

Entwicklung von Fe₇₀Pd₃₀-Dünnschichtsensoren zur Bestimmung von Dehnung mittels des inversen magnetischen Formgedächtniseffektes

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)



der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Christoph Bechtold

Kiel

November 2010

1. Gutachter

Prof. Dr. Eckhard Quandt

2. Gutachter

Prof. Dr. Franz Faupel

(ggf. 3. Gutachter)

Prof. Dr. Manfred Wuttig

Datum der mündlichen Prüfung

17.12.2010

Kurzfassung

Magnetische Formgedächtnismaterialien bieten die Möglichkeit, große Längenänderungen mit technisch realisierbaren Magnetfeldern zu erreichen, und werden daher insbesondere im Hinblick auf den Einsatz als Aktoren weiterentwickelt. Andererseits lassen sich ebenso neuartige Sensoren für mechanische Größen realisieren, die Vorteile gegenüber etablierten Systemen aufweisen. Beispielsweise sind Sensoren denkbar, die hohe Dehnungen über einen Bereich von mehreren % Dehnung detektieren und berührungslos über eine kurze Distanz ausgelesen werden können. Sensoren basierend auf magnetischen Formgedächtnislegierungen sind jedoch weltweit weitaus weniger untersucht und stellen das Thema dieser Arbeit dar.

Ein erarbeitetes Sensorkonzept zur Bestimmung der Dehnung, das für alle invers magnetostriktiven Materialien verwendet werden kann und das auf dem Prinzip der Frequenzmischung beruht, wird vorgestellt. Ein Vorteil dieses Konzeptes ist ein Mess-Signal, das sich nahezu perfekt linear zur Dehnung des Materials verhält, äußerst sensitiv auf Veränderungen der Dehnung reagiert und unempfindlich gegenüber typischen Querempfindlichkeiten ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist es weiterhin, die magnetische Formgedächtnislegierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ mittels Dünnschichttechniken herzustellen und für den Einsatz im Sensorsystem zu optimieren, was die Charakterisierung des Schichtwachstums und der Mikrostruktur, sowie der magnetischen und mechanischen Eigenschaften umfasst. Es wird gezeigt, dass in den hergestellten, freitragenden Filmen mit polykristalliner Struktur keine spannungsinduzierte Verschiebung der Zwillingsgrenzen stattfindet, da diese durch die hohe Dichte der Korngrenzen behindert wird. Da der magnetische Formgedächtniseffekt am ausgeprägtesten in Einkristallen auftritt, werden epitaktische Schichten auf einkristallinen Substraten hergestellt, wobei kohärentes Wachstum bis hin zu hohen Schichtdicken im μm -Bereich erreicht werden kann. Die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle kann dabei aufgrund ihrer mechanisch weichen Eigenschaften durch die vom Substrat vorgegebenen Gitterparameter gedehnt aufwachsen und diese Dehnung durch die Wahl des Substrats über einen großen Bereich variiert werden. Durch nasschemische Ätzprozesse lassen sich ver-

wendete Gold-Opferschichten entfernen, sodass freitragende, einkristalline Schichten für das Sensorsystem zur Verfügung stehen. Ein martensitisches Entzwilligungsplateau im Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird jedoch auch in diesen Schichten nicht beobachtet, da durch die Verwendung der epitaktischen Gold-Zwischenschicht zwar ein künstlich hergestellter, einvarianter Martensit besteht, das c/a -Verhältnis der Einheitszelle jedoch im Vergleich zu Phasen, die den magnetischen Formgedächtniseffekt aufweisen, immer noch gering ist.

Abstract

Magnetic shape memory materials achieve large length changes on the application of practible magnetic fields and are therefore particularly interesting for the use in actuators. On the other hand, novel sensors for the detection of mechanical properties can be realized that have advantages over established systems. For instance, sensors for the detection very high strains in the range of several percent that can be remotely interrogated over short distances are thinkable. Sensor systems based on magnetic shape memory materials are however worldwide much less investigated and form the topic of this work.

A designed sensor concept to determine strain is proposed that can be applied to all invers magnetostrictive materials and that is based on the frequency mixing technique, i.e. the use of multiple alternating magnetic fields with different frequencies. The advantage of such a system is a measurement signal that shows a nearly perfect linear dependence on the materials' strain, that is highly sensitive to changes in strain and that is stable against typical cross-sensitivities.

The aim of this work is furthermore to deposit the magnetic shape memory alloy $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ using thin film deposition techniques and to optimize these films in respect to the use in the sensor system. This includes the characterization of film growth, microstructure, as well as magnetic and mechanical properties. It is shown that in the fabricated, freestanding films with polycrystalline microstructure the stress-induced movement of martensitic twin boundaries is hindered by the high density of grain boundaries. Since the magnetic shape memory effect is most pronounced in single crystals, epitaxial films are developed using single crystalline substrates. The coherent growth

of these films was preserved up to very high film thicknesses in the range of one micrometer. Furthermore, due to its soft mechanical properties, the $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ unit cell can be grown in a tetragonally distorted state that is determined by the lattice parameters of the underlying substrate and the use of different substrates allows to adjust the degree of tetragonal distortion of the $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ unit cell over a large range. Using wet chemical etching processes sacrificial layers can be removed, which allows for freestanding, single crystalline films that are investigated in the sensor system. A martensitic detwinning plateau is however also not observed in these films. The freestanding, artificial, single variant martensite that is obtained using an epitaxial Au buffer layer shows a c/a -ratio that is still low compared to MSM active phases.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Mikrostrukturelle Aspekte	4
2.2	Magnetischer Formgedächtniseffekt	9
2.3	Einfluss mechanischer Spannungen auf die Magnetisierung	14
2.4	Epitaxie	17
3	Experimentelle Methoden	20
3.1	Kathodenzerstäubung	20
3.2	Strukturelle Charakterisierung	24
3.2.1	Röntgenbeugung	24
3.2.2	Ionenfeinstrahl	28
3.2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	29
3.3	Magnetische Charakterisierung	30
3.3.1	Vibrationsmagnetometrie	30
3.3.2	Magnetostruktionsmessung	32
3.3.3	Magneto-optischer Kerr-Effekt	33
3.4	Mechanische Charakterisierung	35
4	Messmethode zur Bestimmung der Dehnung in magnetostriktiven Materialien	37
4.1	Simulationsergebnisse	37
4.2	Messprinzip und Versuchsaufbau	45
4.3	Anwendung der Messmethode auf nanokristalline $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{15,5}\text{Si}_7$ - Bänder	48
4.4	Methode zur Rekonstruktion der Magnetisierungskurve	53
5	Magnetischer Formgedächtnis-Effekt im $\text{Fe}_{69,6}\text{Pd}_{30,4}$-Einkristall	60

6	Mikrostruktur, mechanische und magnetische Eigenschaften von Fe₇₀Pd₃₀- Filmen	67
6.1	Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Filme	67
6.1.1	Zusammensetzung und Gitterstruktur	67
6.1.2	Magnetische und magnetostriktive Eigenschaften	68
6.1.3	Einfluss von Wärmebehandlung auf strukturelle und magnetische Eigenschaften	70
6.1.4	Herstellung und Eigenschaften freitragender Schichten	73
6.1.5	Anwendung der Messmethode zur Dehnungsbestimmung auf frei- tragende, polykristalline Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Schichten	81
6.2	Epitaktisches Wachstum gesputterter Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Filme mit hohen Filmdicken	83
6.2.1	Fe ₇₀ Pd ₃₀ auf MgO mit Cr-Zwischenschicht	87
6.2.2	Fe ₇₀ Pd ₃₀ auf MgO mit Cr/Au-Zwischenschicht	91
6.2.3	Fe ₇₀ Pd ₃₀ auf MgO mit Cr/Mn ₃ Ir-Zwischenschicht	96
6.2.4	Vergleich des Schichtwachstums auf den verschiedenen Zwischen- schichten	99
6.2.5	Dehnungsbestimmung an freitragenden, epitaktisch gewachsenen Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Filmen	101
7	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	106
7.1	Messmethode	106
7.2	Schichtentwicklung	111
7.3	Ausblick	114
	Literaturverzeichnis	123
	Eigene Publikationen	124
	Patentanmeldungen	125
	Symbolverzeichnis	127
A	Anhang: Röntgenbeugungsdaten	129

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau eines berührungslos auslesbaren, magneto-elastischen Dehnungssensors	3
2.1	Gleichgewichts-Phasendiagramm der Legierung Fe-Pd	4
2.2	Abhängigkeit der Martensit- <i>start</i> -Temperatur vom Pd-Gehalt	5
2.3	Bain-Pfad: bcc – fcc Übergang durch eine uniaxiale, tetragonale Verzerrung	6
2.4	Oberfläche von martensitischen Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Phasen	7
2.5	Temperaturabhängigkeit der Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Gitterparameter	8
2.6	Magnetische Domänen und martensitische Zwillinge in MFG-Legierungen	9
2.7	Mobilität der Zwillingsgrenzen und magnetische Anisotropie	10
2.8	Einfluss von Magnetfeld und mechanischer Spannung auf die Verteilung der Martensitvarianten in MFG-Legierungen	12
2.9	Magneto-elastisches Verhalten in Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie	13
2.10	Magnetisierungskurven invers magnetostriktiver Materialien bei unterschiedlichen mechanischen Spannungen	15
2.11	Magnetische Domänen unter dem Einfluss von Zugspannung	16
2.12	Einfluss der Dehnung in Ni ₂ MnGa-Einkristallen auf das Magnetisierungsverhalten	16
2.13	Mögliche Wachstumsbeziehungen zwischen Substrat und Film	17
2.14	(Semi-)Kohärentes epitaktisches Wachstum	18
3.1	Prinzip der Filmherstellung mittels Kathodenzerstäubung	20
3.2	Kathodenzerstäubung mit planarem Magnetron	22
3.3	Röntgenbeugung in Bragg-Brentano Geometrie	24
3.4	Texturbestimmung mittels 4-Kreis Goniometer	26
3.5	Polfigurdarstellung eines Einkristalls	26
3.6	Vorgehensweise zur Erstellung von dünnen TEM-Proben mittels FIB	28
3.7	Elektronenbeugungsmuster eines Einkristalls im reziproken Raum	30
3.8	Vibrationsmagnetometrie	31

3.9	Probenhalter zur Bestimmung des Magnetisierungsverhaltens unter Dehnung	32
3.10	Aufbau zur Bestimmung der Joule-Magnetostriktion	33
3.11	Aufbau zur Bestimmung des magneto-optischen Kerr-Effektes	34
3.12	Mechanische Kenngrößen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm	35
4.1	Model der Signalakquisition basierend auf idealisierten magnetostriktiven Eigenschaften	38
4.2	Simulation: Abhängigkeit der Fourier-Koeffizienten vom Anisotropiefeld H_k	41
4.3	Simulation: Abhängigkeit des Mess-Signals vom Abstand zwischen magnetischem Material und Mess-Spule	42
4.4	Simulation: Verlauf des Mess-Signals bei variierender Modulationsfeldstärke	43
4.5	Mess-Prinzip basierend auf Frequenzmischung	45
4.6	Anordnung von Mess- und Modulationsspule, Prinzipskizze des elektronischen Schaltkreises	47
4.7	Phasen- und Amplitudenunterschied zwischen Schwingkreis und Oszillator bei unterschiedlichen Modulationsfeldstärken	47
4.8	VSM- und MOKE-Messungen an FeCuNbBSi-Bändern unter mechanischer Spannung	49
4.9	Anwendung der Messmethode auf FeCuNbBSi-Bänder unter Dehnung . .	50
4.10	Abstandsabhängigkeit des Mess-Signals	51
4.11	Mess-Signal bei variierender Modualtionsfeldstärke	52
4.12	Zusammenhang zwischen Dehnung und Modulationsfeldstärke in lokalen Minima	53
4.13	Verlauf der höheren Ableitungen der Langevin-Funktion als Funktion des externen Magnetfeldes	55
4.14	Experimenteller Verlauf der Real- und Imaginärteile bei den Frequenzen f_2 bis $6f_2$ in Abhängigkeit eines <i>offset</i> -Feldes	57
5.1	Röntgenbeugungsmuster eines Fe _{69,6} Pd _{30,4} -Einkristalls während der martensitischen Umwandlung	60
5.2	Anordnung zur Bestimmung der magneto-elastischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen	61
5.3	Einfluss von Temperatur und mechanischer Spannung auf die MFG-Eigenschaften des Einkristalls	62
5.4	Polarisationsmikroskopie magnetischer Domänen und Zwillingsgrenzen im Magnetfeld	64

5.5	Temperaturabhängigkeit des Magnetisierungsverhaltens des $\text{Fe}_{69,6}\text{Pd}_{30,4}$ -Einkristalls	65
6.1	Kathodenzerstäubung: Stöchiometriebestimmung von Target und Film mittels EDX	67
6.2	MOKE-Aufnahmen magnetischer Domänen in ungeglühten $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Filmen	69
6.3	Röntgenbeugungsmuster geglühter und ungeglühter Schichten	70
6.4	MOKE-Aufnahmen magnetischer Domänen in geglühten $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Filmen	71
6.5	Magnetische und magneto-elastische Eigenschaften von ungeglühten und geglühten, polykristallinen Filmen	72
6.6	VSM Messungen geglühter $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schichten bei verschiedenen mechanischen Spannungen	75
6.7	Spannungs-Dehnungs-Diagramm polykristalliner $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen	76
6.8	Korngrößenbestimmung mittels FIB	77
6.9	Strukturelle und mechanische Eigenschaften wärmebehandelter, freitragender Schichten in Abhängigkeit der Glühzeit	78
6.10	Strukturelle und mechanische Eigenschaften wärmebehandelter, freitragender Schichten in Abhängigkeit der Abkühlraten	79
6.11	Strukturelle Eigenschaften wärmebehandelter, freitragender Schichten in Abhängigkeit der Glühtemperatur	80
6.12	Anwendung der Messmethode zur Dehnungsbestimmung auf polykristalline Filme	81
6.13	TEM Untersuchung an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf MgO/Au	84
6.14	Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf MgO/Cr	87
6.15	Texturanalyse mittels Röntgenbeugung an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf MgO/Cr	88
6.16	Orientierungsbeziehung der epitaktischen Schichten auf MgO/Cr -Substrat	88
6.17	TEM Untersuchung an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf MgO/Cr	90
6.18	Strukturanalyse mittels XRD an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Au}$. . .	91
6.19	TEM Untersuchung an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Au}$	92
6.20	Orientierungsbeziehung der Schichten auf $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Au}$ -Substrat	93
6.21	Magnetisierungsverhalten freitragender, epitaktisch gewachsener $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filme	94
6.22	Mechanische Eigenschaften epitaktisch gewachsener $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filme . . .	94
6.23	Strukturanalyse mittels XRD an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen auf $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Mn}_3\text{Ir}$. .	97
6.24	Orientierungsbeziehung der Schichten auf $\text{MgO}/\text{Cr}/\text{Mn}_3\text{Ir}$ -Substrat . . .	97

6.25	TEM-Untersuchung an Fe ₇₀ Pd ₃₀ -Filmen auf MgO/Cr/Mn ₃ Ir	98
6.27	Anwendung der Messmethode auf epitaktisch gewachsene Filme: Variation der Modulationsfeldstärke	103
6.28	Anwendung der Messmethode auf epitaktisch gewachsene Filme: Variation des <i>offset</i> -Feldes	104
7.1	Vergleich der zur Dehnungsbestimmung notwendigen Modulationsfelder bei magnetostriktiven Werkstoffen und MFG-Legierungen	109

1 Einleitung

Metallische Legierungen, die den magnetischen Formgedächtniseffekt (MFG-Effekt) aufweisen, können in externen Magnetfeldern ihre Mikrostruktur und dadurch ihre Form verändern, wobei beispielsweise im System Ni_2MnGa Längenänderungen bis zu $\varepsilon = 10\%$ bei technisch realisierbaren Magnetfeldern H möglich sind [1]. Durch die Abhängigkeit von ε und H gehören sie neben piezoelektrischen und konventionell magnetostriktiven Materialien sowie thermisch aktivierten Formgedächtnislegierungen zur Klasse der „*Smart Materials*“. Deren inhärente Eigenschaft ist es, eine äußere Energie (elektrisch, magnetisch oder thermisch) über eine Formänderung in mechanische Energie umwandeln zu können. MFG-Legierungen werden in der Literatur überwiegend hinsichtlich ihres großen Potenzials als Aktoren untersucht, da neben den bisher unerreichten Dehnungen auch hohe Schaltfrequenzen im niedrigen $k\text{Hz}$ -Bereich realisierbar sind [2]. Da die Blockierspannung dieser Materialien andererseits bei wenigen MPa liegt [3], sind Positioniersysteme lediglich für leichte, beispielsweise optische Bauteile möglich. Aufgrund der hohen remanenten Dehnung bieten sich ebenfalls magnetische Schalter als potenzielles Anwendungsfeld an.

Umgekehrt lässt sich der inverse Effekt – die Änderung der Magnetisierung bzw. des Magnetisierungsverhaltens beim Anlegen einer mechanischen Spannung für Sensorsysteme mechanischer Größen nutzen. In diesem Bereich sind heute Sensoren basierend auf konventionell magnetostriktiven Materialien wie z. B. Metglas verbreitet [4]. Die Veränderung der magnetischen Eigenschaften dieser Materialien wird in der Regel dadurch detektiert, dass das invers magnetostriktive Material als Kern einer Aufnehmerspule in einem LC -Schwingkreis fungiert und so Induktivität bzw. Resonanzfrequenz verändert. Eine messtechnische günstige Erweiterung dieses Prinzips von Tyren *et al.* [5] und Tewes *et al.* [6] beruht auf der zeitlichen Modulation der Induktivität, was zusätzlich den Vorteil mit sich bringt, dass ein berührungsloses Auslesen möglich ist, das stabil gegenüber äußeren Störeinflüssen wie z. B. Veränderungen in Temperatur oder Luftfeuchtigkeit ist. Durch die Verwendung von konventionell magnetostriktiven Materialien ist der Bereich der maximalen Dehnung des Dehnungssensors jedoch stark begrenzt ($< 0,2\%$). Höhere Dehnungen, die beispielsweise in Bauteilen aus Polymeren auftreten, können daher nicht

überwacht werden. MFG-Legierungen bieten hier die Möglichkeit, den Dehnungsbereich berührungslos auslesbarer Sensoren um mehr als eine Größenordnung zu erhöhen.

Als MFG-Legierung wird in dieser Arbeit die binäre Legierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ untersucht, die eine Reihe von materialwissenschaftlich interessanten Eigenschaften aufweist. Zunächst wurde in den 60er Jahren das Invar-Verhalten dieser Legierung beobachtet (ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von fast null über einen weiten Temperaturbereich), später wurden vor allem in Japan Untersuchungen bzgl. der Anomalie des Elastizitätsmoduls (abnehmender E-Modul mit abnehmender Temperatur) und der Phasenumwandlung in die martensitische Tieftemperaturphase durchgeführt. Seit 1998 ist das Auftreten des MFG-Effektes in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bekannt [7]. Für die Verwendung als Sensormaterial besitzt $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften gegenüber dem prominentesten Vertreter der MFG-Materialien, der Heusler-Legierung Ni_2MnGa : Im Gegensatz zum spröden Ni_2MnGa ist $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ duktil, was das Ermüdungsverhalten verbessert und damit die Lebensdauer eines potenziellen Sensors erhöht. Zudem weist $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Volumen-Material eine vergleichsweise hohe magnetische Permeabilität (~ 150 gegenüber ~ 15) und eine hohe Sättigungspolarisation auf ($1,76 T$ [8] gegenüber $0,76 T$ [9]), wodurch die magnetische Flussdichte im Sensormaterial erhöht werden kann. Auch die chemische Beständigkeit z.B. gegenüber Oxidation, die durch die hohe Konzentration des edlen Metalls Palladium gegeben ist, und die vergleichsweise einfache Herstellung des ungeordneten, binären gegenüber eines ternären Systems machen die Legierung für Sensoranwendungen interessant, auch wenn die maximale Dehnung mit bisher 3 % geringer ausfällt als bei Ni_2MnGa [10].

Für das Sensorsystem ist die Herstellung der MFG-Legierung in Form von freitragenden Filmen oder Folien notwendig, die später mit dem Bauteil unter Belastung verbunden werden können. In dieser Arbeit wird hierfür die Kathodenzerstäubung verwendet, da mit dieser Methode Legierungen in Dünnschichten mit homogener Zusammensetzung und Schichtdicke abgeschieden werden können. Gleichzeitig lässt sich die chemische Zusammensetzung mit einer hohen Genauigkeit einstellen. Durch die Vielzahl der Prozessparameter können weiterhin Wachstumsbedingungen beeinflusst werden, wodurch sich Veränderungen in der Mikrostruktur ergeben, die wiederum Einfluss auf mechanische und magnetische Eigenschaften der abgeschiedenen Filme haben können. Die Verwendung von unterschiedlichen Substraten, unterschiedlichen Substrattemperaturen und unterschiedlichen elektrischen Leistungen ermöglicht die Herstellung polykristalliner oder einkristalliner Mikrostrukturen, die durch eine anschließende Wärmebehandlung erneut

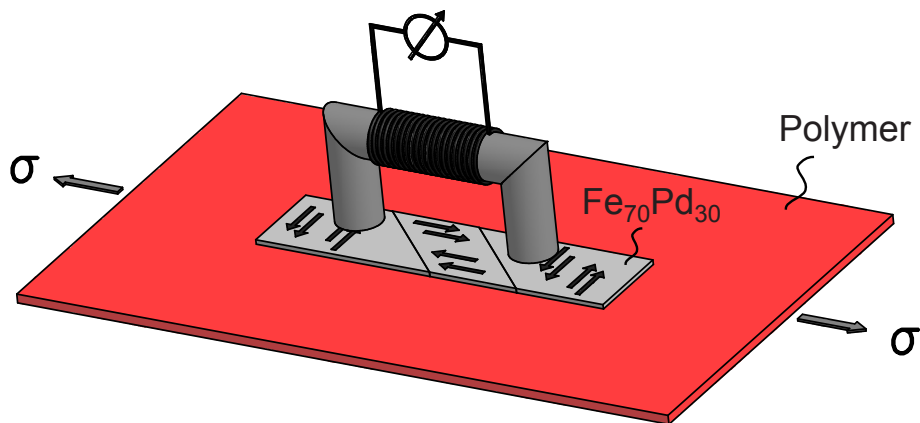


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines magneto-elastischen Dehnungssensors, der über die Veränderung der magnetischen Eigenschaften unter mechanischer Spannung (σ) ein berührungsloses Auslesen des Spannungszustandes ermöglicht. Das magnetische Formgedächtnismaterial $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bildet dabei einen Teil des magnetischen Kreises der Mess-Spule.

weiter verändert werden können.

Das Ziel dieser Arbeit ist demnach zweigeteilt. Zum einen soll die Messmethode zur berührungslosen Bestimmung von magnetischen Eigenschaften unter mechanischer Belastung für den Einsatz von MFG-Legierungen weiterentwickelt werden (Kapitel 4), zum anderen erfolgt die Materialentwicklung der MFG-Legierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ mittels der Kathodenzerstäubung hinsichtlich Sensoranwendungen in Form von freitragenden Schichten mit Schichtdicken im μm -Bereich (Kapitel 6).

2 Grundlagen

2.1 Mikrostrukturelle Aspekte

Die Mischbarkeit der Legierung Fe-Pd wird aus dem thermodynamischen Gleichgewichts-Phasendiagramm (Abb. 2.1) ersichtlich [11]. Der für den magnetischen Formgedächtniseffekt relevante Zusammensetzungsbereich um 30 at. % Palladium weist dabei bei Raumtemperatur keine Gleichgewichtsphase auf, erst bei hohen Temperaturen über 785 °C ist diese Stöchiometrie vollständig löslich. Ausgehend von der festen Hochtemperaturphase mit einem flächenzentriert kubischen (engl. *face centered cubic*, fcc) Bravais-Gitter ist eine hohe Abkühlrate notwendig, um Diffusionsprozesse während des Abkühlens auf Raumtemperatur und damit eine Entmischung in die Gleichgewichtskomponenten, der geordneten Fe₅₀Pd₅₀-Phase mit L1₀-Struktur und der kubisch raumzentrierten α -Fe(Pd)-Phase, zu vermeiden.

Die Phasen, die sich beim schnellen Abkühlen aus der kubisch flächenzentrierten Hoch-

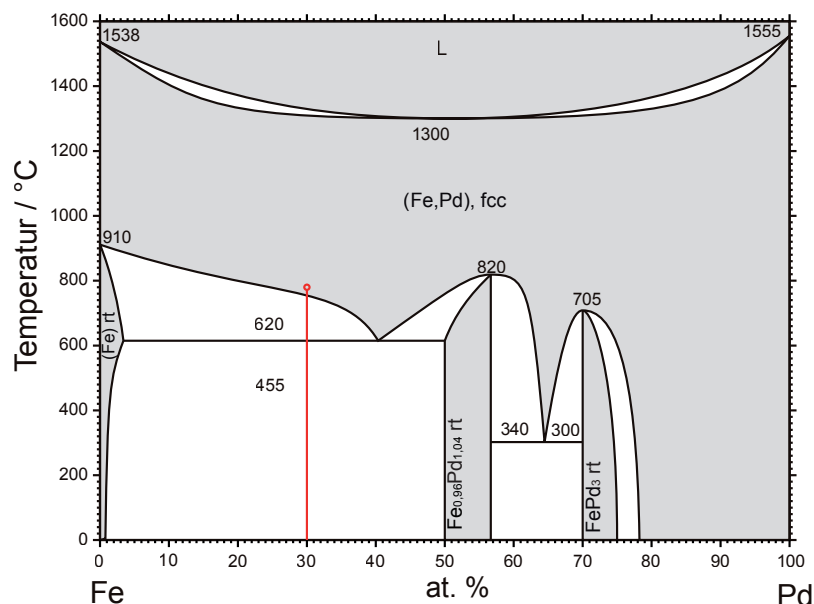


Abbildung 2.1: Gleichgewichts-Phasendiagramm der Legierung Fe-Pd, nach [11].

temperaturphase ausbilden, werden im metastabilen Phasendiagramm dargestellt (Abb. 2.2). Schon Abweichungen um wenige Atomprozent von der Zusammensetzung 70:30 sind dabei für die jeweilige Gitterstruktur ausschlaggebend [12–16]. Bei Raumtemperatur (RT) erhält man für Zusammensetzungen < 26 at. % Pd die kubisch raumzentrierte (engl. *body centered cubic*, bcc) Phase, mit steigendem Pd-Gehalt die tetragonal raumzentrierte (*body centered tetragonal*, bct), die flächenzentriert tetragonale (fct) Phase, die auch mit bct' bezeichnet wird, und für Pd-Gehalte von über 30 at. % die fcc Nichtgleichgewichtsphase.

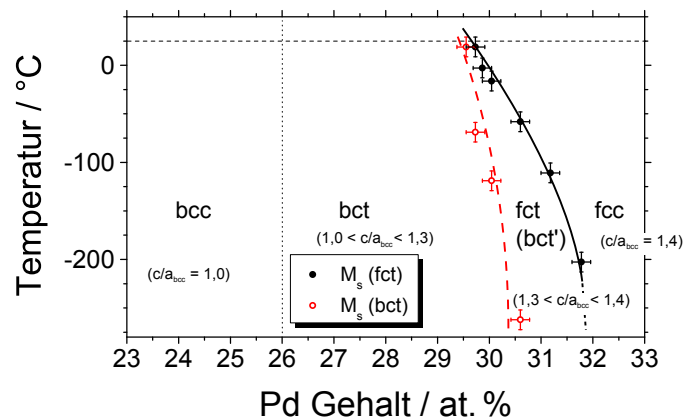


Abbildung 2.2: Abhängig vom Pd-Gehalt bilden sich beim schnellen Abkühlen Phasen mit unterschiedlichen Bravais-Gittern aus. Die Starttemperatur der Umwandlung in fct bzw. bct Martensit hängt ebenfalls stark vom Pd-Gehalt ab, nach [15]. Das c/a -Verhältnis wird entsprechend Abb. 2.3 in Bezug auf die bcc Phase angegeben.

Die Bezeichnung fct liegt in der Ähnlichkeit der Struktur mit der des fcc Austenits begründet, sie ist jedoch kristallographisch betrachtet nicht korrekt, da in jeder fct Struktur eine bct Einheitszelle mit geringerem Volumen identifiziert werden kann. Schon kleine tetragonale Verzerrungen einer fcc Struktur bedingen daher die Veränderung der Nomenklatur in bct. Da für tetragonale Einheitszellen $a = b \neq c$ gilt, kann der Grad der Tetragonalität durch das c/a -Verhältnis charakterisiert werden. Die fcc Einheitszelle besitzt bezogen auf die bcc Einheitszelle ein c/a -Verhältnis von $\sqrt{2}$. Mit abnehmender Tetragonalität ergibt sich bei $c/a = 1$ die bcc Zelle.

Die Ähnlichkeit der im metastabilen Phasendiagramm auftretenden Strukturen wird durch das Modell von Bain deutlich [17]. Dieses Modell beschreibt den Übergang zwischen bcc und fcc Struktur durch eine elastische, uniaxiale Dehnung, wobei das Volumen der Einheitszelle als konstant angenommen wird. Das c/a -Verhältnis wird in Abb. 2.3 kristallographisch korrekt ausgehend von der bcc Struktur mit zunehmender Dehnung

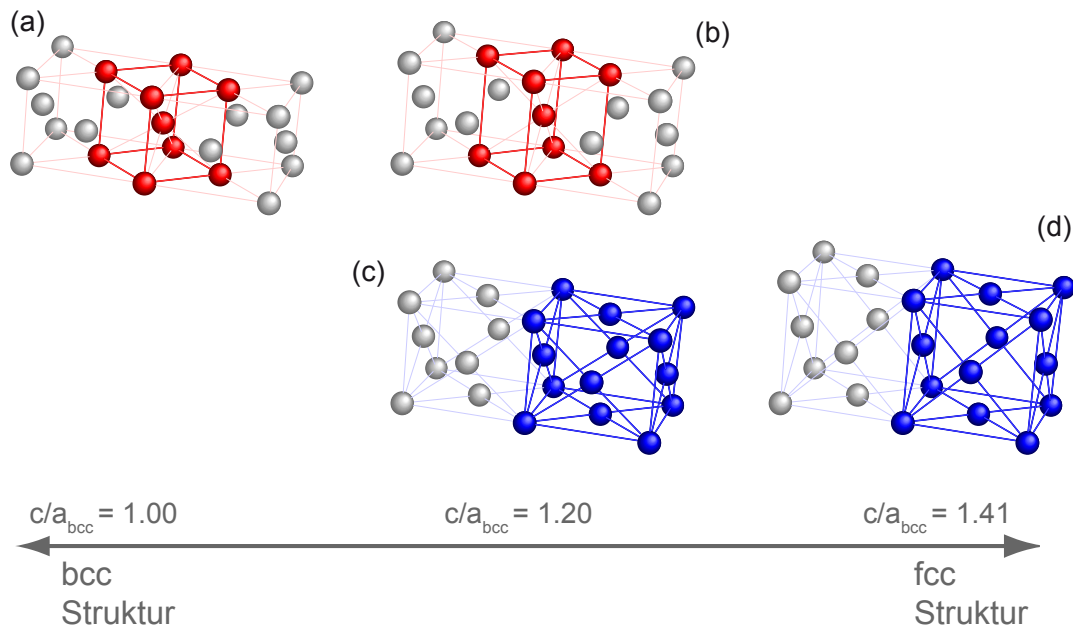


Abbildung 2.3: Zunehmende tetragonale Verzerrung einer bcc Struktur entlang des Bain-Pfades. Bei einem c/a -Verhältniss von $\sqrt{2} = 1,41$ ist die höher symmetrische fcc Struktur erkennbar.

von $c/a = 1$ kontinuierlich bis $\sqrt{2}$ erhöht und zeigt daher vollständig den bcc – bct – fcc Übergang. Bei $c/a = \sqrt{2}$ wird das Gitter aufgrund der höheren Symmetrie als fcc bezeichnet.

Im obigen Phasendiagramm (Abb. 2.2) wird der Übergang von fct bzw. bct' zu bct durch das Unterschreiten eines c/a -Verhältnisses von 1,3 angenommen, da sich hier die Art der Martensitverzwillingung deutlich verändert. Zunächst wird während der fcc – bct' Umwandlung die entstehenden Spannungsfelder mittels $\{011\}$ -Zwillings Ebenen kompensiert, die über große Bereiche parallel zueinander verlaufen, Abb. 2.4 (a). Oshima *et al.* zeigen, dass mit sinkender Temperatur neben der Tetragonalität auch die Dichte der Zwillings Ebenen zunimmt bis der Kristall vollständig mit Zwillings Ebenen „gefüllt“ ist [14]. Bei einem c/a -Verhältnis von 1,3 können dann keine weiteren Zwillings Ebenen mehr eingeführt werden, wodurch intrinsische Spannungen nicht weiter kompensiert werden können. Die Folge dieser Spannungen ist die weitere Umwandlung von bct' in den bct Martensit, der typischerweise Speerkopf-förmige, ineinandergreifende Strukturen aufweist, Abb. 2.4 (b). Während die thermoelastische Austenit-Martensit Umwandlung von fcc in bct' mit einer geringen Hysterese von etwa 10 K reversibel ist [18], kann die bct Struktur nicht über metastabile Phasen zurück in die bct' Struktur oder den fcc Austenit transformiert werden und ist somit irreversibel. Die Abhängigkeit der Martensit-start-

Temperatur M_s der bct' bzw. der bct Struktur ist ebenfalls in Abb. 2.2 gezeigt.

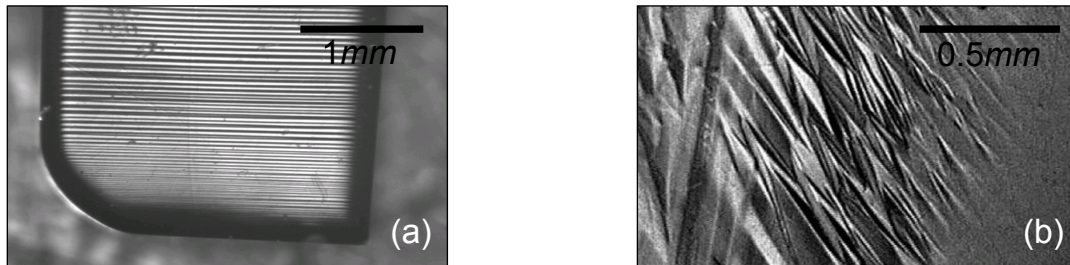


Abbildung 2.4: (a) Elektropolierte Oberfläche des bct' Martensit mit parallel zueinander verlaufenden Zwillingsgrenzen im Polarisationsmikroskop¹ (b) bct Martensit mit Speerkopf-förmigen Martensitvarianten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, aus [19]

Das metastabile Phasendiagramm sowie das Konzept des Bain-Pfades sind relevant für die Herstellung von dünnen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten, die in dieser Arbeit mittels Kathodenzerstäubung (Abschnitt 3.1) auf amorphen und einkristallinen Substraten abgeschieden wurden. Im Fall einkristalliner Substrate kann – abhängig von den Gitterparametern des unterliegenden Substrates – epitaktisches Wachstum in gedehnten Zuständen und damit in unterschiedlichen c/a -Verhältnissen erreicht werden (Abschnitt 2.4).

In den 60er Jahren wurde der Zusammensetzungsbereich um 30 at.% Pd jedoch zunächst aufgrund seiner Invar-Eigenschaften untersucht [20]. In der Nähe der Umwandlung von raum- in flächenzentrierte Strukturen wurde ebenso wie in den Legierungen $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{75}\text{Pt}_{25}$ ein äußerst geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient beobachtet. Die Invar-Eigenschaft geht in der Regel mit weiteren Anomalien einher, beispielsweise bzgl. der Volumenmagnetostriktion, der spezifischen Wärme oder der Elastizitätsmoduli [8, 21–24]. Alle diese Anomalien sind mit einer flachen Energielandschaft verbunden, die am Übergang zwischen raum- und flächenzentrierten Strukturen zu finden ist [25]. In der Legierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ zeigt sich diese flache Energielandschaft u.a. durch eine strukturelle Instabilität, die das Material insbesondere gegenüber Scherungen in bestimmte Richtungen besonders weich werden lässt [8, 26–30]. Die elastische Konstante C' , die durch $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ bestimmt wird und den Widerstand gegenüber Scherung angibt, nimmt mit sinkender Temperatur über mehrere hundert Kelvin konstant ab und erreicht knapp oberhalb der Martensit-*start*-Temperatur Werte nahe null [31]. Die tetragonale Verzerrung, die während der martensitischen Umwandlung stattfindet, wurde in späteren Arbeiten auf den Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt [25, 32, 33], welcher eine

¹Aufnahme in Zusammenarbeit mit Dr. J. McCord, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

energetisch günstige Umverteilung entarteter $3d$ -Elektronen durch eine z. B. tetragonale Verzerrung beschreibt.

Die Abnahme der elastischen Konstante C' oberhalb von M_s geht mit der Ausbildung eines *tweed patterns* einher, das sowohl in Ni_2MnGa [34] wie auch in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ [30, 35–37] beobachtet wird. Das streifenförmige Muster mit Rillen entlang der $\{110\}$ -Ebenen, deren Abstand im Bereich von etwa 16 nm liegt, ist dabei deutlich im Kontrast von TEM-Bildern zu erkennen. Es entsteht durch lokale Spannungen, die die Versetzung von Atomen der $\{011\}$ -Ebene in $[01\bar{1}]$ -Richtung bewirken, wodurch sich alternierende Lagen von ungedehnten und gedehnten Bereichen ausbilden [36]. Das *tweed pattern* ist damit neben der Abnahme der elastischen Konstanten ein Vorbote der martensitischen Umwandlung.

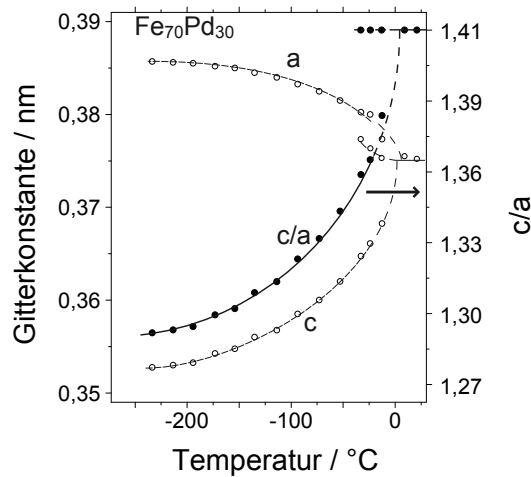


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Gitterparameter einer $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Legierung von der Temperatur, nach [12].

Die $\text{fcc} - \text{bct}'$ -Umwandlung wird in der Literatur als „*close to second order*“ oder „*weakly first order*“ beschrieben, da charakteristische Merkmale für beide Umwandlungsarten vorliegen. Für eine Umwandlung erster Ordnung spricht die Koexistenz der fcc und bct' Phase auf einem kleinen Temperaturbereich, die sprunghafte Änderung der Gitterkonstanten zwischen fcc und bct' , sowie die latente Wärme während der Umwandlung [19]. Andererseits ist die latente Wärme um einige Größenordnungen kleiner im Vergleich zu anderen Formgedächtnismaterialien. Weitere Argumente für eine Umwandlung zweiter Ordnung sind die premartensitischen Strukturen, die sich bereits weit vor der Umwandlung ausbilden, und das kontinuierliche Ansteigen des c/a -Verhältnisses, das bei weiterem Abkühlen unter M_f beobachtet wird. Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten einer

Fe₇₀Pd₃₀-Legierung von der Temperatur ist in Abb. 2.5 graphisch dargestellt.

Die magnetische Sättigungspolarisation J_s der Invar-Legierungen Fe₆₅Ni₃₅ und Fe₇₅Pt₂₅ ist bei diesen speziellen Zusammensetzungen sehr klein. Sowohl für höhere als auch für niedrigere Fe-Gehalte steigt die Sättigungspolarisation in diesen Materialien stark an. Diese Anomalie ist bei Fe_{1-x}Pd_x nicht zu beobachten. J_s fällt hier bei RT kontinuierlich auch über den Bereich 70:30 mit steigendem Pd-Gehalt [8, 28, 38, 39]. Die Sättigungspolarisation nimmt, wie für ferromagnetische Materialien typisch, mit steigender Temperatur bis zur Curie-Temperatur ab.

2.2 Magnetischer Formgedächtniseffekt

Der magnetische Formgedächtniseffekt wurde zunächst in Einkristallen der ferromagnetischen Heusler-Legierung Ni₂MnGa beobachtet [40], in der ebenfalls eine martensitische fcc – bct'-Transformation stattfindet. Die bct' Phase weist dabei für den MFG-Effekt grundlegende Eigenschaften auf:

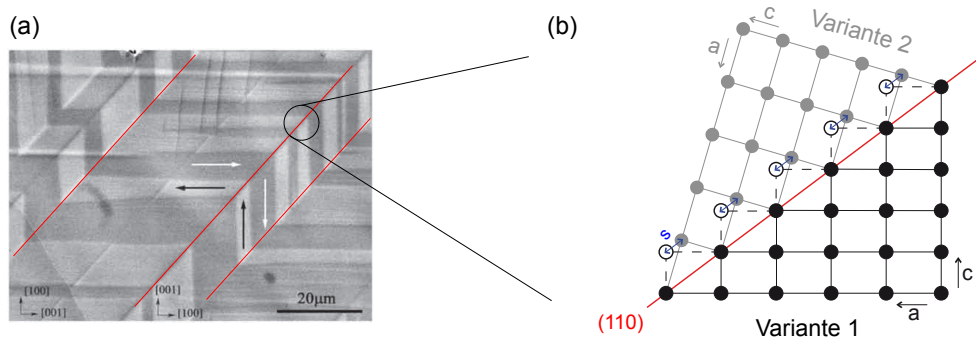


Abbildung 2.6: (a) Oberfläche eines Ni₂MnGa-Einkristalls im REM. Der Kontrast resultiert aus der unterschiedlichen Magnetisierungsrichtung der Domänen, aus [41]. (b) Model einer Zwillingsgrenze zwischen zwei benachbarten, martensitischen Zwillingen auf atomarer Ebene, nach [42]

Zum einen besteht die Mikrostruktur des Martensit aus Zwillingen, deren Zwillingsgrenzen über weite Bereiche parallel zueinander verlaufen, wie in Abb. 2.6 (a) zu sehen ist. Die Zwillingsgrenzen können sich dabei leicht zwischen zwei aneinandergrenzenden Varianten bewegen, indem eine Atomreihe parallel zur Zwillingsgrenze um den Vektor \vec{s} verschoben wird, Abb. 2.6 (b). Die Verteilung der magnetischen Domänen ist im Fall von MFG-Legierungen eng an das Kristallgitter und dessen Orientierung geknüpft. Die spon-

tane Magnetisierung liegt bevorzugt entlang der magnetisch leichten Richtung der Magnetisierung, die bei Ni_2MnGa der c -Achse entspricht. Innerhalb eines martensitischen Zwillings ist die Magnetisierung zweier unterschiedlicher magnetischer Domänen daher durch 180° Bloch- oder Néelwände antiparallel zueinander ausgerichtet. Über eine Zwillingsgrenze hinweg, angedeutet durch die schwarzen und weißen Pfeile in Abb. 2.6 (a), ergibt sich ein Winkel von etwa 90° .

Die hohe Mobilität der Zwillingsgrenzen zeigt sich in einem Plateau der Spannungs-Dehnungs-Kurve, das sich über mehrere Prozent Dehnung erstrecken kann. Die mechanische Spannung, die für die Entzwilligung des Martensits notwendig ist, liegt dabei im Bereich von nur wenigen MPa , wie Abb. 2.7 (a) zeigt.

