13]. Da die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht von Probe 5 bei 300 K martensitisch ist, kann hier keine Verzerrung des Austenits bestimmt werden.

Daher wurde eine analoge Messung an Probe 6 bei 320 K durchgeführt, bei der sich das Ni-Mn-Ga-Co in der austenitischen Phase befindet (siehe Abb. 5.3). Im Austenit kann die Legierung in einer pseudo-kubischen Näherung mit einer geringen tetragonalen Verzerrung zwischen den Gitterparametern in der Schichtebene und senkrecht dazu beschrieben werden. Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt auch bei 320 K zu einer Kompression der a-Achse und einer Expansion der c-Achse. Die durch das elektrische Feld induzierte Veränderung der Gitterparameter des PMN-PT ist vor allem in der Schichtebene deutlich geringer als bei 300 K. Aus $\Delta a_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = \Delta a_{\text{PMN-PT}} = -0{,}06\,\%$ folgt jedoch, dass die Kompression des Substrats in der Schichtebene aufgrund des pie-

zoelektrischen Effekts vollständig auf die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht übertragen wird. Diese direkte Kopplung in der Schichtebene ist für eine epitaktisch gewachsene, dünne Schicht auf einem dicken Substrat zu erwarten. Da angenommen werden kann, dass beide Richtungen in der Schichtebene äquivalent sind, kommt es folglich zu einer biaxial kompressiven Spannung in der Ebene der funktionalen Schicht. Senkrecht dazu sind die Veränderungen der Gitterparameter von Schicht und Substrat mit $\Delta c_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = +0{,}12\,\%$ und $\Delta c_{\text{PMN-PT}} = +0{,}14\,\%$ sehr ähnlich. Da sich die Schicht in dieser Richtung frei ausdehnen kann, lässt sich daraus die Poisson-Zahl abschätzen [Bie10]:

$$\nu_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = \frac{\Delta c_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}}}{\Delta c_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} - 2\Delta a_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}}} = 0{,}5\,. \tag{5.2}$$

Dieses Ergebnis weicht zwar deutlich von $\nu = 0{,}38$ [Wan00], gemessen an polykristallinen Ni_2MnGa-Massivproben im Austenit, ab, ist jedoch für die weiteren Betrachtungen ausreichend genau. Um aus der Poisson-Zahl die erreichbare Verschiebung der Übergangstemperatur durch die mechanische Spannung abzuschätzen, wird die kompressible biaxiale Spannung mit uniaxialer Zugspannung verglichen, die zu der gleichen Verformung der Einheitszelle führt. Für die maximale Dehnung $\epsilon = -0{,}06\,\%$ in der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht kann die Spannung σ aus den Röntgendaten berechnet werden [Bir06]. Sie ergibt sich zu

$$\sigma = \frac{\epsilon \cdot E_{\text{el}}}{(1+\nu)\sin^2(\Delta\omega) - 2\nu} = 7{,}1\,\text{MPa} \tag{5.3}$$

mit der Poisson-Zahl $\nu = 0{,}5$ und dem Winkel $\Delta\omega = -18{,}465°$ des (026)-Reflexes. Außerdem wurde für diese Abschätzung das Elastizitätsmodul $E_{\text{el}} = 10\,\text{GPa}$ [Che16] angenommen. Dieser Wert von Ni-Mn-Ga-Einkristallen wurde verwendet, da kein entsprechendes Elastizitätsmodul für Ni-Mn-Ga-Co zur Verfügung stand. Unter Benutzung der Clausius-Clapeyron-Gleichung für das Anlegen einer mechanischen Zugspannung entlang der Ni-Mn-Ga[001]-Richtung [Che16]

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\sigma} = \frac{1}{6}\frac{\text{K}}{\text{MPa}}\,, \tag{5.4}$$

ergibt sich eine maximale Änderung der Übergangstemperatur von $\Delta T = +1{,}2\,\text{K}$.
Um mögliche Grenzen für die feldinduzierte Veränderung der Gitterparameter durch hohe Temperaturen zu untersuchen, wurden ähnliche Messungen wie oben für $0\,\text{kV/cm} \leq E \leq 8\,\text{kV/cm}$ bei einer Temperatur von 355 K an Probe 5 durchgeführt. Die daraus extrahierten Gitterparameter sind in Abb. 5.4 dargestellt. Bei 355 K zeigt sich ein nicht-linearer Feldverlauf der Gitterparameter, der für diese relativ geringen

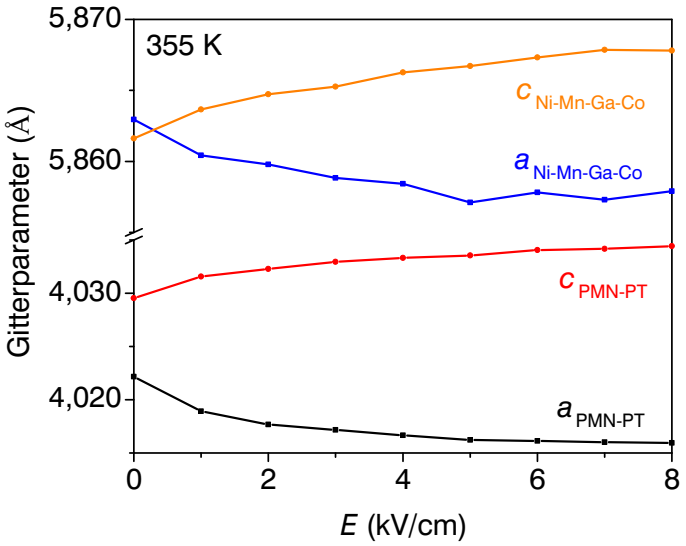


Abbildung 5.4: Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt zu einer Stauchung des Gitters in der Schichtebene (*a*-Achse) und einer Streckung senkrecht dazu (*c*-Achse). Die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht folgt dabei prinzipiell der Änderung des Substrats, allerdings nicht mit einem vollständigen Übertrag der Verformung.

Feldstärken untypisch ist, wie im Vergleich mit den Ergebnissen von Biegalski et al. auffällt [Bie10]. Dieser Verlauf der Gitterparameter resultiert aus der Nähe zu einer Phasenumwandlung des PMN-PT von einer monoklinen in eine tetragonale Phase in diesem elektrisches Feld/Temperatur-Bereich [Her10]. Ohne angelegtes elektrisches Feld ist $c_{\text{PMN-PT}} > a_{\text{PMN-PT}}$. Dies ist eine Konsequenz des Polens der Probe, das vor der Messung durchgeführt wurde um eventuelle Effekte durch ein Umorientieren der ferroelektrischen Domänen während der Untersuchung zu vermeiden. Im Fall von Ni-Mn-Ga-Co sind im Rahmen der Messgenauigkeit beide Gitterparameter für kleine elektrische Felder gleich. Dies deutet auf einen nahezu spannungsfreien Zustand für $E = 0\,\text{kV/cm}$ hin. Wahrscheinlich wurden durch das Polen des Substrates thermische und epitaktische Spannungen kompensiert, die häufig in epitaktischen Heusler-Schichten auftreten [Doy08, Tho08b]. Die Veränderungen der Gitterparameter bei 355 K sind für das Substrat $\Delta c_{\text{PMN-PT}} = +0{,}12\,\%$ bzw. $\Delta a_{\text{PMN-PT}} = -0{,}15\,\%$ und für die Schicht $\Delta c_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = +0{,}11\,\%$ und $\Delta a_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}} = -0{,}09\,\%$. Die Abweichung der beiden Gitterparameter in der Schichtebene $\Delta a_{\text{PMN-PT}}$ und $\Delta a_{\text{Ni-Mn-Ga-Co}}$ deuten auf eine Phasenkoexistenz innerhalb des PMN-PT hin, wobei die tatsächlich in Ni-Mn-Ga-Co vorhandene Dehnung von -0,06 % geringer als die im Substrat ist. In der in Abb. 5.4 gezeigten Messung bei 355 K war das elektrische Feld auf 8 kV/cm beschränkt, da bei höheren Feldern in identisch hergestellten Proben irreversible Kurzschlüsse beobachtet wurden. Diese treten möglicherweise durch die Wachstumsbedingungen der Schichten

Tabelle 5.1: Temperaturabhängigkeit der durch das elektrische Feld induzierten Dehnung der Gitterparameter von austenitischem Ni-Mn-Ga-Co und PMN-PT normiert auf das maximal angelegte elektrische Feld. Die Dehnung senkrecht zur Schichtebene (c) ist über den gesamten Temperaturbereich relativ konstant, wohingegen in der Schichtebene (a) deutliche Unterschiede auftreten.

	PMN-PT			Ni-Mn-Ga-Co		
	300 K	320 K	355 K	300 K	320 K	355 K
$\frac{\Delta a}{a}/\Delta E \left(\%\left(\frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}\right)^{-1}\right)$	-0,035	-0,006	-0,019	–	-0,006	-0,011
$\frac{\Delta c}{c}/\Delta E \left(\%\left(\frac{\mathrm{kV}}{\mathrm{cm}}\right)^{-1}\right)$	0,015	0,014	0,015	–	0,012	0,014

auf, die nötig sind, um aus metallischem Ni-Mn-Ga-Co epitaktische Schichten zu erhalten. Das Heizen des PMN-PT im Ultrahochvakuum führt möglicherweise zu einem teilweisen Verdampfen von Blei und einem Sauerstoffverlust, was die ferroelektrischen Eigenschaften des Substrats verschlechtert.

Mit steigenden Temperaturen ist das maximale elektrische Feld aufgrund des höheren Risikos eines elektrischen Durchschlags zunehmend limitiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Verspannung bei den verschiedenen Temperaturen können die Dehnungen Δa und Δc für die drei in Abb. 5.2–5.4 gezeigten Untersuchungen auf das maximal angelegte elektrische Feld normiert werden. Dadurch wird korrigiert, dass die oben diskutierten Δa und Δc für die jeweiligen Temperaturen bei unterschiedlichen E-Feldern gemessen wurden, auch wenn das nichtlineare Verhalten bei 355 K nicht berücksichtigt wird. Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse zusammen. Temperaturabhängige Unterschiede der Dehnung treten vor allem bei den Gitterparametern in der Schichtebene auf, während sich die Dehnung senkrecht zur Schichtebene über den untersuchten Temperaturbereich nur wenig ändert. Für eine genauere Untersuchung dieses Verhaltens und eine Diskussion potentieller Ursachen, wie beispielsweise mögliche Phasenumwandlungen des PMN-PT, wären allerdings deutlich umfangreichere Messreihen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Mit $\Delta c_{\text{PMN-PT}} = +0{,}18\,\%$ und $\Delta a_{\text{PMN-PT}} = -0{,}42\,\%$ bei 300 K sind vor allem in der Schichtebene deutlich größere Änderungen der Gitterparameter infolge des piezoelektrischen Effekts möglich als bei höheren Temperaturen. Ein Vergleich der roten ($c_{\text{PMN-PT}}$) und schwarzen ($a_{\text{PMN-PT}}$) Kurven in den Abb. 5.2–5.4 zeigt außerdem eine Zunahme des c/a-Verhältnisses von PMN-PT ohne angelegtes elektrisches Feld für höhere Temperaturen. Damit geht eine Verschiebung des Schnittpunktes, in dem beide Gitterparameter des Substrats gleich sind, zu niedrigeren elektrischen Feldern einher. Die Ursache dafür liegt in der Verschiebung eines Phasenübergangs im Bereich der

morphotropen Phasengrenze bei höheren Temperaturen (vgl. Abs. 2.5). Eine detaillierte Untersuchung der Phasenübergänge in PMN-PT war jedoch mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht möglich.
In Abs. 5.1 konnte durch Röntgenmessungen im reziproken Raum gezeigt werden, dass eine auf PMN-PT abgeschiedene, epitaktische Ni-Mn-Ga-Co-Schicht durch Anlegen eines elektrischen Feldes verspannt werden kann. Das Substrat behält trotz der Schichtabscheidung bei 400 °C seine piezoelektrischen Eigenschaften. Zu beachten ist dabei jedoch die starke Temperaturabhängigkeit der maximal möglichen Dehnung sowie eine nichtlineare Verspannung bei Temperaturen, die im Bereich einer Phasenumwandlung des PMN-PT von einer monoklinen in eine tetragonale Phase [Her10] liegen (siehe Abb. 5.4). Des Weiteren konnten aus den Strukturuntersuchungen die Poisson-Zahl für Ni-Mn-Ga-Co und die mechanische Spannung in der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht bestimmt werden. Aus diesen Messungen kann eine maximale Änderung der Übergangstemperatur von 1,2 K abgeschätzt werden, die im folgenden Abschnitt auch experimentell nachgewiesen werden soll.

5.2 Dehnungsinduzierte Veränderungen der magnetischen Eigenschaften

Nachdem die Auswirkung des elektrischen Feldes auf die Dehnung der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht analysiert wurde, wird im Folgenden die Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften untersucht. Dies ist die entscheidende Größe um festzustellen, wie durch das gezielte Einbringen einer mechanischen Spannung in die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht die Anwendbarkeit für magnetokalorische Kühlprozesse beeinflusst und verbessert werden kann. Alle folgenden Messungen wurden mit einem SQUID durchgeführt, in dem eine elektrische Spannung an das piezoelektrische Substrat angelegt werden kann (siehe Abs. 3.4). Maximal wurden 300 V in 25 V-Schritten angelegt. Da das elektrische Feld unabhängig von der Materialdicke ist und auch direkt in Gl. (2.1) eingeht, wurde die Spannung entsprechend umgerechnet und die angegebenen Werte zur besseren Lesbarkeit auf ganzzahlige kV/cm gerundet.
Abbildung 5.5 zeigt eine $M(T)$-Messung von Probe 4 im Bereich $250\,\mathrm{K} \leq T \leq 385\,\mathrm{K}$ mit einem Magnetfeld parallel zur Probenebene von $\mu_0 H = 0{,}1\,\mathrm{T}$ für drei verschiedene elektrische Felder $E = 0$; 2 und 4 kV/cm. Startpunkt der jeweiligen Messung war in der austenitischen Phase bei 385 K bzw. aufgrund des höheren Leckstroms bei 380 K für 4 kV/cm. Der Verlauf der $M(T)$-Kurve entspricht für alle elektrischen Felder qua-

litativ der Messung in Abb. 4.10 und damit dem typischen Magnetisierungsverhalten einer metamagnetischen Heusler-Legierung [Nay10, Die15]. Auf dem Kühlzweig ab ca. 340 K nimmt die Magnetisierung infolge der Umwandlung in den schwach magnetischen Martensit ab. Unter 300 K nimmt die Magnetisierung durch eine steigende ferrimagnetische Ordnung im Martensit wieder zu. In der Heizkurve zeigt sich der gleiche generelle Verlauf. Durch die Hysterese der Phasenumwandlung erster Ordnung steigt die Magnetisierung M jedoch erst ab ca. 325 K wegen der Rückumwandlung in den ferromagnetischen Austenit wieder an. Im Bereich des Austenits, vergrößert dargestellt in Abb. 5.6, tritt sowohl beim Anlegen eines elektrischen Feldes auf der Kühl- als auch auf der Heizkurve eine stufenförmige Veränderung der Magnetisierung auf. Für hohe Temperaturen ($T > 385$ K) scheint die Magnetisierung bei höheren elektrischen Feldern abzunehmen. Aufgrund der Limitierung des verwendeten Geräts auf unter 395 K und die Gefahr von elektrischen Durchschlägen konnte jedoch eine Verschiebung der Curie-Temperatur als mögliche Ursache nicht gemessen werden. Im Gegensatz zum Austenit ist im Bereich des Martensits keine Änderung der Magnetisierung aufgrund des elektrischen Feldes erkennbar. Des Weiteren findet keine deutliche Verschiebung der Umwandlungstemperatur beim Anlegen eines elektrischen Feldes statt. Es tritt lediglich eine Streuung der Übergangstemperatur von ungefähr 1 K auf, was als Auflösungsgrenze der Messmethode unter den gewählten Parametern angenommen werden kann. Dies ist größer als die erwartete Verschiebung der Umwandlungstemperatur von 0,5 K, die sich aus Gl. (5.4) unter Beachtung des in den $M(T)$-Messungen maximal angelegten elektrischen Feldes von 4 kV/cm ergibt. Ein Vergleich dieser Temperaturverschiebung mit der gemessenen Hysterese von 24 K zeigt eindeutig, dass der Einfluss der verfügbaren Spannung auf die Umwandlung des Ni-Mn-Ga-Co nicht ausreicht, um die Hysterese in der epitaktischen Schicht zu überwinden.

Um die Auswirkung der mechanischen Spannung auf die Magnetisierung und insbesondere die in Abb. 5.6 gezeigten Effekte genauer zu verstehen, wurden $M(E)$-Messungen bei verschiedenen festen Temperaturen im Austenit, Martensit und im Bereich des Phasenübergangs durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt eine $M(E)$-Messung mit $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 8\,\mathrm{kV/cm}$ im Bereich des Austenits bei 368 K. Vor dieser Messung wurde die Probe zunächst auf 250 K abgekühlt um sicherzustellen, dass die thermomagnetische Vorgeschichte genau wie in dem in Abb. 5.5 dargestellten Experiment ist. Das elektrische Feld wurde dabei dreimal von 0 kV/cm auf 8 kV/cm und wieder auf 0 kV/cm zykliert. Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Zyklen wurde die Veränderung von M während der gesamten Messung in Abb. 5.8 linear über die Nummer der Messung aufgetragen. Der erste Zyklus ist rot dargestellt. Nach einem einmaligen

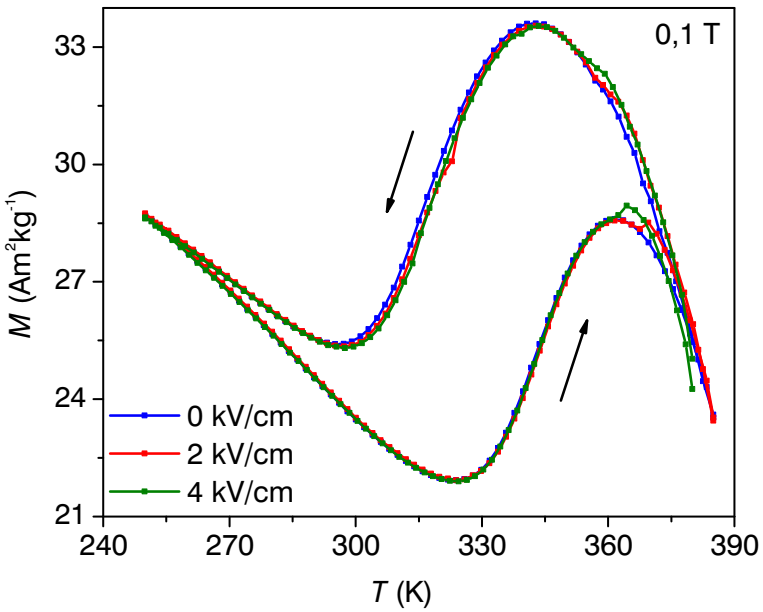


Abbildung 5.5: $M(T)$-Messungen bei $\mu_0 H = 0{,}1$ T für drei verschiedene E-Felder. Ausgehend vom Austenit wurde zunächst die Kühlkurve und anschließend die Heizkurve aufgenommen. Eine Veränderung der Übergangstemperatur ist nicht erkennbar, allerdings beeinflusst das elektrische Feld die Magnetisierung im Austenit. Die Pfeile geben die Messrichtung an.

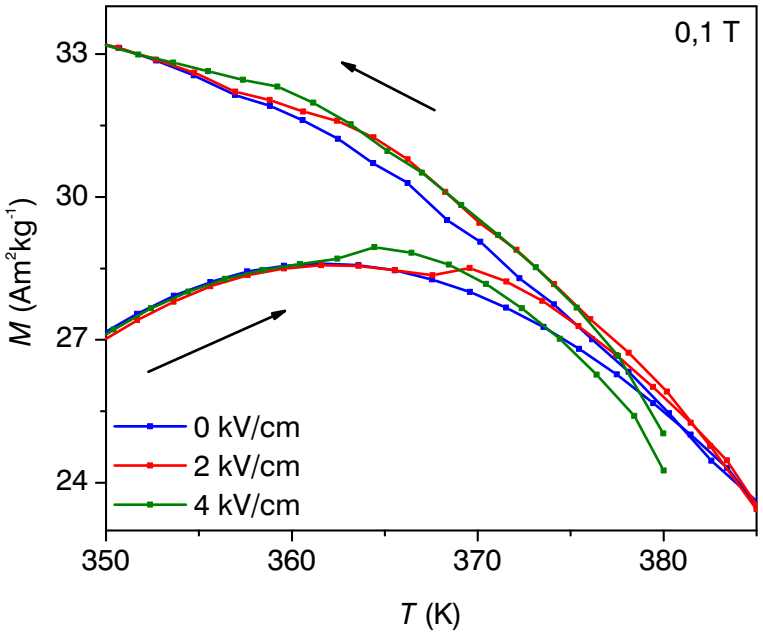


Abbildung 5.6: Vergrößerter Ausschnitt von Abb. 5.5. Mit steigendem elektrischen Feld nimmt die Magnetisierung M im Austenit bis ca. 375 K zu und für höhere Temperaturen, wahrscheinlich durch eine Verschiebung der Curie-Temperatur, ab.

Effekt im ersten Durchlauf, bei dem die Magnetisierung zuerst zunimmt und dann wieder sinkt, ist eine vollständig reversible Änderung der Magnetisierung mit $\Delta M \approx 7\,\%$ sichtbar. Der zunächst beobachtete Anstieg der Magnetisierung zu Beginn des ersten Zyklus lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass die Messung in einem Bereich liegt, in dem die Probe zwar vorwiegend austenitisch ist, aber auch noch geringe Teile Martensit vorhanden sind. Die noch nicht gänzlich geschlossene Hysterese bei 368 K (siehe Abb. 5.6) deutet auf diesen Koexistenzbereich hin. Da das maximal anlegbare elektrische Feld nicht ausreicht um die Übergangstemperatur der Phasenumwandlung zu beeinflussen, muss die reversible Änderung der Magnetisierung eine andere Ursache haben. In Abb. 5.4 wurde gezeigt, dass über das Anlegen eines elektrischen Feldes die Gitterparameter elastisch verändert werden können. Dabei ändert sich die Tetragonalität der Ni-Mn-Ga-Co-Einheitszelle um ca. 0,2 %. Dies ist sehr niedrig im Vergleich zu den 25 % spontaner Dehnung, die bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit auftreten. Eine vollständige metamagnetische Umwandlung führt dabei zu einer Magnetisierungsänderung von 100 %. Diese wird auf die Mn-Atome zurückgeführt, deren Abstand nahe an der Grenze von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Kopplung liegt [Buc08, Com14, Pri14]. Daher ist es plausibel, dass die reversible Änderung der Magnetisierung um 7 % bei einer Änderung des c/a-Verhältnisses um 0,2 % auf die hohe Empfindlichkeit des Magnetismus auf die interatomaren Abstände zurückzuführen ist. Aufschluss darüber, ob diese geringen Veränderungen der Gitterparameter ausreichen, um die Magnetisierung so stark zu ändern, könnten Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen geben, die jedoch über die vorliegende experimentelle Arbeit hinausgehen würden.

Die Abb. 5.9 zeigt eine $M(E)$-Messung, die im Austenit bei 360 K von hohen Temperaturen kommend, durchgeführt wurde. Aufrund der niedrigeren Temperatur im Vergleich zu der in Abb. 5.8 gezeigten Messung und des damit verbundenen geringeren Leckstroms, konnte ein maximales elektrisches Feld von $E = 10\,\mathrm{kV/cm}$ angelegt werden. Qualitativ ähnelt der Verlauf der Magnetisierung der Messung bei 368 K, jedoch mit einer geringeren reversiblen Magnetisierungsänderung von $\Delta M \approx 4\,\%$. Der Anstieg und anschließende Abfall von M beim Beginn des ersten Zyklus (rote Kurve in Abb. 5.10) ist deutlich weniger ausgeprägt als bei 368 K. Allerdings kommt es am Ende jedes Zyklus bei ca. 3 kV/cm zu einer Art „Überschwingen“ der Magnetisierung, bevor das elektrische Feld wieder vollständig auf $E = 0\,\mathrm{kV/cm}$ zurückgeht. Die Ursache für dieses Verhalten liegt höchstwahrscheinlich in der komplexen magnetischen Struktur der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht begründet, konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher bestimmt werden.

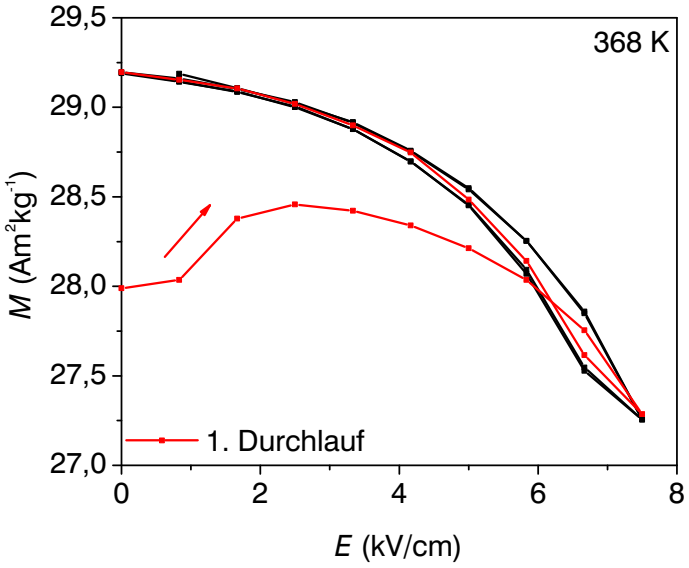


Abbildung 5.7: Änderung der Magnetisierung M bei dreimaligem Zyklieren des elektrischen Feldes für $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 8\,\mathrm{kV/cm}$ bei 368 K und $\mu_0 H = 0{,}1$ T. Der erste Zyklus (rot) zeigt einen einmaligen Effekt, bei dem M erst steigt und dann fällt. Die beiden nachfolgenden Zyklen (schwarz) zeigen eine reversible Veränderung der Magnetisierung.