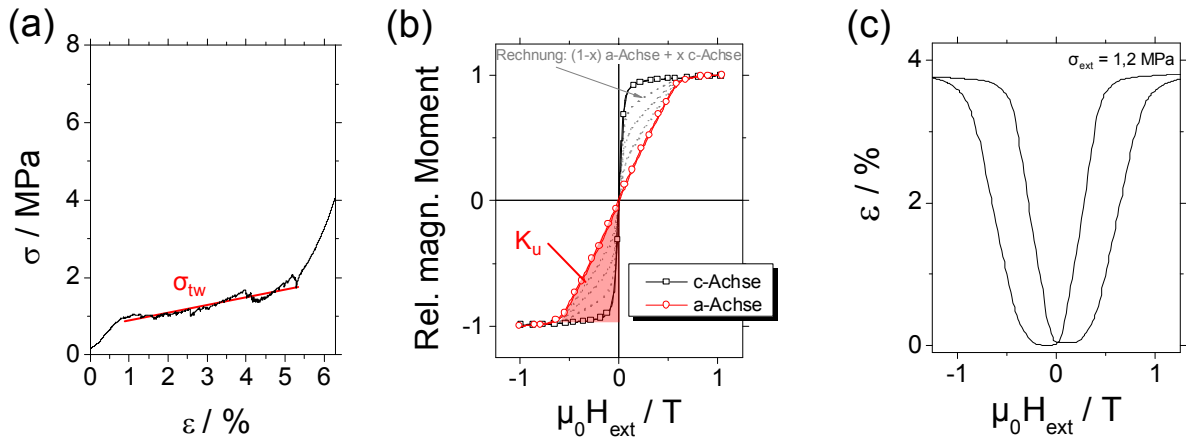


Abbildung 2.7: (a) Die hohe Mobilität der Zwillingsgrenzen ist an dem geringen „twinning stress“ σ_{tw} erkennbar. (b) Die magnetokristalline Anisotropieenergie wird durch den Unterschied des Magnetisierungsverhaltens entlang a - und c -Achse erkennbar. K_u liegt für Ni_2MnGa -Einkristalle im Bereich von etwa $1,5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ [3]. (c) Der MSM-Effekt beruht auf der Magnetfeld-induzierten Bewegung von Zwillingsgrenzen und erreicht mehrere Prozent Dehnung bei Feldern unter einem Tesla, hier gezeigt bei einer Gegenspannung von 1,2 MPa .

Neben der Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen ist zum anderen eine hohe magnetische Anisotropie Voraussetzung für den MFG-Effekt. Hier ist lediglich der Beitrag der magnetokristallinen Anisotropie in der tetragonalen Einheitszelle entscheidend. Beiträge der magnetischen Formanisotropie spielen keine Rolle. Abb. 2.7 (b) zeigt, dass entlang einer der beiden a -Achsen wesentlich mehr Energie aufgebracht werden muss, um die spontane Magnetisierung aus der leichten Achse herauszudrehen. Entlang der leichten Achse kann die Sättigungsmagnetisierung mit deutlich geringeren externen Feldern erreicht werden. Im Fall eines verzwilligten Einkristalls, in dem die c -Achsen zweier angrenzender Martensitvarianten in einem Winkel von 90° zueinander stehen, ergibt sich die

makroskopische Magnetisierungskurve durch eine Mischung aus leichter und schwerer Achse, was rechnerisch für verschiedene Verhältnisse ($x = 0,25, 0,5$ und $0,75$) dargestellt ist.

Die magnetokristalline Anisotropieenergie E_k kann in Systemen mit uniaxialer Symmetrie wie dem tetragonalen durch

$$E_k(\phi, \alpha, \beta) = K_0 + K_1 \sin^2 \phi + K_2 \sin^4 \phi + K_3 \cos^2 \alpha \cos 2\beta \quad (\text{Gl. 2.1})$$

beschrieben werden [43]. Die Winkel ϕ, α und β geben dabei die Winkel zwischen der Magnetisierung und der c -Achse ([001] Richtung) bzw. zwischen Magnetisierung und den a -Achsen ([100]- und [010]-Richtung) an. Dadurch lässt sich obige Gleichung graphisch als Energieoberfläche aus dem Ursprung darstellen. In der Regel beschränkt sich die Bestimmung der maximalen, magnetokristallinen Anisotropieenergie in uniaxialen Systemen auf $K_u = K_1 + K_2$. Dies ist im Fall von $\sin^2 \phi = 1$ gegeben, d. h. wenn die Magnetisierung in Richtung der magnetisch harten Achse liegt [10, 19].

Die Magnetfeld-induzierte Spannung σ_{mag} , die durch das Anlegen eines externen Magnetfeld entlang einer magnetisch harten Achse im Material erzeugt werden kann, ist proportional zum Energieunterschied ΔE_{mag} zweier benachbarter Martensit-Varianten i . Dieser ist durch

$$\sigma_{mag} \propto \Delta E_{mag} = -\vec{M}_i \cdot \vec{H} + K_u \cdot \sin^2 \theta_i \quad (\text{Gl. 2.2})$$

gegeben [44], wobei \vec{M}_i die Magnetisierung der Variante i , H das anliegende, magnetische Feld und θ den Winkel zwischen den aneinander grenzenden Varianten angibt. Im Fall von magnetisch gesättigten, 90° zueinander ausgerichteten Varianten beträgt ΔE_{mag} maximal K_u . Überschreitet σ_{mag} diejenige Spannung, die zum Bewegen der Zwillingsgrenzen (σ_{tw}) notwendig ist, findet der MFG-Effekt statt, es gilt [45]

$$\sigma_{mag} = \frac{K_u}{\varepsilon_0} \geq \sigma_{tw} (+\sigma_{ext}), \quad (\text{Gl. 2.3})$$

wobei ε_0 die theoretisch maximale Dehnung ($\varepsilon_0 = 1 - c/a$) angibt. Liegt zusätzlich eine mechanische Vorspannung (σ_{ext}) an, die der Bewegung der Zwillingsgrenzen entgegenwirkt, d. h. das Material gegen eine äußere Kraft arbeiten muss, so muss dies in obiger Formel ebenfalls beachtet werden.

Für die in Abb. 2.6 (b) dargestellten Zwillingsgrenzen gilt, dass ein magnetisches Feld entsprechender Größe in Richtung der Magnetisierung von Martensitvariante 1 ein Anwachsen dieser Variante auf Kosten derjenigen Varianten verursacht, deren c -Achse ungünstiger zum angelegten Feld ausgerichtet sind (z. B. Variante 2). Die Zwillingsgren-

ze wird in diesem Fall nach links bzw. nach oben verschoben. Die maximale Dehnung, die ausgehend von einem einvarianten Zustand erreicht werden kann, ist durch das c/a -Verhältnis begrenzt, das im Fall von Ni_2MnGa bei 0,94 liegt und somit 6 % Dehnung (bzw. Stauchung in Feldrichtung) ermöglicht.

Da das c/a -Verhältnis der martensitischen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Phase nicht konstant ist, sondern sich mit abnehmender Temperatur erhöht (Abb. 2.5), erhöht sich auch die maximal erreichbare Dehnung bei tiefen Temperaturen. Bei 77 K beträgt diese etwa 3 % [10]. Zusätzlich ist jedoch bei tiefen Temperatur zu beachten, dass sich das Martensitplateau im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zu höheren Spannungen verschiebt, d.h. das sich die Mobilität der Zwillingsgrenzen reduziert und damit σ_{tw} ansteigt. Demnach existieren zwei temperaturabhängige Größen, die den MFG-Effekt gegenläufig beeinflussen: die magnetokristalline Anisotropie E_k , die unterhalb der Curie-Temperatur T_c mit sinkender Temperatur zunimmt und die Mobilität der Zwillingsgrenzen, die für niedrige Temperaturen abnimmt.

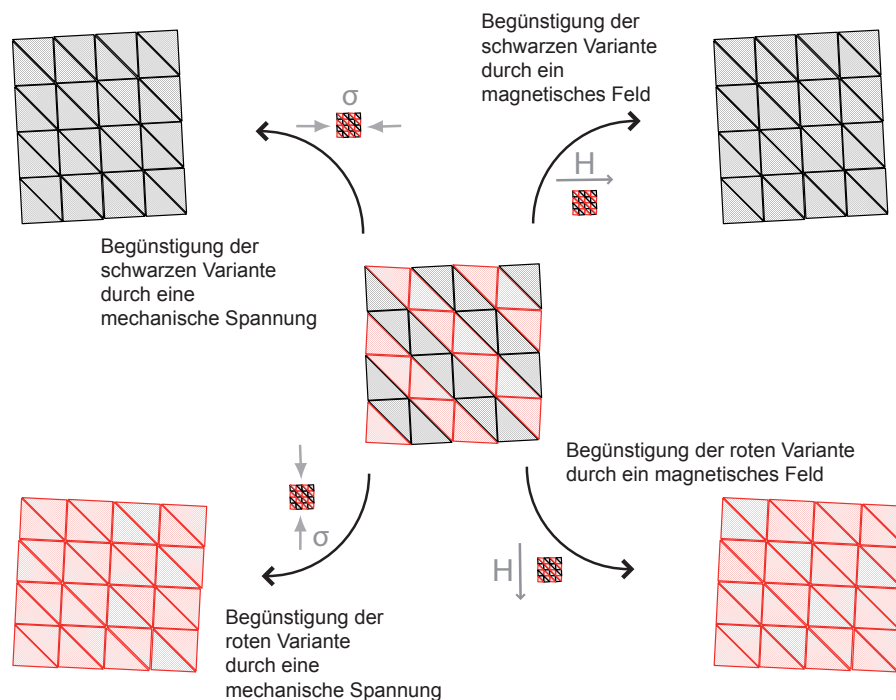


Abbildung 2.8: Die Zwillingsgrenzen eines Einkristalls können durch ein externes Magnetfeld oder eine mechanische Spannung verschoben und somit ein einkristalliner Zustand erreicht werden. Die Orientierung der Martensitvarianten gegenüber den externen Einflüssen führt jeweils zur Begünstigung einer Variante, nach [46].

Die Verteilung der Martensitvarianten lässt sich in MFG-Materialien sowohl durch äußere mechanische Spannungen als auch über äußere Magnetfelder beeinflussen, was vielfältige Möglichkeiten für eine zyklische Aktuation eröffnet. In Abb. 2.8 sind für den zweidimensionalen Fall vier Möglichkeiten dargestellt, durch die sich ein verzwillingter Martensit in einen einvarianten Zustand überführen lässt. Da sich Zwillingsgrenzen mit hoher Geschwindigkeit durch das Material bewegen können, sind zyklische Längenänderungen mit Frequenzen im niedrigen kHz -Bereich möglich. Nachteilig wirkt sich jedoch die verhältnismäßig große Hysteresebreite im Feld-Dehnungs-Diagramm aus, was zu hohen Verlusten durch die Entstehung von Wärme und zu einer geringen Energie-Effizienz der magnetisch aktivierten Aktoren führt, Abb. 2.7 (c).

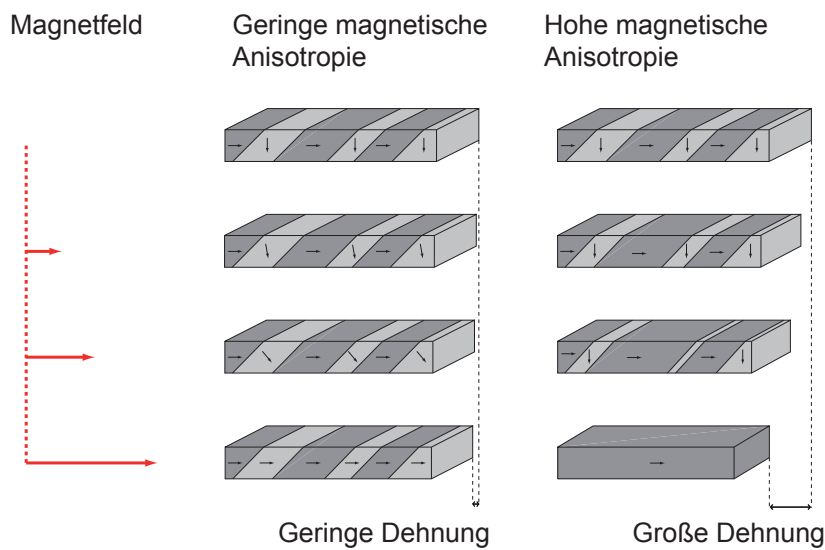


Abbildung 2.9: Vergleich zwischen dem magneto-elastischen Verhalten von Materialien mit hoher bzw. niedriger magnetischer Anisotropie. Eine hohe Anisotropie kann zur Bewegung von Zwillingsgrenzen und hohen erreichbaren Dehnungen führen. Bei niedriger Anisotropie lässt sich die Magnetisierung leicht aus der bevorzugten Richtung herausdrehen. In diesem Fall findet die normal Joule-Magnetostriktion statt, die mit geringen Dehnungen verbunden ist, nach [46].

Im Vergleich zu konventioneller Magnetostriktion (Joule-Magnetostriktion) lassen sich mit MFG-Materialien Dehnungen um wenigstens eine Größenordnung höher erzielen, auch wenn höhere Magnetfeldstärken hierfür notwendig sind.

Bei der Joule-Magnetostriktion resultiert die Längenänderung auf einer Rotation der magnetischen Momente und der damit verbundenen Änderung der Elektronenladungsverteilung. Diese ist bei magnetostriktiven Materialien anisotrop und über die Spin-Bahn-Kopplung mit der Richtung der magnetischen Momente verbunden. Ein einfaches,

zweidimensionales Modell beschreibt die Joule-Magnetostriktion anhand eines isotropen Ferromagneten [47]: Oberhalb von T_c wird eine kreisförmige Elektronenladungsverteilung angenommen, d. h. das Material ist hier nicht magnetostriktiv. Unterhalb von T_c verformt sich die Elektronenladungsverteilung zu einer Ellipse, wobei die Elektronenladungsverteilungen zweier benachbarter Atome im Fall des Ferromagneten tendenziell über die Austausch-Wechselwirkung parallel zueinander ausgerichtet sind. Es existiert jedoch eine Vielzahl an magnetischen Domänen, deren Orientierungen unterschiedlich sein können. Wird ein starkes äußeres Magnetfeld angelegt, sind die magnetischen Momente und damit die Elektronenladungsverteilung über einen großen Bereich ausgerichtet, was in Summe eine Längenänderung bewirkt. Geht man von einem isotropen, entmagnetisierten Zustand aus, kann die Sättigungsmagnetostriktion λ_s beim Anlegen eines Magnetfeldes durch $\Delta l/l$ in Feldrichtung bestimmt werden. Unabhängig vom Ausgangszustand kann λ_s durch die Messung in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen, λ_{\parallel} und λ_{\perp} , durch $\lambda_s = 2/3 \cdot (\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp})$ bestimmt werden [48].

Joule-Magnetostriktion tritt besonders ausgeprägt in den Laves-Phasen der Seltenen Erden-Metalle auf [49], in denen die Rotation der Magnetisierung zu Dehnungen bis zu einigen zehntel Prozent bei Magnetfeldern um 100 mT führen kann, z. B. [50, 51]. Prominentester Vertreter ist eine Legierung aus Eisen, Terbium und Dysbrosium (Terfenol-D, $\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_2$) [52]. Die Magnetisierung kann einem äußeren Magnetfeld dabei bis zur ferromagnetischen Grenzfrequenz folgen, die bis in den GHz -Bereich reicht.

Einen schematischen Vergleich zwischen dem Zusammenhang von äußerem Magnetfeld, Magnetisierung und Dehnung zeigt Abb. 2.9 für Materialien mit unterschiedlich hoher magnetokristalliner Anisotropie.

2.3 Einfluss mechanischer Spannungen auf die Magnetisierung

Sowohl bei magnetischen Formgedächtnislegierungen wie auch bei konventionell magnetostriktiven Materialien treten inverse Effekte auf, d. h. durch das Anlegen von mechanischen Spannungen können magnetische Eigenschaften beeinflusst werden. Im Fall von magnetostriktiven Materialien wird dieser inverse Effekt als Villari-Effekt [53] bezeichnet.

Die mechanische Spannung σ hat hier Einfluss auf die magnetische Anisotropieenergie, d. h. bestimmte Richtungen werden durch die mechanische Spannung bzgl. ihrer Magnetisierung energetisch begünstigt. Zur Berechnung der freien Energie einer magne-

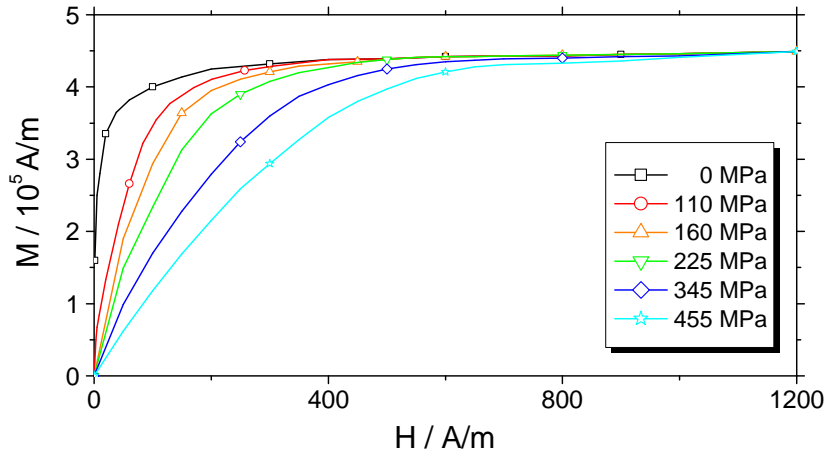


Abbildung 2.10: Einfluss von Zugspannung auf das Magnetisierungsverhalten in Zugrichtung eines negativ magnetostriktiven, amorphen Metalls. Mit zunehmender mechanischer Spannung ist für die Magnetisierung des Materials zunehmend mehr Energie notwendig, nach [54].

tostriktiven Schicht muss ein zusätzlicher Term

$$E = \dots - \frac{3}{2} \sigma \lambda_i \cos^2(\phi - \gamma) \dots \quad (\text{Gl. 2.4})$$

berücksichtigt werden [55]. In Gl. 2.4 bezeichnet σ die mechanische Spannung, λ_i die Magnetostruktionskonstante, und ϕ und γ den Winkel zwischen dem externen, magnetischen Feld und der angelegten, mechanischen Spannung bzw. der resultierenden Magnetisierung. Für positiv magnetostriktive Materialien gilt damit, dass die Magnetisierung entlang der Zugrichtung stabilisiert wird. Umgekehrt dreht sich bei negativ magnetostriktiven Materialien die Magnetisierung vorzugsweise aus der Zugrichtung heraus [48, 56]. Betrachtet man die Magnetisierungskurven eines negativ magnetostriktiven, amorphen Metalls (z. B. $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$, Abb. 2.10) unter Zugspannung, so ist der Beitrag zur freien Energie positiv. Dementsprechend lässt sich das Metall in Zugrichtung mit zunehmender Zugspannung in Zugrichtung schwieriger magnetisieren, wodurch die Permeabilität sinkt und das Anisotropiefeld ansteigt.

Der Einfluss von Spannungen auf die magnetischen Domänen kann beispielsweise mittels magneto-optischer Kerr-Mikroskopie (siehe Abschnitt 3.3.3) sichtbar gemacht werden. Abb. 2.11 zeigt dies ausgehend von einem makroskopisch entmagnetisierten, in Schichtebene formisotropen Zustand. Das amorphe Metall, hier $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$, weist dabei positiv magnetostriktive Eigenschaften und damit eine kontinuierliche Rotation der Domänen in Dehnungsrichtung auf [57].

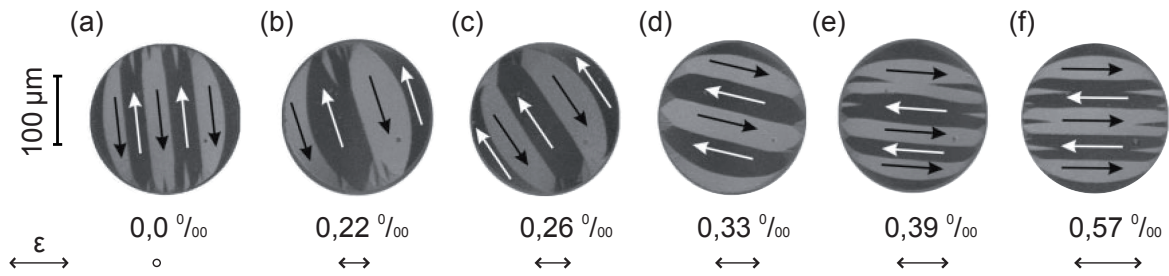


Abbildung 2.11: Magnetische Domänen unter dem Einfluss von Zugspannung: Die Magnetisierungsrichtung eines positiv magnetostruktiven Metalls dreht sich mit zunehmender Spannung in Dehnungsrichtung, wobei 180° -Domänen erhalten bleiben, aus [57].

Bei magnetischen Formgedächtnislegierungen beeinflusst neben dem Villari-Effekt die Verteilung der martensitischen Zwillinge (durch die unterschiedliche Orientierung der c -Achsen) das Magnetisierungsverhalten, wie Abb. 2.7 (b) andeutet. Ein grundlegender Unterschied zum Villari-Effekt sind die Dehnungsbereiche, über die eine Veränderung der Magnetisierung stattfindet. Suorsa *et al.* [58] zeigen, dass die kontinuierliche Abnahme der Suszeptibilität eines Ni_2MnGa -Einkristalls entlang der Zugrichtung über einen Dehnungsbereich von 5,9 % beobachtet werden kann, Abb. 2.12.

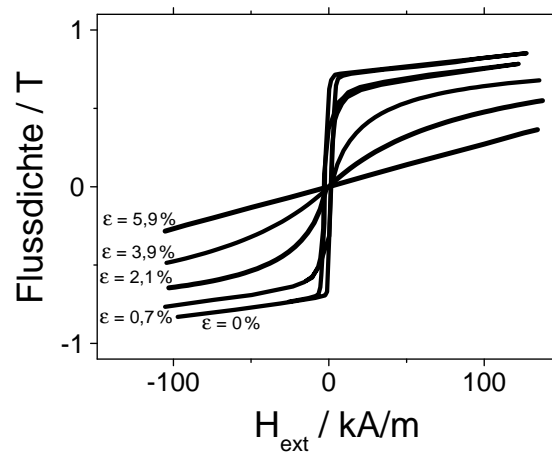


Abbildung 2.12: Abnahme der Flussdichte mit zunehmender Dehnung im Ni_2MnGa -Einkristall, nach [58].

2.4 Epitaxie

Da der magnetische Formgedächtniseffekt bislang ausschließlich in Einkristallen auftritt, ist die Herstellung von epitaktischen Schichten sehr interessant. In dieser Arbeit wird die Legierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ daher unter anderem auf einkristallinen Magnesiumoxid-Substraten abgeschieden. Unter bestimmten Bedingungen nimmt die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle dabei die Orientierung des unterliegenden Substrats an, wobei ebenfalls Übereinstimmungen in Netzebenenabständen von Substrat und Film erkennbar sind. Diese beiden Merkmale sind kennzeichnend für Epitaxie bzw. epitaktisches Wachstum. Die Textur des Films wird demnach bei epitaktischem Wachstum ausschließlich durch die Parallelität von Netzebenen des Substrats zu denen des Films bestimmt. In dem hier betrachteten Fall spricht man von Heteroepitaxie, da Substrat und Film eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben. Im Gegensatz zu polykristallinen Filmen, die aufgrund von Säulenwachstum senkrecht zur Substratoberfläche ebenfalls eine hohe Textur aufweisen können, weisen epitaktisch gewachsene Filme im Idealfall eine einkristalline Struktur auf.

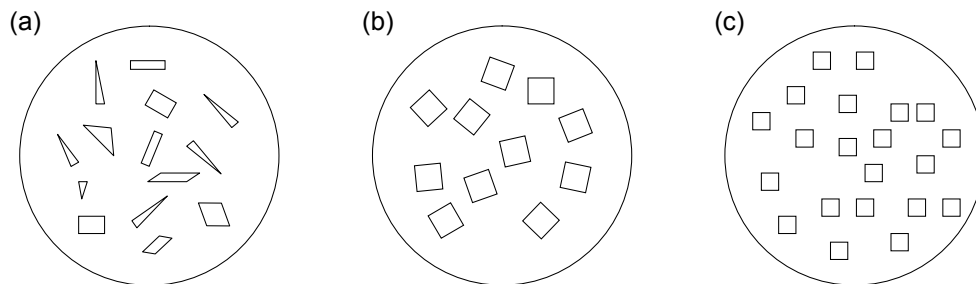


Abbildung 2.13: Mögliche Wachstumsbeziehungen: (a) vollständig nicht-orientiert, (b) Vorgabe einer Wachstumsrichtung und damit einer zur Substratoberfläche parallelen Ebene (c) epitaktisches Wachstum, nach [59].

Eine Übersicht über mögliche Wachstumsbeziehungen zwischen Substrat und Film zeigt Abb. 2.13 [59]. Die Wachstumsbeziehungen reichen von „vollständig nicht-orientiert“ (a) über „texturiert durch die Vorgabe einer bestimmten Wachstumsrichtung“ und damit einer zur Substratoberfläche parallelen Ebene (b) bis hin zur epitaktischen Orientierung (c). Ein entscheidender Parameter für epitaktisches Wachstum ist die Fehlpassung (engl. *misfit*), die den prozentualen Unterschied zwischen dem Netzebenenabstand von Schicht (d_s) und Film (d_f) angibt, wobei Ebenen betrachtet werden, die durch die Epitaxiebeziehung zueinander ausgerichtet sind. Es gilt

$$\text{Fehlpassung} = 100 \frac{(d_f - d_s)}{d_s} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Entsprechen sich beide Netzebenenabstände exakt, so kann kohärentes, epitaktisches Wachstum stattfinden, d. h. der Film kann mit einer relaxierten Einheitszelle in einer vom Substrat vorgegeben Orientierung aufwachsen. Sind die Netzebenenabstände leicht unterschiedlich, tritt kohärentes Wachstum nur dann auf, wenn die Einheitszelle des Films entsprechend gedehnt werden kann. Ausgehend von einem kubischen Substrat und Volumenkonstanz der Einheitszelle des aufwachsenden Films bedeutet dies eine tetragonale Verzerrung in Richtung der Oberflächennormalen, was auch als Pseudomorphismus bezeichnet wird [60], Abb. 2.14 (a). Kleine Unterschiede in den Netzebenen können kompensiert werden. Durch die Fehlpassung wird jedoch die elastische Energie des Films erhöht. Überschreitet die elastische Energie einen kritischen Wert, werden Fehlpassungsversetzungen (engl. *misfit dislocations*) eingeführt, die die Gitterparameter hinsichtlich der Gleichgewichtsphase des Films relaxieren lassen [61]. Die Einführung von Fehlpassungsversetzungen ist abhängig von einer Reihe von Parametern, u.a. Wachstums- und Oberflächenbedingungen und Versetzungskinetik. In Abb. 2.14 werden sowohl gedehntes, kohärentes Wachstum wie auch die Einführung von Fehlpassungsversetzungen graphisch dargestellt.

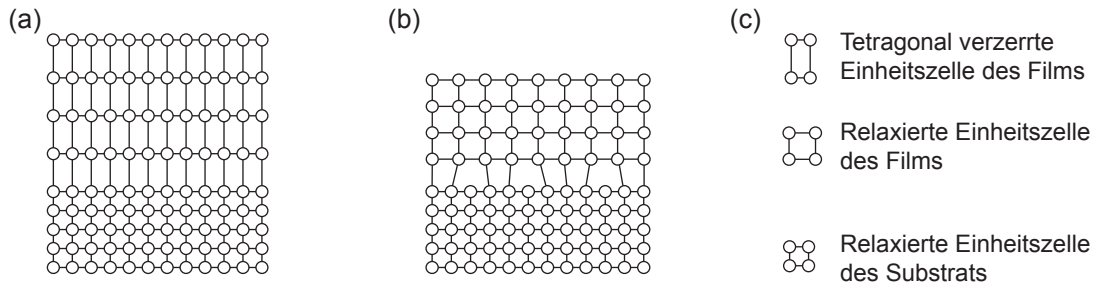


Abbildung 2.14: (a) Kohärent gedehntes Wachstum ohne die Einführung von Fehlversetzungen, „Pseudomorphismus“ (b) Einführung von Fehlversetzungen bei hoher Fehlpassung, nach [59].

Durch gedehntes, epitaktisches Wachstum lassen sich die interatomaren Bindungslängen im Material verändern, was gleichzeitig viele Materialeigenschaften beeinflusst. Die Herstellung von epitaktischen Filmen ist daher in vielen anderen Bereichen verbreitet, vor allem in der Halbleiterindustrie, hier z. B. zur Optimierung der Effizienz von Laserdioden [60, 62, 63]. Ebenso lassen sich auf diese Weise in Bismutferrit (BiFeO_3) die spontane elektrische Polarisation und der piezoelektrische Koeffizient [64], in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ die Sättigungsmagnetisierung [65] oder in $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ die magnetische Anisotropie [66]

beeinflussen.

Mittels ab initio-Rechnungen, die sich mit der Einführung von Fehlpassungsversetzungen in Abhängigkeit der Fehlpassung beschäftigen [67,68], kann eine kritische Filmdicke h_c bestimmt werden, bei der erste Fehlpassungsversetzungen auftreten. Atomlagen unterhalb von h_c wachsen kohärent gedehnt auf dem Substrat auf. Für die Bestimmung von h_c sind neben der Fehlpassung unter anderem die elastischen Eigenschaften des Films (Schermodul und Poissonzahl [69]) relevant, wobei für kleine Schermoduli eine höhere kritische Filmdicke h_c errechnet wird [70]. Für metallische Werkstoffe variiert h_c in der Regel zwischen wenigen Atomlagen und einigen zehn Nanometern [61].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Kathodenzerstäubung

Beim Abscheiden dünner Schichten mittels Kathodenzerstäubung (engl. *sputter deposition*) werden durch Ionenbeschuss Atome aus einem Targetmaterial herausgelöst. Die herausgelösten Atome kondensieren dann auf der dem Target gegenüberliegenden Substratoberfläche. Die Kathodenzerstäubung gehört damit zu den PVD-Methoden (engl. *Physical Vapour Deposition*, PVD). Im einfachsten Fall, dem *dc*-Sputtern (Abb. 3.1), liegt eine konstante elektrische Spannung zwischen dem Target (Kathode) und Substrat (Anode) an, durch die die Atome des inerten Prozessgases (in der Regel Argon) ionisiert werden und somit ein Plasma entsteht. Die positiv geladenen Ionen des Plasmas werden auf das Target hin beschleunigt und lösen bei der Kollision Targetatome heraus, die sich auf dem Substrat ablagern [72].

Metallische Materialien wie Gold, Silber, Chrom oder Kupfer lassen sich mit dem *dc*-Sputtern mit vergleichsweise hohen Raten abscheiden. Bei nicht-leitenden Materialien, z.B. Keramiken, kann das *dc*-Sputtern nicht verwendet werden. Hier kommt das *rf*-Sputtern zum Einsatz. Anstelle einer konstanten Spannung zwischen Target und Substrat bewirkt beim *rf*-Sputtern eine Wechselspannung im *MHz*-Bereich, dass die inerten Atome bzw. die Ionen des Prozessgases der anliegenden Spannung nicht folgen können, was zu einer Immobilität dieser Ionen führt. Da die freien Elektronen des Plasmas jedoch auch bei hohen

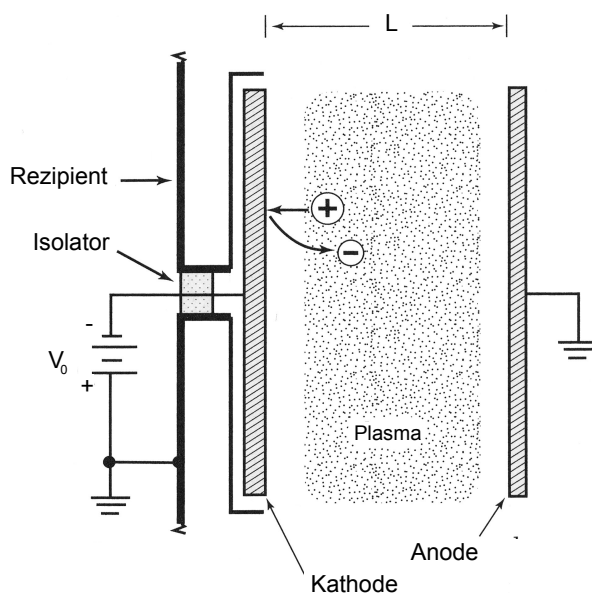


Abbildung 3.1: Typische, parallele Geometrie beim *dc*-Sputtern, aus [71].

Frequenzen beweglich sind, wird die Ionisierung des Plasmas durch die vermehrte Anzahl von Stößen mit Gasatomen erhöht. Weiterhin wird die Energie der Elektronen im Vergleich zum *dc*-Sputtern besser für die Ionisierung genutzt, da beim *rf*-Sputtern keine Elektronen auf die Anode treffen, bevor sie nicht einen Großteil ihrer Energie durch Kollision mit Gasatomen abgegeben haben [73].

Umgekehrt kann das *rf*-Sputtern auch als Ionenätzprozess zum Säubern von Substratoberflächen eingesetzt werden, indem das Potenzial des Substrats herabgesetzt und damit vorwiegend Substratmaterial abgetragen wird. Das Sputtern weist zum einen eine hohe Anisotropie senkrecht zur Substratoberfläche (besonders bei niedrigem Gasdruck) und zum anderen eine geringe Selektivität gegenüber den zu ätzenden Elementen auf. Es eignet sich daher gut zum Reinigen von Substratoberflächen vor dem eigentlichen Sputterprozess.

Alternative Abscheidemethoden für dünne Schichten sind das thermische Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen und das gepulstes Laserstrahlverdampfen. Ebenso wie die Kathodenzerstäubung zählen sie zu den PVD-Methoden. Hier wird das Material auf verschiedene Weise bis zum Siedepunkt erhitzt, sodass sich ein Materialdampf bildet, der auf dem kälteren Substrat kondensiert. Ebenso können dünne Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD) hergestellt werden. CVD-Methoden basieren auf chemischen Reaktionen zwischen gasförmigen Prekursoren auf der Substratoberfläche, wobei ein festes Reaktionsprodukt zum Aufwachsen der Schicht beiträgt [74]. CVD-Methoden werden im Weiteren in dieser Arbeit jedoch nicht betrachtet.

Die Kathodenzerstäubung weist gegenüber den thermischen Verdampfungsverfahren eine Reihe von Eigenschaften auf, die für die Entwicklung von Schichten in dieser Arbeit vorteilhaft sind. Mit Ausnahme von einigen Polymeren und komplexer Strukturen können fast alle Materialien durch Kathodenzerstäubung abgeschieden werden. Legierungen lassen sich mittels Kathodenzerstäubung ihrer Zusammensetzung gemäß volatilisieren, bzgl. der Zusammensetzung des Films auf dem Substrat muss hierbei allerdings der *sputtering yield*, der die durchschnittliche Anzahl herausgelöster Targetatome pro auftreffendem Ar-Ion angibt, und die Winkelverteilung der gesputterten Elemente beachtet werden. Diese unterscheidet sich für unterschiedliche Ordnungszahlen der Targetelemente und führt häufig zu einer veränderten Zusammensetzung des Films gegenüber der des Targets. Im Vergleich zum thermischen Verdampfen beeinflussen diese Unterschiede den stöchiometrischen Abscheidprozess weit weniger als die unterschiedlichen Gasdrücke der einzelnen Elemente beim Verdampfen. Zudem können homogene Schichtdicken über

große Substratoberflächen erreicht werden [71].

Da die aus dem Target herausgelösten Atome auf dem Weg zur Substratoberfläche mit den Gasmolekülen des Plasmas kollidieren und dabei kinetische Energie abgeben (damit auch das Plasma aufrecht erhalten), kann die Energie, mit der die Targetatome auf der Substratoberfläche auftreffen, über den Prozessdruck variiert werden. Die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten können so beeinflusst werden, beispielsweise können Schichtspannung reduziert werden. Im Vergleich zum gepulsten Laserstrahlverdampfen, bei dem über kurze Zeit sehr hohe Abscheideraten von etwa 10^3 nm/s erreicht werden können [75], wird bei der Kathodenzerstäubung in der Regel eine konstante Abscheiderate erreicht. Beim Abscheiden von dünnen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filme mittels gepulstem Laserstrahlverdampfen entstehen zudem sehr hohe Schichtspannungen, die wiederum Einfluss auf Wachstum und Mikrostruktur der Filme haben [76,77].

Neben der Energie der auftreffenden Partikel ist ein weiterer, grundlegender Prozessparameter der Partikelfluss. Beide Parameter können über Entladespannung, das Masseverhältnis von Target- und Gasatomen, Kathodengeometrie, Kammerdruck oder Substratorientierung verändert werden [78]. Gegenüber dem thermischen Verdampfen ist die Energie der auftreffenden Teilchen bei der Kathodenzerstäubung andererseits 10 bis 100 mal höher und kann so die Haftung zwischen der abgeschiedenen Schicht und dem Substrat verbessern [72]. Da viele Parameter mit Einfluss auf die Materialeigenschaften

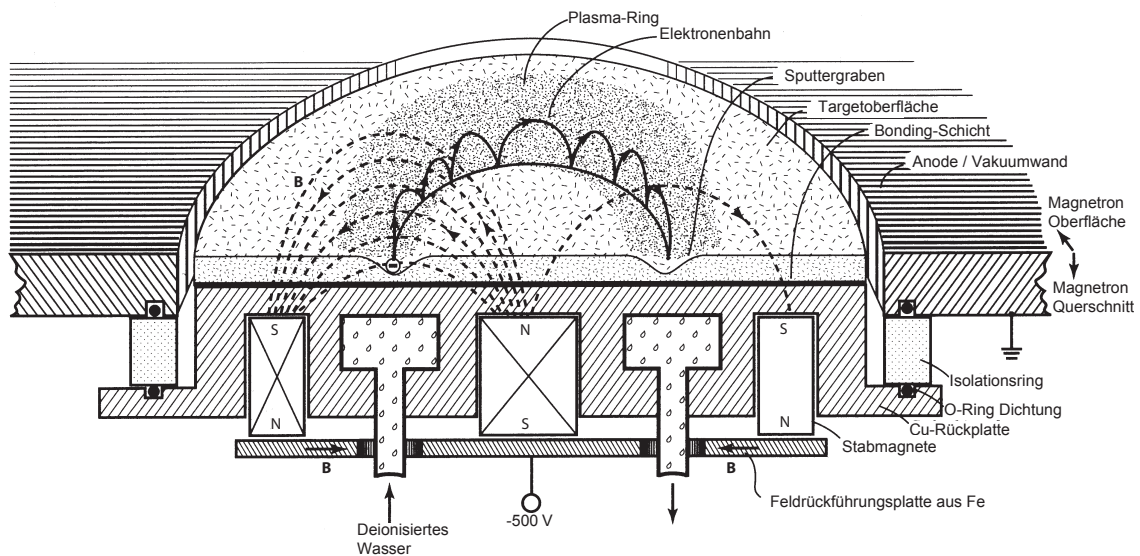


Abbildung 3.2: Kathodenzerstäubung mit planarem Magnetron: Durch das Magnetfeld des Magnetrons werden freie Elektronen des Plasmas auf kreisförmige Bahnen gezwungen, wodurch die Anzahl der Stöße mit Ar-Atomen erhöht wird, aus [71].

flexibel eingestellt werden können, ist die Kathodenzerstäubung eine in vielen Bereichen verbreitete Abscheidemethode.

Im Hinblick auf die Herstellung von Schichten mit Schichtdicken im Bereich von wenigen Mikrometern ergibt sich ein Nachteil der Kathodenzerstäubung aus den geringeren Abscheideraten. Diese sind auch durch den hohen Vakuumdruck bedingt, der für den Erhalt des Plasmas gegeben sein muss. Beide Belange wurden durch die Entwicklung des Magnetron-Sputterns verbessert [79], das in Abb. 3.2 dargestellt ist. Permanentmagnete, die an der Rückseite des Targets eingesetzt werden, erzeugen ein inhomogenes Magnetfeld, das das Target durchdringt und damit Elektronen auf der Gegenseite beeinflussen kann. Die Elektronen des Plasmas werden durch das Magnetfeld, sowie das anliegende elektrische Feld auf spiralförmige Bahnen gezwungen. Der Weg der Elektronen und damit die Anzahl der Kollisionen mit neutralen Gasmolekülen wird so erhöht. Das Plasma lässt sich nun bei geringerem Gasdruck aufrecht erhalten (etwa um einen Faktor 30 niedriger, [71]), gleichzeitig wird die Depositionsrate aufgrund der höheren, freien Weglänge der herausgelösten Targetatome deutlich erhöht. Die höhere Effizienz der im Sputterprozess involvierten Elektronen ermöglicht weiterhin die Verwendung von kleineren Spannungen, um den Erhalt des Plasmas zu gewährleisten.

Durch das inhomogene Magnetfeld ergibt sich bei einem planarem, ringförmigen Magnetron ein ebenfalls ringförmiger Bereich, in dem Targetmaterial bevorzugt abgetragen wird. Dieser Sputtergraben muss bei hohen Anforderungen an Homogenität bzgl. Stöchiometrie oder Filmdicke beachtet werden, da er die Prozessparameter durch die veränderte Targetoberfläche beeinflussen kann. Weiterhin wird so die tatsächlich genutzte Targetoberfläche auf etwa 10 – 30 % und damit entsprechend die Lebensdauer des Targets reduziert [72].

Beim Sputtern von magnetischen Materialien muss der Einfluss des Targetmaterials auf die Feldverteilung des Magnetrons berücksichtigt werden. Abhängig von der magnetischen Permeabilität des Targetmaterials und der Dicke des Targets kann das Feld außerhalb des Targets derart stark reduziert werden, dass das Plasma nicht aufrecht erhalten werden kann. In diesem Fall muss die Dicke des Targets auf wenige Millimeter reduziert werden.

Die Feldverteilung kann durch weitere Permanentmagnete beeinflusst werden, die das Substrat bzw. den Substratteller umgeben.

Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden in einer modular aufgebauten Magnetron-Sputteranlage der Firma vonArdenne Anlagentechnik GmbH, Dresden, abgeschieden. Die Anlage besteht neben einer Plasmaätzkammer aus zwei Sputterkammern mit je 4 Magnetron-Quellen. Das Substrat wird dabei im Vakuum über einen Rota-

tionsteller und einen Roboterarm unter die entsprechenden Targetplätze bewegt. An der verwendeten Substratposition lag durch eine Anordnung von Permanentmagneten ein statisches Magnetfeld zwischen 9 und 12 mT an. Für die Herstellung der Schichten wurden zwei 4" Legierungs-Targets mit einer Dicke von 4 mm verwendet, wobei die Zusammensetzung der Targets $Fe_{70}Pd_{30}$ bzw. $Fe_{68}Pd_{28}$ und die Reinheit jeweils 99,95 % betrug. Die geringsten Schichtspannungen wurden bei einem Prozessdruck von $8 \cdot 10^{-3} mbar$ und einem 6 N Argon Gasfluss von 25 $sccm$ festgestellt. Diese Parameter wurden daher für alle weiteren Proben verwendet.

3.2 Strukturelle Charakterisierung

3.2.1 Röntgenbeugung

Mittels Röntgenbeugung (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) können eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materialien untersucht werden. Basierend auf der Beugung von Röntgenstrahlen am periodischen Kristallgitter und der daraus resultierenden konstruktiven Interferenz lassen sich das Bravais-Gitter und dessen Gitterparameter, Vorzugsrichtungen, die Orientierung von Einkristallen und deren Qualität, mechanische Spannungen, Korngrößen, Phasenumwandlungen oder Phasendiagramme von Legierungen zerstörungsfrei bestimmen.

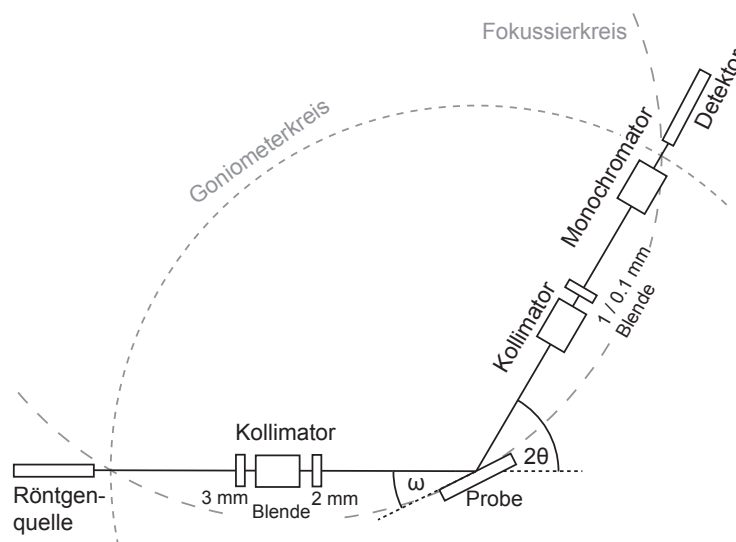


Abbildung 3.3: Bragg-Brentano Geometrie: Röntgenquelle und Detektor befinden sich auf dem Fokussier- und dem Goniometerkreis.

Aus den Beugungswinkeln θ , bei denen konstruktive Interferenz und damit Intensitätsmaxima auftreten, lassen sich mittels der Bragg'schen Gleichung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Gl. 3.1})$$

die Gitterabstände d_{hkl} der jeweiligen Ebenen bestimmen, da die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (hier Cu K_α , $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) bekannt ist. In einem orthorhombischen Kristallsystem ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) gilt mit den Gitterparametern a , b , und c :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

wobei Gleichung 3.2 für kubische und tetragonale Systeme weiter vereinfacht werden kann.

Im System $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ sind sowohl kubisch raumzentrierte wie auch flächenzentrierte Bravais-Gitter möglich, wobei die kubische Einheitszelle durch mechanische Spannungen tetragonal verzerrt werden kann. Mithilfe der Auslöschungsregeln lässt sich mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen unterscheiden, ob ein Material in einer kubisch raum- oder einer flächenzentrierten Struktur vorliegt. Für raumzentrierte Strukturen gilt, dass ein Strukturfaktor F_{hkl} von null vorliegt und damit ein Reflex ausgelöscht wird, sofern die Summe der drei hkl -Werte eine ungerade Zahl ergibt, also

$$h + k + l = 2n + 1 \quad n \in \mathbb{N}$$

Der Strukturfaktor gibt dabei die Amplitude der aus der Beugung an der Ebene hkl resultierenden Welle an [80]. Hingegen erfolgt für kubisch flächenzentrierte Strukturen eine Auslöschung, falls unter den hkl -Werten sowohl gerade wie auch ungerade Zahlen vorhanden sind [81]. Damit sind z.B. bei fcc Strukturen (111)-, nicht jedoch (110)-Reflexe erkennbar, was sich bei raumzentrierten Strukturen gegenteilig verhält.

Abb. 3.3 zeigt schematisch die in dieser Arbeit verwendete Bragg-Brentano Geometrie. Röntgenquelle und Detektor haben hier denselben Abstand zur Probe und befinden sich auf dem Goniometer- und dem Fokussierkreis, siehe hierzu z.B. [82]. Zur Parallelisierung des Röntgenstrahls wird in dieser Arbeit eine 3 mm Blende verwendet, ein Kollimator, und eine weitere 2 mm Blende, bevor der Röntgenstrahl auf die Probe trifft. Der gebeugte Röntgenstrahl wird durch einen weiteren Kollimator und eine $0,1 \text{ mm}$ Blende (bei einigen Messungen hier auch eine 1 mm Blende, sofern eine höhere Intensität die geringere Auflösung rechtfertigte) weiter parallelisiert und die Wellenlänge durch den

Monochromator gefiltert.

Um Vorzugsorientierungen erkennen zu können, wird die Probe um den Kippwinkel χ und den Rotationswinkel φ gekippt bzw. gedreht. Hierfür wird standardmäßig ein 4-Kreis Goniometer verwendet, das in Abb. 3.4 abgebildet ist. Die Textur der Probe wird mittels der Polfigur dargestellt, in der die gemessenen Beugungsintensitäten in Abhängigkeit von χ und φ in Polarkoordinaten dargestellt werden. Hierbei wird χ als Radius, φ als Winkel der Polfigur aufgetragen. Im Fall von einkristallinen Materialien erscheinen stark ausgeprägte, in χ und φ stark begrenzte Intensitätspeaks, die die Zähligkeit der Struktur erkennen lassen. Für einen kubisch raumzentrierten, [001] orientierten Einkristall ($a = 0,3000 \text{ nm}$) ergeben sich beispielsweise Intensitätsmaxima wie in Abb. 3.5 für die Ebenen (110) und (213) dargestellt, jeweils bei einem Glanzwinkel 2θ von $42,58^\circ$ bzw. $147,77^\circ$, die die vierzählige Symmetrie der Kristallstruktur zeigen. Die in dieser Arbeit gezeigten Polfiguren verwenden eine konstante $\Delta\chi$ -Projektion [83], d. h. χ -Winkel werden linear auf den Radius der Polfigur eingetragen.

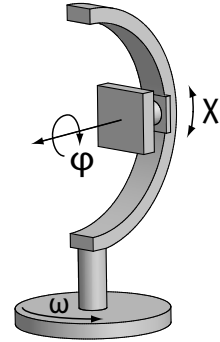


Abbildung 3.4: Das 4-Kreis Goniometer ermöglicht eine Verkippung (χ) bzw. eine Rotation (φ) der Probe.

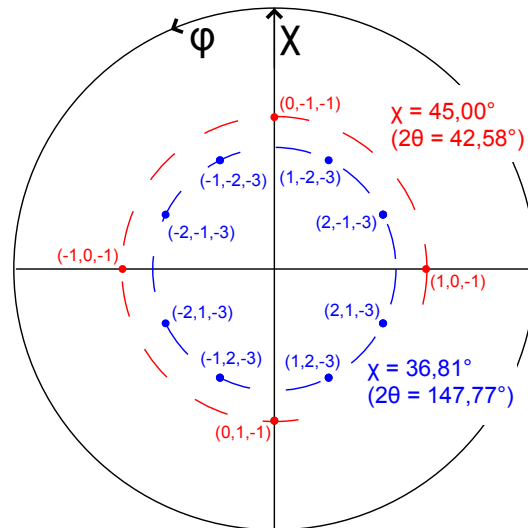


Abbildung 3.5: Polfigursimulation eines Einkristalls in bcc Struktur: Maxima der Beugungsintensitäten treten bei bestimmten Tripeln (θ, χ, φ) auf.

Bei polykristallinen Proben wird der Grad der Orientierung mittels der Rocking-Kurve bestimmt. Hier bleiben Röntgenquelle und Detektor fest (der Winkel 2θ wird also nicht

verändert), lediglich die Probe wird um den Winkel ω gedreht. Somit werden Körner sukzessive in Reflektion gebracht [80], wobei sich für polykristalline Proben häufig mehrere Intensitätsspitzen ergeben, die von unterschiedlichen Körnern herrühren. Für einkristalline Proben wird eine einzelne Intensitätsspitze beobachtet, deren Halbwertsbreite auf die Güte des Einkristalls schließen lässt. Typischerweise ergeben sich für Einkristalle experimentelle Halbwertsbreiten von bis zu $0,3^\circ$, wobei hier die Parallelität des Strahls und damit die Größen der Blendenöffnungen für Vergleiche zu beachten ist. Eine gebräuchliche Darstellung der Rockingkurve ist die reflektierte Intensität als Funktion von $\omega - 2\theta/2$ [83].

In bestimmten Fällen lassen sich weiterhin aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe im $\theta - 2\theta$ -scan Rückschlüsse auf die Korngröße t des Materials ziehen. Dies erfolgt mit Hilfe der Scherrer-Formel [80]

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \omega_B} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

wobei K eine dimensionslose Konstante ist, die z. B. für kubische Strukturen 0,94 beträgt, und B die Halbwertsbreite (in rad) sowie ω_B den θ -Winkel des Intensitätsmaximums angibt. Beim Vorliegen einer Vorzugsorientierung ist die Scherrer-Formel nicht anwendbar. Zusätzlich ist eine Abschätzung lediglich bei Korngrößen im Bereich zwischen 10 und 100 nm möglich [80].

Die Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in das Probenmaterial ist neben der Strahlungsintensität auch vom Probenmaterial abhängig. Bei den gewählten Parametern liegt sie im Bereich von 10 - 100 μm . Daher können die in dieser Arbeit hergestellten Filme integrativ über deren gesamte Filmdicke (zwischen 50 nm und 10 μm) untersucht werden. Für sehr dünne Filme mit Schichtdicken im Bereich von wenigen Nanometern ist die gewöhnliche Anordnung der Röntgendiffraktometrie jedoch weniger geeignet, da das Interaktionsvolumen zwischen Röntgenstrahlen und der Gitterstruktur der Probe und damit die Intensität gering ist. Hierfür kann eine Anordnung mit streifendem Einfall (engl. *grazing incidence*) verwendet werden, die den zurückgelegten Weg der Röntgenstrahlung in der Probe erhöht.

Die Röntgenanalysen dieser Arbeit wurden in Bragg-Brentano Geometrie an einem Seifert XRD 3003 mit 4-Kreis Goniometer ausgeführt. Die Röntgenquelle mit Kupfer-Anode erzeugte mit einer Hochspannung von 40 kV bei 30 mA die Cu- K_α -Strahlung. Ein Filter wurde nicht verwendet.

3.2.2 Ionenfeinstrahl

Während beim Rasterelektronenmikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) ein Primärstrahl aus Elektronen mit Energien im Bereich von 1 bis 30 keV mit oberflächennahen Atomen der Probe interagiert und so das SEM-Bild formt, wird bei Ionenfeinstrahl-Techniken (engl. *Focused Ion Beam*, FIB) ein Primärstrahl aus Ga-Ionen eingesetzt. Ein Vorteil, der sich aus der Verwendung von Ionen und deren um einen Faktor 10^5 höheren Masse ergibt, ist die Möglichkeit, neben der eigentlichen Mikroskopie auch eine gezielte Manipulation des Probenmaterials zu erreichen.

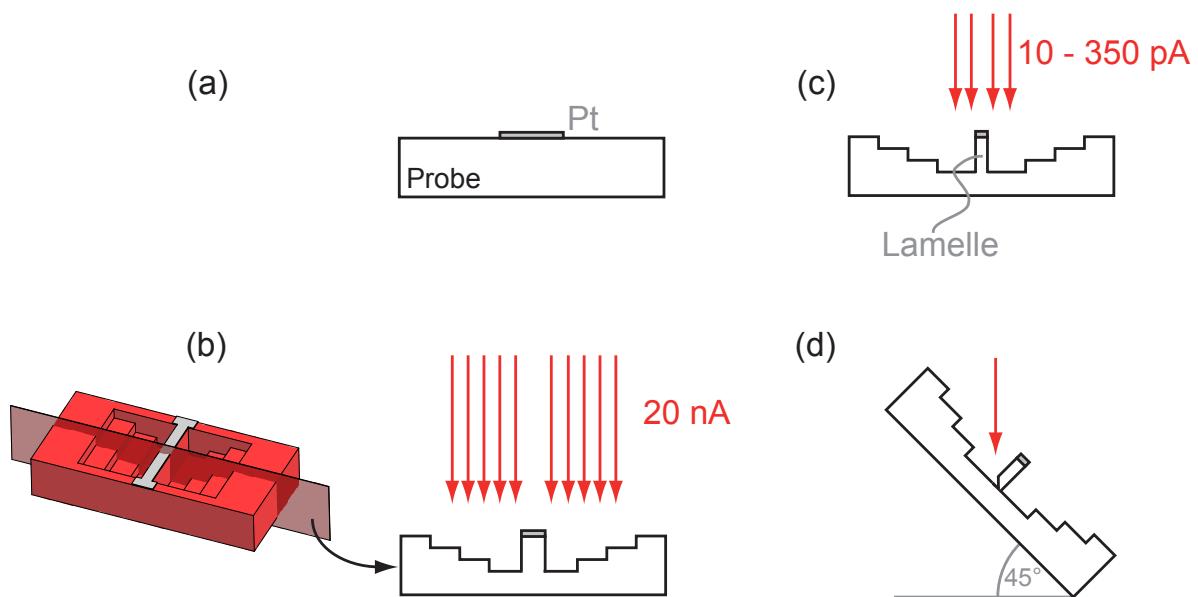


Abbildung 3.6: Vorgehensweise zur Erstellung von dünnen TEM-Lamellen mittels FIB: (a) Aufbringen einer Pt-Schutzschicht (b) Stufenweises Abtragen des Materials (c) Dünnen (d) Herausschneiden der Lamelle, nach [84, 85].

Die Einsatzmöglichkeiten in der Mikrosystemtechnik sind damit vielfältig, siehe z.B. [86]. Durch die Veränderung von Blenden- und Aperturereinstellungen werden die Ströme des Ionenstrahls zwischen 1 pA und 30 nA variiert, wobei für die Bildgebung kleine Ströme verwendet werden, um eine Beschädigung des Materials zu vermeiden. Der Bildkontrast entsteht hier im Wesentlichen durch drei probenbedingte Effekte bzw. Eigenschaften - Topographie, Ordnungszahl der Probenelemente und das sog. „channeling“ [84]. Letzterer Effekt trägt zu einem erhöhten Kontrast zwischen unterschiedlich orientierten Körnern in polykristallinen Proben bei, da die relative, reflektierte Intensität der einzelnen Körner winkelabhängig zur Kornorientierung ist [87].

Durch die Verwendung von höheren Strömen kann mit hochenergetischen Ionen (~ 30 keV)

und einer Auflösung von wenigen Nanometern Material abgetragen werden. Dadurch können ortsbezogen Querschnitte von Proben erzeugt und gedünnt werden, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie weiter untersucht werden können. Die Vorgehensweise zur Erzeugung solcher TEM-Lamellen zeigt Abb. 3.6 (a) – (d). Zum Schutz der Lamelle wird vor dem stufenförmigen Abtragen des Materials Platin aufgebracht. Die Dicke der Lamelle wird auf etwa $1\ \mu\text{m}$ reduziert, der Probentisch gedreht und die freigeschnittene Lamelle mit einem Mikromanipulator herausgelöst [85]. Auf dem TEM-Halter befestigt wird der Querschnitt mit geringen Ionen-Strömen weiter gedünnt und poliert.

In dieser Arbeit wurde ein Helios Nanolab Dualbeam SEM der Firma FEI, Eindhoven, Niederlande, für die Erstellung der TEM-Lamellen verwendet. Das Elektronenmikroskop erlaubt damit parallel das Beobachten der Materialmanipulation durch den Ionenstrahl. Zusätzlich ermöglicht ein EDX-System (engl. *Energy Dispersive X-ray*) der Firma Oxford Instruments GmbH eine Stöchiometrie-Analyse der deponierten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Als Referenz wurde hier ein eingewogener $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Standard verwendet, die Genauigkeit der Zusammensetzungsbestimmung liegt im Bereich von $\pm 0,5 - \pm 1\ \text{at.}\%$ [88].

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Durchstrahlen von sehr dünnen, kristallinen Proben mit Elektronen (Transmissionselektronenmikroskopie, TEM) führt im Vergleich zu integrativen Röntgenstrahluntersuchungen zu Strukturinformationen mit Auflösungen im Nanometerbereich. Die Energie des Elektronenstrahl wird hierfür im Vergleich zum REM deutlich auf bis zu 300 keV erhöht. Es lassen sich röntgenographisch ermittelte Parameter des Kristallgitters bestätigen, darüberhinaus können auch die Orientierung einzelner Körner, Epitaxiebeziehungen zwischen einkristallinen Substraten und aufgewachsenen Schichten oder Rauigkeiten von deponierten Zwischenschichten ermittelt werden. Hierfür werden unter anderem Elektronenbeugungsbilder verwendet, die die Verteilung der Beugungsintensität der Primärelektronen im reziproken Raum zeigen (Abb. 3.7). Über den Abstand der Beugungsreflexe zum Primärstrahl kann aus dem Elektronenbeugungsbild der Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt werden [85]. Für eine gute Auflösung muss die Dicke der durchstrahlten Proben sehr klein sein. Damit ist gewährleistet, dass die beobachteten Intensitätsmaxima auf einzelnen Beugungsereignissen beruhen [89], nicht auf Vielfachstreuung, die z. B. im Rasterelektronenmikroskop auftritt. Aus dem Beugungsbild kann neben den Gitterparametern auch die Orientierung des untersuchten Kornes bzw. des Kristalls bestimmt werden.

Hochortsaufgelöste Interferenzmuster zwischen vorwärtsgestreuten und gebeugten Elek-

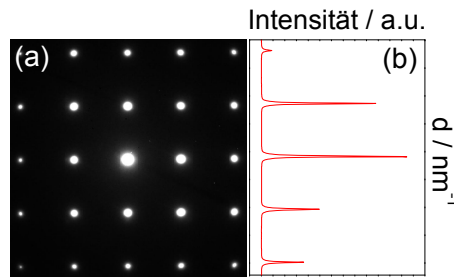


Abbildung 3.7: (a) Das Elektronenbeugungsbild zeigt das Beugungsmuster einer einkristallinen Schicht mit kubischer Struktur (b) Die Gitterparameter lassen sich durch die Abstände der Beugungsreflexe zum Primärstrahl bestimmen.

tronen (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) erlauben weiterhin die Identifizierung einzelner Atompositionen und damit im periodischen Kristallgitter die Identifikation von Netzebenen [90]. Bei bestehenden Epitaxiebeziehungen lässt sich die periodische Anordnung der Atome über eine Grenzfläche hinweg zeigen.

TEM-Untersuchungen dieser Arbeit wurden an einem Tecnai F30 STwin mit Feldemissionskathode durchgeführt.

3.3 Magnetische Charakterisierung

3.3.1 Vibrationsmagnetometrie

Eine der fundamentalen magnetischen Eigenschaften eines Materials ist sein Magnetisierungsverhalten in einem externen Magnetfeld. Diese Beziehung $M(H)$ kann mit einem Vibrationsmagnetometer (engl. *Vibrating Sample Magnetometer*, VSM) bestimmt werden, dessen Funktionsprinzip verhältnismäßig einfach ist (Abb 3.8) und trotzdem hochpräzise Messungen der Magnetisierung erlaubt [91]. Die Magnetisierung der Probe wird hierbei durch ein homogenes, externes Feld eines Elektromagneten erreicht, was Hochfeldmessungen bei mehreren Tesla ermöglicht.

Ein Vibrationskopf erzeugt eine sinusförmige, vertikale Schwingung der Probe, die mittig zwischen zwei festen Aufnehmerspulen positioniert ist. Durch die mechanische Schwingung erzeugt das konstante magnetische Moment der Probe einen sich zeitlich ändernden magnetischen Fluß durch die Aufnehmerspulen und damit eine wechselförmige, elektrische Spannung, die zum einen proportional zum magnetischen Moment der Probe, zum anderen allerdings auch zur Amplitude der Schwingung und zur Schwingungsfrequenz ist [47]. Durch die Erstellung von Referenzsignalen der Vibration können die Ein-

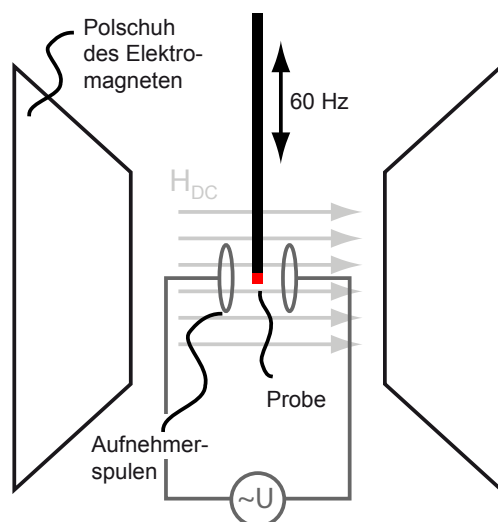


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des VSM: Durch die Vibration der Probe wird eine Wechselspannung in den Aufnehmerspulen erzeugt, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist.

flüsse letzterer beiden Größen eliminiert und das Messsignal mittels Lock-in-Techniken bestimmt werden. Durch Drehung des Vibrationskopfes kann das Magnetisierungsverhalten richtungsabhängig bestimmt werden, was z.B. die Messung magnetokristalliner Anisotropieenergie in Einkristallen erlaubt.

Das magnetische Moment gibt makroskopisch die Summe der Magnetisierung der Probe an. Für die Bestimmung der Magnetisierung bzw. der Polarisation muss daher das Volumen der Probe berücksichtigt werden. Ebenfalls müssen Demagnetisierungseffekte beachtet werden, die besonders stark in ferromagnetischen Materialien auftreten und die durch Geometrie und Orientierung der Probe zum äußeren Magnetfeld bestimmt werden. Es gilt

$$J = \mu_0 \frac{m}{V} \quad \text{und} \quad H_{int} = H_{ext} - N_d M \quad (\text{Gl. 3.4})$$

wobei J die Polarisation, m das magnetische Moment und V das Volumen der Probe bezeichnet. H_{int} und H_{ext} bezeichnen das innere bzw. das äußere Feld, N_d und M den Demagnetisierungsfaktor bzw. die Magnetisierung der Probe. Für dünne Schichten ist vor allem der Demagnetisierungsfaktor in Schichtebene relevant: Hier wird ein N_d von 0 angenommen. Im Fall einer Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene beträgt $N_d = 1$ [43,92].

In dieser Arbeit wird ein Vibrationsmagnetometer der Firma LakeShore Cryotronics, Inc., Westerville, USA, mit der Typenbezeichnung 7300 verwendet. Vor jeder Messung wird zur Kalibrierung des magnetischen Moments ein kugelförmiger, damit formisotroper Nickel-Standard vermessen. Fehler resultieren zum einen aus der unterschiedlichen Geometrie der Probe gegenüber der des Ni-Standards, sowie aus der Volumenbestimmung, die für die Berechnung der Magnetisierung notwendig ist. Der Fehler liegt somit im Bereich von etwa 5%.

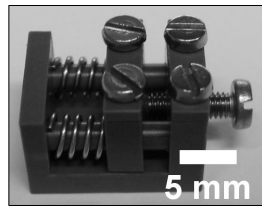


Abbildung 3.9: Über eine Feingewindeschraube im Probenhalter lässt sich die Probe uniaxial verspannen und ihr Magnetisierungsverhalten im VSM bestimmen.

Für die Bestimmung des Magnetisierungsverhaltens unter mechanischer Spannung wurde ein Halter aus Kunststoff verwendet (Abb. 3.9), in dem die Probe an ihren Enden befestigt und die Spannung über eine Feingewindeschraube erhöht werden konnte. Alle Bauteile sind nicht-magnetisch. Aufgrund der Anforderungen an die geringe Größe und das geringe Gewicht des Halters kann hier jedoch keine quantitative Beschreibung des Spannungszustands erfolgen.

3.3.2 Magnetostruktionsmessung

In dünnen Filmen kann Joule-Magnetostruktion mittels einer Biegebalken-Methode bestimmt werden (Abb. 3.10). Durch Reflexion eines Laserstrahls von der Spitze eines Biegebalkens, der mit der metallischen, reflektierenden Probe beschichtet ist, wird der Grad der Verbiegung des Biegebalkens, der sich durch Anlegen des äußeren Magnetfeldes verändert, bestimmt.

Zunächst kann aufgrund der Geometrie des Messaufbaus auf den Winkel α geschlossen werden. Dieser ergibt sich zusammen mit der Kleinwinkelnäherung $\tan(\alpha) = \alpha$ zu

$$\alpha = \frac{\Delta x}{2d}$$

wobei Δx die Auslenkung des Laserstrahls und d den Abstand zwischen Positionssensor

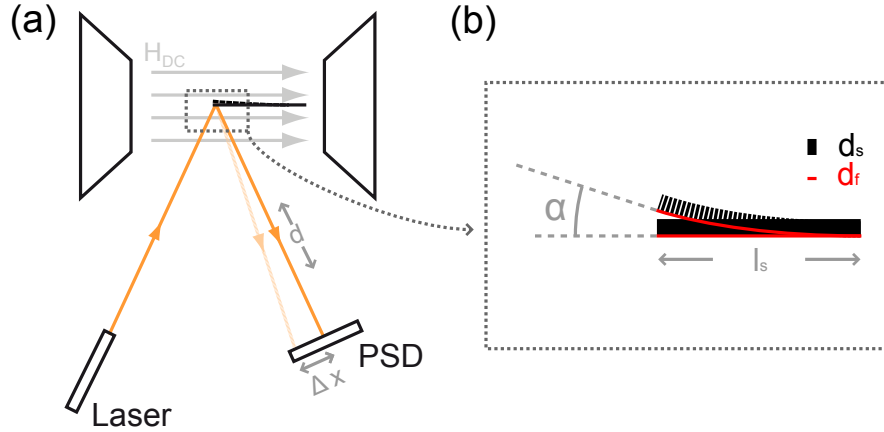


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau zur Messung von Magnetostraktion: Die Verbiegung eines mit dem magnetostruktiven Material beschichteten Cantilevers im Magnetfeld wird über die Ablenkung eines Laserstrahls von der Spitze des Biegebalkens mit einem positionssensitiven Detektor (engl. position sensitive device, PSD) bestimmt.

und dem Biegebalken angibt. Berücksichtigt man die mechanischen Eigenschaften des Substrats und des Films, kann der magneto-elastische Kopplungsfaktor b des Materials in Abhängigkeit der Größe des äußeren Magnetfeldes bestimmt werden. Die magneto-elastischen Kopplungsfaktoren wurden durch

$$b = -\frac{\alpha d_s^2 E_s}{l_s d_f 6(1 + \nu_s)} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

errechnet [93, 94] (mit α als Winkelauslenkung des Biegebalkens, d_s , E_s , l_s , ν_s als Dicke, Elastizitätsmodul, Länge und Poissonzahl des Biegebalkens, sowie der Filmdicke d_f). Sind weiterhin die Querkontraktionszahl und das Elastizitätsmodul der Schicht bekannt (ν_f bzw. E_f), lässt sich die Magnetostruktionskonstante in Sättigung durch

$$\lambda_s = -b \frac{(1 + \nu_f)}{E_f} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

angeben [95].

3.3.3 Magneto-optischer Kerr-Effekt

Magneto-optische Kerr-Effekte (MOKE) basieren auf der Rotation der Polarisierungsrichtung von Lichtwellen, die bei der Reflexion an der Oberfläche von magnetischen Proben hervorgerufen wird. Der Kerr-Vektor k ergibt sich dabei durch die Lorentzkraft,

die aus der Wechselwirkung zwischen der elektrischen Feldkomponente des polarisierten Laserlichtes und dem dazu senkrecht stehenden magnetischen Feld der Probe resultiert. Dabei ist unerheblich, ob diese Magnetisierung am Ort der Reflexion durch Domänenbildung zur Reduktion von Streufeldern oder durch ein externes Magnetfeld hervorgerufen wird. Dies eröffnet die Möglichkeit, sowohl Domänenbilder (durch ein Abrastern der Probenoberfläche ohne externes Magnetfeld) als auch Magnetisierungskurven (durch Anlegen eines quasi-statischen Magnetfeldes zwischen H_{max} und $-H_{max}$) aufzuzeichnen.

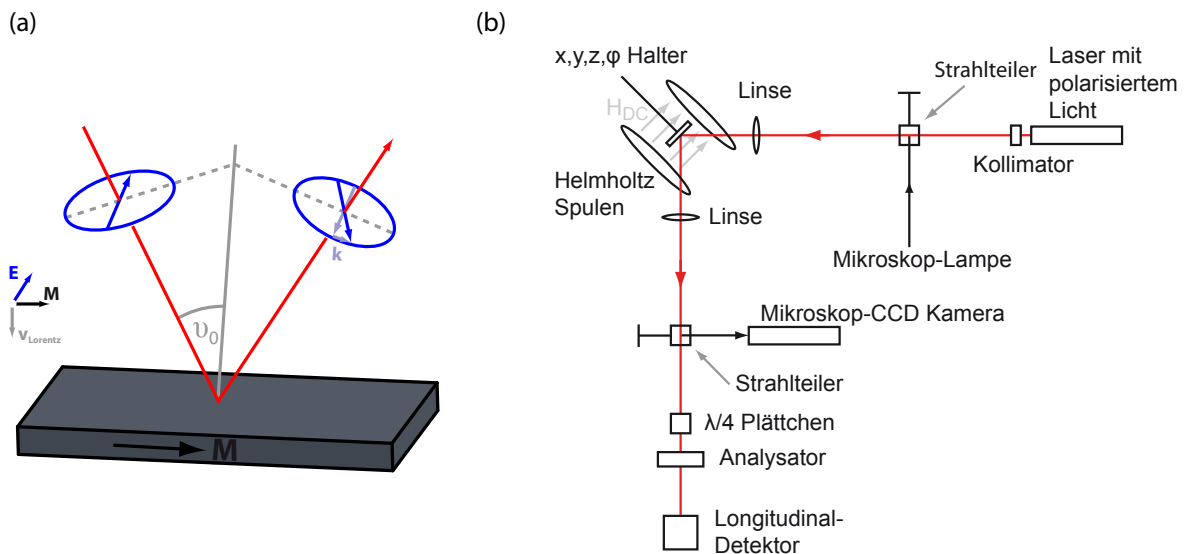


Abbildung 3.11: (a) Longitudinaler Kerr-Effekt bei orthogonaler Polarisation, nach [96] (b) Schematischer Aufbau zur Messung des Kerr-Effektes: Ein polarisierter Laserstrahl wird auf der Probenoberfläche fokussiert und seine Intensität hinter dem Analysator aufgezeichnet. Das Helmholtz-Spulenpaar ermöglicht das Anlegen eines Magnetfeldes am Ort der Probe.

Abb. 3.11 (a) zeigt schematisch die Richtungen der elektrischen Polarisation und der Magnetisierung, sowie den resultierenden k -Vektor, die beim longitudinalen Kerr-Effekt auftreten. Im gezeigten Fall stehen elektrische Polarisation und Magnetisierung senkrecht aufeinander (longitudinal \perp). Bei Messungen dieser Arbeit wird ebenfalls der longitudinale Kerr-Effekt detektiert, wobei ein Aufbau gemäß Abb. 3.11 (b) verwendet wurde (NanoMoke2, Durham Magneto-Optics Ltd., London, England).

Weiterhin besteht durch die Verwendung entsprechender Probenhalter die Möglichkeit, die zu untersuchende Probe samt Substrat durch eine Vierpunkt-Biegung mechanisch uniaxial zu verspannen. Dadurch lassen sich anisotrope Spannungseinflüsse auf die Magnetisierung bei invers magnetostriktiven Proben untersuchen. Durch die Vierpunkt-Biegung kann von einem nahezu homogenen Spannungszustand im betrachteten Bereich

ausgegangen werden. Ein Nachteil besteht hier jedoch darin, dass bei zunehmender Ver-
spannung die Probenoberfläche aus dem Fokus heraus bewegt wird. Im Gegensatz hierzu
bleibt bei einer Dreipunkt-Biegung die Probenoberfläche zwar konstant im Fokus, der
Dehnungszustand verändert sich lokal jedoch stark. Da eine hohe Reflektivität und da-
mit eine hohe Oberflächengüte für MOKE Untersuchungen gegeben sein muss, werden
hier vorzugsweise substratgebundene Proben verwendet.

Für freitragende Filme, deren magnetische Eigenschaften unter Dehnung untersucht wer-
den sollen, ist neben der hohen Reflektivität wichtig, dass eine Verdrehung die Probe
während des Dehnvorgangs vermieden wird und der Strahlengang unverändert bleibt.

3.4 Mechanische Charakterisierung

Die mechanischen Eigenschaften vieler Werkstoffe können mittels des Zugversuchs cha-
rakterisiert werden. Neben der kontinuierlich steigenden Dehnung ($\varepsilon = \Delta l/l_0$) wird beim
Zugversuch simultan die Kraft F aufgezeichnet, die für die entsprechende Dehnung not-
wendig ist. Bezogen auf den Querschnitt S der Probe wird die mechanische Spannung

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

bestimmt. Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abb. 3.12) können dann eine Rei-
he von Materialgrößen abgeleitet werden [97–99].

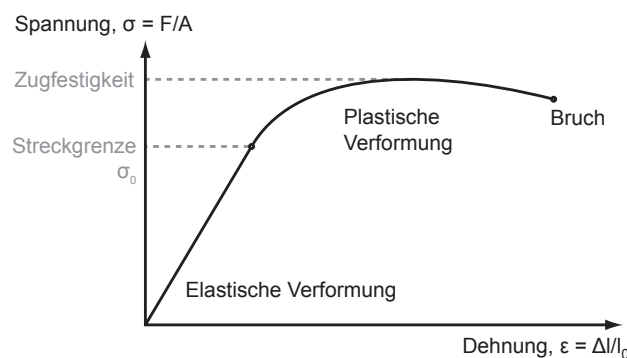


Abbildung 3.12: Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt wichtige mechanische Kenngrößen, u. a. den Bereich elastischer Dehnung, Streckgrenze, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul, etc.

Der Elastizitätsmodul entlang der Zugrichtung wird streng genommen auf den ersten $\%_0$
Dehnung bestimmt. Mit ausreichender Genauigkeit wird der Elastizitätsmodul jedoch im

Allgemeines durch die Steigung im $\sigma - \varepsilon$ -Diagramm beim Entlasten der Probe ausgedrückt. Der Beginn des plastischen Bereichs wird durch die Streckgrenze σ_0 definiert. Durch die Bildung von Versetzungen beim plastischen Fließen erfolgt ein weiterer Anstieg der Spannung, die Verfestigung. Da sich der Querschnitt der Probe während des Zugversuchs ändert, kann ebenfalls die wahre Spannung σ_w errechnet werden. Im Gegensatz zur nicht korrigierten Spannung σ , die in Abb. 3.12 als Funktion der Dehnung gezeigt ist, steigt σ_w bis zum Bruch kontinuierlich an.

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von sehr dünnen, substratgebundenen Filmen ist der Zugversuch nicht geeignet, da diese aufgrund der Härte und der hohen Dicke des Substrats im Vergleich zur Schicht nicht untersucht werden können. Mechanische Eigenschaften dünner Filme können mittels Nanoindentation charakterisiert werden [100]. Im Vergleich zu Nanoindentation hat der Zugversuch jedoch den Vorteil, dass ein uniaxialer Spannungszustand erreicht wird, wodurch sich mechanische Anisotropien untersuchen lassen, die z. B. in Einkristallen entlang unterschiedlicher kristallographischer Achsen auftreten. Multiaxiale Spannungszustände durch Nanoindentationmessungen verformen hingegen das Material auf undefinierte Weise, sodass sich hier lediglich ein durchschnittlicher Elastizitätsmodul bestimmen lässt. Für Zugversuche werden in dieser Arbeit freitragende Filme mit einer Mindestfilmdicke von etwa $1 \mu\text{m}$ verwendet, um ein definiertes Klemmen der Probe an ihren Enden zu gewährleisten. Während die auftretende Kraft während eines Zugversuchs relativ leicht über eine Kraftmessdose bestimmt werden kann, erfolgt die Messung der Dehnung meist nicht über die Veränderung der Traversenposition sondern über einen externen Längenaufnehmer wie z. B. ein Videoextensometer. Zwei Messmarken mit hohem schwarz-weiß Kontrast, die sich entweder direkt auf der Probe oder auf der Probenhalterung befinden, werden durch eine hochauflösende Videokamera mittels Computeralgorithmen verfolgt, wodurch eine höhere Messgenauigkeit der tatsächlichen Dehnung der Probe erreicht werden kann.

Die Messungen dieser Arbeit wurden an einer Zugprüfanlage der Firma ZwickRoell GmbH, Ulm, Deutschland mit der Typenbezeichnung Z0.5 durchgeführt. Durch eine Temperaturkammer waren ebenfalls Messungen im Temperaturbereich zwischen -30°C und 140°C möglich. Die Temperatur wurde dabei an der Rückseite der Kammerwand durch einen PT100 Temperaturwiderstand festgestellt. Zyklische Spannungs-Dehnungsmessungen wurden mit einer Geschwindigkeit von $0,4 - 0,5\% l_0/\text{min}$ (l_0 entspricht der Einspannlänge bei Start der Messung, die in der Regel zwischen 5 und 15 mm betrug) aufgezeichnet.

4 Entwicklung einer Messmethode zur Bestimmung der Dehnung in magnetostriktiven Materialien

4.1 Simulationsergebnisse

Signalakquisition und Einfluss mechanischer Spannungen

Für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit einer mechanischen Spannung werden die magnetostriktiven Filme als magnetischer Kern einer Messspule in einen LC -Schwingkreis eingebracht. Ausgehend von einem einfachen Modell der Magnetisierungskurve eines positiv invers magnetostriktiven Materials erfolgt im Folgenden eine ebenfalls vereinfachte Beschreibung der Signalerfassung und -verarbeitung sowie der Zusammenhänge zwischen der angelegten mechanischen Spannung und dem Mess-Signal.

Zunächst wird, wie in Abb. 4.1 (a) dargestellt, eine idealisierte Magnetisierungskurve angenommen. Dabei erfüllt die Magnetisierungskurve folgende Eigenschaften:

- Die Sättigungsmagnetisierung M_s wird bei einer Feldstärke von H_k (Anisotropiefeldstärke) erreicht.
- Die Suszeptibilität χ ist für Feldstärken kleiner H_k konstant und es gilt $\chi = M_s/H_k$, für Feldstärken $H_{ext} > H_k$ gilt $\chi = 0$.
- Durch das Anlegen einer äußeren mechanischen Spannung σ erhöht sich H_k , M_s bleibt jedoch unverändert. Damit verringert sich die Suszeptibilität mit zunehmender Spannung. Dies trifft für positiv magnetostriktive Materialien zu, sofern Mess- und Zugrichtung senkrecht zueinander stehen.
- Die Magnetisierungskurve ist hysteresefrei.

Für zwei unterschiedliche Spannungszustände ist die entsprechende Magnetisierungskurve bzw. die entsprechende Suszeptibilität in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes in Abb. 4.1 (a) und (b) aufgetragen. Wird nun ein sinusförmiges Wechselmagnetfeld mit hoher Amplitude angelegt (c), so folgt $\chi(t)$ einem Rechtecksignal. Hierbei sind zwei Dinge zu beachten: Zum einen ändert sich durch die unterschiedlichen Spannungszustände neben der Amplitude des Rechtecksignals auch das Tastverhältnis (Zeitintervall, in dem das Signal den oberen der beiden Werte einnimmt), zum anderen verdoppelt sich die Frequenz des Rechtecksignals im Vergleich zur Frequenz des Modulationsfeldes aufgrund der Punktsymmetrie der Magnetisierungskurve. Im Fourier-Spektrum (d) sind demnach die höchsten Intensitäten bei geraden Vielfachen der Modulationsfrequenz f_{mod} zu be-

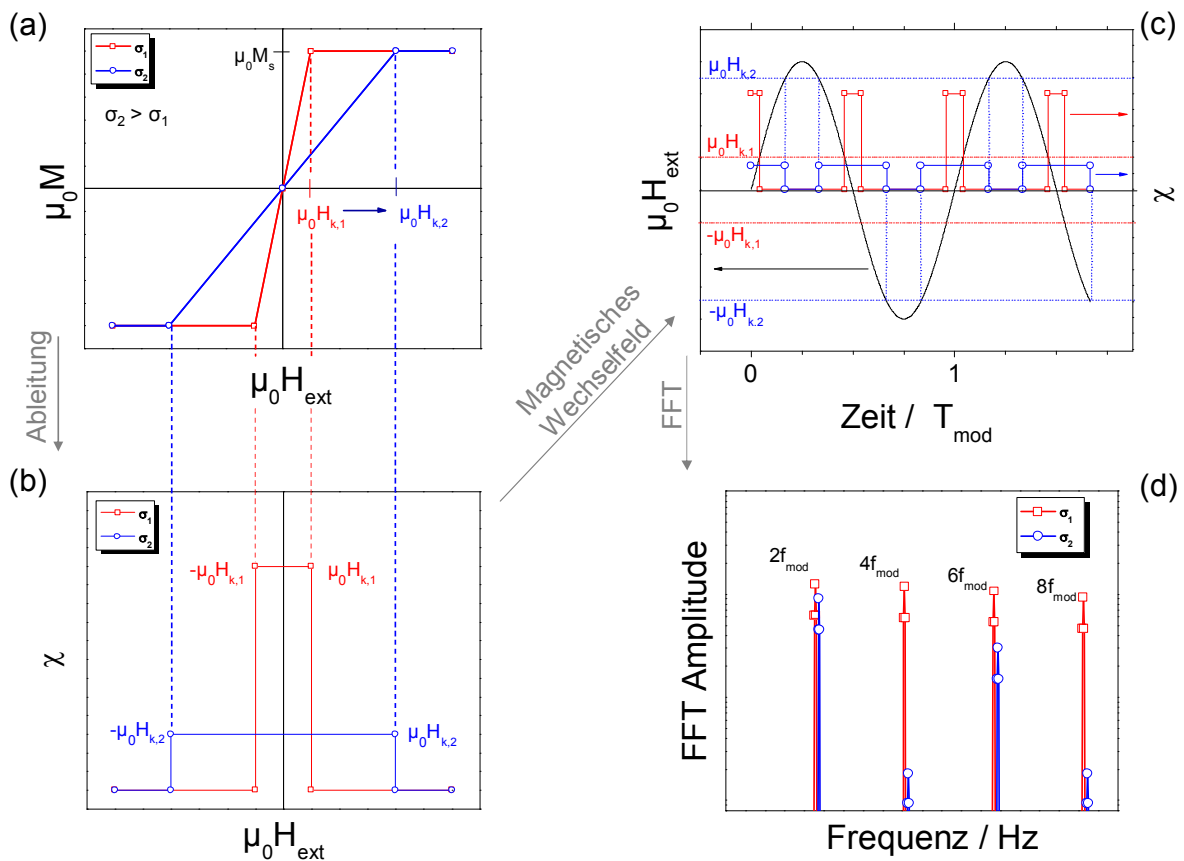


Abbildung 4.1: (a) Idealisiertes Magnetisierungsverhalten eines invers magnetostruktiven Materials unter Dehnung (b) Suszeptibilität gemäß der idealisierten Magnetisierungskurve (c) Liegt ein sinusförmiges Wechselmagnetfeld an, so folgt $\chi(t)$ einem Rechtecksignal. Die Amplitude und das Tastverhältnis werden dabei durch den Spannungszustand beeinflusst. (d) Im Frequenzspektrum treten hohe Werte der Fourier-Koeffizienten bei geraden Vielfachen von f_{mod} auf, die sich ebenfalls mit dem Spannungszustand verändern.

obachten, wobei sich die Werte der Koeffizienten für beide Spannungszustände deutlich unterscheiden.