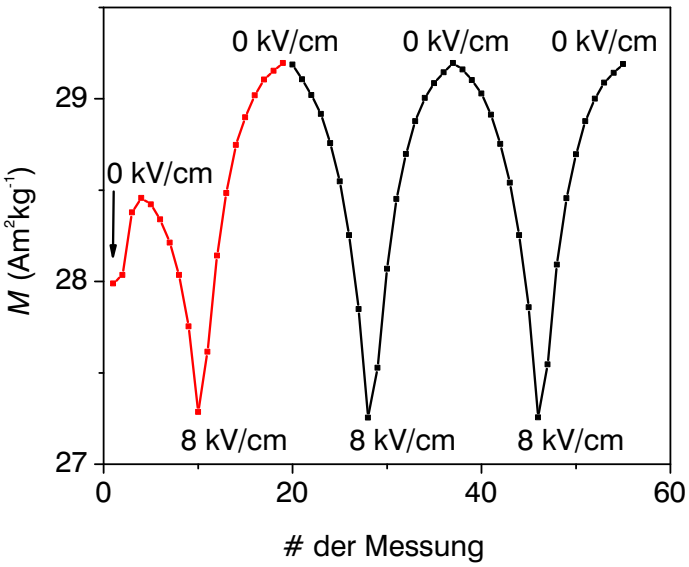


Abbildung 5.8: Zur besseren Sichtbarkeit des reversiblen Verhaltens der Magnetisierung wurde die vollständige Messung aus Abb. 5.7 linear bezüglich der zeitlichen Abfolge der Messung aufgetragen.

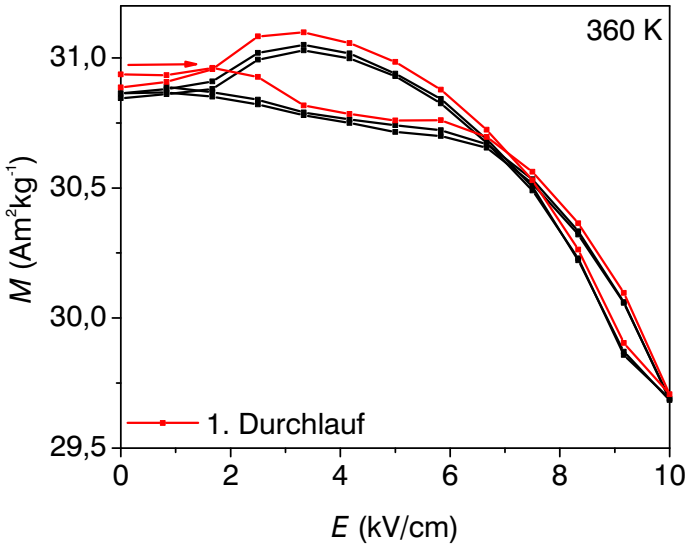


Abbildung 5.9: Änderung der Magnetisierung M bei dreimaligem Zyklieren des elektrischen Feldes für $0\,\mathrm{kV/cm} \leq E \leq 10\,\mathrm{kV/cm}$ bei 360 K und $\mu_0 H = 0{,}1$ T. Im Gegensatz zu der Untersuchung auf dem Heizast in Abb. 5.7 zeigen alle $M(E)$-Durchläufe neben einer reversiblen Magnetisierungsänderung eine Art "Überschwingen" von M beim Entfernen des elektrischen Feldes.

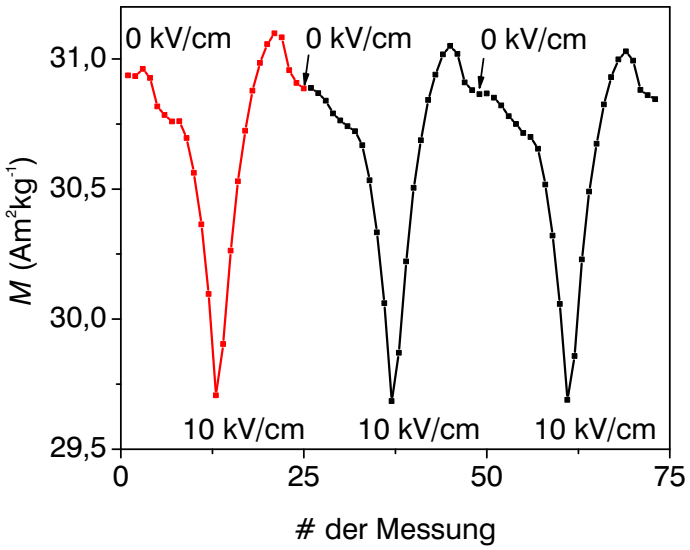


Abbildung 5.10: Zur besseren Sichtbarkeit des reversiblen Verhaltens der Magnetisierung wurde die komplette Messung aus Abb. 5.9 linear bezüglich der zeitlichen Abfolge der Messung aufgetragen.

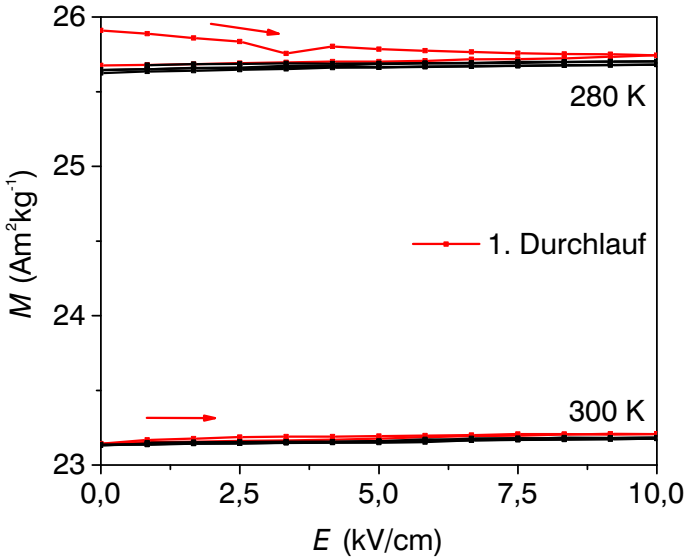


Abbildung 5.11: $M(E)$-Messungen im Martensit aufgenommen in der Kühlkurve (280 K) und Heizkurve (300 K). Der erste Zyklus ist in rot dargestellt. Eine reversible Änderung der Magnetisierung bei Anlegen eines elektrischen Feldes ist im Martensit nicht möglich.

Analoge $M(E)$-Messungen wurden auch im Martensit durchgeführt. Abbildung 5.11 zeigt die entsprechenden Verläufe der Magnetisierung im Martensit entlang der Kühlkurve (280 K) und der Heizkurve (300 K). Für beide Temperaturen ist keine reversible Änderung der Magnetisierung messbar und $\Delta M < 0{,}1\,\%$. Die Ursache dafür liegt im martensitischen Gefüge. Durch die sehr beweglichen Zwillingsgrenzen können mechanische Spannungen durch eine Umorientierung martensitischer Varianten kompensiert werden [Tho09, Ran15]. Daher ändert sich die Magnetisierung des Martensits nicht.
Im Bereich der Phasenumwandlung in Abb. 5.12 ändert sich der Einfluss der mechanischen Spannung auf die Magnetisierung etwas. Sowohl in der Kühl- (320 K) als auch in der Heizkurve (345 K) der Magnetisierungsmessung wird beim erstmaligen Anlegen des elektrischen Feldes eine einmalige Magnetisierungsänderung von $\Delta M \approx 1\,\%$ gemessen. In den darauffolgenden Zyklen tritt keine reversible Änderung mehr auf. Besonders hervorzuheben ist das unterschiedliche Vorzeichen der einmaligen Magnetisierungsänderung in beiden Kurven. Während die Magnetisierung bei der Messung in der Kühlkurve bei 320 K sinkt, steigt sie in der Heizkurve bei 345 K an. Die mechanische Spannung verringert damit die hysteretische Lücke zwischen Kühl- und Heizkurve. Dies deutet darauf hin, dass die mechanische Spannung in diesem metastabilen Zustand zu einer Veränderung der martensitischen Varianten führt, die der isothermen Kinetik in Richtung des Gleichgewichtszustandes folgt [PL12], der zwischen den beiden Kurven liegt.

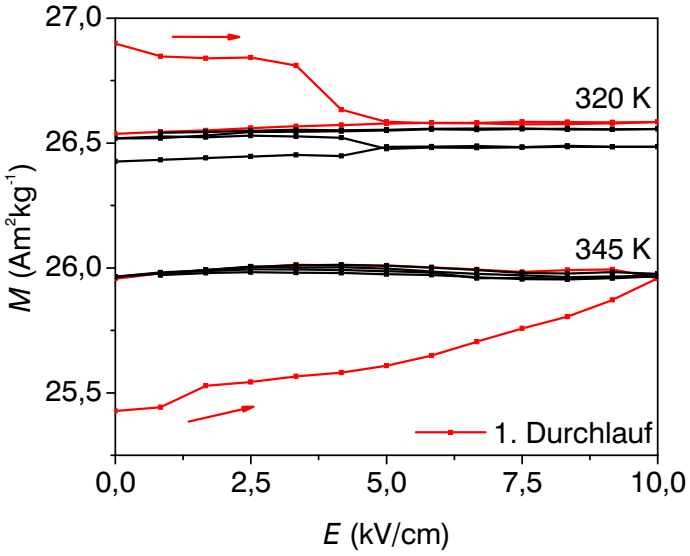


Abbildung 5.12: $M(E)$-Messungen im Bereich des Phasenübergangs aufgenommen in der Kühlkurve (320 K) und in der Heizkurve (345 K). Das erstmalige Anlegen eines elektrischen Feldes führt zu einer kleinen Veränderung der Magnetisierung aufgrund einer Umorientierung martensitischer Varianten. Danach ist keine reversible Änderung der Magnetisierung mehr möglich.

Alle bisher in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden in einem geringen Magnetfeld von $\mu_0 H = 0{,}1$ T durchgeführt. Dies ist im Fall einer hohen Anisotropie für eine vollständige Sättigung der Probe im Martensit nicht notwendigerweise ausreichend. Um unterscheiden zu können, ob die Spannung über die Magnetostriktion die Anisotropie ändert oder sich die spontane Magnetisierung ändert, wurden zusätzliche Messungen an Probe 4 in einem Magnetfeld von $\mu_0 H = 2$ T durchgeführt. Abbildung 5.13 zeigt zunächst eine $M(H)$-Messung bei 360 K bis $\mu_0 H = 9$ T. Daraus ist erkennbar, dass bei 2 T die Probe weitgehend gesättigt ist und die bei 0,1 T durchgeführten Untersuchungen nahe der magnetischen Sättigung waren. Die bei $\mu_0 H = 2$ T durchgeführten $M(T)$-Messungen sind in Abb. 5.14 dargestellt und zeigen das gleiche Verhalten wie die in Abb. 5.5 gezeigten Kurven. Auch in Sättigung hat das Anlegen eines elektrischen Feldes keine Auswirkung auf die Magnetisierung im Martensit sowie im Übergangsbereich. Es treten jedoch die gleichen Veränderungen von M im Bereich des Austenits (Abb. 5.14(b)) wie im Fall von 0,1 T auf. Die beobachteten Magnetisierungsänderungen werden demzufolge nicht durch Magnetostriktion verursacht.