Mathematisch lassen sich die Fourier-Koeffizienten a_m ausgehend von $\chi(t)$ berechnen, wobei gilt:

$$\chi(t) = \begin{cases} \frac{M_s}{H_k} & \text{für } -H_k \leq H_{mod} \sin(2\pi f_{mod}t) \leq H_k \\ 0 & \text{für } |H_{mod} \sin(2\pi f_{mod}t)| > H_k \end{cases} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Für die Periodendauer T_0 des Rechtecksignals gilt aufgrund der Frequenzverdopplung:

$$T_0 = \frac{T_{mod}}{2} \quad \text{bzw.} \quad f_0 = 2f_{mod}$$

Das Frequenzspektrum des Rechtecksignals wird nun mittels der Fourier-Transformation entwickelt, siehe [101]. Es gelten Synthese- und Analysegleichung:

$$\chi(t) = \sum_{m=-\infty}^{m=\infty} a_m e^{jm2\pi f_0 t}$$

$$a_m = \frac{1}{T_0} \int_{T_0} \chi(t) e^{-jm2\pi f_0 t} dt \quad (\text{Gl. 4.2})$$

wobei die Absolutwerte von a_m den Koeffizienten der Fourier-Reihe mit der Grundfrequenz f_0 entsprechen und $m \in \mathbb{N}$ gilt. Der Koeffizient a_0 ist der konstante Anteil von $\chi(t)$. Mit T_1 als demjenigen Zeitpunkt, zu dem das Rechtecksignal zum ersten Mal auf den Wert 0 fällt, lässt sich a_0 bestimmen durch:

$$a_0 = \frac{1}{T_0} \int_{T_0} \chi(t) dt = 2 \frac{M_s}{H_k} \frac{T_1}{T_0} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Für $m \neq 0$ wird Gleichung 4.2 über das Interval von $-T_0/2$ bis $T_0/2$ integriert, was aufgrund der Symmetrie von $\chi(t)$ um $t = 0$ günstig ist. Die Integrationsgrenzen können auf $-T_1$ bis T_1 beschränkt werden.

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{1}{T_0} \int_{-T_1}^{T_1} \chi(t) e^{-jm2\pi f_0 t} dt = -\frac{1}{T_0} \cdot \frac{M_s}{H_k} \cdot \frac{1}{jm2\pi f_0} e^{-jm2\pi f_0 t} \Big|_{-T_1}^{T_1} \\ &= \frac{2}{T_0} \cdot \frac{M_s}{H_k} \cdot \frac{1}{m2\pi f_0} \left[\frac{e^{jm2\pi f_0 T_1} - e^{-jm2\pi f_0 T_1}}{2j} \right] = \frac{M_s}{m\pi H_k} \cdot \sin(m2\pi f_0 T_1) \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Der Zeitpunkt T_1 lässt sich durch die Grenzen von Gleichung 4.1 im Verhältnis von H_k zu H_{mod} ausdrücken. Aus

$$H_k = H_{mod} \sin(2\pi f_{mod} T_1)$$

folgt:

$$T_1 = \frac{1}{2\pi f_{mod}} \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right)$$

und mit $f_{mod} = \frac{2}{T_0}$:

$$T_1 = \frac{T_0}{\pi} \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right)$$

Gleichung 4.3 ergibt damit:

$$a_0 = \frac{2M_s}{\pi H_k} \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right) \quad (\text{Gl. 4.5})$$

und Gleichung 4.4:

$$a_m = \frac{M_s}{m\pi H_k} \sin\left(2m \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right)\right) \quad \text{für } m \in \mathbb{N}^+. \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Bezogen auf die ursprüngliche Modulationsfrequenz lässt sich Gl. 4.6 mit $m = n/2$ ausdrücken:

$$a_{(n/2)} = \frac{2M_s}{n\pi H_k} \sin\left(n \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right)\right) \quad \text{für } n \neq 0, \quad n \text{ gerade.} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Die Koeffizienten der Fourier-Reihe können damit für ein gegebenes Verhältnis von H_k zu H_{mod} bestimmt werden. Die Koeffizienten $a_{(n/2)}$ für $n = 2, 4, 6, \dots$, die im Folgenden als $2f_{mod}, 4f_{mod}, 6f_{mod}, \dots$ bezeichnet werden, sind in Abb. 4.2 als Funktion dieses Verhältnisses abgebildet. Tendenziell wird ein Abnehmen der Fourieramplituden mit steigendem H_k und damit steigendem Spannungszustand beobachtet. Bei $H_k/H_{mod} = 1$ fällt die Amplitude aller Koeffizienten auf null, da das magnetische Wechselfeld nicht mehr ausreichend groß ist, um eine Modulation des Signals zu erreichen. Charakteristisch sind ebenfalls die periodisch auftretenden, lokalen Minima der einzelnen Harmonischen, wobei für $a_{(n/2)}$ jeweils $n/2$ lokale Minima existieren. Gemäß Gleichung 4.7 kann das Auftreten der Nullstellen der Fourier-Koeffizienten in nachstehender Tabelle zusammengefasst werden. Dabei ist in der ersten Zeile das Verhältnis von H_k zu H_{mod} angegeben, das zu einer Nullstelle in $a_{(n/2)}$ ($n = 2, 4, 6, 8$) führt.

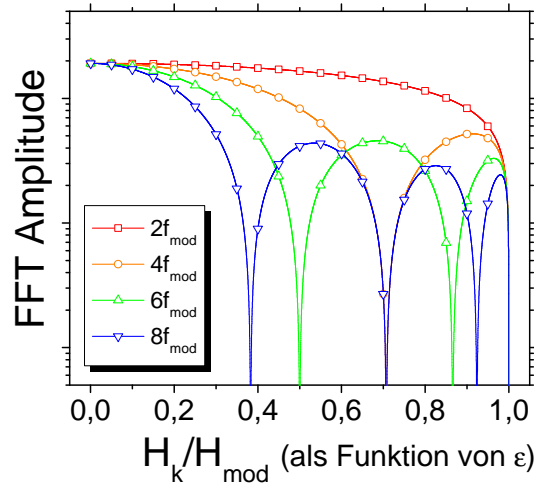


Abbildung 4.2: Simulierte Abhängigkeit der Fourier-Koeffizienten bei den Frequenzen $2f_{\text{mod}} - 8f_{\text{mod}}$: Mit zunehmendem H_k treten charakteristische lokale Minima in allen Fourier-Koeffizienten auf.

Tabelle 4.1: Beschreibung des Auftretens der Nullstellen in den Fourier-Koeffizienten

H_k/H_{mod}	0,3827	0,50	0,7071	0,8660	0,9239	1,00
$\arcsin(H_k/H_{\text{mod}})$	$\pi/8$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/3$	$3/8 \cdot \pi$	$\pi/2$
$a_{(n/2)} = 0$ für $n =$	8	6	4;8	6	8	2;4;6;8

Um das Rechtecksignal $\chi(t)$ und seine Kanten exakt abzubilden, ist eine Betrachtung bis hin zu hohen Harmonischen notwendig. Im Folgenden werden allerdings lediglich die ersten vier geraden Harmonischen der Modulationsfrequenz, $2f_{\text{mod}}, \dots, 8f_{\text{mod}}$, für die weitere Analyse herangezogen. Dies kann durch zwei Gründe gerechtfertigt werden: Zum einen gleicht eine reale Suszeptibilität als Funktion eines externen Magnetfeldes der hier betrachteten Werkstoffe eher einer Glockenkurve, ohne abrupte Sprünge, was die Bedeutung der höherfrequenten Beiträge bei der FFT reduziert, zum anderen nimmt die Amplitude der Fourier-Koeffizienten $a_{(n/2)}$ mit $1/n$ ab, wodurch absolute Unterschiede in den Fourier-Koeffizienten bei unterschiedlichen Dehnungszuständen für große n klein werden.

Abstandsvariation zwischen Mess-Spule und Probe

Die Amplitude der Fourier-Koeffizienten als Funktion des Abstands zwischen Mess-Spule und dem magnetischen Material lässt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben.

Die Modulationsfeldstärke wird dabei zunächst nicht verändert. Die Koeffizienten lassen sich demnach durch

$$a_{(n/2)} = a_{(n/2),0} e^{-x/b}$$

ausdrücken, wobei $a_{(n/2),0}$ den Koeffizienten $a_{(n/2)}$ bei einem Abstand von $x = 0$ angibt. Abb. 4.3 (a) stellt die Abhängigkeit von x bei einem konstanten Dehnungszustand (hier $H_k/H_{mod} = 1/3$) graphisch dar. In (b) wird beispielhaft für $8f_{mod}$ gezeigt, dass unabhängig vom Abstand zwischen Mess-Spule und magnetischem Material die Nullstellen der Fourier-Koeffizienten bei den gleichen Spannungszuständen auftreten. Dies gilt für die Amplituden bei allen Harmonischen der doppelten Modulationsfrequenz.

Voraussetzung hierfür ist jedoch eine konstante Modulationsfeldstärke am Ort der Probe. Veränderungen in H_{mod} beeinflussen das Auftreten der lokalen Minima in den Fourierkoeffizienten, wie im Folgenden gezeigt wird.

Variation der Modulationsfeldstärke

Wird bei einem konstanten Spannungszustand die Amplitude des Modulationsfeldes variiert, so hat dies ebenfalls Auswirkungen auf die Gestalt des Rechtecksignals. Die Magnetisierungskurve wird im Gegensatz zu dem Fall einer anliegenden mechanischen

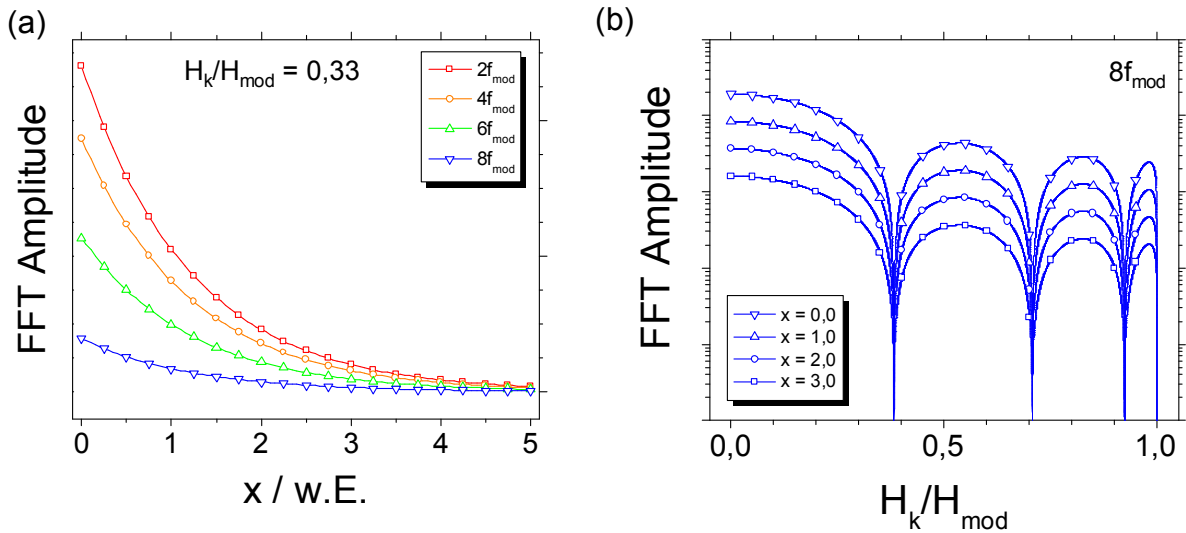


Abbildung 4.3: (a) Für einen konstanten Dehnungszustand nehmen die Fourier-Koeffizienten exponentiell mit zunehmendem Abstand x zwischen Mess-Spule und Material ab. (b) Die Amplitude des Fourier-Koeffizienten bei $8f_{mod}$ in Abhängigkeit des Spannungszustandes sinkt für steigende Abstände, wobei die charakteristischen lokalen Minima abstandsunabhängig bei den gleichen Verhältnissen von H_k zu H_{mod} auftreten.

Spannung nicht verändert, wodurch die Höhe des Rechtecksignals $\chi(t)$ identisch bleibt, Abb. 4.4 (a).

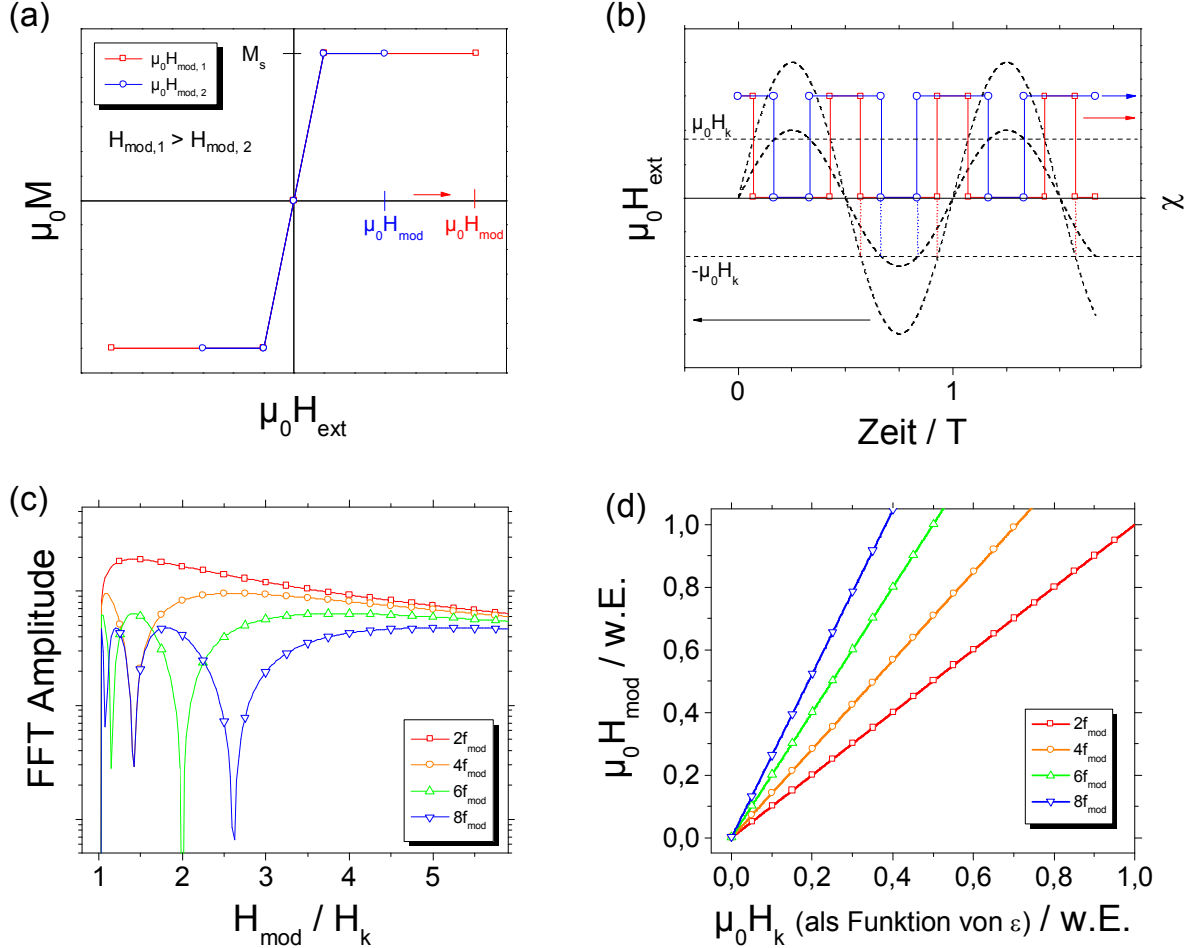


Abbildung 4.4: (a) Die Form der Magnetisierungskurve verändert sich durch die Höhe des Modulationsfeldes nicht. (b) Die Höhe des Modulationsfeldes beeinflusst lediglich das Tastverhältnis des Rechtecksignals $\chi(t)$. (c) Abhängigkeit der Fourier-Koeffizienten bei steigender Modulationsfeldstärke (d) Die Modulationsfeldstärke $\mu_0 H_{mod}$, bei der ein lokales Minimum eines Fourier-Koeffizienten auftritt, steigt linear mit dem Spannungszustand.

Das Tastverhältnis wird jedoch durch die veränderte Wechselfeldamplitude verringert bzw. erhöht, wie in Abb. 4.4 (b) dargestellt. Die FFT dieser unterschiedlichen Rechtecksignale führt zu einer Abhängigkeit wie sie Abb. 4.4 (c) zeigt. Nach Gleichung 4.7 ist für das Auftreten von lokalen Minima allein das Verhältnis H_k zu H_{mod} entscheidend. Die Abhängigkeit der Fourier-Koeffizienten von der Stärke des Modulationsfeldes verhält sich demnach invers im Vergleich zu Abb. 4.2, in der bei konstantem Modulationsfeld der

Spannungszustand erhöht wurde. Abb. 4.4 (d) lässt sich schließlich messtechnisch so interpretieren, dass ein Dehnungszustand durch Minimieren eines der Fourier-Koeffizienten bestimmt werden kann. Taucht beispielsweise bei abnehmendem Modulationsfeld das erste Minimum von $8f_{mod}$ bei einer Feldstärke von H_0 auf, so kann das Anisotropiefeld des Materials zu $0,3827 \cdot H_0$ bestimmt werden (siehe Tabelle 4.1). Durch die Höhe des Modulationsfeldes, bei dem Nullstellen in den Fourier-Koeffizienten auftreten, lässt sich der Dehnungszustand demnach eindeutig bestimmen. Ändert sich die Dehnung des Materials und damit H_k , kann das Modulationsfeld so angepasst werden, dass der Fourier-Koeffizient weiterhin minimiert wird.

Das Betrachten der Nullstellen der Fourier-Koeffizienten zeigt einige messtechnisch günstige Eigenschaften. Zum einen wird durch das Minimieren der $a_{(n/2)}$ eine indikative Größe (H_{mod}) bestimmt, die sich in guter Näherung linear zur eigentlichen Messgröße (H_k bzw. σ) verhält. Im Fall der vereinfachten Magnetisierungskurve und der Annahme, dass $H_k \propto \sigma$ gilt, ist dieser Zusammenhang perfekt linear. Die Auswertung des Signals ist damit vergleichsweise einfach. Die indikative Größe kann mittels eines einfachen Bandpasses und einer Steuerung, die das Signal hinter dem Bandpass minimiert, ermittelt werden. Bedingt durch die hohen Steigungen in der Nähe der Nullstellen kann der Spannungszustand mit hoher Präzision bestimmt werden. Weiterhin können bewegliche Bauteile, bei denen sich die Entfernung zwischen Messobjekt und -spule im Millimeterbereich verändern kann, ebenfalls überwacht werden, wodurch größere Einbautoleranzen möglich sind. Das Verfahren ist aufgrund der spezifischen Frequenzen stabil gegenüber externen Einflüssen wie z.B. Veränderungen in Temperatur oder Luftfeuchtigkeit. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften wurde das Verfahren für ein DE Patent angemeldet [118].

Nachteile ergeben sich aus der Notwendigkeit der Modulation, was zu einem hohen Energieverbrauch führt. Die Überwachung des Dehnungszustandes von Bauteilen müsste sich demnach auf kurze Zeitintervalle oder bei längeren Messintervallen auf diskrete Messpunkte beschränken.

Zudem muss bei beweglichen Bauteilen gewährleistet sein, dass sich die Stärke des Modulationsfeldes am Ort der Probe während der Bewegung nicht ändert.

4.2 Messprinzip und Versuchsaufbau

Die verwendete Messtechnik, mit der die magnetischen Eigenschaften der Proben experimentell bestimmt werden, basiert auf dem Prinzip der Frequenzmischung. Die Frequenzmischung resultiert dabei aus der Verwendung von zwei magnetischen Wechselfeldern: Neben dem niederfrequenten Modulationsfeld wird zusätzlich ein sehr kleines Messfeld im MHz -Bereich eingesetzt. Dadurch treten Frequenzen der Form $af_1 + bf_2$, $a, b \in \mathbb{Z}$ im Frequenzspektrum auf. Schematisch wird das Messprinzip

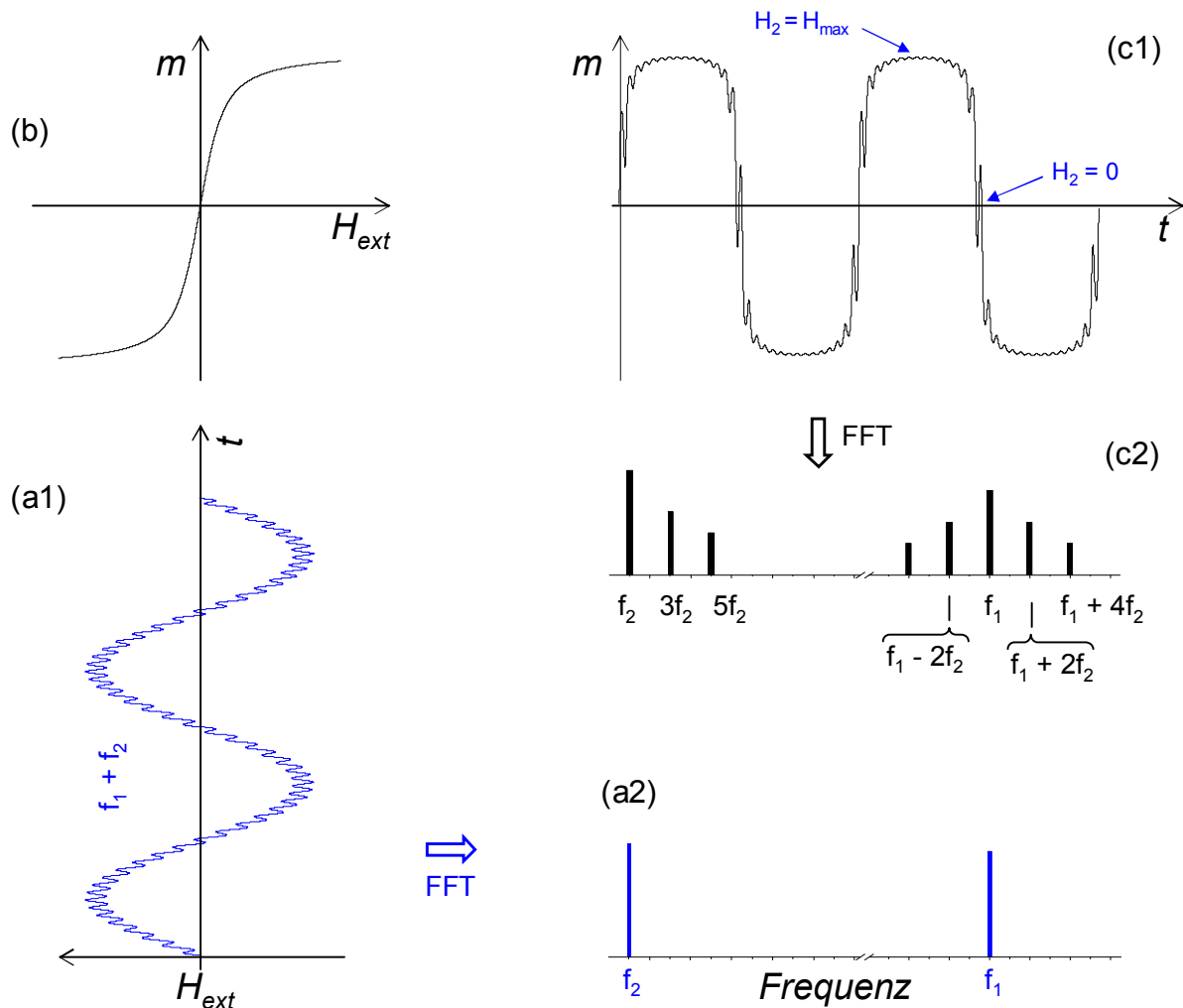


Abbildung 4.5: (a1) Überlagerung von Mess- und Modulationsfeld (hier mit f_1 bzw. f_2 bezeichnet, nicht maßstabsgetreu) (a2) Die FFT zeigt entsprechend zwei diskrete Linien bei f_1 und f_2 (b) Magnetisierungskurve (Langevin-Funktion) (c1) Magnetisierung als Funktion der Zeit (c2) Die FFT der Magnetisierung als Funktion der Zeit zeigt zusätzliche Spitzen bei den Mischfrequenzen $af_1 + bf_2$, $a, b \in \mathbb{Z}$, nach [102].

mittels Frequenzmischung in Abb. 4.5 dargestellt.

Durch die Überlagerung der beiden Wechselmagnetfelder (H_{mod} und H_{mess}) ergibt sich ein Feldverlauf wie in Abb. 4.5 (a1) gezeigt, wobei hier $f_1 = f_{mess}$ und $f_2 = f_{mod}$ bzw. $H_1 = H_{mess}$ und $H_2 = H_{mod}$ gilt. Die *Fast Fourier Transformation* (FFT) des externen Magnetfeldes als Funktion der Zeit weist damit lediglich zwei diskrete Linien bei f_1 und f_2 auf, Abb. 4.5 (a2). Befindet sich ein ferromagnetisches Material in der Nähe der Mess- und der Modulations-Spule, so wird es dem überlagerten Wechselmagnetfeldern ausgesetzt. Für die Magnetisierungskurve kann zunächst die Langevin-Funktion L angenommen werden, Abb. 4.5 (b).

$$L(H_{ext}) = \coth(H_{ext}) - \frac{1}{H_{ext}} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Damit ergibt sich die Magnetisierung in Abhängigkeit der Zeit, wobei die Abweichung von einem einfachen Sinus-Signal durch den charakteristischen, nicht-linearen Verlauf der Magnetisierungskurve bedingt wird, Abb. 4.5 (c1). Aus Abb. 4.5 (c2) wird deutlich, dass die FFT der Magnetisierung als Funktion der Zeit zusätzliche Amplituden bei Frequenzmischtermen aufweist. Im oberen Seitenband von f_1 werden beispielsweise die Frequenzen $f_1 + 2f_2$, $f_1 + 4f_2$, $f_1 + 6f_2$, usw. beobachtet. Die Amplituden dieser Frequenzen sind dabei charakteristisch für die Form der ferromagnetischen Magnetisierungskurve.

Die hier verwendete Modulationsfrequenz f_2 beträgt 57 Hz bei einer Feldstärke \hat{H}_2 zwischen 5 und 60 mT . Die Messfrequenz liegt im Bereich von $\sim 20 \text{ MHz}$. Dabei sind Modulations- und Mess-Spule sowie die Probe gemäß Abb. 4.6 (a) angeordnet. Die Probe befindet sich im Luftspalt der Modulationsspule mit Ferritkern (Ferroxcube Deutschland GmbH, TX87-54-14) und in kurzer Distanz zur Mess-Spule. Die Mess-Spule wurde hier als $3/4$ -Toroid mit parallel zueinander verlaufenden Spulenenden um einen Kunststoffkern gewickelt.

Abb. 4.6 (b) zeigt schematisch einen LC -Schwingkreis bestehend aus der Mess-Spule ($0,94 \mu\text{H}$ bei 20 MHz) und dem Schwingkreiskondensator (einstellbar zwischen 5 und 30 pF). Durch einen Oszillator wird der Schwingkreis in Resonanzfrequenz betrieben (am Phasenkomparator mit lo bezeichnet, engl. *local oscillator*) und die Phase des Oszillatorsignals mit der Phase des Schwingkreises (Bezeichnung mit rf) verglichen. Dabei werden die Schwingkreis- und Koppelkapazitäten so abgeglichen, dass ohne Probe beide Phasen gegeneinander um $\Delta\varphi = 90^\circ$ versetzt sind. Dadurch wird am Phasenkomparator die höchste Sensibilität und ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Phasendifferenz und Ausgangsspannung erzielt.

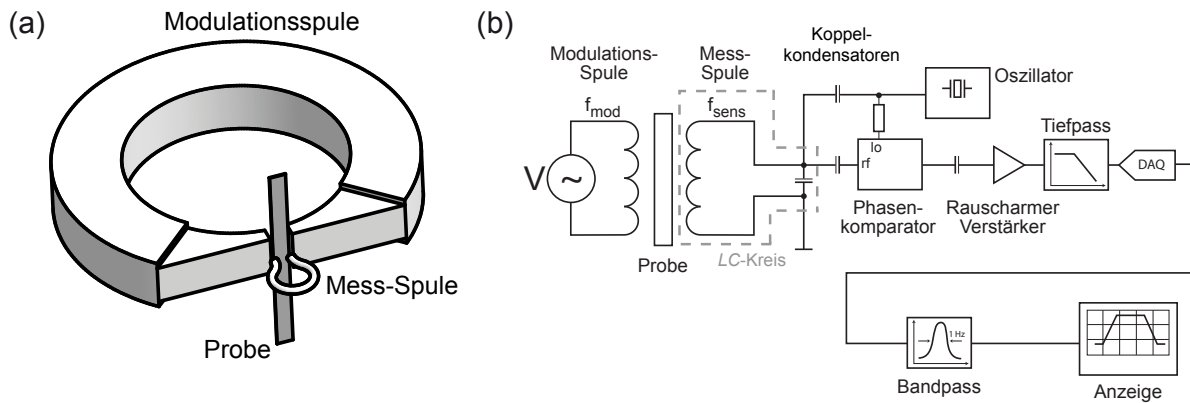


Abbildung 4.6: (a) Anordnung von Mess- und Modulationsspule (b) Prinzipskizze des elektronischen Schaltkreises und der verwendeten Komponenten

Im Folgenden können zwei Zeitpunkte t_1 und t_2 betrachtet werden, für die $H_2 = \hat{H}_2$ bzw. $H_2 = 0$ gilt. Bei t_1 ist die zeitliche Änderung in M ($\partial M/\partial t$) die durch das hochfrequente Wechselmagnetfeld erzeugt wird, gering, da das Material durch das Modulationsfeld gesättigt ist. Die Suszeptibilität der Probe ist daher zu diesem Zeitpunkt nahezu null. Bei t_2 ist andererseits $\partial M/\partial t$ hoch, was sowohl zu einer induzierten Spannung im Schwingkreis als auch über die Induktivität der Spule zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz ($f_{res} = 1/(2\pi\sqrt{LC})$) führt. Da die Resonanzfrequenz in diesem Fall nicht mehr mit der Oszillatorfrequenz übereinstimmt, nimmt die Amplitude der

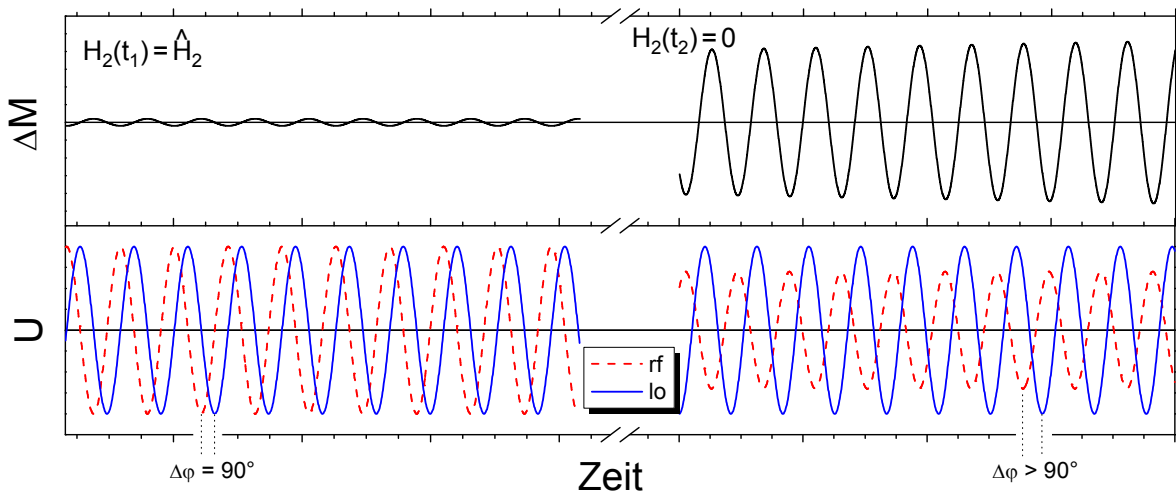


Abbildung 4.7: Phasen- und Amplitudenunterschied zwischen l_o und l_f für $H_2 = H_{max}$ und $H_2 = 0$

Schwingung im Schwingkreis ab und die Phase des Schwingkreises folgt der des Oszillators weiter nach. Während einer Modulationsperiode treten daher unterschiedliche Phasendifferenzen zwischen Oszillator und der Phase des LC -Kreises auf, Abb. 4.7. Es findet demnach eine Phasen- und eine Amplitudenmodulation statt. Das Signal am Ausgang des Phasenkomparators läuft durch einen Hochpass, um dc -Anteile zu eliminieren, wird elektronisch verstärkt und nach einem Tiefpass über eine DAQ-Karte in einen Rechner eingekoppelt, Abb. 4.6 (b). Die weitere Analyse (FFT) und Speicherung erfolgt mittels LabView-Software.

Materialien mit einer linearen $M(H)$ -Kennlinie im betrachteten Bereich, i. e. paramagnetische oder diamagnetische Materialien, tragen nicht zu Unterschieden in der Phasendifferenz während der Modulation bei. Vorhandene dc -Anteile werden durch den dem Phasenkomparator folgenden Hochpass gefiltert, wodurch eine hohe Selektivität gegenüber nicht-ferromagnetischen Materialien und äußeren Störsignalen erreicht wird.

Die Probe wird zudem in den Spannbacken einer Zugprüfmaschine eingespannt und kann dadurch definiert gedehnt werden. Zur Bestimmung der Dehnung kann das Videoextensometer aufgrund der Sichteinschränkung durch die Mess-Spule nicht verwendet werden. Für nachfolgende Messungen wird die Traversenposition zur Bestimmung der Dehnung herangezogen, was tendenziell zu einer erhöhten gemessenen Dehnung gegenüber der tatsächlichen Dehnung führt.

4.3 Anwendung der Messmethode auf nanokristalline $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{15.5}\text{Si}_7$ -Bänder

Die Dehnungsmessmethode wurde anhand nanokristalliner $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{15.5}\text{Si}_7$ -Bänder [103] mit einer Dicke von $18 \mu\text{m}$ getestet. Diese wurden von Vacuumschmelze GmbH, Hanau, bereitgestellt (Markenbezeichnung Vitroperm[®] 800). Die Magnetisierungskurve zeigt ein weichmagnetisches, hochpermeables Verhalten mit einer geringen Hysteresebreite von etwa $0,03 \text{ mT}$ und einer Sättigungspolarisation von $1,3 T$.

Um die Magnetisierungskurve bei definierten Dehnungszuständen zu bestimmen, wurde die Zugprüfanlage um einen Aufbau erweitert, mit dem der magneto-optischen Kerr-Effekt unter Dehnung bestimmt werden konnte. Dabei sind Zug- und magnetische Feldrichtung senkrecht zueinander angeordnet. Entsprechend wird bei einer Dehnung ε von 2 % die Magnetisierungskurve des positiv magnetostruktiven $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{15.5}\text{Si}_7$ -Films im Vergleich zu 0 % Dehnung entlang der Feld-Achse geschert, Abb. 4.8 (a) und (b).

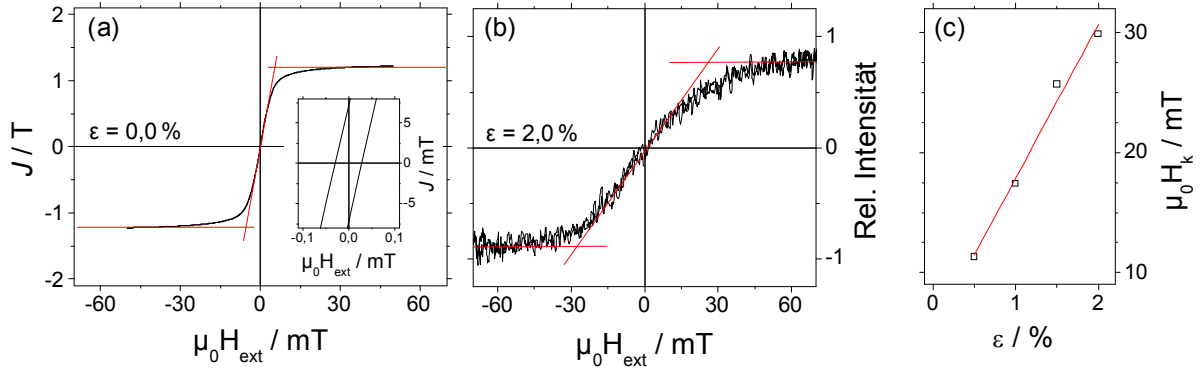


Abbildung 4.8: (a) VSM-Messung des $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3B_{15,5}Si_7$ -Folie ohne mechanische Belastung (b) Die MOKE-Messungen bei $\epsilon = 2\%$ Dehnung zeigt ein deutlich höheres H_k . (c) Der Einfluss von ϵ auf H_k ist näherungsweise linear und beträgt $\sim 15 mT$ pro $\%$ Dehnung.

Die Suszeptibilität der Probe verringert sich und das Anisotropiefeld H_k , das durch die Schnittpunkte der eingezeichneten Geraden abgeschätzt wird, erhöht sich. Die Abhängigkeit von H_k vom Dehnungszustand zeigt Abb. 4.8 (c), woraus sich ein nahezu linearer Zusammenhang ableiten lässt. Die Veränderung des Anisotropiefeldes beträgt $\sim 15 mT$ pro $\%$ Dehnung.

Im Folgenden werden die Suszeptibilitätsmessungen während eines zyklischen Dehnungsvorgangs bis 1% Dehnung durchgeführt, da bis zu diesen Dehnungen keine plastische Verformung des Materials beobachtet wurde. Abb. 4.9 zeigt die Abhängigkeit der Fourier-Koeffizienten von der Dehnung des Films. Die Abhängigkeit stimmt dabei mit der Simulation aus Abb. 4.2 in guter Näherung überein.

Für die Suszeptibilitätsmessung wurde ein Modulationsfeld mit Spitzenwerten von $30 mT$ angelegt, wobei ein direkter Kontakt zwischen Mess-Spule und dem magnetischem Material bestand ($x = 0 mm$). Um die Anwendbarkeit der in Abschnitt 4.1 vorgestellten Vorgehensweise zur Bestimmung der Dehnung zu zeigen, muss

1. der Verlauf der Fourier-Koeffizienten bei variierendem Abstand und
2. der Verlauf der Fourier-Koeffizienten bei variierender Modulationsfeldstärke untersucht werden.

Abb. 4.10 (a) zeigt die Abhängigkeit des Fourier-Koeffizienten bei $8f_{mod}$, aufgenommen für unterschiedliche Werte von x . Mit steigendem Abstand werden deutlich niedrigere Amplituden beobachtet, wobei der Dehnungszustand, bei dem das lokale Minimum auftritt, unabhängig vom Abstand ist. Aus Abb. 4.10 (b) wird weiterhin ersichtlich, dass

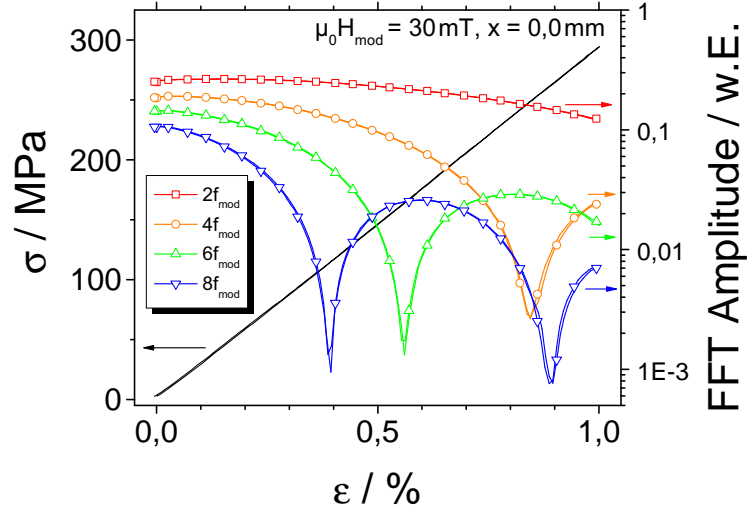


Abbildung 4.9: Im linear elastischen Bereich bis 1 % Dehnung wird der charakteristische Verlauf mit lokalen Minima der Fourier-Koeffizienten beobachtet. Die Reihenfolge, in der die lokalen Minima auftreten, ergibt sich gemäß Abb. 4.2.

ein exponentieller Abfall der Fourier-Koeffizienten gegeben ist. Hierfür wurde bei einem Dehnungszustand von 0,2 % der Abstand der Mess-Spule zum magnetischen Material kontinuierlich erhöht. Ausgehend von dem Fourier-Koeffizienten bei $x = 0,0 \text{ mm}$ wurde eine Anpassungsfunktion der Form $a_{(n/2)}(x) = a_{(n/2),0} e^{-x/b}$ (siehe Abschnitt 4.1) ermittelt, wobei für alle vier Kurven derselbe b -Parameter verwendet wurde. Damit ist es möglich, ein Verhältnis $R(x)$ der Fourier-Koeffizienten zu ermitteln, das für alle Abstände einen konstanten Wert liefert. Beispielsweise liefert

$$R(x) = \frac{a_2(x)}{\sum_{(n/2)=1}^4 [a_{(n/2)}(x)]} \quad n \neq 0, n \text{ gerade} \quad (\text{Gl. 4.9})$$

einen Wert von $R(x) \sim 0,425$ für alle x , wie in Abb. 4.10 (b) dargestellt. Damit würde R die Forderung nach einem abstandsunabhängigen Indikator erfüllen. Andererseits ist R in Abhängigkeit der Dehnung nicht monoton steigend, was durch die lokalen Minima der Fourier-Koeffizienten bei Dehnungen um 0,8 % bedingt ist, Abb. 4.10 (c). Da R diese notwendige Eigenschaft nicht erfüllt, ist dies kein geeigneter Indikator für ε . Die Forderung nach Abstandsunabhängigkeit erfüllt – ebenso wie R – die Position des lokalen Minimums. Die Dehnungen, bei denen lokale Minima auftreten, wurden für die Fourier-Koeffizienten $4f_{mod}$, $6f_{mod}$, und $8f_{mod}$ in Abhängigkeit von x bestimmt, wobei für $8f_{mod}$ ebenfalls das zweite Minimum aufgezeichnet wurde. Die Position des Minimums ist demnach stabil gegenüber Abstandsänderungen im Millimeterbereich, wie Abb. 4.10 (d)

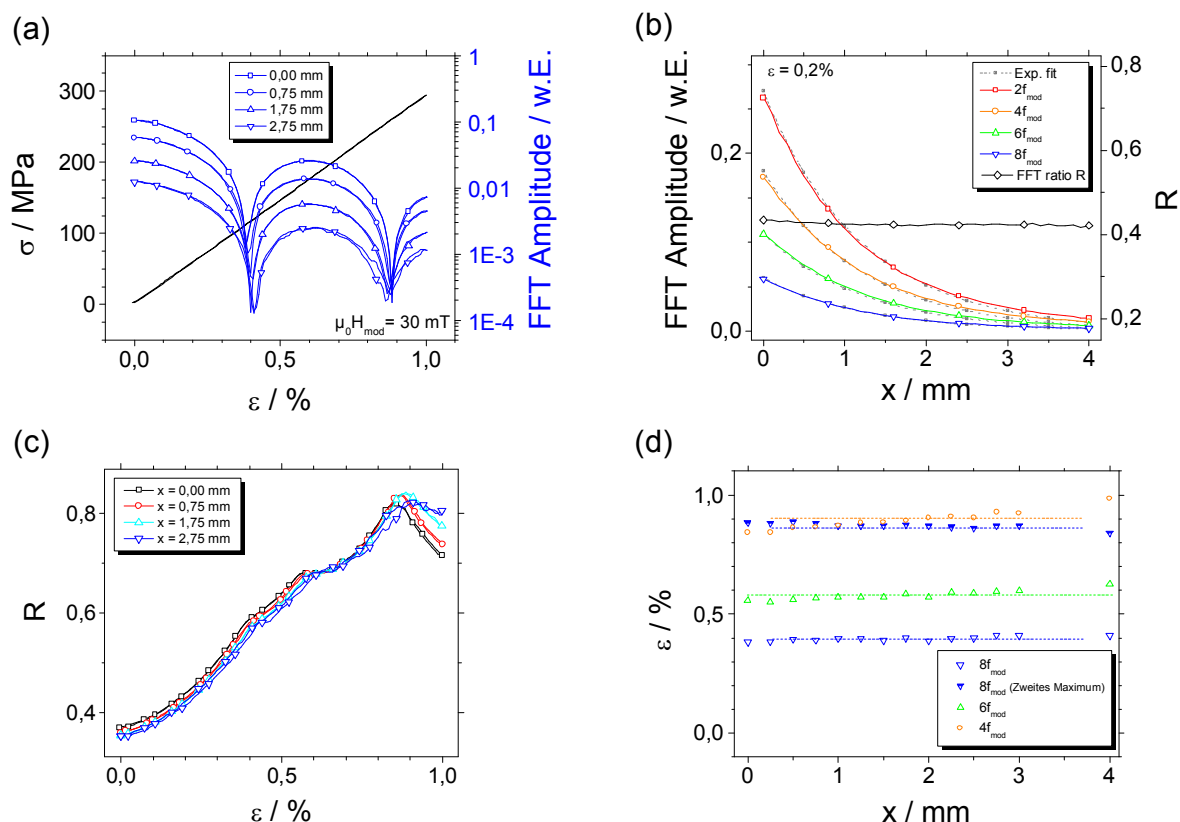


Abbildung 4.10: (a) Verlauf der Fourier-Koeffizienten unter Dehnung, aufgenommen für unterschiedliche Abstände x (b) Bei einem konstanten Dehnungszustand von 0,2 % sinkt die Amplitude aller vier betrachteten Fourier-Koeffizienten exponentiell. Für 0,2 % Dehnung kann somit ein Verhältnis bestimmt werden, das über den Abstand konstant ist. (c) Das Verhältnis ist nur für geringe Dehnungen monoton steigend und kann für hohe Dehnung nicht als Indikator für ε dienen. (d) Der Dehnungszustand, bei dem lokale Minima bei einem gegebenen Modulationsfeld auftreten, ist konstant über den Abstand x der Mess-Spule.

zeigt.

Dieses Verhalten stimmt mit Gl. 4.7 überein. Hier wird deutlich, dass das Auftreten der lokalen Minima lediglich durch Modulations- und Anisotropiefeldstärke bestimmt wird.

Suszeptibilitätsmessungen in Abhängigkeit der Modulationsfeldstärke bei konstantem Abstand ($x = 0,0 \text{ mm}$) und konstanten Dehnungszuständen ($\varepsilon = 0,1 \%$, $0,5 \%$ und $1,0 \%$) werden in den Abb. 4.11 (a) – (c) gezeigt. Aus diesen Messungen wird ersichtlich, dass sich das Auftreten der lokalen Minima für steigende Dehnungszustände zu höheren Modulationsfeldstärken hin verschiebt. Eine genauere Analyse dieses Zusammenhangs erfolgte in $0,1 \%$ -Schritten, wobei jeweils das lokale Minimum eines Fourier-Koeffizienten betrachtet wurde, das bei den höchsten Modulationsfeldstärken auftrat. Im Fall von

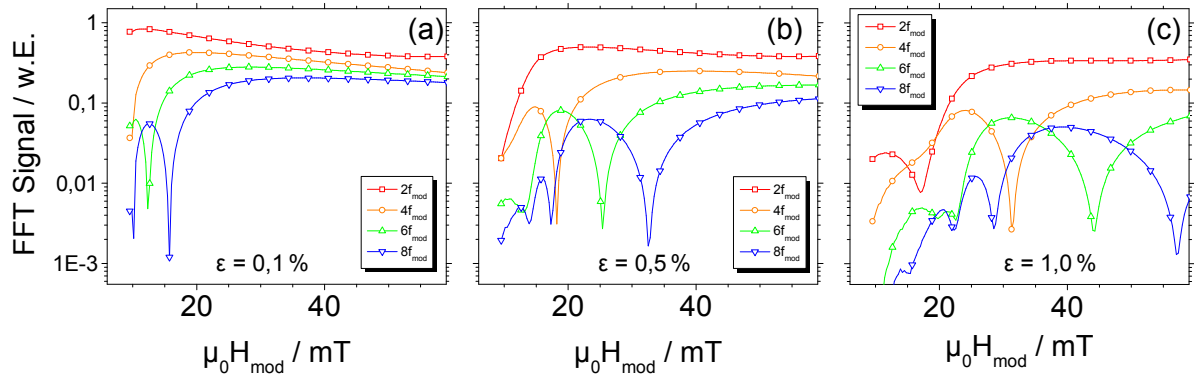


Abbildung 4.11: Mess-Signal für $x = 0,0 \text{ mm}$: Mit zunehmender Dehnung (a)-(c) wird das Auftreten der lokalen Minima zu höheren Modulationsfeldern hin verschoben. Für hohe Dehnungen (1 %) reichen kleine Wechselfelder nicht für die Modulation aus, erst Feldstärken $> 15 \text{ mT}$ sind hierfür ausreichend.

0,5 % Dehnung wurde dementsprechend für $8f_{\text{mod}}$, $6f_{\text{mod}}$ und $4f_{\text{mod}}$ ein Minimum bei einer Modulationsfeldstärke von 33, 25 bzw. 18 mT notiert. Für $8f_{\text{mod}}$ wurde ebenfalls das zweite Minimum bei kleineren Modulationsfeldstärken (17 mT) aufgezeichnet. Die Abhängigkeit zwischen diesen Modulationsfeldstärken und der anliegenden Dehnung ergibt den aus der Simulation erwarteten, nahezu linearen Zusammenhang, wie Abb. 4.12 zeigt.

Dadurch ist es möglich, die Dehnung indirekt über die Modulationsfeldstärke, bei der ein Minimum in einem Fourier-Koeffizienten auftritt, zu bestimmen.

Das vorgestellte Verfahren erlaubt die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften invers magnetostruktiver Materialien unter mechanischer Belastung, sofern durch Dehnung oder Stauchung die Magnetisierung aus ihrer leichten Richtung herausgedreht wird. Diese Situation ist ebenfalls für magnetische Formgedächtnislegierungen wie Ni_2MnGa oder $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ gegeben, wobei eine um Größenordnungen höhere Dehnung erzielt werden kann. Aufgrund der höheren magnetischen Permeabilität und der besseren mechanischen Eigenschaften wird im Folgenden $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in Form dünner Schichten hergestellt. Die Schichtentwicklung dieser Legierung wird in Kapitel 6 näher beschrieben.

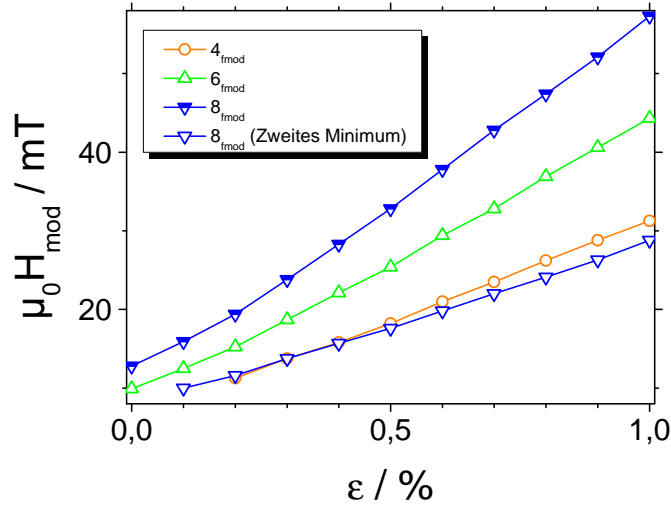


Abbildung 4.12: Der Zusammenhang zwischen der Modulationsfeldstärke, bei der lokale Minima auftreten, und der Dehnung ist für die betrachteten Frequenzen linear. Die Modulationsfeldstärke, an der lokale Minima auftreten, kann damit als Indikator für den Spannungszustand im Material verwendet werden.

4.4 Methode zur Rekonstruktion der Magnetisierungskurve

Wie im Folgenden gezeigt wird, ist es mit dem vorgestellten Versuchsaufbau ebenso möglich, die ermittelten Koeffizienten für die Rekonstruktion der Magnetisierungskurve $M(H)$ eines unbekanntes, nicht hysteretischen Materials zu verwenden.

Das Rekonstruktionsverfahren verwendet sehr kleine Modulationsfeldstärken im Bereich von wenigen mT , was kernfreie Modulationsspulen erlaubt. Zusätzlich wird ein magnetisches *dc-offset*-Feld angelegt, mit dem das magnetische Material quasi-statisch in Sättigung gebracht werden kann. Damit ist das Verfahren potenziell auch für die Untersuchung von MFG-Legierungen geeignet, die hohe Anisotropiefeldstärken von mehreren hundert mT bei Koerzitivfeldstärken von $\sim 1,5 mT$ aufweisen können.

Die Rekonstruktion der Magnetisierungskurve basiert mathematisch auf der Taylor-Entwicklung [102]. Eine beliebig häufig differenzierbare Funktion $f(x)$ kann demnach durch eine Reihen-Entwicklung um den Entwicklungspunkt x_0 angenähert werden.

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Häufig ist eine Betrachtung bis zum n -ten Taylor-Polynom $T_n(x)$ ausreichend und das Restglied R_{n+1} kann vernachlässigt werden. Nähert man dementsprechend eine Magnetisierungskurve $M(H)$ um dem Entwicklungspunkt H_0 an, so lautet das Taylor-Polynom dritter Ordnung

$$M(H) = M(H_0) + \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=H_0} \cdot (H - H_0) + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2M}{dH^2} \right|_{H=H_0} \cdot (H - H_0)^2 + \frac{1}{6} \cdot \left. \frac{d^3M}{dH^3} \right|_{H=H_0} \cdot (H - H_0)^3$$

Um die Genauigkeit bei der Rekonstruktion der Magnetisierungskurve zu erhöhen, müssen dementsprechend höhere Ableitungen ebenso betrachtet werden. Wird die Langevin-Funktion L als Repräsentation für $M(H)$ angenommen, lassen sich die höheren Ableitungen von $M(H)$ analytisch bestimmen. In Abb. 4.13 wird der Verlauf von L bis hin zu $L^{(7)}$ gezeigt.

Für die Rekonstruktion der Magnetisierungskurven wird nun zusätzlich das magnetische *dc-offset*-Feld H_{dc} angelegt. Zusammen mit den magnetischen Wechselfeldern, die der Modulation bzw. als Trägerfrequenz dienen, ergibt sich der Entwicklungspunkt H_0 damit aus drei Komponenten. Im Folgenden werden das Mess- und das Modulationsfeld mit H_1 bzw. H_2 und deren Frequenzen mit ω_1 bzw. ω_2 bezeichnet. Der Entwicklungspunkt H_0 kann somit durch

$$H_0 = H_{dc} + \hat{H}_1 \sin(\omega_1 t) + \hat{H}_2 \sin(\omega_2 t) \quad (\text{Gl. 4.11})$$

beschrieben werden.

Das Taylor-Polynom von $M(H)$ zweiter Ordnung enthält den quadratischen Term $(H - H_0)^2$ und damit einen Term der Form H_0^2 :

$$\begin{aligned} & (H_{dc} + \hat{H}_1 \sin(\omega_1 t) + \hat{H}_2 \sin(\omega_2 t))^2 \\ = & \dots + 2\hat{H}_1 \sin(\omega_1 t) \cdot \hat{H}_2 \sin(\omega_2 t) + \dots \end{aligned}$$

Mit

$$\sin(x) \cdot \sin(y) = [\cos(x - y) - \cos(x + y)]/2$$

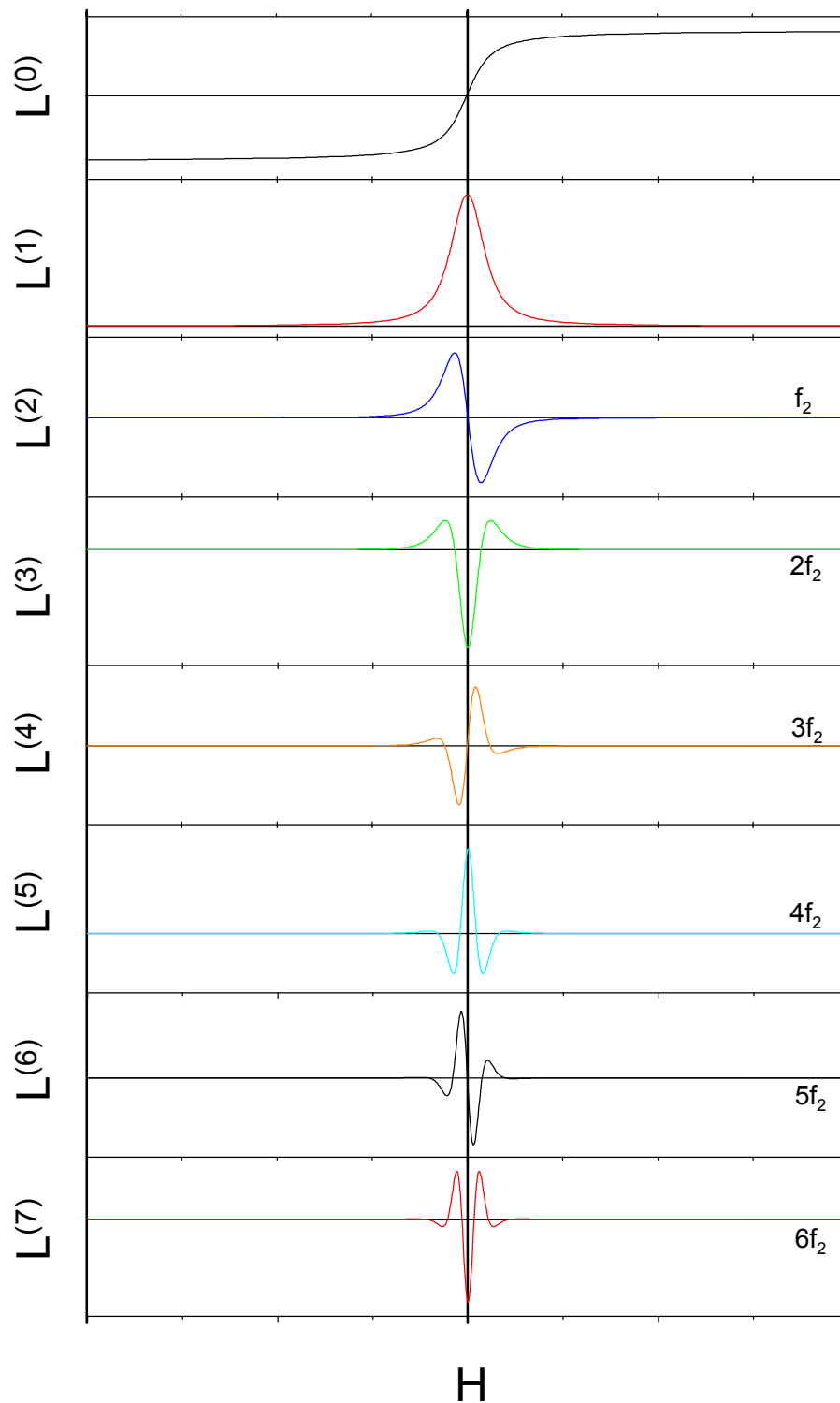


Abbildung 4.13: Verlauf der höheren Ableitungen der Langevin-Funktion als Funktion des externen Magnetfeldes

beträgt obiger Term

$$\dots + \hat{H}_1 \hat{H}_2 \cdot \cos(\omega_1 t - \omega_2 t) - \cos(\omega_1 t + \omega_2 t) + \dots$$

Man erkennt also, dass der quadratische Term erste Frequenzmischterme liefert. Da das Mess-Signal mit der Trägerfrequenz ω_1 demoduliert wird und lediglich das obere Seitenband von ω_1 betrachtet wird, spielt die Frequenz $(\omega_1 - \omega_2)$ nachfolgend keine Rolle. Im Weiteren kann die Betrachtung daher auf $(\omega_1 + \omega_2)$ beschränkt werden. Nach der Demodulation wird die Frequenz $\omega_1 + n\omega_2$ mit $n f_2$ bezeichnet.

Das Taylor-Polynom zweiter Ordnung enthält somit u. a.

$$M(H) = \dots + \frac{1}{2} \cdot \left. \frac{d^2 M}{dH^2} \right|_{H=H_0} \cdot \left(-\hat{H}_1 \hat{H}_2 \cos(\omega_1 t + \omega_2 t) \right) + \dots$$

Ausgehend von sinusförmigen Wechselfeldern H_1 und H_2 können die Amplituden, die auf Vielfachen der Modulationsfrequenz gemessen werden können, in Real- und Imaginärteil zerlegt werden. Dabei gilt allgemein

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{A_{nf_2}\} &= A_n \sin(\omega_1 t + n\omega_2 t) \\ \operatorname{Im}\{A_{nf_2}\} &= -A_n \cos(\omega_1 t + n\omega_2 t) \end{aligned}$$

In Kurzform werden die Anteile mit $\operatorname{Re}\{nf_2\}$ bzw. $\operatorname{Im}\{nf_2\}$ bezeichnet. Die Beiträge zu den Real- bzw. Imaginärteilen eines Taylor-Polynoms zweiter Ordnung betragen daher

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}_2\{f_2\} &= 0 \\ \operatorname{Im}_2\{f_2\} &= \hat{H}_1 \hat{H}_2 \cdot \left. \frac{1}{2} \frac{d^2 M}{dH^2} \right|_{H=H_0} \end{aligned}$$

Die zweite Ableitung der Magnetisierungskurve kann somit am Entwicklungspunkt H_0 über den experimentell gemessenen Imaginärteil auf der Frequenz f_2 bestimmt werden. Aus Gl. 4.11 folgt, dass der Entwicklungspunkt durch die Variation von H_{dc} verschoben werden kann. Damit lässt sich die zweite Ableitung in Abhängigkeit von H_{dc} schreiben:

$$\left. \frac{d^2 M}{dH^2} \right|_{H=H_{dc}} = \frac{2}{\hat{H}_1 \cdot \hat{H}_2} \cdot \operatorname{Im}\{f_2\}(H_{dc})$$

Lässt man das konstante Magnetfeld H_{dc} quasi-statisch um einen symmetrischen Bereich um null variieren, auf dem $M(H)$ bestimmt werden soll, so lässt sich die zweite

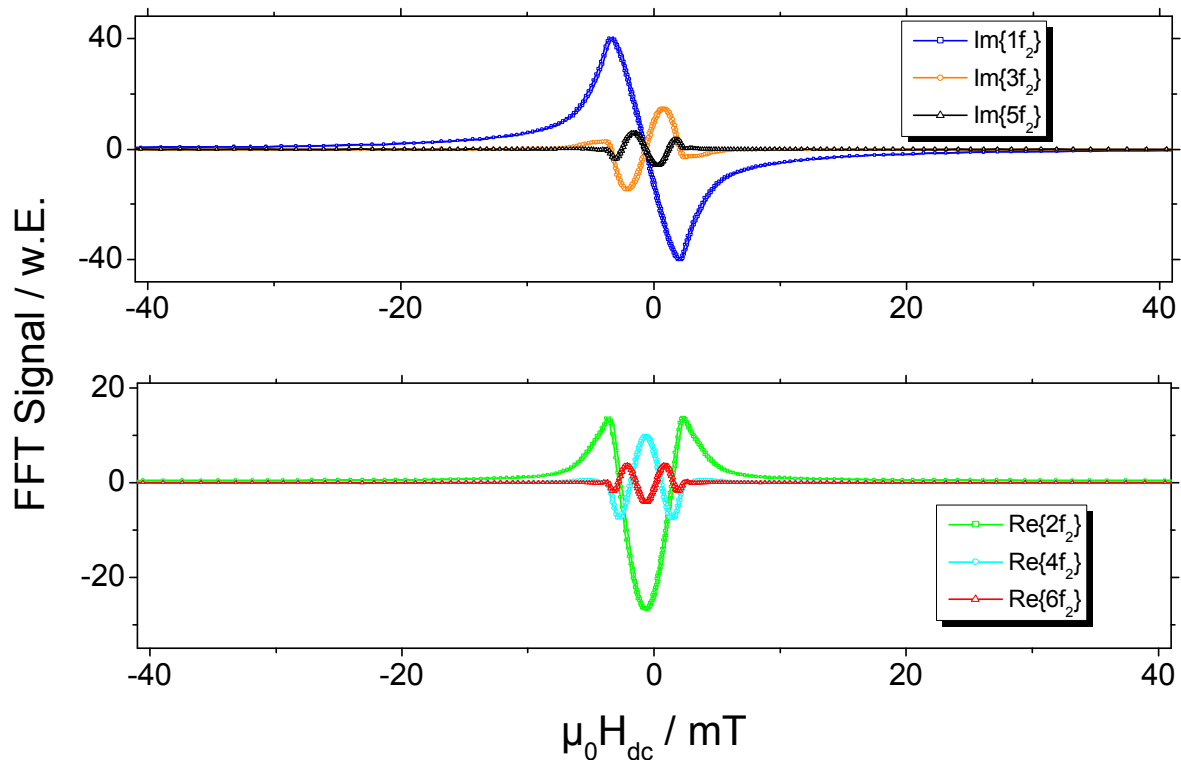


Abbildung 4.14: Experimenteller Verlauf der Real- und Imaginärteile bei den Frequenzen f_2 bis $6f_2$ in Abhängigkeit des offset-Feldes ¹

Ableitung der Magnetisierungskurve auf diesem Bereich bestimmen. Ein zweimaliges Integrieren führt zur Magnetisierungskurve, wobei ein zusätzlicher, affin-linearer Korrekturschritt durch den Verlust der zwei Integrationskonstanten angewendet werden muss. Das Magnetisierungsverhalten des Materials lässt sich demnach auf diese Weise rekonstruieren.

Die Auflösung kann durch die Wahl eines kleinen Modulationsfeldes H_2 verbessert werden. Dadurch werden die Signale im Real- und Imaginärteil andererseits kleiner, was hohe Anforderungen an das Signal/Rausch-Verhältnis stellt.

Zunächst wird das Taylor-Polynom um die dritte Ordnung erweitert. Analog zur Betrachtung der zweiten Ordnung ergeben sich hier durch Ausmultiplizieren von $(H - H_0)^3$ die Beiträge zu den Frequenzmischtermen. In dritter Ordnung kommt ein Beitrag auf der Frequenz $2f_2$ hinzu.

¹Messung von Dr. S. Chemnitz

$$(H - H_0)^3 = \dots + \frac{3}{4} \hat{H}_1 \hat{H}_2^2 \cdot \sin(\omega_1 t + 2\omega_2 t) + \dots$$

Die Real- und Imaginärteile dritter Ordnung lassen sich zu

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}_3\{2f_2\} &= \frac{3}{4} \cdot \hat{H}_1 \hat{H}_2^2 \cdot \left. \frac{1}{6} \frac{d^3 M}{dH^3} \right|_{H=H_0} \\ \operatorname{Im}_3\{2f_2\} &= 0 \end{aligned}$$

bestimmen. Aus dem experimentellen Realteil $\operatorname{Re}\{2f_2\}$ kann damit die dritte Ableitung der Magnetisierungskurve errechnet werden.

$$\left. \frac{d^3 M}{dH^3} \right|_{H=H_{dc}} = -\frac{8}{\hat{H}_1 \hat{H}_2^2} \cdot \operatorname{Re}\{2f_2\}(H_{dc})$$

Die Bestimmung der höheren Ordnungen der Mischterme auf den Frequenzen nf_2 , $n > 2$, erfolgt analog und wird hier nicht weiter ausgeführt.

Durch die Betrachtung der höheren Ordnungen der Taylor-Polynome lässt sich die Genauigkeit der Rekonstruktion erhöhen. Aktuelle, experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die Real- und Imaginärteile bei den Frequenzen f_2 bis $6f_2$ auch bei kleinen Modulationsfeldstärken mit akzeptablem Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden können. Damit ist die Bestimmung bis hin zur siebten Ordnung des Taylor-Polynoms möglich. Im Vergleich zu dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen experimentellen Aufbau wurden die elektronischen Komponenten hierfür weiterentwickelt. Die Mess-Spule wurde in eine Treiber- und eine Aufnehmerspule aufgeteilt, wodurch die Notwendigkeit der Koppelkondensator entfällt. Zudem kann das Messfeld über größere Frequenzbereiche variiert werden. Zusätzlich wurde ein Lock-In-Verstärker der Zürich Instruments AG (HF2LI) verwendet, der mit seinen sechs Demodulatoren die Amplituden der höheren Frequenzen phasensensitiv erfassen kann. Der bisher verwendete Phasenkomparator wurde ebenfalls durch einen Mixer ersetzt.

Abb. 4.14 zeigt die experimentell bestimmten Real- und Imaginärteile auf den Frequenzen f_2 bis $6f_2$ ($f_2 = 22 \text{ Hz}$, $f_1 = 35 \text{ kHz}$). Als Probenmaterial wurde erneut FeCuNbBSi verwendet. H_{dc} wurde bei obiger Messung kontinuierlich über ein Dreieckssignal zwischen -45 und 45 mT variiert. Die Modulationsfeldstärke \hat{H}_2 betrug 5 mT . Ein geringer Versatz ist in x-Richtung zwischen den Kurven bei zu- bzw. abnehmendem H_{dc}

erkennbar. Dieser Versatz resultiert nicht aus hysteretischen Materialeigenschaften, sondern aus einer Zeitverzögerung in der Messkette. Diese ergibt sich hauptsächlich aus dem Verhältnis der Integrationszeit des Lock-In-Verstärkers (hier $0,5\text{ s}$) und der Messdauer an einem einzelnen Messpunkt (5 s).

Der Verlauf der Real- und Imaginärteile stimmt qualitativ sehr genau mit den analytisch berechneten Ableitungen der Langevin-Funktion aus Abb. 4.13 überein. Der Imaginärteil bei der Frequenz f_2 ($Im\{f_2\}$) entspricht dabei der zweiten Ableitung von $L(H_{ext})$, der Realteil bei $2f_2$ ($Re\{2f_2\}$) der dritten Ableitung, u. s. w. Die Amplitude des Signals nimmt jedoch für höhere Ordnungen deutlich ab. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der experimentellen und der analytischen Daten wird deutlich, dass mit dieser Methode genaue Rückschlüsse auf die Gestalt der Magnetisierungskurve gezogen werden können. Eine exakte Bestimmung der Faktoren, die letztendlich für die Rekonstruktion notwendig sind, ist Teil der zukünftigen Verfahrensentwicklung.

5 Charakterisierung des magnetischen Formgedächtnis-Effektes im $\text{Fe}_{69,6}\text{Pd}_{30,4}$ -Einkristall

Da die höchsten MFG-Effekte in einkristallinen Proben beobachtet werden können, werden zunächst die magneto-elastischen Eigenschaften eines $(2,75 \times 2,45 \times 1,05) \text{ mm}^3$ Einkristalls untersucht, der von Prof. Kakeshita, Osaka Universität, Japan, zur Verfügung gestellt wurde. Der Kristall weist eine Zusammensetzung von 69,6 at. % Eisen und 30,4 at. % Palladium auf und liegt damit bei RT in der fcc Phase vor. Die Umwand-

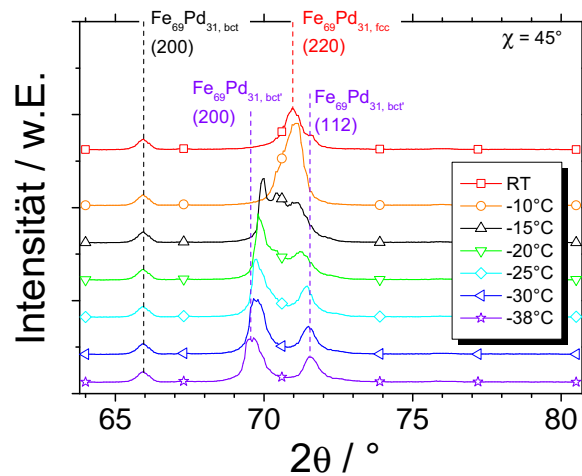


Abbildung 5.1: Die Röntgenbeugungsmuster während des Aufheizens von -38°C zeigen die Annäherung der $(200)_{bct'}$ - und $(112)_{bct'}$ -Reflexe, sowie nach der Umwandlung den einzelnen $(220)_{fcc}$ -Reflex ($A_s = -20^\circ\text{C}$, $A_f = -10^\circ\text{C}$). Anteile der irreversiblen bct Phase ($2\theta = 65,96^\circ$) sind ebenfalls erkennbar.

lungstemperatur in die bct' Phase findet bei dieser Zusammensetzung bei -20°C statt, was mit dem Phasendiagramm von Sugiyama *et al.* [15] übereinstimmt, Abb. 2.2. Die Martensitumwandlung kann aufgrund der Veränderung der Gitterparameter mittels temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie zwischen RT und -40°C charakterisiert wer-

den. Um die Bildung von Eiskristallen während den XRD-Messungen an der Oberfläche der Probe zu vermeiden, wurde eine evakuierte Beryllium-Halbkugel verwendet, die durchlässig gegenüber Röntgenstrahlung ist.

Abb. 5.1 zeigt das Röntgendiffraktogramm während des Aufheizens über die Austenit-*finish*-Temperatur A_f . Bei tiefen Temperaturen von -38°C sind dabei zwei Intensitätsmaxima erkennbar, die der (200)- bzw. der (112)-Ebene zugeordnet werden können. Hierbei ist zu beachten, dass die Netzebenen aufgrund der Tetragonalität des Martensits ausgehend von einer bct Einheitszelle indiziert werden (Abschnitt 2.1). Mittels der Bragg'schen Gleichung können die Netzebenenabstände d_{200} und d_{112} zu $0,1350\text{ nm}$ bzw. $0,1318\text{ nm}$ und damit das c/a -Verhältnis zu $1,35$ bestimmt werden ($a = 0,2699\text{ nm}$, $c = 0,3644\text{ nm}$). Die Nähe zur fcc Struktur ($c/a = 1,41$) ist durch das ähnlich hohe c/a -Verhältnis erkennbar. Beim Erhöhen der Temperatur rücken die Glanzwinkel beider Ebenen näher zusammen, das c/a -Verhältnis der bct Einheitszelle nimmt daher weiter zu und nähert sich weiter dem der fcc Struktur. Bei einer Temperatur von -15°C sind drei Intensitätsspitzen erkennbar, die bei -10°C in einem einzelnen Maximum bei $2\theta = 70,98^\circ$ zusammenkommen. Die Indizierung dieses (220)-Reflexes erfolgt nun in fcc Schreibweise, da die kubisch flächenzentrierte Einheitszelle eine höhere Symmetrie besitzt. Der Gitterparameter a der austenitischen Hochtemperaturphase von $0,3754\text{ nm}$ ist dabei in Übereinstimmung mit Literaturwerten, z. B. $a = 0,3756\text{ nm}$ aus Cui *et al.* [19]. A_s und A_f können aus den temperaturabhängigen Röntgenmessungen abgeleitet werden und betragen -20°C bzw. -10°C . Messungen des magnetischen Formgedächtnis-Effektes erfolgen des Weiteren daher bei Temperaturen unterhalb von -20°C .

Ein zusätzliches Intensitätsmaximum ist bei $2\theta = 65,96^\circ$ zu beobachten, welches unverändert gegenüber der Temperatur verbleibt. Der Beugungsreflex kann der zweiten raumzentrierten Phase zugeschrieben werden, die bei sehr tiefen Temperaturen entsteht und irreversibel ist.

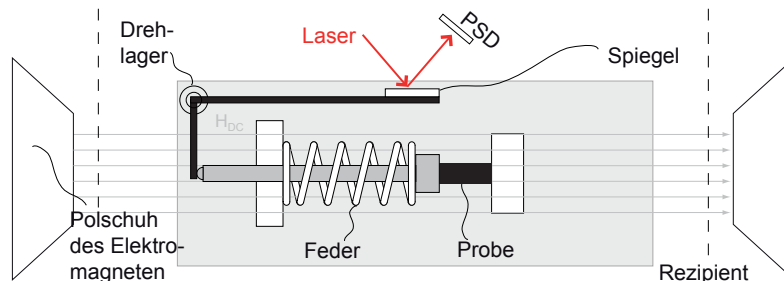


Abbildung 5.2: Anordnung zur Bestimmung der magneto-elastischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen

Um die magneto-elastischen Eigenschaften des Einkristalls bei einer Temperatur von -40°C untersuchen zu können, wurde ein Versuchsaufbau gemäß Abb. 5.2 verwendet. Die Ausdehnung des Einkristalls in Feldrichtung wurde auf ein L-förmiges Aluminium-Winkelstück übertragen, das drehbar gelagert wurde. Am Ende des Winkelstückes wurde ein Spiegel befestigt, durch den die Bewegung mittels Laser-Triangulation bestimmt werden konnte. Die Temperatur der Probe wurde anhand des Stroms durch ein Peltier-Element eingestellt (in Abb. 5.2 nicht gezeigt) und über ein NiCr-Ni-Thermoelement kontrolliert. Die Bildung von Eiskristallen an der Probenoberfläche, die die Bewegung der Zwillingsgrenzen blockieren kann, wurde erneut durch das Evakuieren eines Rezipienten, der aus einem transparenten Kunststoff bestand, verhindert. Die Bewegung des Einkristalls im Magnetfeld wurde ähnlich der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Magnetostruktionsmessung aufgezeichnet. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, über die Auswahl von nicht-magnetischen Federn mit geeigneten Federkonstanten und über die Verschiebung des Durchführungsblocks eine uniaxiale, mechanische Spannung anzulegen.

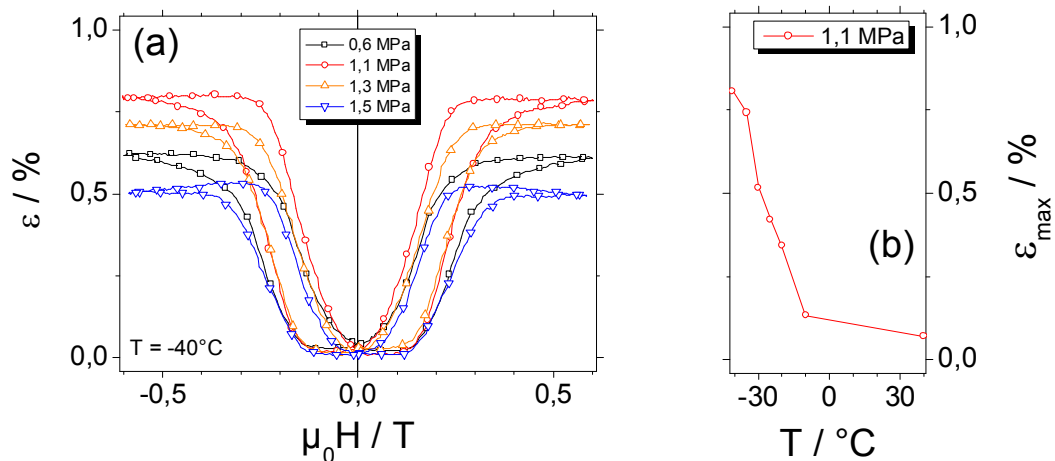


Abbildung 5.3: (a) Magneto-elastische Eigenschaften des $\text{Fe}_{69,6}\text{Pd}_{30,4}$ -Einkristalls bei -40°C für unterschiedliche Spannungszustände. Die maximale Dehnung ε_{\max} ist bei $1,1\text{ MPa}$ am höchsten ($0,8\%$) und fällt mit steigender Temperatur stark ab (b).

Abb. 5.3(a) zeigt die magneto-elastischen Eigenschaften des Einkristalls bei einer Temperatur von -40°C . Die Bewegung von Zwillingsgrenzen wird bereits bei moderaten Feldstärken von $0,15\text{ T}$ beobachtet. Für geringe Spannungen von $0,6\text{ MPa}$ ergibt sich eine maximale Dehnung von $0,6\%$ bei etwa $0,5\text{ T}$. Wird das Feld wieder reduziert, ist eine ausgeprägte Hysterese zu beobachten, deren Breite für alle dargestellten Spannungszustände etwa gleich ist. Bei null Tesla ergibt sich keine remanente Dehnung und der Feld-Dehnungs-Verlauf ist für negative Feldwerte spiegelsymmetrisch zur y-Achse. Die

maximal erreichbare, reversible Dehnung unterscheidet sich für die verschiedenen Spannungszustände. Erhöht man die Spannung wird zunächst eine deutlich höhere Dehnung festgestellt, die sich jedoch mit weiter zunehmender Spannung wieder reduziert.

In Abb. 5.3 (a) werden Zyklen hoher Zyklusnummer und dementsprechend keine Neukurven ausgehend von einem einvarianten Zustand dargestellt. Dadurch ist die Verteilung der martensitischen Varianten bei $\varepsilon = 0\%$ unbekannt und kann sich für die verschiedenen Spannungszustände unterscheiden. Für kleine mechanische Spannungen ist die Rückstellkraft nicht ausreichend hoch, um alle Zwillingsgrenzen zu bewegen und den einvarianten Zustand bei $H = 0$ herzustellen. Die maximal erreichbare Dehnung ist den gezeigten Zyklen daher gering. Andererseits gilt für sehr hohe Spannungen, dass zwar von einem einvarianten Ausgangszustand bei $\varepsilon = 0\%$ ausgegangen werden kann, die durch das äußere Magnetfeld induzierte, magnetische Spannung jedoch gegen die mechanische Spannung wirken muss, was die Bewegung der Zwillingsgrenzen erschwert. Die Blockierspannung, bei der keine Zwillingsgrenzenbewegung mehr stattfinden kann, wurde bei etwa 3 MPa beobachtet. Aus den zwei dargestellten Einflüssen ergibt sich ein Höchstwert der maximalen Dehnung ε_{max} bei mittleren, mechanischen Spannungen, hier $1,1\text{ MPa}$.

Alle in Abb. 5.3 (a) gezeigten Feld-Dehnungs-Kurven wurden bei -40 °C aufgezeichnet. Abb. 5.3 (b) zeigt die maximal erreichbare Dehnung in Abhängigkeit der Temperatur. Hierfür wurde die Temperatur in diskreten Schritten ausgehend von -40 °C erhöht, wobei bei jedem Temperaturschritt mehrere Feld-Dehnungs-Zyklen aufgezeichnet wurden. Aus den Feld-Dehnungs-Zyklen wurde die maximal erreichte Dehnung ε_{max} bestimmt. Dies wurde für alle Vorspannungen durchgeführt, wobei exemplarisch in Abb. 5.3 (b) die maximale erreichte Dehnung bei $1,1\text{ MPa}$ Vorspannung gezeigt wird. Ein kontinuierliches Abnehmen von ε_{max} ist bis zu einer Temperatur von etwa -10 °C zu beobachten. Für Temperaturen oberhalb von -10 °C ist mit der verwendeten Methode keine nennenswerte Dehnung mehr zu erkennen.

Aus den aus Abb. 5.1 ermittelten Gitterparametern bei -38 °C lässt sich eine maximal mögliche Dehnung

$$\varepsilon_{max} = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{c}{a} \right)_{bcc}$$

von $4,5\%$ errechnen. Der erreichte Wert von $0,8\%$ liegt jedoch deutlich darunter, was neben dem verzwilligten Ausgangszustand bei $\varepsilon = 0$ und der angelegten, mechanischen Spannung auch durch die irreversiblen bct Anteile bedingt ist, die bei der Röntgenanalyse identifiziert wurden.

Erhöht man die Temperatur, nähert sich die raumzentrierte, tetragonale Einheitszelle der kubisch flächenzentrierten, was die erreichbare Dehnung kontinuierlich durch das

sich verändernde c/a -Verhältnis reduziert. Zwar reduziert sich mit steigender Temperatur auch die magnetische Anisotropie, diese ist jedoch immer noch ausreichend, um in einem externen Magnetfeld einen Energiegewinn durch die Bewegung der Zwillingsgrenzen zu erzielen. Oberhalb von -10°C ist keine signifikante Dehnung mehr zu erkennen. Dies ist durch die Umwandlung in den Austenit bedingt und stimmt damit mit den Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung überein.

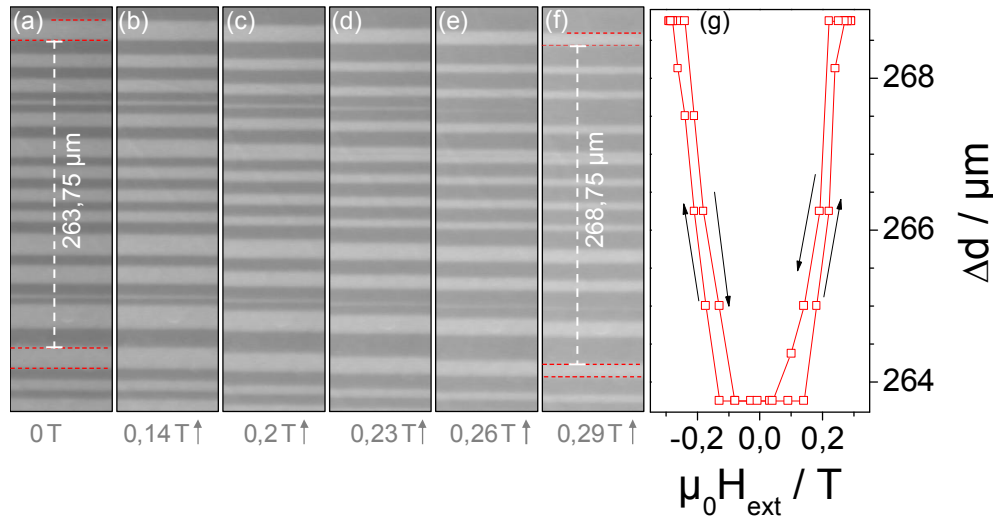


Abbildung 5.4: (a) – (f) Polarisationsmikroskopieaufnahmen der Kristalloberfläche zeigen die Verschiebung der Zwillingsgrenzen im Magnetfeld¹. (g) Der Abstand zweier Martensitvarianten als Funktion des Magnetfeldes ähnelt Abb. 5.3 (a) und zeigt eine maximale Dehnung von 1,9%.

Der magnetische Formgedächtnis-Effekt wurde weiterhin mittels optischer Polarisationsmikroskopie beobachtet. Auf der Oberfläche des Kristalls erscheint beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen ein Muster parallel zueinander verlaufender Streifen, wobei sich der Kontrast zwischen zwei aneinandergrenzenden Streifen aus der unterschiedlichen Richtung der Magnetisierung ergibt, Abb. 5.4. In helleren Bereichen liegt die Magnetisierung senkrecht zur Papierebene, während sie in dunkleren Bereichen nach oben bzw. nach unten zeigt. Zu sehen sind demnach unterschiedliche Martensitvarianten, die durch parallele Zwillingsgrenzen getrennt sind.

Beim Anlegen eines magnetischen Feldes kann die Bewegung der Zwillingsgrenzen gezeigt werden. In Abb. 5.4 (a) – (f) wird eine Serie von Bildern dargestellt, die einen

¹Aufnahmen in Zusammenarbeit mit Dr. J. McCord am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

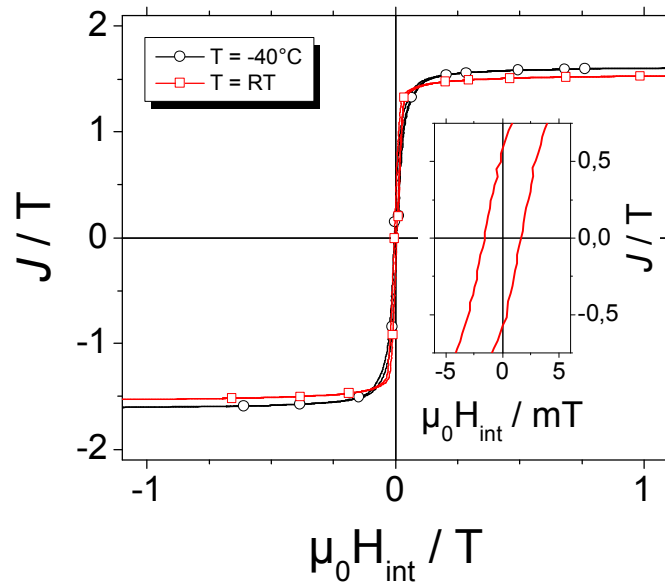


Abbildung 5.5: Die Magnetisierungskurven zeigen weichmagnetisches Verhalten und eine abnehmende Sättigungspolarisation J für höhere Temperaturen. Für die austenitische fcc Phase beträgt $J_s = 1,53 \text{ T}$ bei RT, bzw. $1,60 \text{ T}$ bei -40 °C .