Die mögliche Kompensation der mechanischen Spannung durch ein Umorientieren martensitischer Varianten ist in Abb. 5.15 für den Fall reinen Martensits ((a) und (b)) sowie den Koexistenzbereich ((c) und (d)) schematisch dargestellt. Die beiden martensitischen Varianten, die in Abs. 2.1, Abb. 2.1 eingeführt wurden, sind mit der

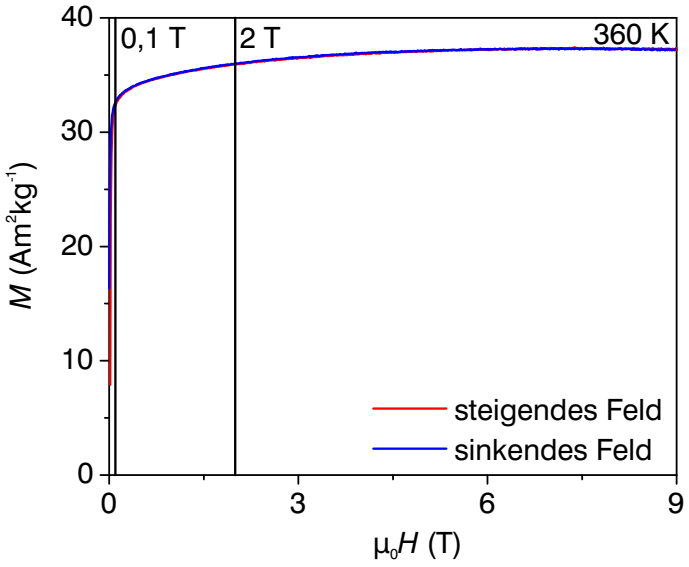


Abbildung 5.13: $M(H)$-Messungen im Bereich des Austenits für $0\,\mathrm{T} \leq \mu_0 H \leq 9\,\mathrm{T}$ bei $T = 360\,\mathrm{K}$. Die senkrechten Linien markieren jeweils 0,1 T bzw. 2 T, bei denen die $M(T)$- bzw. $M(E)$-Messungen durchgeführt wurden.

längeren Achse (dargestellt durch die lange Seite des schwarzen Rechtecks) in der Schichtebene und senkrecht dazu (orange bzw. grün) dargestellt. Der im Übergangsbereich (Abb. 5.15(c) und (d)) vorhandene Austenit ist blau gekennzeichnet. Die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufene biaxiale Kompression in der Schichtebene wird in beiden Fällen von der Ni-Mn-Ga-Co-Schicht durch eine Vergrößerung des Anteils der martensitischen Varianten mit der längeren Achse senkrecht zur Schichtebene (grün) kompensiert. Dadurch ist weder im Martensit (Abb. 5.15(a) und (b)) eine spannungsinduzierte Umwandlung in den Austenit notwendig, noch ändert sich im Koexistenzbereich ((c) und (d)) das Verhältnis von Austenit zu Martensit. Somit kommt es, wie in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 gezeigt, zu keiner reversiblen Magnetisierungsänderung. Röntgenuntersuchungen bei verschiedenen angelegten elektrischen Feldern zeigten ebenfalls keine Hinweise auf eine Veränderung des Phasenanteils von Austenit und Martensit (nicht dargestellt).

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch Anlegen einer mechanischen Spannung an die Ni-Mn-Ga-Co-Schichten die Magnetisierung im Austenit beeinflusst werden kann. Eine Veränderung des c/a-Verhältnisses um 0,2 % führt zu einer Änderung der Magnetisierung von $\Delta M \approx 7\,\%$. Im Martensit war keine Beinflussung der Magnetisierung nachweisbar und auch eine Verschiebung der Übergangstemperaturen konnte nicht beobachtet werden. Dies steht im Gegensatz zu Arbeiten an Ni-Mn-In-Co-Bändern, die auf PMN-PT befestigt wurden [Gon14]. Dort wurde eine induzierte Ver-

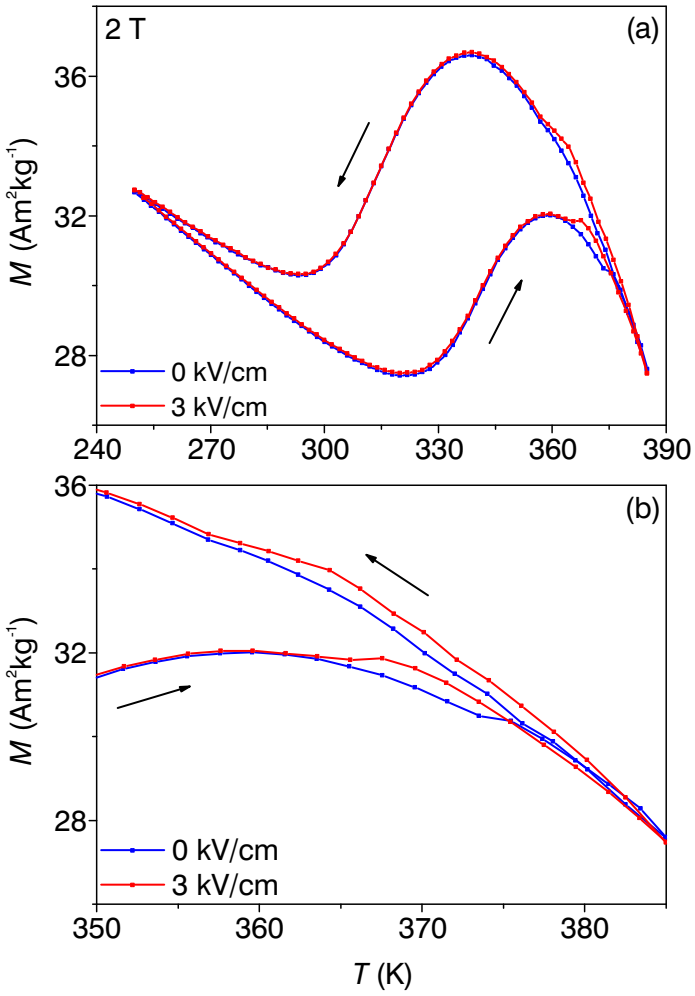


Abbildung 5.14: $M(T)$-Messungen für $250\,\mathrm{K} \leq T \leq 385\,\mathrm{K}$ bei $\mu_0 H = 2\,\mathrm{T}$ und zwei verschiedenen elektrischen Feldern $E = 0\,\mathrm{kV/cm}$ (blau) bzw. $E = 3\,\mathrm{kV/cm}$ (rot). (a) zeigt die volle $M(T)$-Messung und (b) eine Vergrößerung des austenitischen Bereichs. Die Pfeile zeigen entlang der jeweiligen Messrichtung.

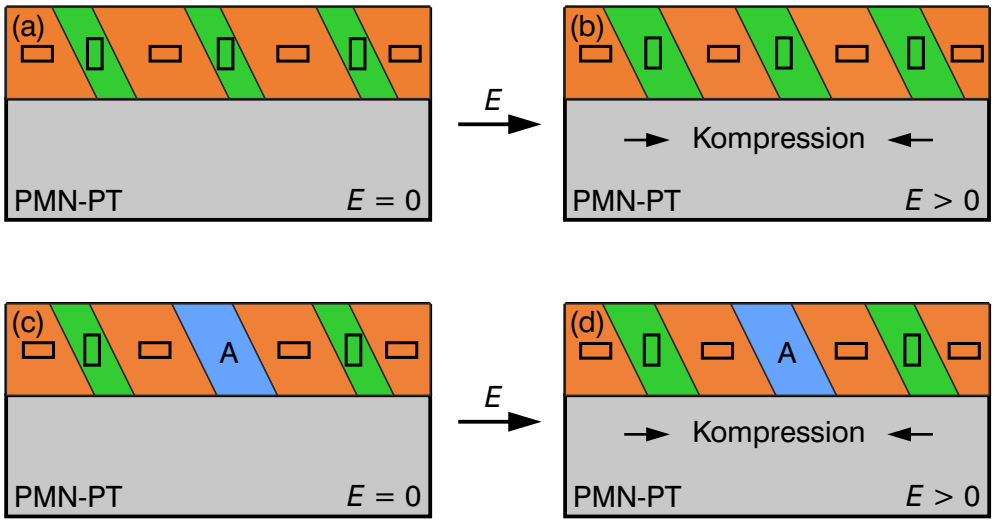


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Kompensation mechanischer Spannung durch Umorientierung martensitischer Varianten im reinen Martensit (a, b) sowie im Koexistenzbereich (c, d). Die Rechtecke symbolisieren die Ausrichtung der Elementarzelle (nicht maßstabsgetreu) im Martensit. Der Anteil des Austenits (A, blau) im Koexistenzbereich bleibt bei Anlegen des elektrischen Feldes unverändert.

schiebung der Übergangstemperatur von maximal 7 K bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit beobachtet. Die Ursache für diese unterschiedlichen Ergebnisse liegt in der Struktur der untersuchten Proben. In den polykristallinen Ni-Mn-In-Co-Bändern ist die Kompensation von mechanischer Spannung durch Zwillingsgrenzenbewegung im Martensit durch Korngrenzen stark limitiert [Rom13]. Im Gegensatz dazu ist in den hier untersuchten epitaktischen Schichten eine Kompensation der mechanischen Spannung durch leicht bewegliche Zwillingsgrenzen möglich. Die im Austenit gemessene Magnetisierungsänderung ist vermutlich eine Folge der starken Sensibilität der ferromagnetisch-antiferromagnetischen Kopplung der Mn-Atome auf die Atomabstände. Der Vorteil dieses Mechanismus ist die Reversibilität, die die große Hysterese von Phasenumwandlungen erster Ordnung umgeht. Die so induzierte Magnetisierungsänderung ist zwar deutlich geringer als die Änderung bei einer vollständigen martensitischen Umwandlung, trotzdem bildet dieser Effekt möglicherweise eine interessante Grundlage, die magnetokalorischen Eigenschaften von Ni-Mn-Ga-Co-Schichten zu verbessern.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund ihres für einen schnellen Wärmeaustausch günstigen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses sind in den letzten Jahren auch dünne Schichten für magnetokalorische Anwendungen in den Fokus gerückt. Ein dafür interessantes Material ist die Heusler-Legierung Ni-Mn-Ga-Co, die jedoch wegen der Phasenumwandlung erster Ordnung neben einem nur schmalen Temperaturbereich für die Anwendung insbesondere in Form dünner Schichten eine unvorteilhaft große Hysterese aufweist. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zu untersuchen, ob eine Optimierung dieser Parameter durch mechanisches Verspannen der epitaktisch gewachsenen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten mittels eines piezoelektrischen Substrats möglich ist.

Ni-Mn-Ga-Co-Schichten mit einer Dicke von ca. 350 nm wurden durch magnetfeldunterstützte Gleichspannungs-Kathodenzerstäubung auf piezoelektrischen PMN-PT-Substraten abgeschieden. Durch Heizen des Substrats auf 400 °C während der Deposition und Verwendung einer dünnen Cr-Pufferschicht konnte ein kristallines, einphasiges Wachstum realisiert werden. Dabei liegt je nach Zusammensetzung das Ni-Mn-Ga-Co bei Raumtemperatur im Austenit oder im Martensit vor. Die Oberfläche zeigt für diese Phasen typische Topografien mit einer reinen Typ-X Morphologie im Martensit. Mittels Röntgendiffraktometrie konnte aus Polfigurmessungen das epitaktische Wachstum und die Epitaxierelation PMN-PT(001)[110]||Cr(001)[100]||Ni-Mn-Ga-Co(001)[100] bestimmt werden. Das epitaktische Wachstum dünner Ni-Mn-Ga-Co-Schichten auf MgO wurde somit erfolgreich auf PMN-PT als Substrat übertragen. Des Weiteren wurde durch temperaturabhängige Polfigurmessungen der strukturelle Phasenübergang von Martensit zu Austenit quantifiziert.

Entscheidend für eine potentielle magnetokalorische Anwendung sind jedoch die magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-Ga-Co-Schichten. Magnetisierungsmessungen zeigten übereinstimmend mit den strukturellen Untersuchungen eine magnetische Phasenumwandlung vom ferromagnetischen Austenit in den Martensit mit geringerer Magnetisierung und umgekehrt. Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes führt zu einer linearen Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu niedrigerer Temperatur, woraus ein Magnetfeld-Temperatur-Phasendiagramm abgeleitet werden konnte. Dabei

zeigt sich, dass die Hysterese der Umwandlung zu groß ist, um den Phasenübergang durch alleiniges Anlegen des experimentell zur Verfügung stehenden Magnetfeldes zu induzieren. Über die Clausius-Clapeyron-Gleichung wurde aus den Magnetisierungsmessungen eine maximale Entropieänderung von $\Delta S = 3{,}6\,\mathrm{J/(kg\,K)}$ berechnet, die vergleichbar zu anderen Werten von Ni-Mn-basierten Dünnschichten ist [Nie10, Die15].
Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde untersucht, welche Auswirkungen das Anlegen einer mechanischen Spannung an die Ni-Mn-Ga-Co-Schicht auf die funktionellen Eigenschaften hat. Zunächst wurde durch Röntgendiffraktometrie die Veränderung der Gitterparameter von Schicht und Substrat durch Variation des angelegten elektrischen Feldes untersucht. Eine biaxiale Kompression in der Schichtebene und eine Expansion senkrecht dazu konnte im Wesentlichen vom Substrat auf das Ni-Mn-Ga-Co übertragen werden und führte im Austenit zu einer Veränderung des c/a-Verhältnisses um 0,2 %. Die daraus berechnete erwartete Verschiebung der Übergangstemperatur betrug 1,2 K. Diese konnte jedoch in $M(T)$-Messungen bei verschiedenen elektrischen Feldern nicht nachgewiesen werden. Zu beachten ist, dass die maximal erreichbare Dehnung vor allem in der Schichtebene stark von der Temperatur abhängig ist. Ab ca. 350 K treten außerdem nichtlineare Dehnungseffekte aufgrund einer strukturellen Phasenumwandlung in PMN-PT auf.
Der Einfluss der mechanischen Spannung auf die Magnetisierung wurde außerdem durch $M(E)$-Messungen im Austenit, Martensit und im Phasen-Koexistenzbereich untersucht. Im Austenit wurde eine spannungsinduzierte, vollständig reversible Magnetisierungsänderung von bis zu 7 % gemessen, wohingegen im Martensit keinerlei Einfluss messbar war. Im Bereich des Phasenübergangs trat nur beim erstmaligen Anlegen des elektrischen Feldes eine Änderung der Magnetisierung in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts auf. Aufgrund der zu großen Hysterese war jedoch auch in diesem Bereich keine reversible Beeinflussung der Magnetisierung möglich. Die Ursache für diesen stark unterschiedlichen Einfluss der mechanischen Spannung liegt im Gefüge des Ni-Mn-Ga-Co begründet. Die Zwillingsgrenzen der martensitischen Varianten können infolge ihrer hohen Beweglichkeit die angelegte mechanische Spannung durch Umorientierung kompensieren, was weder eine Veränderung der Magnetisierung, noch des Phasenanteils des Martensits zur Folge hat. Wegen der geringen Größe des Effekts war ein direkter Nachweis dieser Hypothese durch Röntgenuntersuchungen oder Atomkraftmikroskopie nicht möglich. Im Austenit sind keine beweglichen Zwillingsgrenzen vorhanden, wodurch es zu einer elastischen Verspannung des Gitters kommt. Aufgrund der starken Abhängigkeit der magnetischen Kopplung zwischen den Atomen in Ni-Mn-Ga-Co von den Atomabständen, insbesondere

der Mn-Atome, die den wesentlichen Beitrag zur Magnetisierung bilden, kommt es daher zu einer direkten Beeinflussung der Magnetisierung durch die mechanische Spannung. Eine genauere Untersuchung geht jedoch über den Fokus dieser Arbeit hinaus. Im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms SPP1599 sind jedoch durch Kooperationen mit Projektpartnern weitere quantitative Untersuchungen dieser Hypothese durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen und XMCD-Messungen geplant.
Eine Verschiebung der Übergangstemperatur von epitaktischen Ni-Mn-Ga-Co-Schichten durch mechanisches Verspannen konnte nicht realisiert werden. Ursache dafür ist eine ungehinderte Umorientierung martensitischer Varianten in epitaktischen Schichten, die in polykristallinen magnetokalorischen Schichten, in denen diese Verschiebung nachgewiesen werden konnte, durch die vorhandenen Korngrenzen stark gehemmt wird. Ein interessanter Aspekt ist jedoch die gezeigte Magnetisierungsänderung im Austenit, da diese nur von der mechanischen Spannung beeinflusst wird und hysteresefrei abläuft. Der Nachweis dieser dehnungsinduzierten Magnetisierungsänderung bildet die Grundlage für weiterführende Untersuchungen, beispielsweise der Bestimmung des daraus resultierenden magnetokalorischen Effekts.

A Anhang

A.1 Probenübersicht

Tabelle A.1: Auflistung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben. Die Umwandlungstemperaturen wurden aus $M(T)$-Messungen ermittelt. Für Probe 1 konnte keine martensitische Umwandlung gemessen werden. Wahrscheinlich liegt das an der Verwendung eines anderen 4“ Ni-Mn-Ga-Targets als bei den Proben 2–6, obwohl beide Targets nominell die gleiche Zusammensetzung haben. $T_{\mathrm{M}\to\mathrm{A}}$ von Probe 2 wurde nicht direkt gemessen, sondern mittels linearer Extrapolation bestimmt (siehe Abs. 4.4).

Probe	Ni (At.-%)	Mn (At.-%)	Ga (At.-%)	Co (At.-%)	e/a	$T_{\mathrm{A}\to\mathrm{M}}$ (K)	$T_{\mathrm{M}\to\mathrm{A}}$ (K)
1	42	29	20	9	7,64	–	–
2	47	26	20	7	7,75	397	(413)
3	40	27	20	13	7,66	349	380
4	43	32	20	5	7,59	317	343
5	43	32	20	5	7,59	277	310
6	43	32	20	5	7,59	297	335

A.2 Bestimmung der lokalen Maxima in reciprocal space maps

Zur genauen Bestimmung der Positionen q_i der lokalen Maxima in Abb. 5.1 wurden von Stefan Schwabe (IFW Dresden) die lokalen Maxima mit einer 2D-Peak-Funktion V genähert, die auf einem vereinfachten pseudo-Voigt-Profil basiert und aus einer Linearkombination einer 2D-Gauß- und 2D-Lorentzfunktion besteht. Die genaue Funktion ist

$$V(x,z) = A \cdot [(1-\eta) \cdot G(x,z) + \eta \cdot L(x,z)] \tag{A.1}$$

mit der Amplitude A und den Gauß- und Lorentzfunktionen G und L. Dabei ist η der Anteil der Lorentzfunktion in der Linearkombination. Die vollständigen Funktionen sind:

$$G(x,z) = \exp(-(r_1 \cdot (x-x_0)^2 + 2s_1 \cdot ((x-x_0)(z-z_0)) + t_1 \cdot (z-z_0)^2)) \tag{A.2}$$

$$L(x,z) = \frac{1}{r_2 \cdot (x-x_0)^2 + 2s_2 \cdot ((x-x_0)(z-z_0)) + t_2 \cdot (z-z_0)^2 + 1} \tag{A.3}$$

$$r_1 = \frac{\cos^2 v}{2\sigma_x^2} + \frac{\sin^2 v}{2\sigma_z^2}; s_1 = -\frac{\sin(2v)}{4\sigma_x^2} + \frac{\sin(2v)}{4\sigma_z^2}; t_1 = \frac{\sin^2 v}{2\sigma_x^2} + \frac{\cos^2 v}{2\sigma_z^2} \tag{A.4}$$

$$r_2 = \frac{\cos^2 v}{2w_x^2} + \frac{\sin^2 v}{2w_z^2}; s_2 = -\frac{\sin(2v)}{4w_x^2} + \frac{\sin(2v)}{4w_z^2}; t_2 = \frac{\sin^2 v}{2w_x^2} + \frac{\cos^2 v}{2w_z^2}\,. \tag{A.5}$$

In der xz-Ebene werden die Maxima als Ellipsen angenähert. Die lange und kurze Achse der Ellipsen beschreiben die Form der Maxima in x- bzw. z-Richtung und die Form der Maxima selbst ergibt sich aus den Standardabweichungen der Gauß- (σ_x,σ_z) und Lorentzfunktion (ω_x,ω_z). Das gesamte Maximum kann in der Schichtebene um einen Winkel v gedreht werden um eine Ausrichtung der Hauptachsen der Ellipse in einem beliebigen Winkel zum Koordinatensystem zu ermöglichen. Die Position des Maxima wird durch eine Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus der Differenz der Funktion V und den Messwerten bestimmt. Der Hintergrund wird als Ebene in dem Messbereich angenommen. Die Näherung wurde mit zwei Maxima durchgeführt um die Cu-$K_{\alpha 1}$ und Cu-$K_{\alpha 2}$ Strahlung zu berücksichtigen. Der durch die Wellenlängen definierte Abstand dieser beiden Maxima wurde als Randbedingung implementiert. Da die Maxima nicht notwendigerweise symmetrisch sein müssen, wurden für beide Teile der Funktion Standardabweichungen σ und w in x- und y-Richtung implementiert.

Literaturverzeichnis

[Aks09] S. Aksoy, M. Acet, P. P. Deen, L. Mañosa und A. Planes. Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis. *Physical Review B* **79**, 212401 (2009)

[Ama10] J. S. Amaral und V. S. Amaral. On estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 1552–1557 (2010)

[Aug12] A. Auge, N. Teichert, M. Meinert, G. Reiss, A. Hütten, E. Yüzüak, I. Dincer, Y. Elerman, I. Ennen und P. Schattschneider. Thickness dependence of the martensitic transformation, magnetism, and magnetoresistance in epitaxial Ni-Mn-Sn ultrathin films. *Physical Review B* **85**, 214118 (2012)

[Ayi11] S. K. Ayila, R. Machavarapu und S. Vummethala. Site preference of magnetic atoms in Ni-Mn-Ga-M (M = Co, Fe) ferromagnetic shape memory alloys. *physica status solidi (b)* **249**, 620–626 (2011)

[Bü04] T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak und P. Entel. Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in Ni-Mn-Al shape memory alloys. *Physical Review B* **70**, 014111 (2004)

[Bac10] A. Backen, S. R. Yeduru, M. Kohl, S. Baunack, A. Diestel, B. Holzapfel, L. Schultz und S. Fähler. Comparing properties of substrate-constrained and freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films. *Acta Materialia* **58**, 3415–3421 (2010)

[Bac13] A. Backen. *Epitaktische Schichten der Formgedächtnislegierung Ni-Mn-Ga für die Anwendung in Mikrosystemen*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2013)

[Bas12] V. Basso, C. P. Sasso, K. P. Skokov, O. Gutfleisch und V. V. Khovaylo. Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys. *Physical Review B* **85**, 014430 (2012)

[Bie10] M. D. Biegalski, K. Dörr, D. H. Kim und H. M. Christen. Applying uniform reversible strain to epitaxial oxide films. *Applied Physics Letters* **96**, 151905 (2010)

[Bir06] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2006)

[Bro76] G. V. Brown. Magnetic heat pumping near room temperature. *Journal of Applied Physics* **47**, 3673–3680 (1976)

[Bru17] N. M. Bruno, S. Wang, I. Karaman und Y. I. Chumlyakov. Reversible Martensitic Transformation under Low Magnetic Fields in Magnetic Shape Memory Alloys. *Scientific Reports* **7**, 40434 (2017)

[Buc08] V. D. Buchelnikov, P. Entel, S. V. Taskaev, V. V. Sokolovskiy, A. Hucht, M. Ogura, H. Akai, M. E. Gruner und S. K. Nayak. Monte Carlo study of the influence of antiferromagnetic exchange interactions on the phase transitions of ferromagnetic Ni-Mn-X alloys (X = In, Sn, Sb). *Physical Review B* **78**, 184427 (2008)

[Bus09] J. Buschbeck, R. Niemann, O. Heczko, M. Thomas, L. Schultz und S. Fähler. In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni–Mn–Ga films. *Acta Materialia* **57**, 2516–2526 (2009)

[BZ08] O. Bilani-Zeneli, A. D. Rata, A. Herklotz, O. Mieth, L. M. Eng, L. Schultz, M. D. Biegalski, H. M. Christen und K. Dörr. $SrTiO_3$ on piezoelectric PMN-PT(001) for application of variable strain. *Journal of Applied Physics* **104**, 054108 (2008)

[Cam16] J.-P. Camarillo, E. Stern-Taulats, L. Mañosa, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara und A. Planes. Expanding the magnetocaloric operation range in Ni–Mn–In Heusler alloys by Cu-doping. *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 125006 (2016)

[Car09] L. Caron, Z. Q. Ou, T. T. Nguyen, D. T. Cam Thanh, O. Tegus und E. Brück. On the determination of the magnetic entropy change in materials with first-order transitions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3559–3566 (2009)

[Cha15] A. Chauhan, S. Patel und R. Vaish. Multicaloric effect in $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$32PbTiO_3$ single crystals. *Acta Materialia* **89**, 384–395 (2015)

[Che98] V. A. Chernenko, V. V. Kokorin, O. M. Babii und I. K. Zasimchuk. Phase diagrams in the Ni-Mn-Ga system under compression. *Intermetallics* **6**, 29–34 (1998)

[Che99] V. A Chernenko. Compositional instability of β-phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia* **40**, 523–527 (1999)

[Che04] A. A. Cherechukin, T. Takagi, H. Miki, M. Matsumoto und M. Ohtsuka. Influence of three-dimensional transition elements on magnetic and structural phase transitions of Ni-Mn-Ga alloys. *Journal of Applied Physics* **95**, 1740–1742 (2004)

[Che11] S. Y. Chen, Y. X. Zheng, Q. Y. Ye, H. C. Xuan, Q. Q. Cao, Y. Deng, D. H. Wang, Y. W. Du und Z. G. Huang. Electric field-modulated Hall resistivity and magnetization in magnetoelectric Ni–Mn–Co–Sn/PMN–PT laminate. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 8885–8887 (2011)

[Che14] R. O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L. C. Phillips, A. Zobelli, I. C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P. R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A. A. Ünal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélémy und M. Bibes. Electric-field control of magnetic order above room temperature. *Nature Materials* **13**, 345–351 (2014)

[Che16] V. A. Chernenko, E. Villa, D. Salazar und J. M. Barandiaran. Large tensile superelasticity from intermartensitic transformations in $Ni_{49}Mn_{28}Ga_{23}$ single crystal. *Applied Physics Letters* **108**, 071903 (2016)

[Chu11] R. Chukka, J. W. Cheah, Z. Chen, P. Yang, S. Shannigrahi, J. Wang und L. Chen. Enhanced cooling capacities of ferroelectric materials at morphotropic phase boundaries. *Applied Physics Letters* **98**, 242902 (2011)