Ausschnitt der Oberfläche bei sukzessiver Erhöhung des magnetischen Feldes zeigt. Ohne angelegtes Feld wurde ein Abstand zwischen zwei ausgewählten Martensitvarianten von $263,75 \mu\text{m}$ ermittelt. Beim Anlegen des Feldes vergrößert sich ab einem Feld von etwa $0,18 \text{ T}$ der Anteil derjenigen Varianten, deren Magnetisierung in Feldrichtung liegt (dunkel). Der Abstand zwischen den in (a) ausgewählten Martensitvarianten kann über einen vollen Zyklus des magnetischen Feldes verfolgt werden, was die Hysteresekurve aus Abb. 5.4 (g) ergibt. Bei einem Feld von $0,29 \text{ T}$ beträgt der Abstand $268,75 \mu\text{m}$, was einer Dehnung von $1,9\%$ entspricht. Größere Felder konnten mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht erreicht werden. Weiterhin ist zu bemerken, dass nur ein Teil des Kristalls beim Abkühlen unter die Umwandlungstemperatur das Zwillingsmuster zeigte, während andere Bereiche unverändert blieben. Diese Bereiche zeigten auch keine Veränderung im angelegten Magnetfeld.

Das Magnetisierungsverhalten im externen Magnetfeld bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt Abb. 5.5. Die Magnetisierungskurven wurden dabei entlang der langen Achse des Einkristalls ohne eine mechanische Spannung aufgezeichnet. Der Demagnetisierungsfaktor ($N_d = 0,2$) wurde basierend auf dem Aspektverhältnis der Probe abgeschätzt [43,104]. Die Sättigungspolarisation J_s beträgt bei RT im austenitischen Zustand $1,53 \text{ T}$. Bei -40 °C ist J_s im Vergleich mit $1,60 \text{ T}$ leicht größer. Des Weiteren sind während des Magnetisierungsvorgangs keine Sprünge in der Magnetisierung zu beobachten,

was zeigt, dass eine Reorientierung der Martensitvarianten während gezeigter Messung nicht stattfand. Die magnetische Anisotropie ist erwartungsgemäß bei tieferen Temperaturen höher, was durch das höhere Sättigungsfeld und die höhere Sättigungspolarisation deutlich wird.

6 Einfluss der Mikrostruktur auf mechanische und magnetische Eigenschaften von Fe₇₀Pd₃₀-Filmen

6.1 Herstellung und Charakterisierung polykristalliner Fe₇₀Pd₃₀-Filme

6.1.1 Zusammensetzung und Gitterstruktur

Fe₇₀Pd₃₀-Filme wurden mittels *rf*-Magnetron-Sputtern ausgehend von einem 4" Legierungstarget mit einer Dicke von 4 mm abgeschieden. Es wurden hierbei zwei Targets mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung verwendet. Die nominelle Zusammensetzung der Targets beträgt Fe₇₀Pd₃₀ bzw. Fe₆₈Pd₃₂.

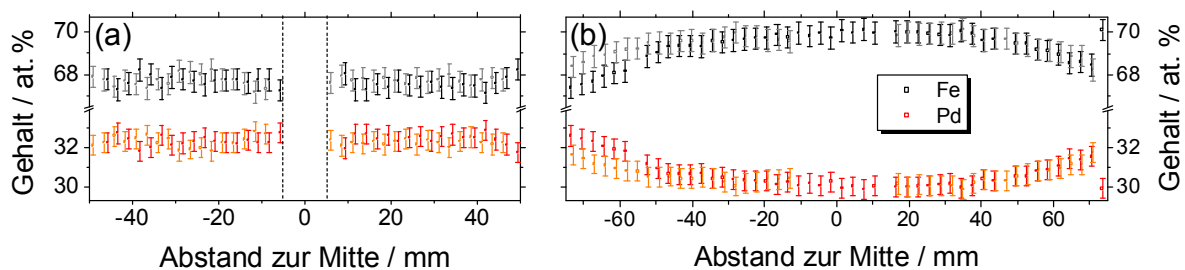


Abbildung 6.1: (a) Die mittels EDX bestimmte Zusammensetzung des Fe₆₈Pd₃₂-Targets ist über seinen Radius konstant. Aufgrund der Mittelbohrung im Target sind Messwerte im Bereich [-5 mm, 5 mm] nicht belastbar. (b) Gegenüber der Targetzusammensetzung ist der Pd-Gehalt der Schicht (Sputterleistung 300 W; Sputterdruck $8 \cdot 10^{-3}$ mbar) im Zentrum um etwa 2 at. % geringer. Nach außen hin nimmt der Pd-Gehalt der Schicht zu.

Polykristalline Schichten können mit vergleichsweise hohen Leistungen und damit hohen Depositionsraten abgeschieden werden. Bei einer Leistung von 200 W wird in 15 Minuten

beispielsweise eine Schichtdicke von 135 nm erreicht, was einer Rate von $0,15\text{ nm/s}$ entspricht. Als Substrat wird thermisch oxidiertes Silizium verwendet ($1\text{ }\mu\text{m}$ SiO_2 an der Oberfläche des [100]-orientierten Si-Wafers). Die Struktur, in der FePd unter diesen Bedingungen bei RT auf der Substratoberfläche kondensiert, ist kubisch raumzentriert, wie spätere Röntgendiffraktometrie-messungen zeigen. Dabei ist eine bevorzugte Wachstumsrichtung in [110]-Richtung zu beobachten. Die mittlere Korngröße ist sehr gering und liegt im Bereich von unter zehn Nanometern.

Die genaue Zusammensetzung des Targets und der Schicht wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse ermittelt, wobei ein eingewogener, chemisch analysierter $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Standard zur Kalibrierung benutzt wurde, Abb. 6.1 (a). In Abb. 6.1 (b) wird gezeigt, dass sich ein Verlust von 2 at. % Pd in der Substratmitte einstellt. Dieser Pd-Verlust ist durch den *sputtering yield* und die Winkelverteilung bedingt, die sich für die Elemente Fe und Pd bei der Kathodenzerstäubung unterscheiden (siehe Abschnitt 3.1). Mit zunehmendem Abstand vom Zentrum nimmt der relative Pd-Gehalt wieder zu, wobei gleichzeitig eine reduzierte Filmdicke berücksichtigt werden muss. Die Dimensionen der hier verwendeten Substrate liegen bei $(5 \times 5)\text{ mm}^2$, $(20 \times 20)\text{ mm}^2$ bzw. $(3 \times 50)\text{ mm}^2$. In diesem Bereich kann von einer homogenen Zusammensetzung über die Probenfläche ausgegangen werden. Der Verlust von 2 at. % Pd gilt sowohl für das $\text{Fe}_{68}\text{Pd}_{32}$ -Target wie auch für das $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Target. Im Folgenden werden die mit diesen Targets hergestellten Schichten entsprechend mit $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bzw. $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ bezeichnet.

6.1.2 Magnetische und magnetostruktive Eigenschaften

Die substratgebundenen Filme in bcc Struktur weisen positiv magnetostruktive Eigenschaften auf, die im Folgenden diskutiert werden. Um Einflüsse der Formanisotropie bei MOKE-Messungen auszuschließen, wurden die abgeschiedenen Schichten mittels photolithographischer Prozesse kreisförmig strukturiert. Hierfür wurde ein positiver Fotoresist (AZ6612 der Firma MicroChemicals GmbH, Ulm, Deutschland) aufgebracht und belichtet. Belichtete Bereiche wurden nach dem sog. „*soft-bake*“ (60 Sekunden bei $110\text{ }^\circ\text{C}$) durch den Entwickler vom Fotoresist befreit, sodass in diesen Bereichen die FePd-Schicht durch einminütiges, nasschemisches Ätzen in sukzessive $\text{HCl}(1:1)$ und $\text{HNO}_3(1:1)$ entfernt werden konnte. Durch die geringe Zeit und moderate Temperatur des *soft-bake* wird die FePd-Mikrostruktur nicht beeinflusst.

MOKE-Aufnahmen einer 135 nm dicken $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schicht (200 W ; $8 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$) im remanenten Zustand ohne mechanische Spannung zeigen ein streifenförmiges Domänenmuster. Die Domänen sind vorzugsweise in horizontaler Richtung ausgerichtet, Abb. 6.2 (a). Die horizontale Vorzugsrichtung ist u. a. dadurch bedingt, dass für eine MOKE-Ober-

flächenaufnahme zunächst ein Untergrundbild im magnetisch gesättigten Zustand (bei einem hohen Feld in horizontaler Richtung) aufgezeichnet werden muss, das später als Untergrund von der Messung im remanenten Zustand abgezogen wird.

Da die Probe in einem konstanten Magnetfeld von 10 mT abgeschieden wird, kann hieraus ebenfalls ein Einfluss auf die magnetische Anisotropie der Probe entstehen. Eine Abhängigkeit der magnetoelastischen Eigenschaften von der Orientierung dieses Magnetfeldes ist hier jedoch nicht zu erkennen.

In der Mitte der Probe sind große Bereiche einheitlicher Magnetisierung zu beobachten, die sich am Rand der Probe in kleinere Domänen verzweigen. Diese Abschlussdomänen tragen zu einer Reduktion der Streufelder bei.

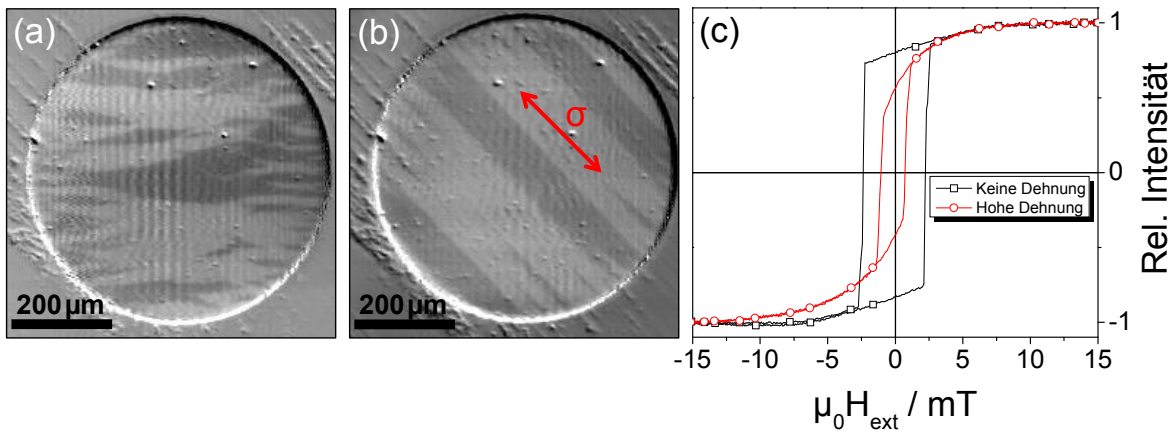


Abbildung 6.2: (a) Die MOKE-Aufnahme der Probenoberfläche zeigt ohne mechanische Spannung eine streifenförmige Verteilung der magnetischen Domänen mit vielen Abschlussdomänen. (b) Die magnetischen Domänen können durch eine mechanische Spannung in Zugrichtung (hier 45°) ausgerichtet werden. (c) Magnetisierungskurven mit und ohne mechanische Spannung.

Unter mechanischer Spannung, die in Abb. 6.2 (b) in einem Winkel von 45° zur Horizontalen angelegt wurde, richten sich die magnetischen Domänen im remanenten Zustand in Zugrichtung aus. Die Anzahl der verzweigten, kleineren Domänen am Rand der Probe ist deutlich geringer. Die den beiden Zuständen aus (a) und (b) entsprechenden Magnetisierungskurven zeigen, dass ohne mechanische Spannung die Koerzitivfeldstärke höher ist, folglich ist die Magnetisierung hier in Messrichtung stabiler. Im Fall der im 45° -Winkel angelegten, mechanischen Spannung kippt die Magnetisierung bereits bei kleineren, externen Feldern in die entsprechende Richtung. Es wird jedoch ein geringerer Anteil der Domänen durch Domänenwandbewegungen umorientiert. Die Rotation von Domänen in Feldrichtung, die bei höheren Feldern stattfindet, ist andererseits energetisch ungünstig.

ger, da die mechanische Spannung die Rotation in Feldrichtung erschwert.

6.1.3 Einfluss von Wärmebehandlung auf strukturelle und magnetische Eigenschaften

Die abgeschiedenen, unbehandelten Filme kondensieren in einer bcc Struktur, wie Abb. 6.3 zeigt. Hier wird ein breites Intensitätsmaximum mit einem Zentrum von $2\theta = 43,07^\circ$ erkennbar. Der zugehörige Netzebenenabstand $d = 0,2098 \text{ nm}$ kann der bcc (110)-Ebene zugeordnet werden (siehe Anhang A). Die geringe Intensität bei hoher Halbwertsbreite lässt auf eine geringe Korngrenze schließen. Anhand der Scherrer-Formel kann eine mittlere Korngröße von unter 10 nm abgeschätzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass eine Vorzugsorientierung entlang der dichtest gepackten Ebene vorliegt,

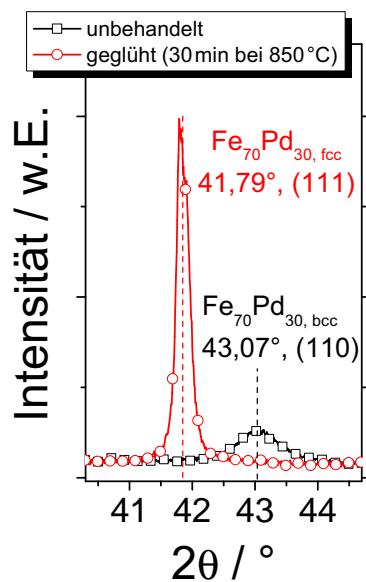


Abbildung 6.3: Die Röntgenbeugungsmuster geglühter und ungeglühter Schichten zeigen die strukturelle Veränderung von einer bcc in eine fcc Struktur

weswegen die Scherrer-Formel nur eingeschränkt Gültigkeit hat. Ein Kondensieren in bcc Struktur ist nach dem Phasendiagramm von Sugiyama *et al.* [15] (Abb. 2.2) aufgrund der Zusammensetzung der Filme für keines der beiden verwendeten Legierungstargets zu erwarten. In Volumen-Materialien wird eine bcc Phase lediglich bei Pd-Gehalten unterhalb von 26 at. % beobachtet. Für dünne, substratgebundene Schichten, insbesondere im Hinblick auf intrinsische Spannungen, ist dieses Phasendiagramm daher nur bedingt gültig.

Durch Wärmebehandlung kann eine Phasenumwandlung der bcc in eine fcc Struktur erreicht werden. Die Umwandlung findet durch einen einzelnen Glühschritt von 30 Minuten bei 850°C statt. Bei dieser Temperatur liegt eine vollständige Mischbarkeit der γ -Phase vor. Die Probe wird im Anschluss mit einer hohen Abkühlrate abgeschreckt, um eine Entmischung zu vermeiden. Die strukturelle Veränderung vor und nach der Wärmebehandlung wird durch die Verschiebung der Reflexposition zu einem kleineren 2θ -Winkel ($2\theta = 41,79^\circ$) im Röntgendiffraktogramm deutlich.

knapp 40 nm nach der Wärmebehandlung deutlich höher.

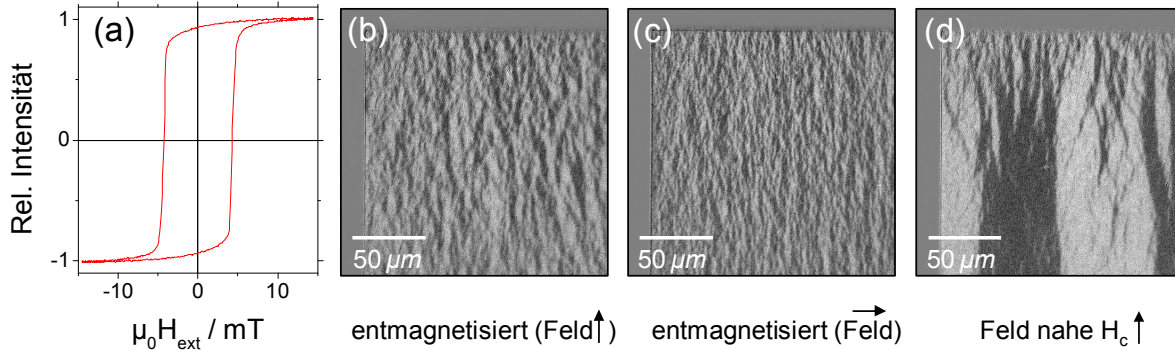


Abbildung 6.4: (a) Magnetisierungskurve einer kreisförmig strukturierten, geglähten $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schicht (b) und (c) MOKE-Aufnahmen einer quadratischen Struktur im entmagnetisierten Zustand. Das Entmagnetisierungsfeld lag dabei in vertikaler bzw. horizontaler Richtung an. (d) Domänenbild bei einem angelegten Feld nahe H_c ¹

MOKE-Messungen an strukturierten, geglähten Proben zeigen eine weichmagnetische Magnetisierungskurve mit erhöhter Hysteresebreite, Abb. 6.4 (a). Die Domänenbilder geglähter Proben zeigen weiterhin, dass die Domänengröße vor allem im entmagnetisierten Zustand sehr klein ist, Abb. 6.4 (b) und (c). Lediglich entlang der leichten Magnetisierungsrichtung (in den gezeigten, quadratischen Strukturen entspricht dies der vertikalen Richtung) lassen sich im magnetisierten Zustand (Feld in der Nähe der Koerzitivfeldstärke) Domänen mit Breiten bis $60 \mu\text{m}$ erkennen, die sich zu den Rändern der Probe hin vielfach in kleinere Abschlussdomänen verzweigen, Abb. 6.4 (d).

VSM-Messungen an ungeglähten Schichten zeigen die Sättigungspolarisation der bcc Phase von $2,02 \text{ T}$, Abb. 6.5 (a). Weiterhin sind drei Bereiche unterschiedlicher Suszeptibilität zu erkennen. Nahe der Koerzitivfeldstärke wird die höchste Permeabilität beobachtet. Bei höheren Feldern nimmt die Permeabilität deutlich ab und verläuft nahezu konstant bis zur Sättigungsfeldstärke. Ab dieser Feldstärke ist die Permeabilität annähernd null. Die Koerzitivfeldstärke beträgt etwa 3 mT .

Die geglähte Probe zeigt eine geringere Sättigungspolarisation ($1,69 \text{ T}$). Auch der Verlauf

¹MOKE-Aufnahmen von Dr. J. McCord am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

der Magnetisierungskurve ist nicht mehr durch drei Bereiche gekennzeichnet. Die VSM-Messung zeigt ebenfalls die leicht erhöhte Hysteresebreite im Vergleich zur ungeglühten Probe.

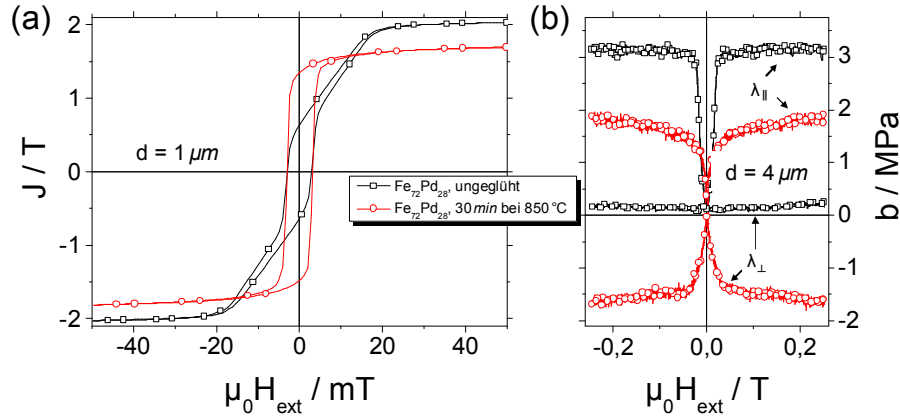


Abbildung 6.5: Vergleich der magnetischen und magneto-elastischen Eigenschaften zwischen unbehandelten Filmen und geglähten Schichten auf Si-Substrat: (a) VSM-Messungen zeigen die deutlich geringere Sättigungspolarisation der fcc Struktur gegenüber der bcc Struktur. Die Formen der Magnetisierungskurven lassen auf intrinsische Spannungen in der unbehandelten Schicht schließen, die durch die Wärmebehandlung relaxieren. (b) Der magneto-elastische Kopplungskoeffizient b entlang der Längsachse des Biegebalkens (\parallel) nimmt durch die Wärmebehandlung ab, gleichzeitig wird ein höherer Effekt in senkrechter Richtung (\perp) beobachtet.

Aus der Literatur ist von Volumen-Materialien der FePd-Legierung ein signifikanter Unterschied in J_s zwischen bcc und fcc Struktur bekannt. Kussmann und Jessen [20] zeigen, dass die Sättigungspolarisation in bcc Strukturen (Pd-Gehalte zwischen 0 und etwa 20 at. %) zwischen 2,1 und 2,0 T liegt. Durch die Umwandlung in die fcc Struktur bei höheren Pd-Gehalten (hier ab 20 at. % Pd) wird ein sprunghafter Abfall von J_s auf $\sim 1,75$ T beobachtet.

Die höhere Sättigungspolarisation der geglähten Schicht im Vergleich zum untersuchten, kubisch flächenzentrierten $\text{Fe}_{69,6}\text{Pd}_{30,4}$ -Einkristall (Abb. 5.5) ist auf ihren erhöhten Eisengehalt gegenüber dem Einkristall zurückzuführen.

Die unterschiedlichen Formen der Magnetisierungskurven aus Abb. 6.5 (a) können durch intrinsische Spannungen der Filme erklärt werden. Wird die Magnetisierungskurve eines dünnen, ungeglühten Films ($d < 100$ nm, hier nicht gezeigt) betrachtet, so ist das Anisotropiefeld nur geringfügig höher als die Koerzitivfeldstärke und die Magnetisierungskurve ähnelt – abgesehen von J_s – qualitativ der Magnetisierungskurve der geglähten Filme. Der zweite Bereich der Magnetisierungskurve des $1 \mu\text{m}$ dicken, ungeglühten Films, der

sich durch die reduzierte Permeabilität auszeichnet, ist bei diesen dünnen Schichten nicht zu beobachten. Erst mit zunehmender Schichtdicke wird dieser Bereich zunehmend präsenter. Für Schichtdicken über $5\ \mu m$ ist ausschließlich dieser Bereich mit reduzierter Permeabilität erkennbar. Das Anisotropiefeld liegt hier bei etwa $25\ mT$. Die Spannungen, die während des Abscheideprozesses mit zunehmender Filmdicke entstehen, können durch die erhöhte Mobilität der Atome bei hohen Temperaturen während des Glühens abgebaut werden, was sich auch auf die magnetischen Eigenschaften der Filme auswirkt. Das Magnetisierungsverhalten der geglühten, $1\ \mu m$ dicken Schicht zeigt ein Anisotropiefeld von weniger als $10\ mT$.

In Abb. 6.5 (b) werden Messungen der Joule-Magnetostriktion an unbehandelten Schichten dargestellt, die auf $(2 \times 20)\ mm^2$ Biegebalken abgeschieden wurden. Diese zeigen einen magneto-elastischen Kopplungskoeffizient entlang der Längsachse von $3,15\ MPa$ und damit deutlich niedrigere Werte als beispielsweise $FeCo$ ($\sim 25\ MPa$) bei vergleichbar geringer Hysteresebreite. Dieses anisotrope Verhalten weist auf eine bevorzugte Magnetisierungsrichtung entlang der Querachse des Biegebalkens hin. Durch die Wärmebehandlung ohne magnetisches Feld wird der Joule-Effekt in paralleler Richtung weiter reduziert, gleichzeitig wird ein höherer Effekt in senkrechter Richtung beobachtet. Die ausgeprägte Anisotropie, die im ungeglühten Zustand vorliegt, wird dementsprechend durch den Glühschritt reduziert. Ihre Ursache dieser Anisotropie ist allerdings nicht exakt bekannt. Das magnetische Feld, das beim Abscheiden der Filme anliegt, war bei dieser Probe zwar senkrecht zur langen Achse des Biegebalkens gerichtet, weitere Magnetostruktionsmessungen zeigen jedoch, dass die Richtung des Feldes beim Abscheiden keinen signifikanten Einfluss auf die magnetische Anisotropie der Filme hat. Die Anisotropie kann ebenfalls nicht durch die Form des Biegebalkens begründet werden, da diese für eine Anisotropie entlang der langen Kante des Biegebalkens sprechen würde. Die internen Druckspannungen, die bereits in den VSM-Messungen sichtbar werden, zeigen andererseits, dass hier ein starker Einfluss auf die Magnetisierung des Films besteht, der auch hinsichtlich der magnetostriktiven Eigenschaften berücksichtigt werden muss und daher auch hinsichtlich der beobachteten Anisotropie eine Rolle spielen kann.

6.1.4 Herstellung und Eigenschaften freitragender Schichten

Hinsichtlich der Erzielung eines MFG-Effektes sind substratgebundene Filme ungünstig, da die Verbindung zum steifen Si-Substrat mit einem Elastizitätsmodul von etwa $180\ GPa$ die magnetfeld-induzierte Bewegung der Zwillingsgrenzen verhindert. Auch für Sensoranwendungen, bei denen die Zwillingsgrenzenbewegung aus einer mechanischen

Spannung resultiert und damit prinzipiell auch bei höheren σ_{tw} stattfinden kann, sind zumindest um Größenordnungen weichere, dehnbare Substrate notwendig. Die Herstellung von freitragenden Filmen, die zu einem späteren Zeitpunkt mit weichen Materialien wie z. B. Polymeren verbunden werden können, ist daher im Folgenden u. a. ein Ziel der Filmentwicklung.

Durch die Verwendung von Opferschichten lassen sich substratgebundene Filme von ihrem Substrat lösen. Hier wurde eine Au-Zwischenschicht von 100 nm Dicke verwendet, die von einem 8" Target bei 200 W mit *dc*-Magnetron-Sputtern abgeschieden wurde. Bei dieser Leistung wächst das kubisch flächenzentrierte Au bei RT vorzugsweise entlang der [111]-Richtung auf dem thermisch oxidierten, daher mit einer amorphen SiO_2 Oberfläche versehenen Si-Wafer auf. Die Haftung der Au-Schicht auf dem Si-Substrat ist sehr gering, wodurch die gesputterten Filme auf einfache Weise mechanisch mit Hilfe einer Pinzette abgezogen werden können. Die abgelösten Au/ $Fe_{70}Pd_{30}$ Filme sind weitestgehend spannungsfrei. Vor dem Glühen kann die Au-Schicht mittels einer wässrigen Lösung von Kaliumiodid KI/I_2 (11.5 g I_2 / 50 g KI / 1 l H_2O) entfernt werden. Da nach dem mechanischen Ablösen die gesamte Au-Oberfläche in Kontakt mit der Ätzlösung steht, sind kurze Ätzzeiten im Bereich von wenigen Minuten ausreichend. Neben der geringen Ätzdauer wird $Fe_{70}Pd_{30}$ ebenfalls durch die hohe Selektivität von KI/I_2 beim Ätzen nicht angegriffen. Da für freitragende Filme hohe Schichtdicken im Bereich von einigen μm notwendig sind, werden die Schichten hier mit Leistungen von 300 – 400 W abgeschieden. Zunächst wird die gleiche Wärmebehandlung angewendet wie für substratgebundene Schichten.

Abb. 6.6 zeigt das Magnetisierungsverhalten der geglühten Schichten bei unterschiedlichen mechanischen Spannungen. Es ist zu beobachten, dass eine Spannung parallel zur Messrichtung ($\sigma \parallel H$) die Permeabilität erhöht bzw. das Sättigungsfeld $\mu_0 H_k$ verringert, wie es für positiv magnetostriktive Materialien zu erwarten ist. Entsprechend reduziert eine Spannung senkrecht zur Messrichtung ($\sigma \perp H$) deutlich die Permeabilität und erhöht $\mu_0 H_k$, eine signifikante Änderung der Hysteresebreite unter Spannung ist nicht zu beobachten. Der Vergleich der experimentell bestimmten Sättigungspolarisation J_s zeigt kleinere Werte für die Fälle „ $\sigma = 0$ “ und „ $\sigma \perp H$ “. Bei der Betrachtung der Polarisation ist neben der mechanischen Spannung ebenfalls die Geometrie der Probe und die Anordnung gegenüber der Aufnehmerspulen zu berücksichtigen. In den genannten Fällen wurde die rechteckige Probe senkrecht zur Messrichtung charakterisiert, was zu einem veränderten Abstand zwischen dem magnetischen Material und den Aufnehmerspulen führt. Dies wiederum führt zu tendenziell niedrigeren, experimentell bestimmten Polarisationswerten gegenüber dem Fall „ $\sigma \parallel H$ “.

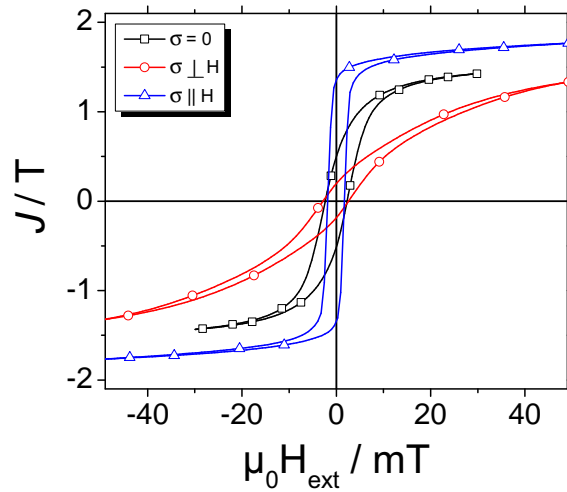


Abbildung 6.6: VSM-Messungen an freitragenden, geglähten $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schichten zeigen deren positiv invers magnetostriktiven Eigenschaften: Eine mechanische Spannung senkrecht zur Magnetisierungsrichtung verringert die Permeabilität und erhöht das Sättigungsfeld.

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der freitragenden $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Filme zeigt die für die Legierung bekannte Anomalie des Elastizitätsmoduls. Mit abnehmender Temperatur wird eine Abnahme des E-Moduls beobachtet, die bereits oberhalb der Martensit-*start*-Temperatur M_s einsetzt, Abb. 6.7 (a) und (b). Dargestellt wird das Spannungs-Dehnungs-Diagramm auf den ersten 0,4 % Dehnung, wodurch eine plastische Verformung zunächst weitgehend vermieden werden soll. Aus den Steigungen der Kurven beim Entlasten wurde der E-Modul bestimmt, der in (b) in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen ist und die Abnahme des E-Moduls mit abnehmender Temperatur zeigt. Auf den ersten 0,4 % Dehnung werden bereits Spannungen von 125 - 175 MPa erreicht, wobei ein martensitisches Entzwilligungsplateau nicht zu erkennen ist. Ein direkter MFG-Effekt ist aufgrund dieser hohen Spannungen ohne Martensitplateau in diesen Filmen nicht möglich. Lediglich bei tiefen Temperaturen von -30°C wird ein kleiner Anteil an irreversibler Dehnung beobachtet, was auf eine strukturelle Veränderung hindeutet.

In den hergestellten $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schichten ist die Veränderung der Steigung im σ - ε -Diagramm erst bei etwa 2,5 % Dehnung und 600 MPa zu beobachten, Abb. 6.7 (c). Für höhere Dehnungen steigt die Spannung kontinuierlich an bis zum Bruch bei über 7 %.

Arbeiten von Nakayama *et al.* [26] zeigen, dass der E-Modul der Legierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$

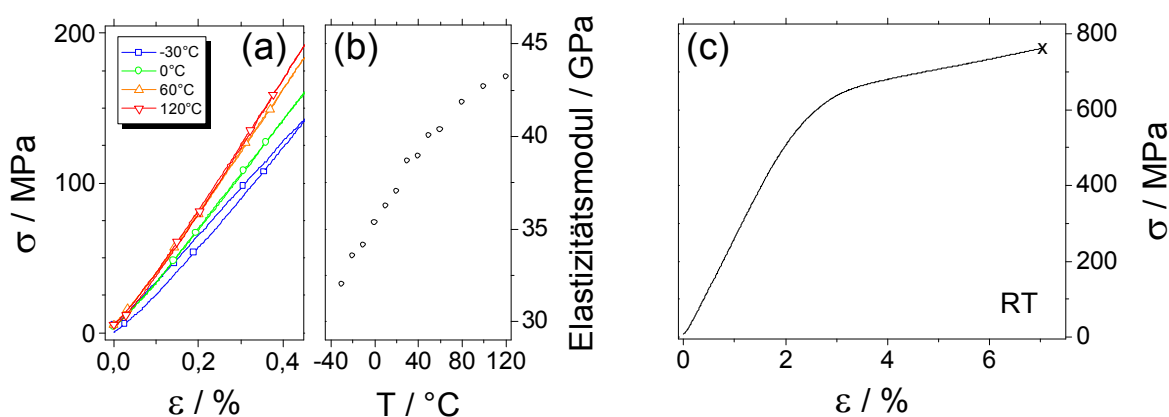


Abbildung 6.7: (a) und (b) Die mechanischen Eigenschaften freitragender, polykristalliner $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Filme weisen mit abnehmender Temperatur eine zunehmende strukturelle Instabilität auf, und der Elastizitätsmodul sinkt. (c) Bei hohen Dehnungen beginnt plastisches Fließen bei Spannungen oberhalb von 600 MPa.

über einen Bereich von 500 K mit sinkender Temperatur bis hin zu M_f abnimmt und erst unterhalb von M_f wieder ansteigt. Abb. 6.7 (a) und (b) stimmen daher mit diesen Ergebnissen überein. Bei höheren Dehnung von mehr als 2% wird plastisches Fließen beobachtet. Hier handelt es sich nicht um ein Martensitplateau, da nach einem Erhitzen der Probe auf etwa 120 °C und anschließender Messung bei RT (Ausnutzung des konventionellen, thermisch aktivierten Formgedächtniseffektes) keine ähnlich hohen Dehnungen erzielt werden konnten (Zugversuch hier nicht gezeigt). Die hohe Spannung, bei der die Veränderung der Steigung im σ - ϵ -Diagramm auftritt, legen daher ebenfalls ein plastisches Fließen des Metalls nahe. Ähnliche Streckgrenzen sind weiterhin auch bei vielen legierten Stählen zu beobachten [105].

Das spannungs-induzierte Entzwilligen von Martensitvarianten kann theoretisch auch bei hohen Spannungen erfolgen, wie es z. B. bei der konventionellen Formgedächtnislegierung NiTi der Fall ist. In diesem Material kann ein Martensitplateau abhängig von Temperatur, Zusammensetzung und mechanischer Vorbehandlung bei Spannungen im Bereich von 150 – 500 MPa auftreten [106]. Für Sensoranwendungen ist lediglich das Vorhandensein eines Plateaus und die damit verbundenen, hohen reversiblen Dehnungen wichtig. Die Spannung, die zum Entzwilligen der Varianten notwendig ist, muss für Sensoranwendungen daher nicht unterhalb der Spannung liegen, die durch die magnetokristalline Anisotropieenergie limitiert wird. Diese liegt bei einkristallinen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Volumen-Materialien im Bereich von nur 1 – 2 MPa [10].

Da die Mikrostruktur durch die Variation von Glühparametern beeinflusst werden

kann, wird im Folgenden die Wärmebehandlung und deren Einfluss auf Phasenbildung, Korngröße und mechanische Eigenschaften untersucht. Drei wichtige Parameter sind dabei Glühtemperatur und Glühzeit sowie die Abschreckrate. Aus dem Phasendiagramm wird deutlich, dass eine Temperatur zwischen 785 und 1300 °C zur Stabilisierung der austenitischen Hochtemperaturphase notwendig ist. Da die maximale Temperatur durch den verwendeten Vakuumofen ($p_0 < 10^{-7}$ mbar) auf 900 °C begrenzt ist, wurde eine feste Glühtemperatur von 850 °C ausgewählt.

Die genaue Ermittlung der Korngrößenverteilung konnte aufgrund einer fehlenden Korngrenzen-Ätzlösung nicht durchgeführt werden. Sowohl für elementares Fe wie auch für elementares Pd sind Ammoniumperoxodisulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, oder Königswasser ($HNO_3 + HCl$) geeignete Ätzlösungen. Im Fall von $(NH_4)_2S_2O_8$ wurde eine 10 %ige, 30 %ige bzw. eine 50 %ige, wässrige Lösung und eine Ätzzeit von einer Minute verwendet. Im Fall von Königswasser wurde eine wässrige Lösung von 67 %iger HNO_3 -Säure und 30 %iger HCL-Säure in den Mischverhältnissen 3:0,5:0,5, 4:0,5:0,5, 6:0,5:0,5 und 8:0,5:0,5 bei Ätzzeiten von 5, 15 bzw. 30 s verwendet. Beide Ätzlösungen eignen sich jedoch in den verschiedenen Konzentrationen und Ätzzeiten nicht für die Bestimmung von Korngrenzen auf der Oberfläche der abgeschiedenen Filme.

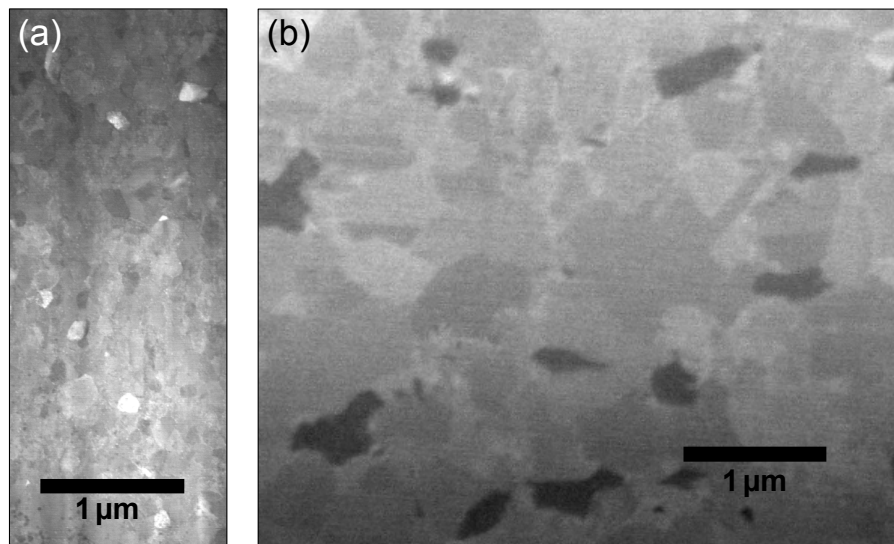


Abbildung 6.8: (a) 30 kV HAADF-STEM-Aufnahme: Geglühte Proben, die mit hohen Raten abgekühlt wurden (AKR 4 in Abb. 6.10), zeigen eine \varnothing Korngröße im Bereich von hundert nm. (b) Elektronenbild bei 5 kV mit channeling-Effekt: Für geringere Abkühlraten (AKR 1) kann die maximale Korngröße auf bis zu einem μm anwachsen (Ionenstrahl: 30 kV; ~ 10 pA). Beide Proben wurden mit 300 W Sputterleistung bei $8 \cdot 10^{-3}$ mbar und 25 sccm Ar hergestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Korngrößenbestimmung besteht in der Probenpräparation mittels Ionenfeinstrahl. Dies bietet zusätzlichen Vorteil, dass eine Analyse über den Probenquerschnitt möglich ist. In Abb. 6.8 (a) wird eine STEM-Aufnahme einer geglähten Probe dargestellt. Die Probe wurde 30 min bei 850 °C gegläht und mit einer hohen Abkühlrate abgeschreckt. Die Probe zeigt eine durchschnittliche Korngröße von unter 100 nm. Der Präparationsaufwand kann reduziert werden, indem ein einseitiger FIB-Schnitt erstellt wird. Hier wird nach dem Freilegen des Querschnitts der *channeling*-Effekt für die Bildgebung und den Kontrast zwischen unterschiedlich orientierten Körnern genutzt. Abb. 6.8 (b) zeigt ein Elektronenbild einer Probe, die mit deutlich geringerer Abkühlrate abgeschreckt wurde. Im Vergleich wird eine signifikant höhere, mittlere Korngröße deutlich.

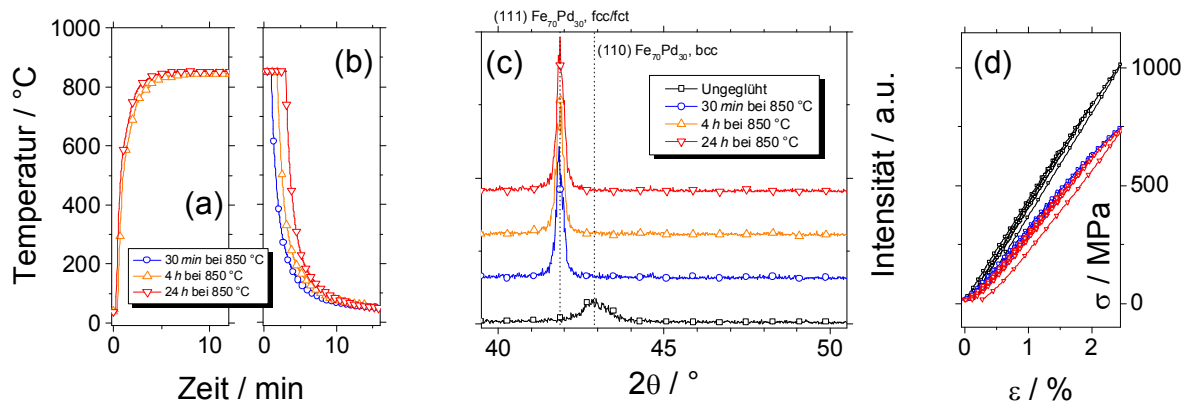


Abbildung 6.9: (a) und (b) Aufheiz- bzw. Abkühlprofile der geglähten Proben sind identisch. Lediglich die Glühdauer wird variiert. (c) Im Röntgendiffraktogramm ändert sich Position und Form des (111)-Reflexes der geglähten Proben nicht. (d) Der Einfluss der unterschiedlichen Glühzeiten auf die mechanischen Eigenschaften ist nicht signifikant.

Um die Korngröße gezielt zu erhöhen, wurden zwei Glühparameter (Glühzeit und Abschreckrate) unabhängig voneinander variiert. Abb. 6.9 (a) und (b) zeigen drei unterschiedliche Temperaturprofile, mit denen die freitragenden Schichten wärmebehandelt wurden. Die Aufheizgeschwindigkeit sowie die Abkühlrate sind für alle drei Proben identisch. Die Glühzeit wurde stufenweise von 30 min auf 24 h erhöht. Die vermeintlich höhere Korngröße im Fall der Probe mit langer Glühzeit zeigt jedoch im Röntgendiffraktogramm keinen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften, Abb. 6.9 (c). Für alle Glühzeiten wird eine fcc Struktur ($a = 0,3745 \text{ nm}$) bei RT beobachtet. Die Beugungsbilder, insbesondere der (111)-Reflex, unterscheiden sich nur geringfügig. Die Reflex-Position sowie die Halbwertsbreite liegen für alle Glühzeiten bei $2\theta = 41,86^\circ (\pm 0,02^\circ)$ bzw. $0,24^\circ$

($\pm 0,005^\circ$). Ein signifikanter Einfluss der Glühzeit auf die mechanischen Eigenschaften, die in Abb. 6.9 (d) dargestellt werden, ist ebenfalls nicht zu beobachten.