[Cla76] J. Clarke, W. M. Goubau und M. B. Ketchen. Tunnel junction dc SQUID: Fabrication, operation, and performance. *Journal of Low Temperature Physics* **25**, 99–144 (1976)

[Com14] D. Comtesse, M. E. Gruner, M. Ogura, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov, A. Grünebohm, R. Arróyave, N. Singh, T. Gottschall, O. Gutfleisch, V. A. Chernenko, F. Albertini, S. Fähler und P. Entel. First-principles calculation of the instability leading to giant inverse magnetocaloric effects. *Physical Review B* **89** (2014)

[Con08] D. Y. Cong, S. Wang, Y. D. Wang, Y. Ren, L. Zuo und C. Esling. Martensitic and magnetic transformation in Ni–Mn–Ga–Co ferromagnetic shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A* **473**, 213–218 (2008)

[Con12] D. Y. Cong, S. Roth und L. Schultz. Magnetic properties and structural transformations in Ni–Co–Mn–Sn multifunctional alloys. *Acta Materialia* **60**, 5335–5351 (2012)

[Dö07] K. Dörr, C. Thiele, O. Bilani, A. Herklotz und L. Schultz. Dynamic strain in magnetic films on piezoelectric crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 1182–1184 (2007)

[Dö09] K. Dörr, O. Bilani-Zeneli, A. Herklotz, A. D. Rata, K. Boldyreva, J.-W. Kim, M. C. Dekker, K. Nenkov, L. Schultz und M. Reibold. A model system for strain effects: epitaxial magnetic films on a piezoelectric substrate. *The European Physical Journal B* **71**, 361–366 (2009)

[Dek11] M. C. Dekker, A. Herklotz, L. Schultz, M. Reibold, K. Vogel, M. D. Biegalski, H. M. Christen und K. Dörr. Magnetoelastic response of

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ superlattices to reversible strain. *Physical Review B* **84**, 054463 (2011)

[Die13] A. Diestel, V. Neu, A. Backen, L. Schultz und S. Fähler. Magnetic domain pattern in hierarchically twinned epitaxial Ni–Mn–Ga films. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 266002 (2013)

[Die15] A. Diestel, R. Niemann, B. Schleicher, S. Schwabe, L. Schultz und S. Fähler. Field-temperature phase diagrams of freestanding and substrate-constrained epitaxial Ni-Mn-Ga-Co films for magnetocaloric applications. *Journal of Applied Physics* **118**, 023908 (2015)

[Din10] F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli und O. G. Schmidt. Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining. *Nano Letters* **10**, 3453–3458 (2010)

[Doy08] S. Doyle, V. A. Chernenko, S. Besseghini, A. Gambardella, M. Kohl, P. Müllner und M. Ohtsuka. Residual stress in Ni-Mn-Ga thin films deposited on different substrates. *The European Physical Journal Special Topics* **158**, 99–105 (2008)

[Dub09] I. Dubenko, M. Khan, A. K. Pathak, B. R. Gautam, S. Stadler und N. Ali. Magnetocaloric effects in Ni–Mn–X based Heusler alloys with X = Ga, Sb, In. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 754–757 (2009)

[Eer07] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott und N. D. Mathur. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nature Materials* **6**, 348–351 (2007)

[Eic11] T. Eichhorn, R. Hausmanns und G. Jakob. Microstructure of freestanding single-crystalline Ni_2MnGa thin films. *Acta Materialia* **59**, 5067–5073 (2011)

[Enk03] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela und R. M. Nieminen. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni_2MnGa. *Physical Review B* **67**, 212405 (2003)

[Ent12] P. Entel, A. Dannenberg, M. Siewert, H. C. Herper, M. E. Gruner, D. Comtesse, H.-J. Elmers und M. Kallmayer. Basic Properties of Magnetic Shape-Memory Materials from First-Principles Calculations. *Metallurgical and Materials Transactions A* **43**, 2891–2900 (2012)

[Ent13] P. Entel, M. Siewert, M. E. Gruner, H. C. Herper, D. Comtesse, R. Arróyave, N. Singh, A. Talapatra, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov, F. Albertini, L. Righi und V. A. Chernenko. Complex magnetic ordering as a driving mechanism of multifunctional properties of Heusler alloys from first principles. *The European Physical Journal B* **86**, 65 (2013)

[Erk12] B. Erkartal, V. Duppel, R. Niemann, L. Schultz, S. Fähler, U. Schürmann und L. Kienle. Structure and Composition of Magnetocaloric Ni-Mn-In-Co Thin Films on the Nanoscale - A TEM Study. *Advanced Engineering Materials* **14**, 710–715 (2012)

[Fab09] S. Fabbrici, F. Albertini, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Solzi, L. Righi und G. Calestani. Reverse magnetostructural transformation in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys. *Applied Physics Letters* **95**, 022508 (2009)

[Fab11] S. Fabbrici, J. Kamarad, Z. Arnold, F. Casoli, A. Paoluzi, F. Bolzoni, R. Cabassi, M. Solzi, G. Porcari, C. Pernechele und F. Albertini. From direct to inverse giant magnetocaloric effect in Co-doped NiMnGa multifunctional alloys. *Acta Materialia* **59**, 412–419 (2011)

[Fab14] S. Fabbrici, G. Porcari, F. Cugini, M. Solzi, J. Kamarad, Z. Arnold, R. Cabassi und F. Albertini. Co and In Doped Ni-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloys: A Thorough Structural, Magnetic and Magnetocaloric Study. *Entropy* **16**, 2204–2222 (2014)

[Fäh12] S. Fähler, U. K. Rößler, O. Kastner, J. Eckert, G. Eggeler, H. Emmerich, P. Entel, S. Müller, E. Quandt und K. Albe. Caloric Effects in Ferroic Materials: New Concepts for Cooling. *Advanced Engineering Materials* **14**, 10–19 (2012)

[Fäh13] S. Fähler. *Interfaces in Multiferroic Magnetic Shape Memory Alloys*. Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden (2013)

[För17] A. Förster. *Epitaktische Ni-Mn-Ga-Co-Schichten für magnetokalorische Anwendung*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2017). eingereicht

[Fra49] F. C. Frank und J. H. van der Merwe. One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory. *Proceedings of the Royal Society London* **198**, 205–216 (1949)

[Fuk08] T. Fukuda und T. Kakeshita. Effect of Magnetic Field on Martensite to Intermediate Phase Transformation in Ni_2MnGa. In *Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, Band 52 in *Advanced Materials Research* 199–203. Trans Tech Publications (2008)

[Gho04] R. Ghosh, D. Basak und S. Fujihara. Effect of substrate-induced strain on the structural, electrical, and optical properties of polycrystalline ZnO thin films. *Journal of Applied Physics* **96**, 2689–2692 (2004)

[Gia33] W. F. Giauque und D. P. MacDougall. Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3{\cdot}8H_2O$. *Physical Review* **43**, 768–768 (1933)

[Gig99] A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman und J. A. Barclay. Direct Measurement of the "Giant" Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$. *Physical Review Letters* **83**, 2262–2265 (1999)

[Gla06] I. Glavatskyy, N. Glavatska, O. Söderberg, S.-P. Hannula und J.-U. Hoffmann. Transformation temperatures and magnetoplasticity of Ni–Mn–Ga alloyed with Si, In, Co or Fe. *Scripta Materialia* **54**, 1891–1895 (2006)

[Gom06] A. M. Gomes, M. Khan, S. Stadler, N. Ali, I. Dubenko, A. Y. Takeuchi und A. P. Guimarães. Magnetocaloric properties of the $Ni_2Mn_{1-x}(Cu,Co)_xGa$ Heusler alloys. *Journal of Applied Physics* **99**, 08Q106 (2006)

[Gon14] Y.-Y. Gong, D.-H. Wang, Q.-Q. Cao, E.-K. Liu, J. Liu und Y.-W. Du. Electric Field Control of the Magnetocaloric Effect. *Advanced Materials* **27**, 801–805 (2014)

[Got15] T. Gottschall, K. P. Skokov, B. Frincu und O. Gutfleisch. Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co. *Applied Physics Letters* **106**, 021901 (2015)

[Got16a] T. Gottschall. *On the magnetocaloric properties of Heusler compounds: Reversible, time-and size-dependent effects of the martensitic phase transition*. Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2016)

[Got16b] T. Gottschall, K. P. Skokov, R. Burriel und O. Gutfleisch. On the S(T) diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys. *Acta Materialia* **107**, 1–8 (2016)

[Gou05] J. Gough. A description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester* **1**, 288–295 (1805)

[Gsc08] K. A. Gschneidner und V. K. Pecharsky. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. *International Journal of Refrigeration* **31**, 945–961 (2008)

[Her10] A. Herklotz, J. D. Plumhof, A. Rastelli, O. G. Schmidt, L. Schultz und K. Dörr. Electrical characterization of PMN–28%PT(001) crystals used as thin-film substrates. *Journal of Applied Physics* **108**, 094101 (2010)

[Hor07] I. Horcas, R. Fernandéz, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* **78**, 013705 (2007)

[Int13] International Center for Diffraction Data. *PDF-Nummer: 00-004-0829* (2013)

[Int16a] International Center for Diffraction Data. *PDF-Nummer: 04-014-1556* (2016)

[Int16b] International Center for Diffraction Data. *PDF-Nummer: 04-017-5076* (2016)

[Int16c] International Center for Diffraction Data. *PDF-Nummer: 04-017-5077* (2016)

[Isa09] M. Isaac und D. P. van Vuuren. Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change. *Energy Policy* **37**, 507–521 (2009)

[Jak07] G. Jakob, T. Eichhorn, M. Kallmayer und H. J. Elmers. Correlation of electronic structure and martensitic transition in epitaxial Ni_2MnGa films. *Physical Review B* **76**, 174407 (2007)

[Jin02] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S. M. Allen, R. C. O'Handley und T. Y. Hsu. Empirical mapping of Ni–Mn–Ga properties with composition and valence electron concentration. *Journal of Applied Physics* **91**, 8222 (2002)

[Jou59] J. P. Joule. On some thermo-dynamic properties of solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149**, 91–131 (1859)

[Kai06] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami und T. Kanomata. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$ polycrystalline alloy. *Applied Physics Letters* **88**, 192513 (2006)

[Kal09] M. Kallmayer, P. Pörsch, T. Eichhorn, H. Schneider, C. A. Jenkins, G. Jakob und H. J. Elmers. Compositional dependence of element-specific magnetic moments in Ni_2MnGa films. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 084008 (2009)

[Kau10] S. Kaufmann, U. K. Rößler, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler. Adaptive Modulations of Martensites. *Physical Review Letters* **104**, 145702 (2010)

[Kau11] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U. K. Rößler, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz und S. Fähler. Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily. *New Journal of Physics* **13**, 053029 (2011)

[Kha91] A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro und S. Semenovskaya. Adaptive phase formation in martensitic transformation. *Physical Review B* **43**, 10832–10843 (1991)

[Kim13] J.-Y. Kim, L. Yao und S. van Dijken. Coherent piezoelectric strain transfer to thick epitaxial ferromagnetic films with large lattice mismatch. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 082205 (2013)

[Kla13] P. Klaer, H. C. Herper, P. Entel, R. Niemann, L. Schultz, S. Fähler und H. J. Elmers. Electronic structure of the austenitic and martensitic state of magnetocaloric Ni-Mn-In Heusler alloy films. *Physical Review B* **88**, 174414 (2013)

[Kre05] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa und A. Planes. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nature Materials* **4**, 450–454 (2005)

[Kre06] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa und A. Planes. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *Physical Review B* **73**, 174413 (2006)

[Kre07a] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, X. Moya, L. Mañosa und A. Planes. Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn. *Journal of Applied Physics* **102**, 033903 (2007)

[Kre07b] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, A. Planes, Y. Elerman, A. Yücel und E. F. Wassermann. Electronic aspects of the martensitic transition in Ni–Mn based Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2788–2789 (2007)

[Kru15] B. Krumme, A. Auge, H. C. Herper, I. Opahle, D. Klar, N. Teichert, L. Joly, P. Ohresser, J. Landers, J. P. Kappler, P. Entel, A. Hütten und H. Wende. Element-specific electronic structure and magnetic properties of an epitaxial $Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}$ thin film at the austenite-martensite transition. *Physical Review B* **91**, 214417 (2015)

[Kus10] S. Kustov, I. Golovin, M. L. Corró und E. Cesari. Isothermal martensitic transformation in metamagnetic shape memory alloys. *Journal of Applied Physics* **107**, 053525 (2010)

[KW14] S. Kauffmann-Weiss, S. Hamann, L. Reichel, A. Siegel, V. Alexandrakis, R. Heller, L. Schultz, A. Ludwig und S. Fähler. The Bain library: A Cu-Au buffer template for a continuous variation of lattice parameters in epitaxial films. *APL Materials* **2**, 046107 (2014)

[Lan04] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko und V. K. Lindroos. Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni–Mn–Ga alloys. *Journal of Applied Physics* **95**, 8074–8078 (2004)