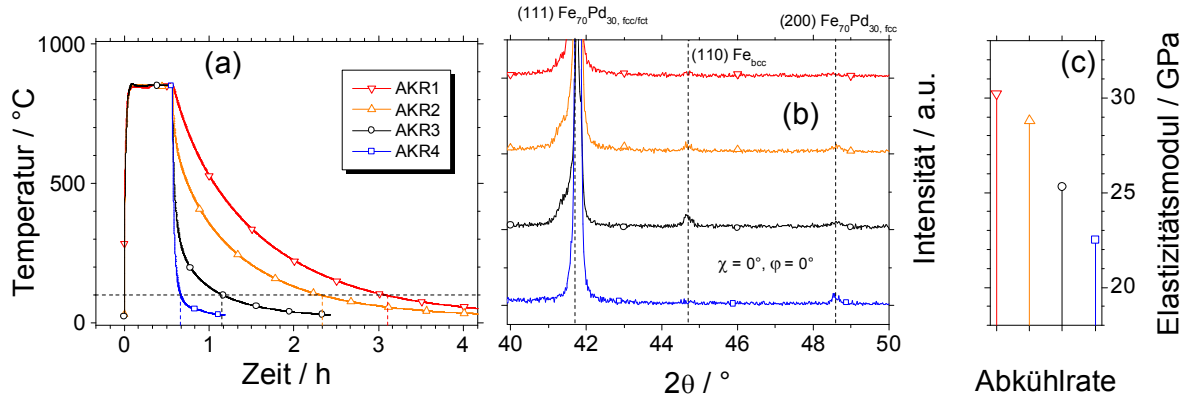


Abbildung 6.10: (a) Die Proben wurden mit unterschiedlichen Temperaturprofilen und unterschiedlichen Abkühlraten (AKR) wärmebehandelt. (b) Die Strukturanalyse mittels Röntgenbeugungsmuster zeigt für AKR1 - AKR4 einen nahezu identischen Netzebenenabstand d_{111} , jedoch einen unterschiedlichen Grad an Entmischung. (c) Der E-Modul nimmt mit hohen Abkühlraten ab.

Für die Variation der Abkühlrate wurde eine feste Glühzeit von 30 min gewählt. Die Temperaturprofile sind in Abb. 6.10 (a) dargestellt, wobei die zunehmende Abkühlrate (AKR) von AKR1 bis AKR4 deutlich wird. Im zugehörigen Röntgendiffraktogramm wird für alle vier Abkühlraten ein Intensitätsmaximum bei $2\theta = 41,73^\circ (\pm 0,03^\circ)$ beobachtet, welches dem (111)-Netzebenenabstand und dem Gitterparameter der Proben mit langer Glühdauer entspricht. Ein weiterer $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Reflex bei $2\theta = 48,60^\circ$ resultiert aus der Beugung an der (200)-Ebene. In Pulverdiffraktometriedaten wird die Intensität der (200)-Ebene mit 53 % der Hauptintensität, die bei fcc Strukturen bei Beugung an der (111)-Ebene auftritt, angegeben. Durch die vergleichsweise geringe Intensität, die der (200)-Reflex in der Messung aufweist, ist die deutliche Vorzugsrichtung der abgeschiedenen Filme zu erkennen. Weiterhin fällt auf, dass mit abnehmender Abkühlrate die Intensität des Fe (110)-Reflexes zunimmt. Dies ist ein Anzeichen für eine zunehmende Entmischung, die bei geringeren Abkühlraten stattfindet. Zu beachten ist jedoch, dass sich der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Netzebenenabstand d_{111} nicht verändert. Eine Entmischung in die Gleichgewichtsphase $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ ist nicht zu beobachten.

Zum Vergleich wurde eine Probe bei 650°C (unterhalb der Phasengrenze) gegläht, Abb. 6.11 (a). Hier zeigt die Röntgenanalyse eindeutig die Gitterparameter der $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ - $L1_0$ -Struktur. Ebenfalls zum Vergleich wurde ein stufenförmiges Temperaturprofil (30 min bei 850°C , 30 min bei 650°C) aufgenommen. Hier spaltet sich das (111)-Intensitäts-

maximum nicht in zwei diskrete Maxima (eines der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und eines der $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ - $L1_0$ -Phase), wie es bei einer nicht vollständigen Entmischung zu erwarten wäre. Das Zentrum des Intensitätsmaximum wird zu einem 2θ -Wert verschoben, der zwischen den beiden Maxima liegt. Die Röntgendaten zeigen damit, dass eine Wärmebehandlung bei 850°C die fcc Phase stabilisiert.

Für keine der wärmebehandelten Proben ist jedoch ein Martensitplateau im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zu erkennen. Ein geringfügiger Einfluss auf den E-Modul der Schichten ist erkennbar: Mit zunehmender Abschreckrate nimmt dieser ab, wie Abb. 6.10 (c) zeigt.

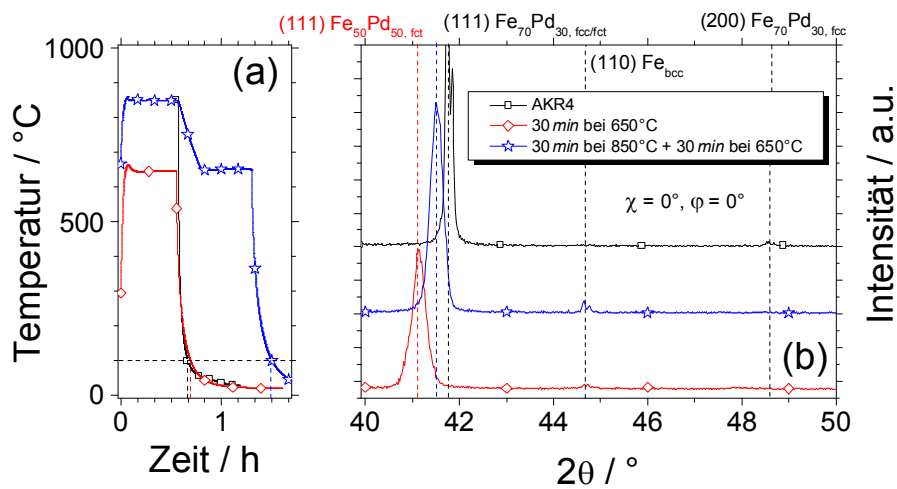


Abbildung 6.11: (a) Zum Vergleich wurde eine Probe 30 min unterhalb der Phasengrenze gegläht. Ebenfalls zum Vergleich wurde ein stufenförmiges Temperaturprofil verwendet (b) Der (111)-Reflex wird zu niedrigeren Glanzwinkeln verschoben. Bei 650°C Glüh­temperatur entmischt die Legierung in die Gleichgewichts-Phase $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ in $L1_0$ -Struktur.

6.1.5 Anwendung der Messmethode zur Dehnungsbestimmung auf freitragende, polykristalline Fe₇₀Pd₃₀-Schichten

Aufgrund ihrer positiv magnetostriktiven Eigenschaften lassen sich die polykristallinen Filme mit der entwickelten Dehnungsmessmethode untersuchen (Abb. 6.12) und mit den Ergebnissen des nanokristallinen FeCuNbBSi (Abschnitt 4.3) vergleichen. Wie im Fall von FeCuNbBSi werden die Proben maximal 1 % gedehnt, um eine plastische Verformung während der zyklischen Messungen zu vermeiden. Das σ - ε -Diagramm, das in Abb. 6.12 (a) dargestellt ist, zeigt in diesem Bereich keine Anteile plastischer Verformung. Die Abhängigkeit der FFT-Koeffizienten von der Dehnung ähnelt qualitativ der von FeCuNbBSi, wobei die ersten lokalen Minima des FFT-Signals bei den Frequenzen $8f_{mod}$, $6f_{mod}$ und $4f_{mod}$ ebenfalls bei etwa 0,4 %, 0,6 % bzw. 0,8 % auftreten. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass die Messung in Abb. 6.12 (a) bei einem Modulationsfeld von 56 mT aufgezeichnet wurde, während bei der Messung von FeCuNbBSi (Abb. 4.9) ein Modulationsfeld von 30 mT anlag.

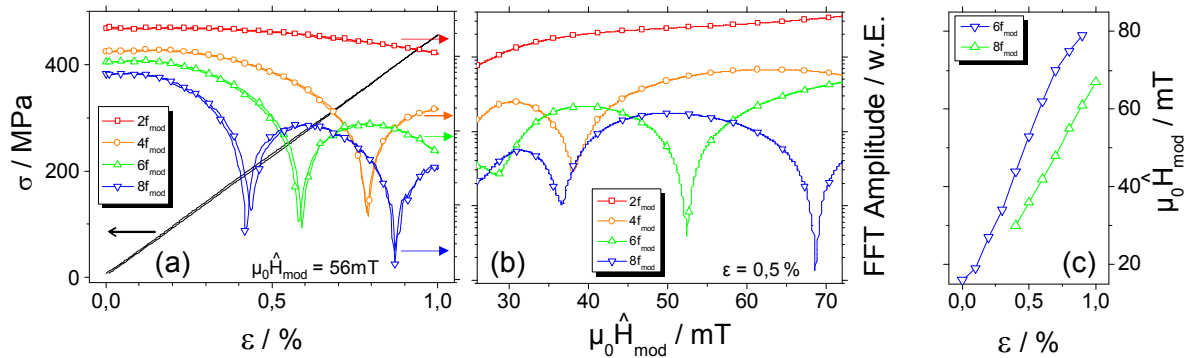


Abbildung 6.12: (a) Im linear elastischen Bereich zeigen die Fourierkoeffizienten den charakteristischen Verlauf. (b) Mit steigendem Modulationsfeld nimmt (c) Die Abhängigkeit zwischen Modulationsfeldstärke in lokalen Minima und Dehnung ist über einen weiten Bereich linear.

Bei konstanten Dehnungen (0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, ..., 1,0 %) wurde im Anschluss jeweils die Modulationsfeldstärke kontinuierlich von 25 auf 75 mT erhöht, was in Abb. 6.12 (b) beispielhaft für eine Dehnung von 0,5 % gezeigt ist. Für die verschiedenen Dehnungszustände kann das Modulationsfeld bestimmt werden, bei dem lokale Minima in den Fourierkoeffizienten z.B. für $8f_{mod}$ und $6f_{mod}$ auftreten. Der lineare Zusammenhang zwischen dieser Modulationsfeldstärke und Dehnung kann über einen weiten Bereich bis zu einer Dehnung von 1 % gezeigt werden, Abb. 6.12 (c). Bei höheren Dehnungen nimmt die Steigung der Kurve leicht ab. Im Vergleich zu FeCuNbBSi kann bei den abgesc-

denen $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten das Modulationsfeld, bei dem Minima im Fourierkoeffizienten auftreten, beispielsweise bei $6f_{mod}$, stärker durch die Dehnung beeinflusst werden. Im Dehnungsbereich zwischen 0 und 1 % steigt bei $Fe_{70}Pd_{30}$ das Modulationsfeld von unter 20 auf etwa 80 mT an, während bei $FeCuNbBSi$ lediglich eine Änderung von 10 auf etwa 45 mT zu beobachten ist. Da also für $Fe_{70}Pd_{30}$ bei gleicher Dehnung höhere Modulationsfelder notwendig sind, bedeutet dies, dass die Magnetisierungskurve (insbesondere H_k und χ) durch die Dehnung hier stärker beeinflusst werden.

Erhöht man die Dehnung der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten bis 2 %, werden zunehmend plastische Deformation und damit irreversible Anteile beobachtet. Der Messbereich eines Dehnungssensors ist damit auf den elastischen Dehnungsbereich unter 1 % begrenzt.

Um den Dehnungsbereich weiter zu erhöhen, ist eine weitere Materialentwicklung notwendig, um ein martensitisches Entzwilligungsplateau und hohe Dehnungen im Prozentbereich zu erreichen. Da die hohe Dichte an Korngrenzen für die Bewegung von Zwillingsgrenzen ungünstig ist und die höchsten Effekte in einkristallinen Materialien beobachtet werden können, ist ein möglicher Ansatz die Entwicklung von epitaktischen Filmen auf geeigneten, einkristallinen Substraten.

6.2 Epitaktisches Wachstum gesputterter $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filme mit hohen Filmdicken

Durch die Wahl geeigneter Substrate kann das Aufwachsen der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht beim Abscheiden und damit die Mikrostruktur stark beeinflusst werden. Hierfür werden einkristalline MgO-Substrate mit [001]-Orientierung verwendet, auf denen eine metallische Zwischenschicht abgeschieden wird. Abhängig von den Gitterparametern dieser epitaktischen Zwischenschicht lässt sich die Orientierung und das c/a -Verhältnis des $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Films gezielt einstellen [107]. Die mechanisch weichen Eigenschaften mit einem E-Modul im Bereich um 30 GPa ermöglichen dabei kohärent gedehntes Wachstum bis zu einer Dicke von mindestens 50 nm , d. h. die kritische Filmdicke h_c , bei der Fehlversetzungen zur Akkomodierung der elastischen Energie eingeführt werden, wird bei dieser Schichtdicke nicht erreicht [107].

Dieser Ansatz des epitaktischen Wachstums lässt sich für die Entwicklung von Filmen für die Sensoranwendung nutzen. Zwei weitere, entscheidende Anforderungen sind hierbei zu beachten, die sich aus der Notwendigkeit der Herstellung freitragender Filme ergeben: Einerseits muss die einkristall-ähnliche Mikrostruktur, die durch epitaktisches Wachstum erreicht wird, bis hin zu Schichtdicken im μm -Bereich erhalten bleiben und andererseits muss die metallische Zwischenschicht, die die Gitterparameter des $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Films bestimmt, gleichzeitig als Opferschicht fungieren können, sodass nach einem naschemischen Ätzprozess eine freitragende Schicht erhalten werden kann.

Damit bietet sich als metallische Opferschicht erneut Au an. Die Abscheideparameter für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ aus Abschnitt 6.1 ($p = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, 25 sccm Ar , RT) werden beibehalten, wobei die Leistung zunächst auf 100 W reduziert wird, was epitaktisches Wachstum durch die verringerte Abscheiderate begünstigen soll. Die Leistung während des Abscheidens von Au wird ebenfalls von 200 W auf 50 W verringert.

Abb. 6.13 zeigt die Analyse der hergestellten Schichtfolge mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Die TEM-Proben wurden dabei mittels Ionenfeinstrahl-Technik hergestellt. Das Elektronenbeugungsmuster der MgO-Schicht (d) bestätigt ihre [001]-Orientierung. Des Weiteren wurde die FIB-Lamelle parallel zur (100)-Ebene des MgO-Substrats geschnitten, weswegen die [100]-Richtung der Zonenachse des gezeigten Beugungsmusters entspricht. Zusätzlich zur einkristallinen Struktur sind neben den Hauptreflexen kleine Intensitäten zu beobachten, die aus der hohen Dicke der FIB-Lamelle

²Alle in diesem Abschnitt dargestellten TEM-Proben wurden mittels Ionenfeinstrahl-Technik (FIB) hergestellt. Die FIB-Lamellen wurden von Dr. C. Zamponi, Anorganische Funktionsmaterialien, CAU Kiel, im Kieler Nanolabor präpariert. Die TEM-Analyse fand am Lehrstuhl für Synthese

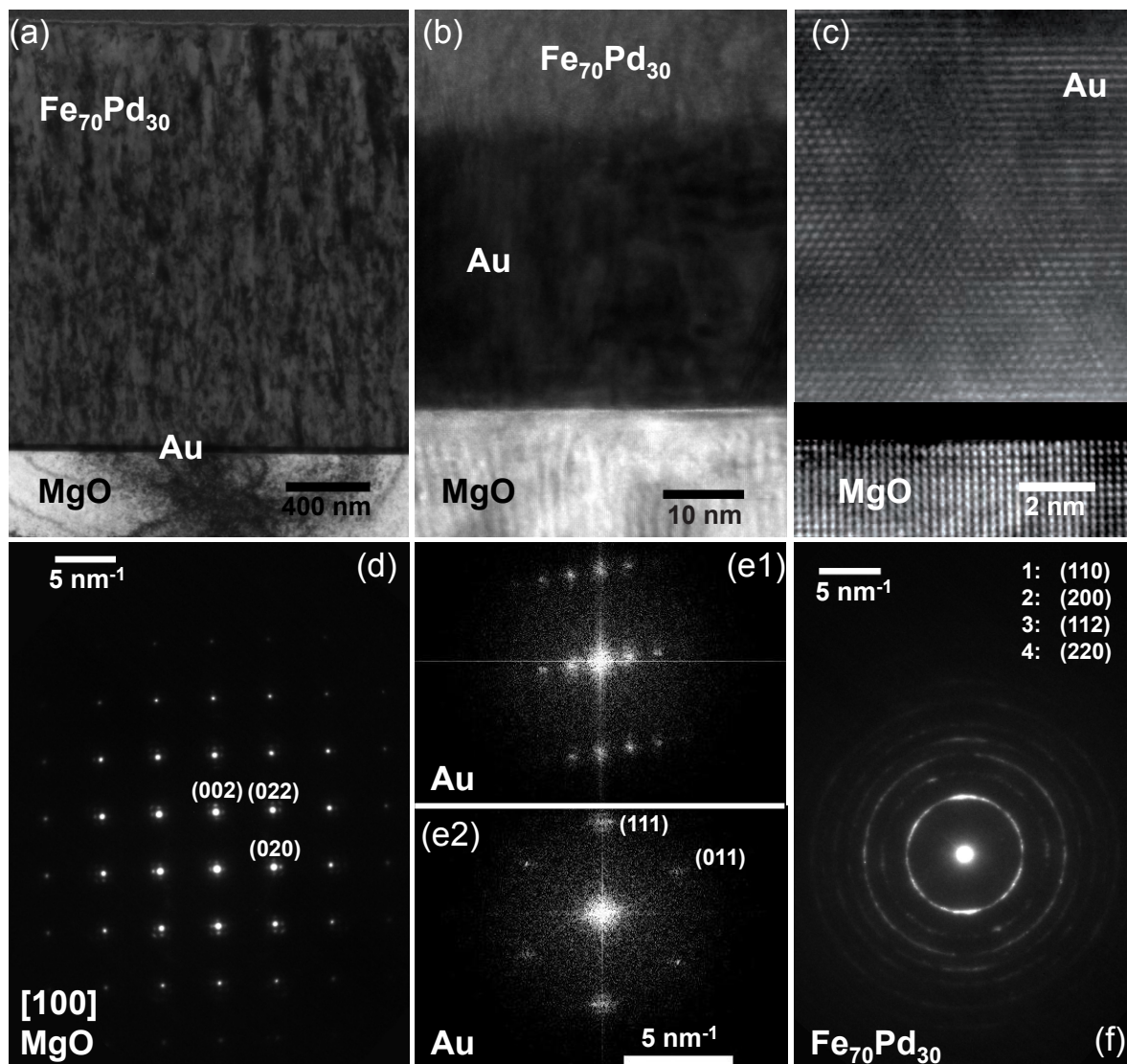


Abbildung 6.13: TEM-Untersuchung einer auf einem einkristallinen $\text{MgO}(001)$ -Substrat abgeschiedenen Probe²: (a) Übersicht über die mittels Ionenfeinstrahl hergestellte FIB-Lamelle (b) und (c) HRTEM-Bilder der Grenzflächen (d) Das Elektronenbeugungsmuster des MgO -Substrats zeigt die $[001]$ -Orientierung, die FIB-Lamelle wurde parallel zur $[010]$ -Richtung geschnitten. (e1) und (e2) Die FFT der HRTEM-Bilder zeigen eine $[111]$ -Vorzugsrichtung der Au -Schicht, gleichzeitig sind mehrere Kornorientierungen in der 30 nm dicken Schicht zu erkennen (Abscheideparameter: 82 sec bei 50 W , RT). (f) Das Beugungsmuster der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht (6 h bei 100 W , RT) zeigt die polykristalline Mikrostruktur. Die Netzebenenabstände lassen auf ein bcc Gitter schließen.

und Realstruktur von Prof. L. Kienle, CAU Kiel, statt und wurde von Dr. A. Lotnyk durchgeführt.

resultieren. Die Gitterparameter des kubisch flächenzentrierten Au ($a = 0.4080 \text{ nm}$) legen theoretisch die Epitaxiebeziehung

$$\text{MgO (001) [100]} \parallel \text{Au (001) [100]}$$

nahe, da so eine relativ geringe Fehlpassung zum ebenfalls kubischen MgO-Substrat von 3 % erreicht werden würde. Dieses epitaktische Wachstum der Au-Schicht auf MgO findet jedoch nicht statt. Stattdessen ist eine bevorzugte Wachstumsrichtung von Au entlang der [111]-Richtung zu beobachten. In fcc Strukturen entspricht dies der Richtung senkrecht zur dichtest gepackten Ebene. Weiterhin sind im HRTEM-Bild der Au-Schicht an der Grenzfläche zu MgO mehrere Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung zu erkennen, Abb. 6.13 (c). Der schwarze Bereich, der an der Grenzfläche von MgO und Au zu erkennen ist, stammt hier aus der späteren Bildbearbeitung. Im oberen und im unteren Bildbereich wurden jeweils unterschiedliche Helligkeits- und Kontrastwerte gewählt, um die Bildqualität der einzelnen Abschnitte zu verbessern. Die polykristalline Struktur der Au-Zwischenschicht wird ebenfalls durch das FFT-Muster der HRTEM-Bilder (e1) und (e2) bestätigt.

Erwartungsgemäß ist auf einer polykristallinen Zwischenschicht mit [111]-Vorzugsorientierung kein epitaktisches Wachstum von $Fe_{70}Pd_{30}$ möglich. Das Beugungsmuster (f) zeigt die polykristalline Mikrostruktur, wobei lediglich eine leichte Vorzugsrichtung zu erkennen ist. Aus dem Abstand der ringförmigen Reflexionen zum Primärstrahl lassen sich die Netzebenenabstände zu $0,2132 \text{ nm}$, $0,1507 \text{ nm}$, $0,1221 \text{ nm}$ und $0,1071 \text{ nm}$ bestimmen, die mit guter Übereinstimmung den Netzebenen der bcc Struktur mit $a = 0,2980 \text{ nm}$ (siehe Anhang A) zugeordnet werden können.

Um epitaktisches Wachstum zu erreichen, werden hohe Anforderungen an die Oberflächenqualität des Substrates gestellt. Da MgO hydrophile Eigenschaften besitzt, muss der Kontakt mit der Feuchtigkeit der Luft weitestgehend vermieden werden. Neben der Lagerung im Exsikkator wird daher im Folgenden vor dem eigentlichen Abscheiden der Schichten die Substratoberfläche mittels Sputterätzen abgetragen. Zusätzlich werden die metallischen Zwischenschichten bei erhöhten Temperaturen zwischen 330°C und 360°C abgeschieden, was die Bewegung der Atome an Plätze minimaler Energie ermöglicht. Um dies zu fördern, wird im Weiteren auch die Abscheiderate so niedrig wie möglich gewählt. Bei einer Sputterleistung von 30 W wird sie im Fall von Au bis auf $0,25 \text{ nm/s}$ reduziert. Um die Haftung der metallischen Zwischenschicht auf dem MgO-Substrat und damit das epitaktische Wachstum dieser Schicht zu verbessern, wird eine dünne Cr-Schicht mit einer Dicke von 5 nm aufgebracht.

Für das Abscheiden von $Fe_{70}Pd_{30}$ wird gleichermaßen eine Leistung von 30 W verwendet,

wobei hier deutlich niedrigere Abscheideraten von $0,02 \text{ nm/s}$ erzielt werden. Die Deposition von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ erfolgt nach einem Abkühlen von 2 h Dauer bei Temperaturen um etwa 80°C . Das Abkühlen ist notwendig, um eine Entmischung in die Gleichgewichtsphasen $\text{Fe}_{50}\text{Pd}_{50}$ und $\alpha\text{-Fe(Pd)}$, die bei höheren Temperaturen stattfindet, zu vermeiden.

Die Vorgehensweise zur Herstellung epitaktischer Schichten mit hohen Filmdicken kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Ausheizen der Sputterkammer zur Verbesserung des Basisdrucks. Zusätzlich können Materialien mit geringem Dampfdruck verdampfen und abgepumpt werden, was zur Vermeidung von Querkontamination beiträgt,
- Sputterätzen der MgO-Substratoberfläche (50 W , 20 min , 50 sccm Ar , $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$),
- Vorheizen des Substrates auf 330°C bis 360°C (1 h),
- Abscheiden der 5 nm Cr-Schicht (dc , 30 W , 60 s , 25 sccm Ar , $4 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$),
- Abscheiden der metallischen, 50 nm dicken Zwischenschicht (dc , 30 W , unterschiedliche Parameter je nach metallischer Schicht),
- Abkühlen (2 h) und
- Abscheiden der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht (rf , 30 W , 15 h , 25 sccm Ar , $8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$).

6.2.1 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf MgO mit Cr-Zwischenschicht

Bevor Schichtsysteme mit einer metallischen Zwischenschicht, z. B. aus Au, untersucht werden, kann das Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf dem kubisch raumzentrierten Cr betrachtet werden. Hierfür wird anstelle der geringen Schichtdicke von 5 nm , die eine haft- und epitaxievermittelnde Funktion erfüllt, eine Schichtdicke von 35 nm abgeschieden. Diese Schichtdicke liegt über der kritischen Filmdicke h_c . Somit ist sichergestellt, dass Cr in seine Gitterparameter ($a = 0,2880\text{ nm}$) relaxieren kann.

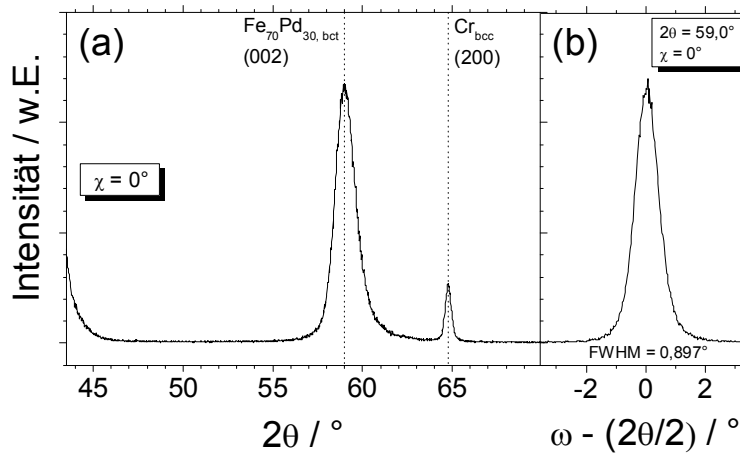


Abbildung 6.14: (a) Der θ - 2θ -Scan zeigt neben der reflektierten Intensität vom MgO-Substrat (bei $2\theta = 42,92^\circ$) zwei Intensitätsmaxima, die auf eine $[001]$ -Wachstumsrichtung sowohl von Cr als auch von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ schließen lassen. Der c -Parameter der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht ($0,3129\text{ nm}$) deutet auf eine tetragonale Verzerrung hin. (b) Rocking-Kurve der (002) - $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Reflexion mit einer Halbwertsbreite von $0,90^\circ$

Die Röntgenbeugungsdaten der hergestellten Schicht zeigen, dass Cr bei 330°C Substrattemperatur in einer $[001]$ -Orientierung auf Mg(001) aufwächst, Abb. 6.14 (a). Die für die bcc Struktur bevorzugte Stapelfolge entlang der dichtest gepackten Ebene, der (110) -Ebene, ist nicht zu beobachten. Der entsprechende Glanzwinkel der (110) -Ebene läge bei der Verwendung von Cu- K_α -Röntgenstrahlung bei den gegebenen Gitterparametern bei $44,44^\circ$. In diesem Bereich wird jedoch hauptsächlich Nebenintensität der MgO (002) -Ebene beobachtet, deren Glanzwinkel bei $42,95^\circ$ liegt. Des Weiteren tritt ein Intensitätsmaximum mit einem Zentrum bei $59,00^\circ$ auf, das auf Beugung an der (002) -Ebene von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in bct Struktur zurückzuführen ist. Der Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche ergibt sich hierdurch zu $c = 0,3129\text{ nm}$. Die Rocking-Kurve dieses Intensitätsmaximums, die in Abb. 6.14 (b) dargestellt ist, zeigt eine Halbwertsbreite von $0,90^\circ$,

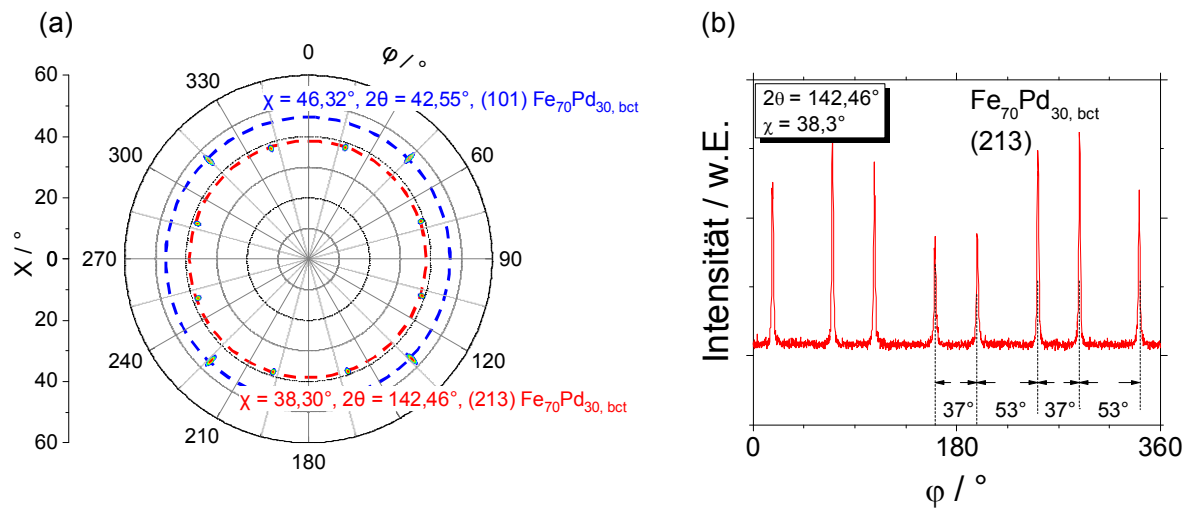


Abbildung 6.15: Texturanalyse durch Röntgenbeugung mit 4-Kreis Goniometer: (a) Polfiguren bei $2\theta = 42,55^\circ$ und $142,46^\circ$ zeigen die vierzählige Symmetrie der bct Einheitszelle und ermöglichen die Bestimmung des Gitterparameters in Oberflächenebene ($a = 0,2824 \text{ nm}$). (b) Bei einer Rotation um $\varphi = 360^\circ$ zeigen sich in periodischen Abständen (37° bzw. 53°) acht Intensitätsmaxima der $\{213\}$ -Ebenenschar.

was auf eine gute Qualität der deponierten Schicht schließen lässt (Die Halbwertsbreite des unterliegenden MgO Substrates beträgt $0,04^\circ$, wobei hier allerdings eine andere Blenden- und Strahleneinstellung vorlag).

Durch die Verwendung des 4-Kreis Goniometers lässt sich der 2θ -Winkel der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (101)-Ebene bestimmen. Bei einer Verkippung um $\chi = 46,32^\circ$ wird das Intensitätsmaximum bei $2\theta = 42,55^\circ$ beobachtet. Mit Gleichung 3.2 aus Abschnitt 3.2.1 kann der Gitterparameter a , der in der Oberflächenebene liegt, bestimmt werden ($a = 0,2824 \text{ nm}$). Dementsprechend beträgt das c/a -Verhältnis 1,083.

Die vierzählige Symmetrie der bct Struktur wird aus der Polfigur sichtbar, Abb. 6.15 (a). Für die (101)-Ebene ergeben sich bei $2\theta = 42,55^\circ$ vier Intensitätsmaxima, die in $\Delta\varphi$ Abständen von 90° auftreten. Das erste Maximum ist bei $\varphi = 45^\circ$ zu erkennen. Da die [100]-Kante des MgO-Substrates senkrecht auf der Einfallsebene der Röntgenstrahlung steht, ist die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle in der Oberflächenebene damit 45° gegenüber der kubischen MgO-Zelle verdreht. Zusätzlich ist in Abb. 6.15 (a) die Texturmessung bei

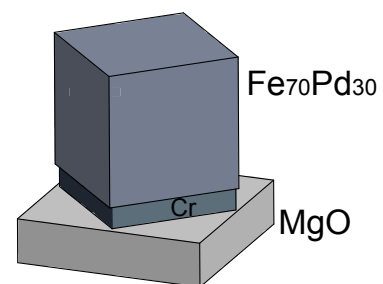


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung der Orientierung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf MgO/Cr-Substrat

$2\theta = 142,46^\circ$ dargestellt, deren acht Intensitätsmaxima ebenfalls durch eine viermalige Rotation wieder ineinander überführt werden können. Die Abstände in φ betragen dabei 37° bzw. 53° , siehe hierzu Abb. 6.15 (b). Schematisch kann die Orientierungsbeziehung der Schichten daher gemäß Abb. 6.16 dargestellt werden.

In der TEM-Analyse (Abb. 6.17) zeigen sich die epitaktischen Beziehungen zwischen MgO-Substrat und der abgeschiedenen Cr- bzw. $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht. In den HRTEM-Bildern, die an der Grenzfläche von MgO/Cr bzw. Cr/ $Fe_{70}Pd_{30}$ aufgenommen wurden, (b) und (c), sind weitgehend homogene Bereiche mit gleicher Orientierung der Netzebenen zu erkennen. Der Kontrast ist in den gezeigten HRTEM-Bildern für das MgO-Substrat in B1-Struktur zwischen (002)-Ebenen am höchsten, während für die raumzentrierten Cr und $Fe_{70}Pd_{30}$ (011)- und (01 $\bar{1}$)-Netzebenen erkennbar sind. Das epitaktische Wachstum von $Fe_{70}Pd_{30}$ auf Cr ist in (c) gut zu beobachten, da die Netzebenen über die Grenzfläche hinweg fortgesetzt werden. Die Elektronenbeugungsbilder (d)–(f) verdeutlichen die Orientierung des MgO-Substrats und die Epitaxiebeziehungen zwischen den Schichten.

$$\begin{array}{l} \text{MgO (220) [1}\bar{1}0] \quad || \quad \text{Cr (020) [100]} \\ \text{und} \quad \text{Cr (020) [100] \quad || \quad } Fe_{70}Pd_{30} \text{ (020) [100]} \end{array}$$

Die Elektronenbeugungsbilder bestätigen demnach die Analyse der Röntgenbeugungsmuster: Sowohl Cr also auch $Fe_{70}Pd_{30}$ wachsen in [001]-Richtung auf. Weiterhin ist die Cr-Einheitszelle bereits um 45° in der Oberflächenebene gegenüber dem MgO-Substrat gedreht, denn die Richtungen MgO [110] und Cr [100] liegen parallel zueinander. Mit den aus den Elektronenbeugungsbildern bestimmten Gitterparametern ($a_{(MgO)} = 0,4206 \text{ nm}$ und $a_{(Cr)} = 0,2902 \text{ nm}$) ergibt sich die Fehlpassung damit zu

$$FP_{(MgO/Cr)} = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{(Cr)} - a_{(MgO)}}{a_{(MgO)}} = \frac{\sqrt{2} \cdot 0,2902 - 0,4206}{0,4206} = -2,35\%.$$

Aus (f) kann das c/a -Verhältnis der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht direkt berechnet werden. Mit den Gitterparametern $a = 0,2940 \text{ nm}$ und $c = 0,3014 \text{ nm}$ beträgt es 1,025. Im Vergleich zu dem röntgenographisch ermittelten Wert (1,083) ist es deutlich kleiner. Bezüglich der Fehlpassung zwischen Cr und $Fe_{70}Pd_{30}$ gilt:

$$FP_{(Cr/Fe_{70}Pd_{30})} = \frac{a_{(Fe_{70}Pd_{30})} - a_{(Cr)}}{a_{(Cr)}} = \frac{0,2940 - 0,2902}{0,2902} = 1.31\%.$$

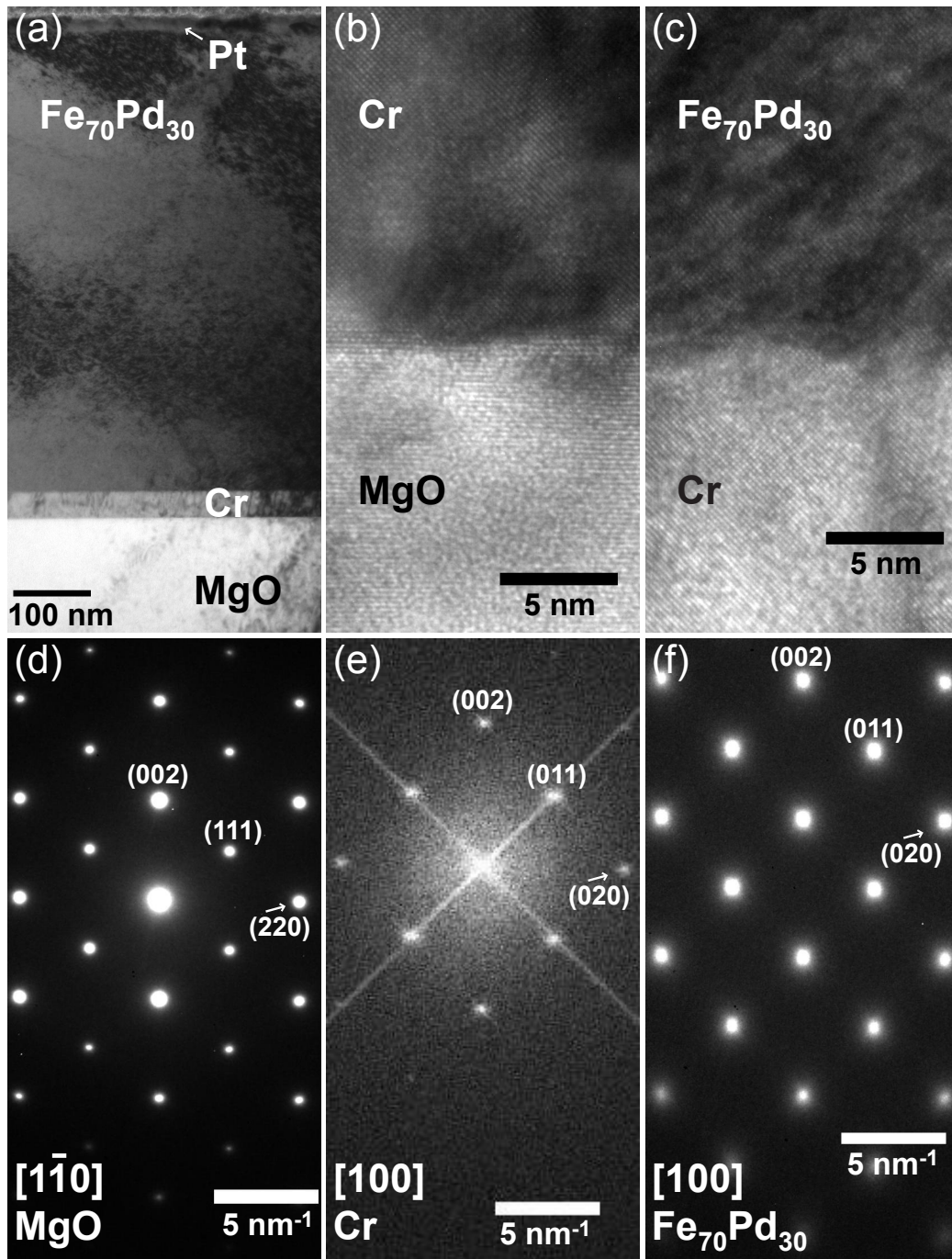


Abbildung 6.17: TEM-Untersuchung einer Probe mit 35 nm Cr-Zwischenschicht: (a) Hellfeldbild der FIB-Lamelle (b) und (c) HRTEM-Bild der MgO/Cr- bzw. der Cr/ $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Grenzfläche (d) Elektronenbeugungsbild des MgO-Substrats (e) FFT der HRTEM-Aufnahme der Cr-Schicht, die die Epitaxiebeziehung $\text{MgO}(220)[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Cr}(020)[100]$ zeigt. (f) Das Elektronenbeugungsbild der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht in 300 nm Abstand zur Grenzfläche mit $\text{Cr}(020)[100] \parallel \text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}(020)[100]$

Die einkristalline Mikrostruktur, die durch das Elektronenbeugungsbild deutlich wird, kann über den gesamten Querschnitt der FIB-Lamelle beobachtet werden. Epitaktisches Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ ist daher bis hin zu hohen Schichtdicken möglich (hier: $> 600 \text{ nm}$).

Bei der Verwendung von Cr als metallische Zwischenschicht ist das Ablösen der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht vom Substrat schwierig. Cr-Ätzlösungen enthalten in der Regel Salpetersäure (HNO_3), die auch $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ angreift.

6.2.2 $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf MgO mit Cr/Au-Zwischenschicht

Im Folgenden wird mit den optimierten Sputterparametern das epitaktische Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf einer Au-Zwischenschicht untersucht. Au weist dabei den Vorteil auf, dass es gleichzeitig als Opferschicht dienen und damit eine freitragende Schicht erreicht werden kann. Die Strukturanalyse dieses Schichtsystems mittels Röntgenbeugung (Abb. 6.18) zeigt, dass bei erhöhten Substrattemperaturen von $330 \text{ }^\circ\text{C}$ und verringerten Abscheideraten die Au-Zwischenschicht in $[001]$ -Richtung aufwächst. Ein entsprechendes Intensitätsmaximum ist bei $2\theta = 44,46^\circ$ zu beobachten ($a_{\text{Au}} = 0,4175 \text{ nm}$).

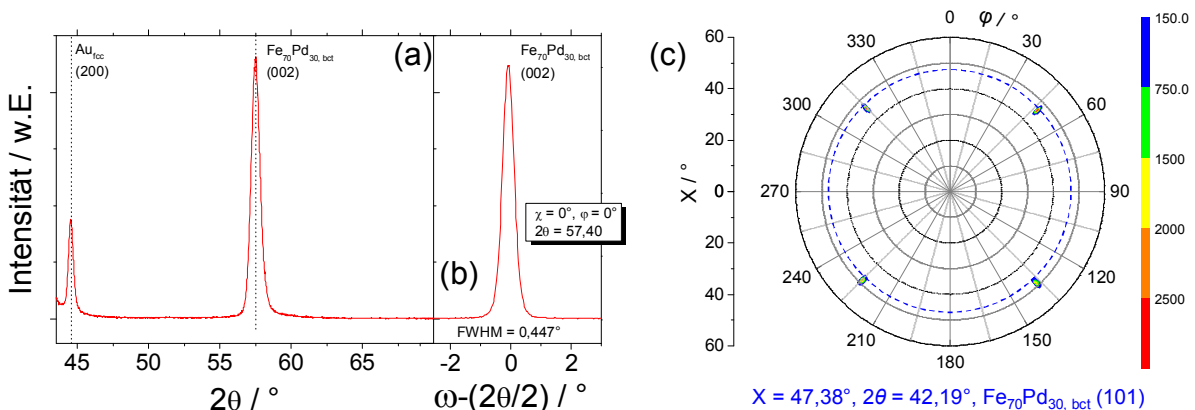


Abbildung 6.18: (a) Die Au-Zwischenschicht wächst bei $330 \text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur in $[001]$ -Richtung auf. Die deponierte $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht zeigt einen bct (002)-Reflex bei $2\theta = 57,52^\circ$, was einem c -Achsenabstand von $0,3202 \text{ nm}$ entspricht. (b) Die Halbwertsbreite des (002)-Reflexes beträgt $0,45^\circ$. (c) Texturmessung mit den vier Intensitätsmaxima der (101)-Ebene bei $2\theta = 42,19^\circ$ und $\chi = 48,25^\circ$

Im Vergleich zum MgO/Cr/ $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichtsystem ist der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30,bct}$ -(002)-Reflex zu deutlich kleineren 2θ -Winkeln verschoben, was einen im Vergleich höheren c -Parameter bedeutet. Der c -Parameter beträgt hier $0,3202 \text{ nm}$. Ausgehend von Volumenkonstanz ist ein höheres c/a -Verhältnis zu erwarten ($c/a = 1,114$; mit Cr-Zwischenschicht: $c/a = 1,076$).