[Lee00] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak und F. Tsui. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric $BaTiO_3$ substrate. *Applied Physics Letters* **77**, 3547–3549 (2000)

[Lei11] P. Leicht, A. Laptev, M. Fonin, Y. Luo und K. Samwer. Microstructure and atomic configuration of the (001)-oriented surface of epitaxial Ni–Mn–Ga thin films. *New Journal of Physics* **13**, 033021 (2011)

[Lev06] A. A. Levin, C. Thiele, P. Paufler und D. C. Meyer. In-situ X-ray investigation of a $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-28%$PbTiO_3$ single-crystal plate in an external electric field. *Applied Physics A* **84**, 37–45 (2006)

[Liu08] J. Liu, N. Scheerbaum, J. Lyubina und O. Gutfleisch. Reversibility of magnetostructural transition and associated magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co. *Applied Physics Letters* **93**, 102512 (2008)

[Liu12] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore und O. Gutfleisch. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nature Materials* **11**, 620–626 (2012)

[Liu14] Y. Liu, I. C. Infante, X. Lou, L. Bellaiche, J. F. Scott und B. Dkhil. Giant Room-Temperature Elastocaloric Effect in Ferroelectric Ultrathin Films. *Advanced Materials* **26**, 6132–6137 (2014)

[Liu16] Y. Liu, L. C. Phillips, R. Mattana, M. Bibes, A. Barthélémy und B. Dkhil. Large reversible caloric effect in FeRh thin films via a dual-stimulus multicaloric cycle. *Nature Communications* **7**, 11614 (2016)

[Luo11] Y. Luo, P. Leicht, A. Laptev, M. Fonin, U. Rüdiger, M. Laufenberg und K. Samwer. Effects of film thickness and composition on the structure and martensitic transition of epitaxial off-stoichiometric Ni–Mn–Ga magnetic shape memory films. *New Journal of Physics* **13**, 013042 (2011)

[Lyu08] J. Lyubina, K. Nenkov, L. Schultz und O. Gutfleisch. Multiple Metamagnetic Transitions in the Magnetic Refrigerant La(Fe,Si)$_{13}$H$_x$. *Physical Review Letters* **101**, 177203 (2008)

[Lyu10] J. Lyubina, R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz und O. Gutfleisch. Novel Design of La(Fe,Si)$_{13}$ Alloys Towards High Magnetic Refrigeration Performance. *Advanced Materials* **22**, 3735–3739 (2010)

[Lyu17] J. Lyubina. Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 053002 (2017)

[Ma11] Jing Ma, Jiamian Hu, Zheng Li und Ce-Wen Nan. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films. *Advanced Materials* **23**, 1062–1087 (2011)

[Mac15] R. Machavarapu und G. Jakob. Investigations on Ni-Co-Mn-Sn thin films: Effect of substrate temperature and Ar gas pressure on the martensitic transformations and exchange bias properties. *AIP Advances* **5**, 037108 (2015)

[Mañ10] L. Mañosa, D. Gonzalez-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy und M. Acet. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy. *Nature Materials* **9**, 478–481 (2010)

[Mañ14] L. Mañosa, E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, B. Emre, S. Yüce, S. Fabbrici und F. Albertini. Barocaloric effect in metamagnetic shape memory alloys. *physica status solidi (b)* **251**, 2114–2119 (2014)

[Mar02] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta und B. Martínez. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys. *Physical Review B* **66**, 224413 (2002)

[Mar03] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle und A. Labarta. Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys. *Physical Review B* **68**, 094401 (2003)

[Moy06] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet und E. F. Wassermann. Martensitic transition and magnetic properties in Ni–Mn–X alloys. *Materials Science and Engineering: A* **438–440**, 911–915 (2006)

[Moy07] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. F. Wassermann und T. Krenke. Cooling and heating by adiabatic magnetization in the $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ magnetic shape-memory alloy. *Physical Review B* **75**, 184412 (2007)

[Moy12] X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati, L. C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M. E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi und N. D. Mathur. Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films due to strain. *Nature Materials* **12**, 52–58 (2012)

[Moy14] X. Moya, S. Kar-Narayan und N. D. Mathur. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Materials* **13**, 439–450 (2014)

[Mur14] J. K. Murthy und A. Venimadhav. Multicaloric effect in multiferroic Y_2CoMnO_6. *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**, 445002 (2014)

[Nay10] A. K. Nayak, K. G. Suresh und A. K. Nigam. Magnetic, electrical, and magnetothermal properties in Ni–Co–Mn–Sb Heusler alloys. *Journal of Applied Physics* **107**, 09A927 (2010)

[Nie10] R. Niemann, O. Heczko, L. Schultz und S. Fähler. Metamagnetic transitions and magnetocaloric effect in epitaxial Ni–Co–Mn–In films. *Applied Physics Letters* **97**, 222507 (2010)

[Nie12a] R. Niemann, U. K. Rößler, M. E. Gruner, O. Heczko, L. Schultz und S. Fähler. The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys. *Advanced Engineering Materials* **14**, 562–581 (2012)

[Nie12b] R. Niemann, L. Schultz und S. Fähler. Growth of sputter-deposited metamagnetic epitaxial Ni-Co-Mn-In films. *Journal of Applied Physics* **111**, 093909 (2012)

[Nie15] R. Niemann. *Nukleation und Wachstum des adaptiven Martensits in epitaktischen Schichten der Formgedächtnislegierung Ni-Mn-Ga*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2015)

[Nie17a] R. Niemann, A. Backen, S. Kauffmann-Weiss, C. Behler, U. K. Rößler, H. Seiner, O. Heczko, K. Nielsch, L. Schultz und S. Fähler. Nucleation and growth of hierarchical martensite in epitaxial shape memory films. *Acta Materialia* **132**, 327–334 (2017)

[Nie17b] R. Niemann und S. Fähler. Geometry of adaptive martensite in Ni-Mn-based Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **703**, 280–288 (2017)

[Nik90] S. A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A. M. Tishin, M. P. Annaorazov, K. A. Asatryan und A. L. Tyurin. The magnetocaloric effect in $Fe_{49}Rh_{51}$ compound. *Physics Letters A* **148**, 363–366 (1990)

[Noh02] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao und Z.-G. Ye. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-x$PbTiO_3$. *Physical Review B* **66**, 054104 (2002)

[Oll15] K. Ollefs, C. Schöppner, I. Titov, R. Meckenstock, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. Liu, O. Gutfleisch, M. Farle, H. Wende und M. Acet. Magnetic ordering in magnetic shape memory alloy Ni-Mn-In-Co. *Physical Review B* **92**, 224429 (2015)

[Pah13] P. Pahlke, S. Trommler, B. Holzapfel, L. Schultz und R. Hühne. Dynamic variation of biaxial strain in optimally doped and underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. *Journal of Applied Physics* **113**, 123907 (2013)

[Par97] S.-E. Park und T. R. Shrout. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physics* **82**, 1804–1811 (1997)

[Par03] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini und A. Paoluzi. Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ Heusler alloy. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **32**, 303–307 (2003)

[Pat53] J. R. Patel und M. Cohen. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. *Acta Metallurgica* **1**, 531–538 (1953)

[Pat10] A. K. Pathak, I. Dubenko, C. Pueblo, S. Stadler und N. Ali. Magnetism and magnetocaloric effects in $Ni_{50}Mn_{35-x}Co_xIn_{15}$ Heusler alloys. *Journal of Applied Physics* **107**, 09A907 (2010)

[Pec97] V. K. Pecharsky und K. A. Gschneidner, Jr. Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$. *Physical Review Letters* **78**, 4494–4497 (1997)

[Per10] J. Peräntie, J. Hagberg, A. Uusimäki und H. Jantunen. Electric-field-induced dielectric and temperature changes in a ⟨011⟩-oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystal. *Physical Review B* **82**, 134119 (2010)

[PL12] J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, S. Kustov, D. Salas und E. Cesari. Effect of magnetic field on the isothermal transformation of a Ni–Mn–In–Co magnetic shape memory alloy. *Intermetallics* **28**, 144–148 (2012)

[Pla09] A. Planes, L. Mañosa und M. Acet. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 233201 (2009)

[Pla14] A. Planes, T. Castán und A. Saxena. Thermodynamics of multicaloric effects in multiferroics. *Philosophical Magazine* **94**, 1893–1908 (2014)

[Pon00] J. Pons, V. A. Chernenko, R. Santamarta und E. Cesari. Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys. *Acta Materialia* **48**, 3027–3038 (2000)

[Por12] G. Porcari, F. Cugini, S. Fabbrici, C. Pernechele, F. Albertini, M. Buzzi, M. Mangia und M. Solzi. Convergence of direct and indirect methods in the magnetocaloric study of first order transformations: The case of Ni-Co-Mn-Ga Heusler alloys. *Physical Review B* **86**, 104432 (2012)

[Pri13] K. R. Priolkar, P. A. Bhobe, D. N. Lobo, S. W. D'Souza, S. R. Barman, A. Chakrabarti und S. Emura. Antiferromagnetic exchange interactions in the $Ni_2Mn_{1.4}In_{0.6}$ ferromagnetic Heusler alloy. *Physical Review B* **87**, 144412 (2013)

[Pri14] K. R. Priolkar. Role of local disorder in martensitic and magnetic interactions in Ni–Mn based ferromagnetic shape memory alloys. *physica status solidi (b)* **251**, 2088–2096 (2014)

[Ran15] P. Ranzieri, M. Campanini, S. Fabbrici, L. Nasi, F. Casoli, R. Cabassi, E. Buffagni, V. Grillo, C. Magén, F. Celegato, G. Barrera, P. Tiberto und F. Albertini. Achieving Giant Magnetically Induced Reorientation of Martensitic Variants in Magnetic Shape-Memory Ni-Mn-Ga Films by Microstructure Engineering. *Advanced Materials* **27**, 4760–4766 (2015)

[Rec10] V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Kustov und E. Cesari. Entropy change linked to the magnetic field induced martensitic transformation in a Ni–Mn–In–Co shape memory alloy. *Journal of Applied Physics* **107**, 053501 (2010)

[Rom13] J. Romberg, C. Hürrich, M. Pötschke, S. Kauffmann-Weiss, U. Gaitzsch, S. Roth, P. Müllner und L. Schultz. Geometric factors on magnetically driven actuation behaviour for polycrystalline Ni–Mn–Ga and its composites. *Journal of Alloys and Compounds* **577**, 344–347 (2013)

[Roy28] L. Royer. Experimental research on parallel growth on mutual orientation of crystals of different species. *Bulletin de la société française de minéralogy* **51**, 7–159 (1928)

[SA08] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, C. Gómez-Polo und J. A. Rodríguez-Velamazán. Correlation between composition and phase transformation temperatures in Ni–Mn–Ga–Co ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia* **56**, 5370–5376 (2008)

[Sch17] B. Schleicher, D. Klar, K. Ollefs, A. Diestel, D. Walecki, E. Weschke, L. Schultz, K. Nielsch, S. Fähler, H. Wende und M. E. Gruner. Electronic structure and magnetism of epitaxial Ni–Mn–Ga(-Co) thin films with partial disorder: a view across the phase transition. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 465005 (2017)

[Seg12] C. Segui und E. Cesari. Composition and atomic order effects on the structural and magnetic transformations in ferromagnetic Ni–Co–Mn–Ga shape memory alloys. *Journal of Applied Physics* **111**, 043914 (2012)

[Shm01] U. Shmueli. Reciprocal space in crystallography. In U. Shmueli (Ed.), *International Tables for Crystallography*, Band B 2–9. Springer Netherlands (2001)

[Sie11] M. Siewert, M. E. Gruner, A. Dannenberg, A. Chakrabarti, H. C. Herper, M. Wuttig, S. R. Barman, S. Singh, A. Al-Zubi, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Gillessen, R. Dronskowski und P. Entel. Designing shape-memory Heusler alloys from first-principles. *Applied Physics Letters* **99**, 191904 (2011)

[Sie12] M. Siewert, M. E. Gruner, A. Hucht, H. C. Herper, A. Dannenberg, A. Chakrabarti, N. Singh, R. Arróyave und P. Entel. A First-Principles Investigation of the Compositional Dependent Properties of Magnetic Shape Memory Heusler Alloys. *Advanced Engineering Materials* **14**, 530–546 (2012)

[Sok14] V. Sokolovskiy, A. Grünebohm, V. Buchelnikov und P. Entel. Ab Initio and Monte Carlo Approaches For the Magnetocaloric Effect in Co- and In-Doped Ni-Mn-Ga Heusler Alloys. *Entropy* **16**, 4992–5019 (2014)

[SP10] D. E. Soto-Parra, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, H. Flores-Zúñiga, F. Alvarado-Hernández, R. A. Ochoa-Gamboa, J. A. Matutes-Aquino und D. Ríos-Jara. Fe and Co selective substitution in Ni_2MnGa: Effect of magnetism on relative phase stability. *Philosophical Magazine* **90**, 2771–2792 (2010)

[Spa10] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong und R. Ramesh. Multiferroics: past, present, and future. *Physics Today* **63**, 38–43 (2010)

[ST14] E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, C. Frontera und L. Mañosa. Barocaloric and magnetocaloric effects in $Fe_{49}Rh_{51}$. *Physical Review B* **89**, 214105 (2014)

[ST15] E. Stern-Taulats, A. Planes, P. Lloveras, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Pramanick, S. Majumdar, S. Yüce, B. Emre, C. Frontera und L. Mañosa. Tailoring barocaloric and magnetocaloric properties in low-hysteresis magnetic shape memory alloys. *Acta Materialia* **96**, 324–332 (2015)

[Tef12] M. Y. Teferi, V. S. Amaral, A. C. Lounrenco, S. Das, J. S. Amaral, D. V. Karpinsky, N. Soares, N. A. Sobolev, A. L. Kholkin und P. B. Tavares. Magnetoelectric coupling in multiferroic heterostructure of rf-sputtered Ni–Mn–Ga thin film on PMN–PT. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 1882–1886 (2012)

[Teg02] O. Tegus, E. Brück, K. H. J. Buschow und F. R. de Boer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature* **415**, 150–152 (2002)

[Tei15] N. Teichert, D. Kucza, O. Yildirim, E. Yuzuak, I. Dincer, A. Behler, B. Weise, L. Helmich, A. Boehnke, S. Klimova, A. Waske, Y. Elerman und A. Hütten. Structure and giant inverse magnetocaloric effect of epitaxial Ni-Co-Mn-Al films. *Physical Review B* **91**, 184405 (2015)

[Thi05] C. Thiele, K. Dörr, S. Fähler, L. Schultz, D. C. Meyer, A. A. Levin und P. Paufler. Voltage-controlled epitaxial strain in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$/$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(001) films. *Applied Physics Letters* **87**, 262502 (2005)

[Thi07] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel und L. Schultz. Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in $La_{0.7}A_{0.3}MnO_3$/PMN-PT(001) (A=Sr,Ca). *Physical Review B* **75**, 054408 (2007)

[Tho78] W. Thomson. II. On the thermoelastic, thermomagnetic, and pyroelectric properties of matter. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **5**, 4–27 (1878)

[Tho08a] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U. K. Rößler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz und S. Fähler. Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial Ni–Mn–Ga films grown on MgO(001). *New Journal of Physics* **10**, 023040 (2008)

[Tho08b] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler. Stress induced martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films deposited on MgO(001). *Applied Physics Letters* **92**, 192515 (2008)

[Tho09] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, Y. Wai Lai, J. McCord, S. Kaufmann, L. Schultz und S. Fähler. Stray-Field-Induced Actuation of Free-Standing Magnetic Shape-Memory Films. *Advanced Materials* **21**, 3708–3711 (2009)

[Tis90] A. M. Tishin. Magnetocaloric effect in strong magnetic fields. *Cryogenics* **30**, 127–136 (1990)

[Tis03] A. M. Tishin und Y. I. Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*. IOP Publishing Ltd (2003)

[Tka15] A. Tkach, A. Kehlberger, F. Büttner, G. Jakob, S. Eisebitt und M. Kläui. Electric field modification of magnetotransport in Ni thin films on (011) PMN-PT piezosubstrates. *Applied Physics Letters* **106**, 062404 (2015)

[Tsu00] F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath und C. B. Eom. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ thin films. *Applied Physics Letters* **76**, 2421–2423 (2000)

[Uij09] M. A. Uijttewaal, T. Hickel, J. Neugebauer, M. E. Gruner und P. Entel. Understanding the Phase Transitions of the Ni_2MnGa Magnetic Shape Memory System from First Principles. *Physical Review Letters* **102**, 035702 (2009)

[Urs16] H. Ursic, V. Bobnar, B. Malic, C. Filipic, M. Vrabelj, S. Drnovsek, Y. Jo, M. Wencka und Z. Kutnjak. A multicaloric material as a link between electrocaloric and magnetocaloric refrigeration. *Scientific Reports* **6**, 26629 (2016)

[Vop13] M. M. Vopson. Theory of giant-caloric effects in multiferroic materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 345304 (2013)

[Wan00] Z. Wang, M. Matsumoto, T. Abe, K. Oikawa, J. Qiu, T. Takagi und J. Tani. Properties of Ni_2MnGa Shape Memory Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering. In *Shape Memory Materials*, Band 327 in *Materials Science Forum* 489–492. Trans Tech Publications (2000)

[Wan16] C. Wang, Y. Hu, D. Wang, Q. Cao, Y. Shao, J. Liu, H. Zhang und Y. Du. Electric control of magnetism and magnetocaloric effects in $LaFe_{11.4}Si_{1.6}H_{1.5}$ using ferroelectric PMN–PT. *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 405003 (2016)

[Way98] C. M. Wayman und K. Otsuka. *Shape memory materials*. Cambridge University Press (1998)

[Web69] P. J. Webster. Heusler Alloys. *Contemporary Physics* **10**, 559–577 (1969)

[Wei17] P. Weiss und A. Piccard. Le phénomène magnétocalorique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **7**, 103–109 (1917)

[Won08] R. Wongmaneerung, R. Guo, A. Bhalla, R. Yimnirun und S. Ananta. Thermal expansion properties of PMN–PT ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* **461**, 565–569 (2008)

[Xu03] G. Xu, D. Viehland, J. F. Li, P. M. Gehring und G. Shirane. Evidence of decoupled lattice distortion and ferroelectric polarization in the relaxor system PMN-*x*PT. *Physical Review B* **68**, 212410 (2003)

[Yan13] B. Yang, Z. B. Li, Y. D. Zhang, G. W. Qin, C. Esling, O. Perroud, X. Zhao und L. Zuo. Microstructural features and orientation correlations of non-modulated martensite in Ni–Mn–Ga epitaxial thin films. *Acta Materialia* **61**, 6809–6820 (2013)

[Yan14] L. Yang, Y. Zhao, S. Zhang, P. Li, Y. Gao, Y. Yang, H. Huang, P. Miao, Y. Liu, A. Chen, C. W. Nan und C. Gao. Bipolar loop-like non-volatile strain in the (001)-oriented $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals. *Scientific Reports* **4**, 4591 (2014)

[Yu07] S. Y. Yu, L. Ma, G. D. Liu, Z. H. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang und X. X. Zhang. Magnetic field-induced martensitic transformation and large magnetoresistance in NiCoMnSb alloys. *Applied Physics Letters* **90**, 242501 (2007)

[Zek05] D. Zekria, V. A. Shuvaeva und A. M. Glazer. Birefringence imaging measurements on the phase diagram of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 1593–1600 (2005)

[Zel14] M. Zelený, A. Sozinov, L. Straka, T. Björkman und R. M. Nieminen. First-principles study of Co- and Cu-doped Ni_2MnGa along the tetragonal deformation path. *Physical Review B* **89**, 184103 (2014)

[Zha16] Y. Zhang, Y. Chen, M. Mietschke, L. Zhang, F. Yuan, S. Abel, R. Hühne, K. Nielsch, J. Fompeyrine, F. Ding und O. G. Schmidt. Monolithically Integrated Microelectromechanical Systems for On-Chip Strain Engineering of Quantum Dots. *Nano Letters* **16**, 5785–5791 (2016)

Eigene Veröffentlichungen

[1] **B. Schleicher**, D. Klar, K. Ollefs, A. Diestel, D. Walecki, E. Weschke, L. Schultz, K. Nielsch, S. Fähler, H. Wende, M. E. Gruner. Electronic structure and magnetism of epitaxial Ni-Mn-Ga(-Co) thin films with partial disorder: A view across the phase transition. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 465005 (2017)

[2] **B. Schleicher**, R. Niemann, S. Schwabe, R. Hühne, L. Schultz, K. Nielsch, S. Fähler. Reversible tuning of magnetocaloric Ni-Mn-Ga-Co thin films on ferroelectric PMN-PT substrates. *Scientific Reports* **7**, 14462 (2017)

[3] L. Helmich, M. Bartke, N. Teichert, **B. Schleicher**, S. Fähler, A. Hütten. Gadolinium thin films as benchmark for magneto-caloric thin films. *AIP Advances* **7**, 056429 (2017)

[4] **B. Schleicher**, R. Niemann, A. Diestel, R. Hühne, L. Schultz, S. Fähler. Epitaxial Ni-Mn-Ga-Co thin films on PMN-PT substrates for multicaloric applications. *Journal of Applied Physics* **118**, 53906 (2015)

[5] A. Diestel, R. Niemann, **B. Schleicher**, S. Schwabe, L. Schultz, S. Fähler. Field-temperature phase diagrams of freestanding and substrate-constrained epitaxial Ni-Mn-Ga-Co films for magnetocaloric applications. *Journal of Applied Physics* **118**, 23908 (2015)

Danksagung

Im Folgenden möchte ich all Jenen danken, die zur Anfertigung der vorliegenden Dissertation auf verschiedenste Art und Weise beigetragen haben.

Zunächst bedanke ich mich bei **Prof. Dr. Ludwig Schultz** für die schon frühzeitige Aufnahme in das IFW als studentische Hilfskraft, die stets hervorragenden Arbeitsbedingungen sowie die Übernahme des Erstgutachtens. **Prof. (apl.) Dr. Gerhard Jakob** danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke dem Leiter meiner Arbeitsgruppe **Dr. Sebastian Fähler** für die Möglichkeit, meine Dissertation über dieses spannende und komplexe Thema schreiben zu können, die zahlreichen Gedankenanstöße, Diskussionen, das Korrekturlesen der Arbeit sowie die idealen Arbeitsbedingungen innerhalb des DFG Schwerpunktprogramms SPP 1599 mit so manchen Dienstreisen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei den „Ferroic Cooling"-Projektpartnern für die vielen Diskussionen und Motivation bei diversen Treffen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung bedanken. Außerdem danke ich **Svea Fleischer** für die unterschiedlichsten organisatorischen Dienste sowie ihren ständigen Durchblick in der Bürokratie.

Den größten Anteil daran, motiviert auf Arbeit zu gehen, haben sicherlich die Kollegen und Mitstreiter. Zu ganz besonderem Dank bin ich dabei **Anett Förster** und **Dr. Robert Niemann** verpflichtet, die mir experimentell und vor allem fachlich den Einstieg in das Themengebiet der Heusler-Legierungen und Magnetokalorik sehr erleichtert haben. Vielen Dank für das geduldige Beantworten jeglicher Fragen, die vielen hilfreichen Hinweise sowie das Korrekturlesen der Arbeit. Außerdem danke ich Dr. Niemann für die Unterstützung bei den strukturellen Analysen und dem „Business-Monday" sowie die idealen Besuche internationaler Konferenzen. Ebenso bedanke ich mich bei **Stefan Schwabe** für seine Unterstützung bei der Analyse und Auswertung der Röntgendaten, das Anfertigen von CAD-Modellen sowie die Übernahme einiger Messungen, wofür ich mich auch bei **Klara Lünser** bedanke. Ebenso möchte ich **Dr. Ruben Hühne** für die Diskussionen und Hinweise zu PMN-PT und Röntgenuntersuchungen und **Michael Mietschke** außerdem für die angenehme Bürozeit und seine Toleranz meines in den letzten Monaten etwas chaotischen Schreibtischs danken. **Bruno Weise**, **Alexander Funk** und **Dr. Anja Waske** danke ich für die technische Unterstützung am PPMS und SQUID sowie die Möglichkeit, diese Geräte nutzen zu können. Für weitere technische

Unterstützung im Labor danke ich **Michael Kühnel** und **Ulrike Besold**. **Juliane Scheiter** danke ich für die Untersuchung der Schichtdicke mittels FIB. **Dr. Markus E. Gruner** danke ich für die Einblicke in die theoretische Betrachtung der magnetischen Kopplung in Ni-Mn-basierten Heusler-Legierungen.

Weiterhin danke ich den ehemaligen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe **Dr. Sandra Kauffmann-Weiss**, **Dr. Anja Backen** und **Dr. Ludwig Reichel** für die freundliche Aufnahme sowie **Dr. Juliane Thielsch**, **Dr. Claudia Hengst**, **Dr. Anja Bonatto-Minella**, **Anett Förster**, **Torsten Mix** und **Florian Bittner** für die schönen Mittagspausen und Mensabesuche.

Natürlich wäre das Anfertigen der vorliegenden Arbeit ohne Unterstützung im privaten Umfeld so nicht möglich gewesen. Daher danke ich auch meiner **Familie** und **Freunden** für die Unterstützung während meiner Promotionszeit, insbesondere meinem Bruder **David Schleicher** für die schöne WG-Zeit und **Dominik Bader** für seine Hinweise und Korrekturvorschläge.

Danke!

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 wird anerkannt.
Diese Arbeit wurde am Institut für Metallische Werkstoffe am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e. V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Ludwig Schultz und PD Dr. Sebastian Fähler angefertigt.

Benjamin Schleicher
Dresden, 11. August 2017