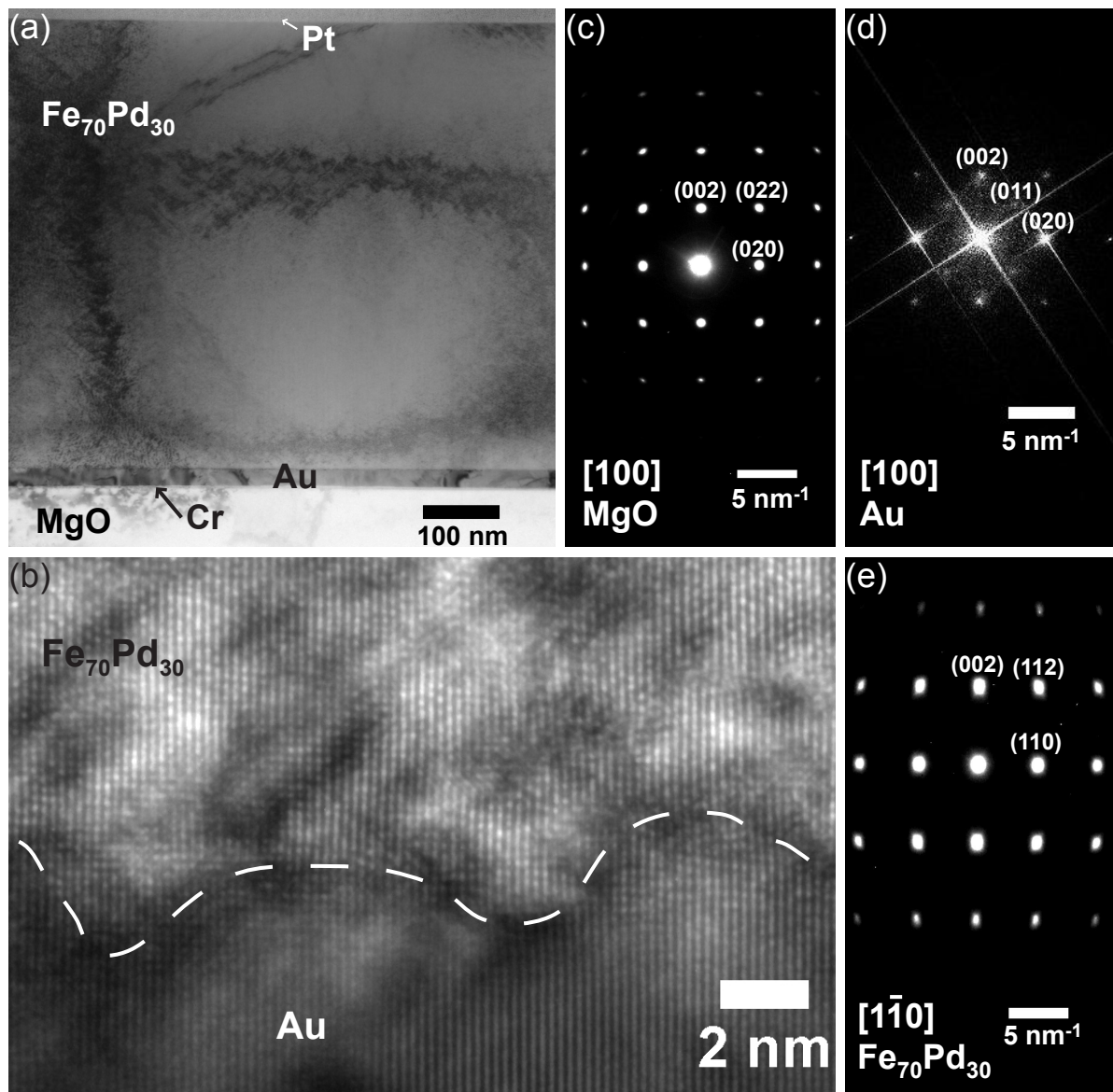


Abbildung 6.19: (a) Das Hellfeldbild der FIB-Lamelle zeigt die Übersicht über die Schichtfolge. (b) HRTEM-Bild der $\text{Au}/\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Grenzfläche: Netzebenen der Au-Zwischenschicht werden in der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht fortgeführt. (c) Elektronenbeugungsbild des MgO-Substrats (d) FFT des HRTEM-Bildes der Au-Zwischenschicht (e) Das Elektronenbeugungsbild in 600 nm Abstand zur Grenzfläche zeigt die einkristalline Mikrostruktur der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht mit fester Orientierungsbeziehung zu Au.

Auch die Halbwertsbreite des (002)-Reflexes ist im Vergleich zum vorherigen Schichtsystem mit $0,45^\circ$ erheblich kleiner. Die Texturmessung der (101)-Ebene bei $2\theta = 42,19^\circ$, Abb. 6.18 (c), zeigt vier Intensitätsmaxima bei einem Verkippungswinkel χ von durchschnittlich $47,38^\circ$. Dieser, im Vergleich höhere χ -Winkel zeigt ebenfalls, dass die tetragonale Verzerrung dieser Schicht größer ist. Aus der TEM-Analyse (Abb. 6.19) folgen die Epitaxiebeziehungen

$$\begin{aligned} & \text{MgO (020) [100]} \quad || \quad \text{Au (020) [100]} \\ \text{und} \quad & \text{Au (020) [100]} \quad || \quad \text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30} \text{ (020) [1}\bar{1}0] \end{aligned}$$

Au wächst damit in einer „Würfel auf Würfel“-Weise auf dem MgO-Substrat auf. Aufgrund der deutlich höheren Gitterparameter von Au im Vergleich zu $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wächst diese Schicht um 45° verdreht auf der kubischen Au-Einheitszelle auf, wobei die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle tetragonal verzerrt wird, um die Fehlpassung zur Au-Schicht zu verringern. Die TEM-Analyse offenbart die Gitterparameter $a = 0,2851 \text{ nm}$ und $c = 0,3076 \text{ nm}$ ($c/a = 1,079$). Ebenfalls zeigt die TEM-Analyse, dass die obigen Epitaxiebeziehungen über die gesamte Heterostruktur bestehen, d.h. über die gesamte Breite der TEM-Lamelle liegt eine einkristalline $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Mikrostruktur mit einer Schichtdicke von 1150 nm vor. Da auch die integrativen Röntgenbeugungsbilder eine geringe Halbwertsbreite der Beugungsintensitäten und damit eine hohe Kristallorientierung zeigen, kann von einer epitaktisch gewachsenen Schicht mit hoher Qualität ausgegangen werden.

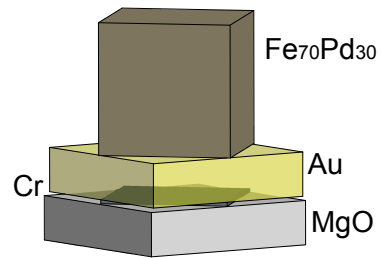


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Orientierung zwischen den Schichten auf MgO/Cr/Au-Substrat.

Die Au-Schicht kann nun mittels der Ätzlösung KI/I₂ entfernt werden. Die Ätzgeometrie ist jedoch im Vergleich zur Herstellung von polykristallinen Filmen deutlich ungünstiger. Nach dem Abscheiden polykristalliner $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten können diese mechanisch vom Substrat entfernt werden. Dies ist aufgrund der schlechten Haftung der ebenfalls polykristallinen Au-Schicht auf der SiO_2 -Oberfläche möglich. Damit ist die Au-Schicht über die gesamte Filmoberfläche zugänglich. Im Fall von epitaktisch gewachsenem Au auf MgO ist die Haftung deutlich höher. Die Schichten können hier nicht mehr mechanisch abgelöst werden. Daher muss die Au-Zwischenschicht seitlich geätzt werden, was zu deutlich höheren Ätzzeiten führt, da die Interaktionsfläche zwischen der Ätzlösung und der Au-Schicht um ein Vielfaches kleiner ist. Nach einer Ätzzeit von etwa

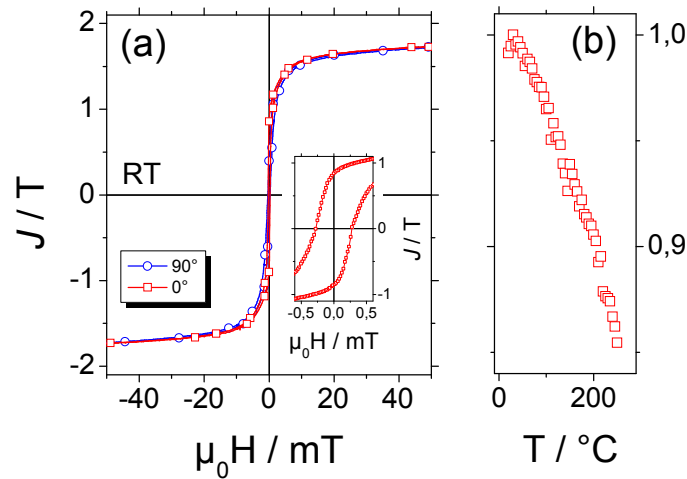


Abbildung 6.21: (a) Das Magnetisierungsverhalten freitragender, epitaktisch gewachsener $Fe_{70}Pd_{30}$ -Filme ähnelt dem von Volumen-Materialien (b) Die Sättigungsmagnetisierung J_s nimmt mit steigender Temperatur ab.

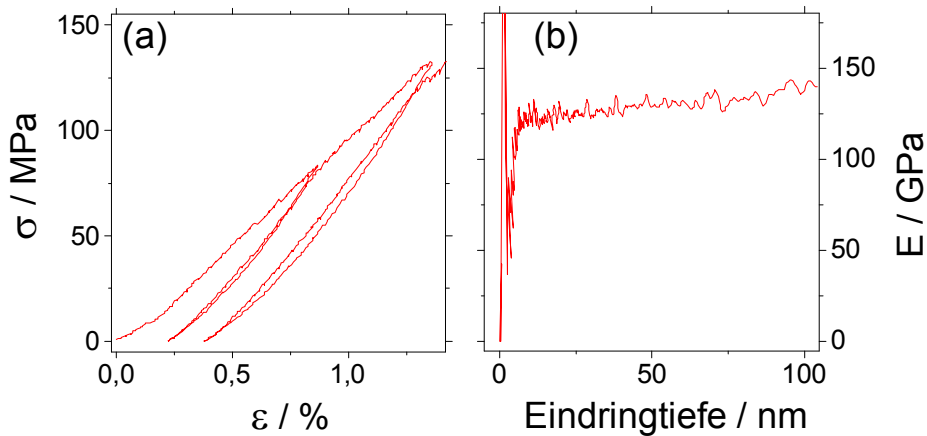


Abbildung 6.22: (a) Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm entlang der $[110]$ -Richtung der freitragenden, epitaktisch gewachsenen $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht zeigt nach der Entlastung bei 1,4 % Dehnung ein elastisches Verhalten über einen Bereich von knapp 1 %, ein signifikanter Anteil von 0,35 % wird während des Zugversuchs plastisch verformt. (b) Im Vergleich zeigt die Nanoindentation durch den multiaxialen Spannungszustand an der Diamantspitze ein durchschnittliches Elastizitätsmodul, das hier ~ 140 GPa beträgt³.

36 h in KI/I_2 kann die $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht vom MgO-Substrat abgelöst werden. Somit können magnetische und mechanische Eigenschaften der epitaktisch gewachsenen Schicht ohne die Verbindung zum vergleichsweise sehr harten Substrat untersucht werden.

³Die Nanoindentationsmessung wurde von Dr. J. Pfetzinger-Micklich und S. Hamann am Institut für

Abb. 6.21 zeigt das Magnetisierungsverhalten der freitragenden Schicht, das dem von Volumen-Materialien sowohl in seinen sehr weichmagnetischen Eigenschaften wie auch in der geringen Hysteresebreite ähnelt. Die Koerzitivfeldstärke kann mit etwa $0,5\text{ mT}$ angegeben werden. Bei RT beträgt die Sättigungspolarisation $J_s = 1,75\text{ T}$. Durch eine zusätzliche Heizvorrichtung lässt sich die Magnetisierung auch bei höheren Temperaturen bestimmen. Hier wird die gewöhnliche Abnahme von J_s bis hin zur Curie-Temperatur beobachtet, wobei J_s bis zu einer Temperatur von 250 °C aufgezeichnet wurde, Abb. 6.21 (b). Bei 250 °C beträgt J_s noch 85% der Sättigungspolarisation bei RT.

J_s wurde bis zu einer maximalen Temperatur von 250 °C bestimmt, da bei höheren Temperaturen aufgrund der stattfindenden Entmischung das magnetische Moment nicht mehr allein der Legierung $Fe_{70}Pd_{30}$ zugeschrieben werden kann. Dieses setzt sich dann anteilig aus der Sättigungspolarisation der einzelnen Gleichgewichtsphasen zusammen. Für dünne, gesputterte Schichten kann nach dem Model von Kuz'min [108] die Curie-Temperatur abgeschätzt werden. Für das vorliegende c/a -Verhältnis liegt sie zwischen 800 und 850 °C [107].

Die Sättigungspolarisation der Schicht liegt bei RT zwischen den Werten der polykristallinen Filme in bcc und fcc Struktur ($2,02\text{ T}$ bzw. $1,69\text{ T}$). Die Ursache hierfür kann auf das c/a -Verhältnis der Schicht zurückgeführt werden. Mit $1,08$ liegt es höher als das c/a -Verhältnis der bcc Struktur, entsprechend ist eine im Vergleich kleinere Sättigungspolarisation zu erwarten. Andererseits ist das c/a -Verhältnis kleiner als das der fcc Struktur, und damit J_s der Schicht größer als $1,69\text{ T}$.

Die mechanischen Eigenschaften der freitragenden Filme werden mittels des Zugversuchs untersucht und in Abb. 6.22 (a) dargestellt, wobei die Zugrichtung hier der [110]-Richtung entspricht. Im Dehnungsbereich bis $1,4\%$ ist kein martensitischen Entzwilligungsplateau zu beobachten. Der untersuchte Film wurde in einer künstlichen, einkristallinen Martensitstruktur abgeschieden, wodurch keine Zwillingsgrenzen im Material vorhanden sind. Ein signifikanter Anteil der Verformung von etwa $0,35\%$ ist plastisch, was gleichzeitig einen elastischen Bereich von 1% ergibt. Bei höheren Dehnungen von $1,5\%$ findet der Bruch des Materials bei etwa 140 MPa statt. Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls in [110]-Richtung liegt hier im Bereich von wenigen zehn MPa , aufgrund des hohen Fehlers, der aufgrund der kurzen Probenlänge sowie des geringen Probenquerschnitts, und der damit verbundenen, äußerst geringen Kräfte im mN -Bereich ist eine

Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt

genaue Quantifizierung hier nicht sinnvoll.

Im Vergleich hierzu ergibt sich durch Nanoindentation ein über alle Richtungen durchschnittlicher Elastizitätsmodul. An der Berkovic-Diamantspitze des Nanoindenters herrscht ein multiaxialer Spannungszustand, weswegen der Film hier vergleichsweise undefiniert verformt wird. Die Nanoindentationmessungen an der hergestellten $Fe_{70}Pd_{30}$ -Probe auf MgO/Cr/Au-Substrat, Abb. 6.22 (b), wurden im Gegensatz zum Zugversuch auf der substratgebundenen Probe durchgeführt. Mit 100 nm beträgt die maximale Eindringtiefe der Diamantspitze etwas weniger als 10 % der Filmdicke, weswegen Einflüsse des Substrats ausgeschlossen werden können. Die Messungen zeigen einen durchschnittlichen Elastizitätsmodul von 140 GPa, der damit deutlich höher liegt als der Elastizitätsmodul in [110]-Richtung, der mit Einschränkung aus dem Zugversuch bestimmt werden kann.

6.2.3 $Fe_{70}Pd_{30}$ auf MgO mit Cr/Mn₃Ir-Zwischenschicht

Das c/a -Verhältnis von 1,08, das bei den auf MgO/Cr/Au-Substrat abgeschiedenen Schichten erreicht wird, soll im Folgenden erhöht werden. Volumen-Materialien, die den MFG-Effekt zeigen, weisen ein c/a -Verhältnis von etwa 1,33 bei -196 °C auf [10]. Auch der $Fe_{69,6}Pd_{30,4}$ -Einkristall, der in Kapitel 5 hinsichtlich seiner MFG Eigenschaften charakterisiert wurde, liegt bei tiefen Temperaturen von etwa -40 °C mit $c/a = 1,35$ deutlich höher als das c/a -Verhältnis der mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten. Um das c/a -Verhältnis weiter Richtung fcc Struktur zu verschieben, müssen demnach andere metallische Zwischenschichten identifiziert werden.

Ein möglicher Kandidat ist das antiferromagnetische Mn_3Ir in $L1_2$ -Struktur (Cu_3Au), dessen Gitterparameter bei 0,3778 nm liegt. Dieser Gitterparameter entspricht mit einer Fehlpassung von -0,61 % dem Gitterparameter des austenitischen $Fe_{70}Pd_{30}$ -Volumen-Materials.

Da für das epitaktische Wachstum von Mn_3Ir auf MgO höhere Temperaturen im Vergleich zu Cr und Au vorteilhaft sind, werden sowohl die 5 nm Cr wie auch die 50 nm Mn_3Ir bei Substrattemperaturen von 360 °C abgeschieden.

Abb. 6.23 zeigt, dass Mn_3Ir bei diesen Temperaturen in [002]-Richtung auf MgO/Cr aufwächst, wobei der Gitterparameter $a = 0,3785$ nm beträgt ($2\theta = 48,14^\circ$). Ebenfalls ist ein Maximum mit geringer Intensität bei $2\theta = 64,86^\circ$ zu beobachten, das der 5 nm dicken Cr-Schicht zugeschrieben werden kann. Der (002)- $Fe_{70}Pd_{30}$ -Reflex ist mit einer Halbwertsbreite von fast 2° in 2θ -Richtung sehr breit und auch die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve ($1,31^\circ$) ist deutlich höher als bei den Schichtsystemen MgO/Cr und MgO/Cr/Au. Das Zentrum des (002)-Reflexes liegt bei $2\theta = 58,96^\circ$ und ist mit der Röntgenanalyse der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht auf MgO/Cr identisch. Die Texturmessung

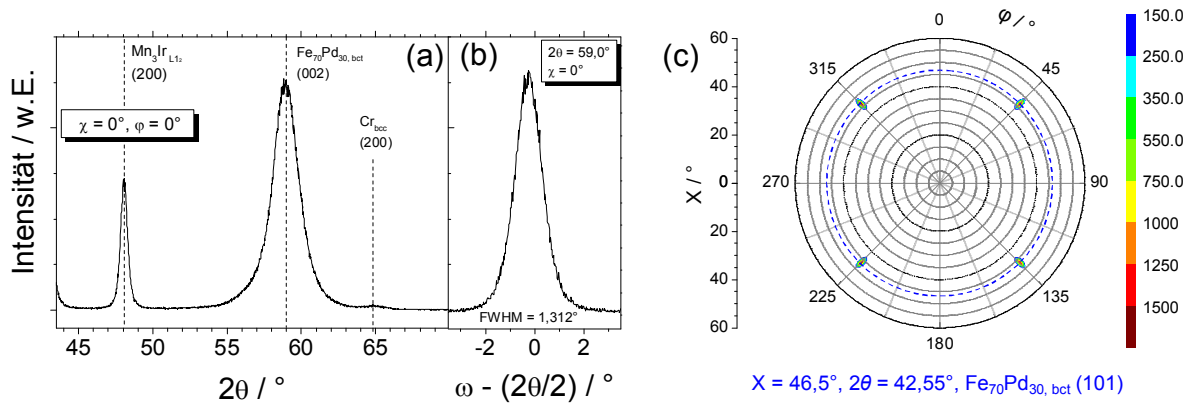


Abbildung 6.23: (a) $[002]$ -Wachstumsrichtung der Mn_3Ir - und der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht, die Halbwertsbreite des (002) - $Fe_{70}Pd_{30}$ -Reflexes ist mit 2° in 2θ -Richtung sehr hoch. (b) Im Vergleich zu den Schichtsystemen MgO/Cr und $MgO/Cr/Au$ ist auch die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve mit $1,31^\circ$ deutlich höher. (c) (101) -Polfigur bei $2\theta = 42,55^\circ$

aus Abb. 6.23 (c) zeigt erneut eine hohen Grad an Orientierung der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht und die vierzählige Symmetrie der bct Einheitszelle. Die hohe Halbwertsbreite, die auch in χ -Richtung in der Polfigur zu beobachten ist, lässt auf eine ausgeprägte Relaxation der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Zelle über die Schichtdicke hinweg schließen. Weiterhin ist die (101) -Ebene erneut 45° in φ gegenüber der MgO (100) -Ebene gedreht. Dies bedeutet, dass – trotz der deutlich geringeren Gitterparameter von Mn_3Ir gegenüber Au – dieselben Orientierungsbeziehungen zwischen der metallischen Zwischenschicht und $Fe_{70}Pd_{30}$ bestehen.

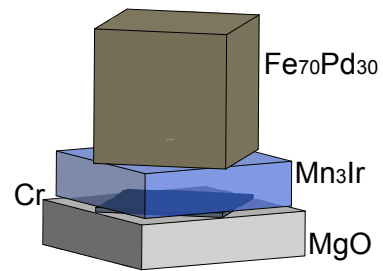


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung der Schicht-Orientierung auf $MgO/Cr/Mn_3Ir$ -Substrat.

Die Epitaxiebeziehungen werden durch die TEM-Untersuchung deutlich. Wie im Fall der Au -Zwischenschicht gilt für Mn_3Ir :

$$MgO (020) [100] \parallel Mn_3Ir (020) [100]$$

und

$$Mn_3Ir (020) [100] \parallel Fe_{70}Pd_{30} (020) [1\bar{1}0]$$

Abb. 6.25 (e) zeigt, dass die Orientierung der Mn_3Ir -Schicht gegenüber der des MgO -Substrates beibehalten wird und die Wachstumsrichtung der $[002]$ -Richtung entspricht.

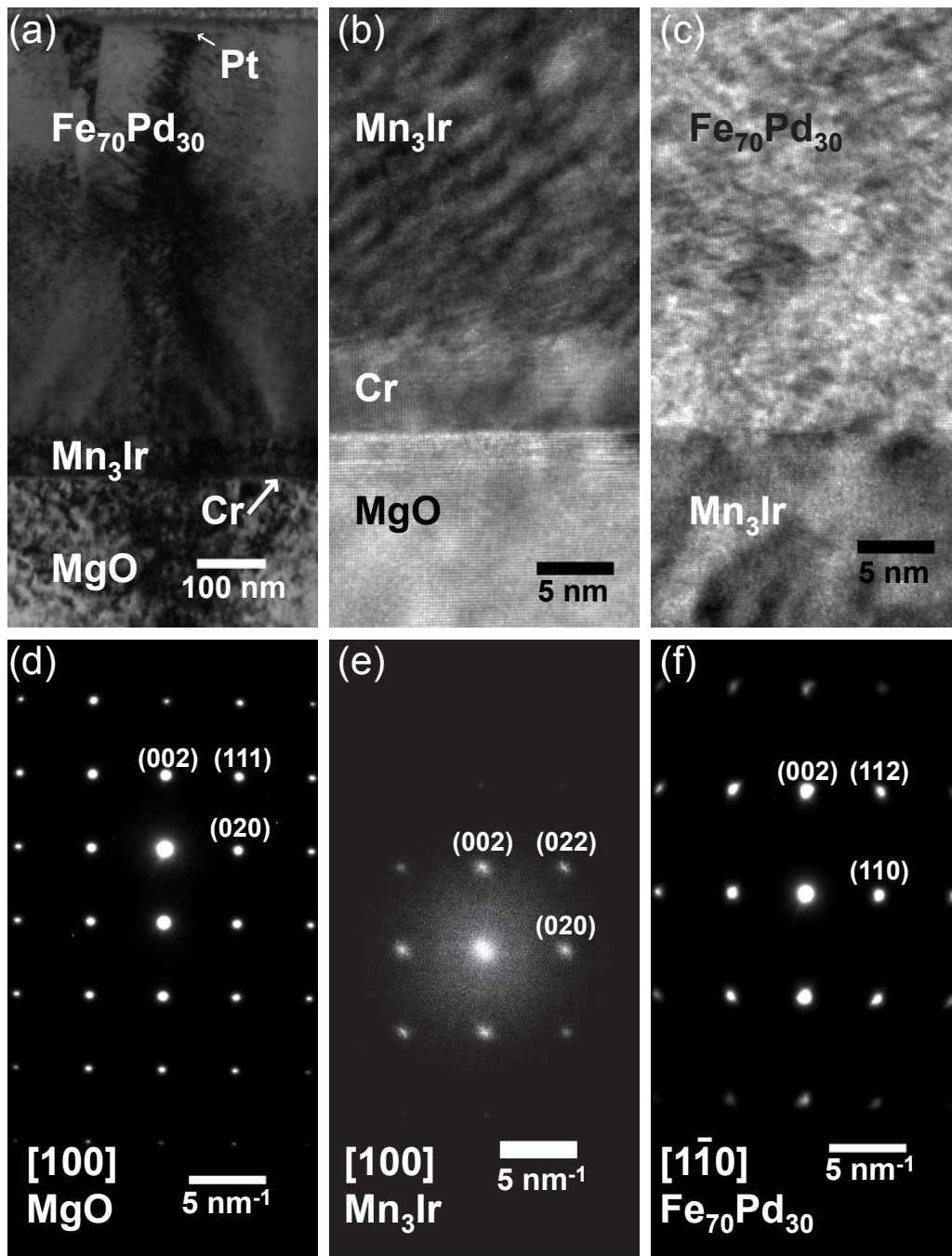


Abbildung 6.25: (a) Hellfeld-Übersichtsbild über die Schichtfolge mit einer 580 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht (b) und (c) HRTEM-Bilder der $MgO/Cr/Mn_3Ir$ - bzw. der $Mn_3Ir/Fe_{70}Pd_{30}$ -Grenzfläche (d) Elektronenbeugungsbild des MgO -Substrats (e) FFT einer HRTEM-Aufnahme der Mn_3Ir -Schicht (f) Elektronenbeugungsbild aus dem Zentrum der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht aus (a)

Die Schichtdicke von 50 nm ist ausreichend hoch, sodass der Mn_3Ir -Gleichgewichts-Gitterparameter a von $0,3764\text{ nm}$ angenommen werden kann. Aus dem Elektronenbeugungsbild (f) wird ersichtlich, dass die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Zelle 45° gegenüber der Mn_3Ir -Schicht gedreht ist, die Gitterparameter $c = 0,2998\text{ nm}$ und $a = 0,2957\text{ nm}$ zeigen jedoch kein erhöhtes c/a -Verhältnis. Aus den HRTEM-Bildern an der $\text{Mn}_3\text{Ir} / \text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Grenzfläche wird deutlich, dass die Relaxation in der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht bereits auf den ersten 30 nm stattfindet. Weiterhin ist bei dieser Probe auffällig, dass die Orientierung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht nicht über die gesamte Breite der FIB-Lamelle einheitlich ist. In weiteren Elektronenbeugungsbildern (hier nicht gezeigt) sind von Abb. 6.25 (f) abweichende Beugungsmuster zu erkennen, die zwar die $[002]$ -Wachstumsrichtung bestätigen, aber neben zusätzlichen Reflexen auch Bereiche mit unterschiedlicher Zonenachse aufweisen.

6.2.4 Vergleich des Schichtwachstums auf den verschiedenen Zwischenschichten

Die durchgeführten Röntgenmessungen zeigen im Fall von epitaktisch gewachsenen, metallischen Zwischenschichten einen hohen Grad an Orientierung zwischen dem Substrat und der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht. Dieser hohe Grad an Orientierung kann dabei im Fall der MgO/Cr - und der MgO/Cr/Au -Zwischenschicht über den gesamten Querschnitt der TEM-Probe beobachtet werden. Bezüglich des MgO -Substrats wächst die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle 45° gedreht auf, wobei abhängig von der Zwischenschicht unterschiedliche c/a -Verhältnisse beobachtet werden.

Die Bestimmung des c/a -Verhältnisses kann sowohl über die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie wie auch über die Analyse der Elektronenbeugungsbilder mittels TEM erfolgen (siehe Tabelle 6.1). Hierbei ergeben sich je nach Methode leichte Unterschiede zwischen den ermittelten c/a -Verhältnissen.

Aus den Röntgen-Daten lässt sich das c/a -Verhältnis auf dreierlei Weise bestimmen. Zunächst wird der c -Parameter durch den Glanzwinkel der (002) -Ebene im $\theta - 2\theta$ -Scan bestimmt. Nimmt man ein konstantes Volumen der Einheitszelle im Vergleich zur austenitischen fcc Zelle an, so kann der a -Parameter und damit das c/a -Verhältnis unmittelbar bestimmt werden. Weiterhin kann aus der Texturmessung durch eine Verkipfung um den Winkel χ der Glanzwinkel der (101) -Ebene und damit ihr Netzebenenabstand d_{101} bestimmt werden. Mit Gleichung 3.2 aus Abschnitt 3.2.1 kann somit auf eine unterschiedliche Weise der a -Parameter und so auch das c/a -Verhältnis errechnet werden. Tabelle 6.1 zeigt, dass die Ergebnisse dieser beiden Methoden für alle Proben in guter Übereinstimmung liegen. Für eine tetragonale Einheitszelle kann das c/a -Verhältnis

ebenfalls durch den Winkel χ bestimmt werden, bei dem die Reflexion der (101)-Ebene beobachtet wird. Mit der Formel $\tan(\chi) = c/a$ lässt sich das c/a -Verhältnis berechnen. Diese Vorgehensweise führt bei allen Proben zu tendenziell kleineren c/a -Verhältnissen. Diese kleineren c/a -Verhältnisse werden im Fall des MgO/Cr- und des MgO/Cr/Mn₃Ir-Schichtsystems durch die Analyse der Elektronenbeugungsbilder im TEM bestätigt.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Parameter bei der Probenherstellung und die entsprechenden Ergebnisse der Strukturanalyse mittels XRD und TEM.

		MgO/ Au/ Fe ₇₀ Pd ₃₀	MgO/ Cr/ Fe ₇₀ Pd ₃₀	MgO/ Cr/ Au/ Fe ₇₀ Pd ₃₀	MgO/ Cr/ Mn ₃ Ir/ Fe ₇₀ Pd ₃₀	
Abscheide- parameter	Sputterleistung (W)	100	30	20	30	
	Abscheiderate (nm/s)	0,0926	0,0129	0,0211	0,0117	
	Temperatur ($^{\circ}C$)	RT	330	330	360	
	Sputterzeit (h)	6	13,8	15	13,8	
	Schichtdicke (nm)	2000	645	1150	583	
Mikro- struktur		poly- kristallin	ein- kristallin	ein- kristallin	ein- kristallin (überwie- gend)	
XRD	$2\theta_{002}$ c (nm)	-	59,00°	57,72°	59,05°	
		-	0,3129	0,3202	0,3126	
	$V_{konstant}$ $= V_{Austenit}$	a (nm)	-	0,2909	0,2875	0,2910
		d_{101} (nm)	-	0,2130t	0,2139	0,2130
		$2\theta_{101}$	-	42,39°	42,21°	42,40°
		c/a	-	1,076	1,114	1,074
	$2\theta_{101}$	$2\theta_{101}$	43,07°	42,55°	42,17°	42,55°
		d_{101} (nm)	0,2098	0,2123	0,2141	0,2123
		a (nm)	-	0,2890	0,2880	0,2890
		c/a	-	1,083	1,112	1,082
	χ	χ	-	46,320°	47,383°	46,484°
		c/a	-	1,023	1,041	1,026
	TEM	c (nm)	0,3014	0,3014	0,3076	0,2998
		a (nm)	0,3014	0,2940	0,2851	0,2957
c/a		1	1,025	1,079	1,014	

Im Vergleich der Schichtsysteme wird der höchste Grad an tetragonaler Verzerrung für

die Schichten auf dem Schichtsystem MgO/Cr/Au beobachtet. Der a -Parameter stimmt gut mit dem Gitterparameter der kubischen Au-Zelle ($a/\sqrt{2} = 0,2885 \text{ nm}$) überein.

Im Fall von MgO/Cr wird zwar eine einkristalline Mikrostruktur der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht beobachtet, das c/a -Verhältnis ist jedoch gegenüber dem MgO/Cr/Au-Schichtsystem deutlich geringer. Der (002)-Reflex bei $2\theta = 59,0^\circ$ zeigt den kleineren Netzebenenabstand d_{002} . Die Gleichgewichts-Parameter der Cr-Schicht ($a = 0,2880 \text{ nm}$) legen jedoch theoretisch eine ähnliche tetragonale Verzerrung ($c/a = 1,10$) nahe.

Für das Schichtsystem MgO/Cr/ Mn_3Ir würde ein c/a -Verhältnis von 1,411 erzielt werden, sofern die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht die Gitterparameter der Mn_3Ir -Schicht annimmt. Auch bei diesem Schichtsystem wird jedoch ein c/a -Verhältnis nahe 1 und damit nahe der bcc Phase beobachtet. Hier zeigen die XRD-Daten, dass sich diese Schicht während des Wachstums stark relaxiert.

Die Strukturanalyse deutet für die verwendete Zusammensetzung 70:30 daher auf eine Gleichgewichtsphase nahe der bcc Struktur hin, da sich tetragonale Verzerrungen bis in hohe Filmdicken nur auf MgO/Cr/Au realisieren ließen. Auch die polykristallinen Filme, die mit deutlich höheren Sputterleistungen auf amorphe SiO_2 -Wafer abgeschieden wurden, zeigen das kubisch raumzentrierte Bravais-Gitter. Eine Übersicht über die Herstellungsparameter und die Ergebnisse der Strukturanalyse der hergestellten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten zeigt Tabelle 6.1.

6.2.5 Dehnungsbestimmung an freitragenden, epitaktisch gewachsenen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Filmen

Um Dehnungsmessungen an den freitragenden, epitaktisch gewachsenen Schichten durchführen zu können, sind Schichtdicken von $\sim 3 \mu\text{m}$ notwendig. Diese hohe Schichtdicken werden aufgrund von zwei Aspekten benötigt: Die rechteckigen Zugproben können so über ihre gesamte Breite in den Haltern der Zugprüfanlage eingespannt werden, wobei die Probe homogen geklemmt werden kann. Weiterhin ist auf diese Weise eine ausreichende Menge magnetischen Materials vorhanden, um ein akzeptables Signal/Rauschverhältnis des Sensorsystems zu erzielen.

Abb. 6.26 (a) zeigt das Röntgendiffraktogramm einer $3 \mu\text{m}$ dicken Schicht, die auf einem MgO/Cr/Au-Substrat aufgewachsen wurde. Die Sputterparameter und die Probenvorbereitung wurde im Vergleich zum vorherigen Abschnitt nicht verändert. Im Röntgendiffraktogramm werden mehrere Intensitätsmaxima deutlich. Diese können zwei unterschiedlichen, raumzentrierten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Phasen zugeschrieben werden. Zum einen kann

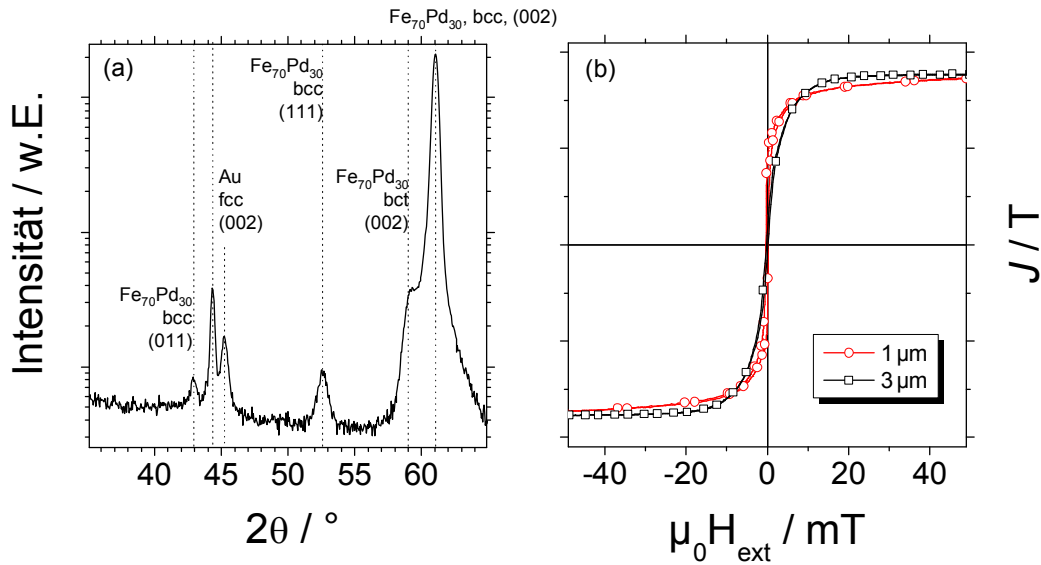


Abbildung 6.26: (a) Das Röntgendiffraktogramm der $\sim 3 \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht zeigt eine epitaktische gewachsene bct Phase und eine polykristalline Phase nahe der bcc Struktur. (b) Die VSM-Messung der Probe zeigt ein leicht erhöhtes Anisotropiefeld im Vergleich zur vollständig epitaktisch gewachsenen, allerdings nur $1,15 \mu\text{m}$ dicken Probe.

eine polykristalline $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Phase mit einem c/a -Verhältnis nahe 1 ($c/a = 1,012$) identifiziert werden. Die entsprechenden Reflexionen der (011)-, (111)- und der (002)-Ebene werden bei $2\theta = 43,0^\circ$, $52,7^\circ$ bzw. $61,1^\circ$ im θ - 2θ -Scan sichtbar. Ein weiteres Intensitätsmaximum ist bei $59,1^\circ$ erkennbar, das einer epitaktisch gewachsenen Phase mit höherem c/a -Verhältnis zugeschrieben werden kann. Von dieser epitaktisch gewachsenen Phase sind entsprechend keine weiteren Peaks im Röntgendiffraktogramm ($\chi = 0^\circ$) erkennbar. Über eine Schichtdicke von $3 \mu\text{m}$ wird das epitaktische Wachstum also nicht aufrecht erhalten.

Die VSM-Messung dieser Schicht, die in Abb. 6.26 (b) dargestellt wird, zeigt im Vergleich zur $1,15 \mu\text{m}$ dicken, vollständig epitaktisch gewachsenen Schicht ebenfalls eine geringe Hysteresebreite. Das Anisotropiefeld ist gegenüber der vollständig epitaktisch gewachsenen Schicht hier leicht höher.

Die $3 \mu\text{m}$ dicke Schicht wurde erneut mittels nasschemischem Ätzen vom Substrat abgelöst. Abb. 6.27 und Abb. 6.28 zeigen die Ergebnisse der Dehnungsbestimmung.

Zunächst ist eine Vorkraft von etwa $0,7 \text{ N}$ notwendig, damit der Film planar in den Haltern der Zugprüfanlage eingespannt vorliegt. Bei der gegebenen Dicke von $3 \mu\text{m}$ und einer Breite von $3,5 \text{ mm}$ entspricht dies bereits einer Vorspannung von knapp 70 MPa .

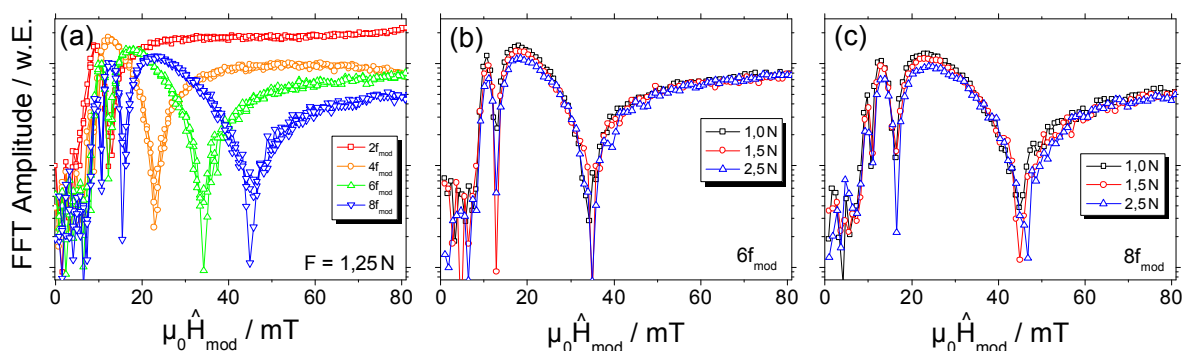


Abbildung 6.27: (a) Verlauf der Amplituden bei geraden Vielfachen der Modulationsfrequenz in Abhängigkeit der Modulationsfeldstärke (b) und (c) Mit zunehmender mechanischer Spannung wird die Amplitude auf den harmonischen Frequenzen kleiner, die Position des lokalen Minimums ändert sich jedoch weder für $6f_{mod}$ noch für $8f_{mod}$.

Abb. 6.27 (a) zeigt zunächst das Auftreten der lokalen Minima bei einer Variation der Modulationsfeldstärke. Die Vorspannung wurde während der gezeigten Messung konstant bei $1,25\text{ N}$ gehalten. Lokale Minima treten ab einer Modulationsfeldstärke mit Spitzenwerten von 20 mT in der bereits bekannten Reihenfolge auf: $4f_{mod}$, $6f_{mod}$ und $8f_{mod}$. In Abb. 6.28 (b) und (c) wird die angelegte, mechanische Spannung stufenweise auf $2,50\text{ N}$ erhöht, wobei zum Vergleich jeweils $6f_{mod}$ und $8f_{mod}$ in den Schaubildern dargestellt wird. Mit zunehmender Spannung ist eine Abnahme der Amplituden zu beobachten. Die Position des lokalen Minimums ändert sich jedoch im betrachteten Bereich nicht signifikant.

Im Anschluss wurde das Wechselfeld der Modulation fest auf einen Spitzenwert von $5,1\text{ mT}$ eingestellt. Bei einer Veränderung des statischen *offset*-Feldes lassen sich so auf diesem Bereich die höheren Ableitungen der Magnetisierungskurve bestimmen (siehe Abschnitt 4.4). Abb. 6.28 (a) und (b) zeigen die Imaginärteile bei den Frequenzen f_{mod} , $3f_{mod}$ und $5f_{mod}$ bzw. den Realteil auf den Frequenzen $2f_{mod}$, $4f_{mod}$ und $6f_{mod}$. Der Spannungszustand lag zunächst konstant bei $1,0\text{ N}$. Der Verlauf der Imaginär- und Realteile entspricht erneut mit hoher Ähnlichkeit den Ableitungen der ferromagnetischen Magnetisierungskurve.

Im Folgenden wurde die Spannung von $1,0\text{ N}$ schrittweise auf $2,5\text{ N}$ erhöht, wobei in Abb. 6.28 (c) und (d) der Imaginärteile bei der Frequenz f_{mod} bzw. der Realteil der Frequenz $2f_{mod}$ für drei verschiedene Spannungszustände dargestellt wird. Es wird deutlich, dass mit zunehmender mechanischer Spannung die Amplitude des Signals zunehmend kleiner wird. Eine Verschiebung der Maxima zu höheren *offset*-Feldern ist nicht erkenn-

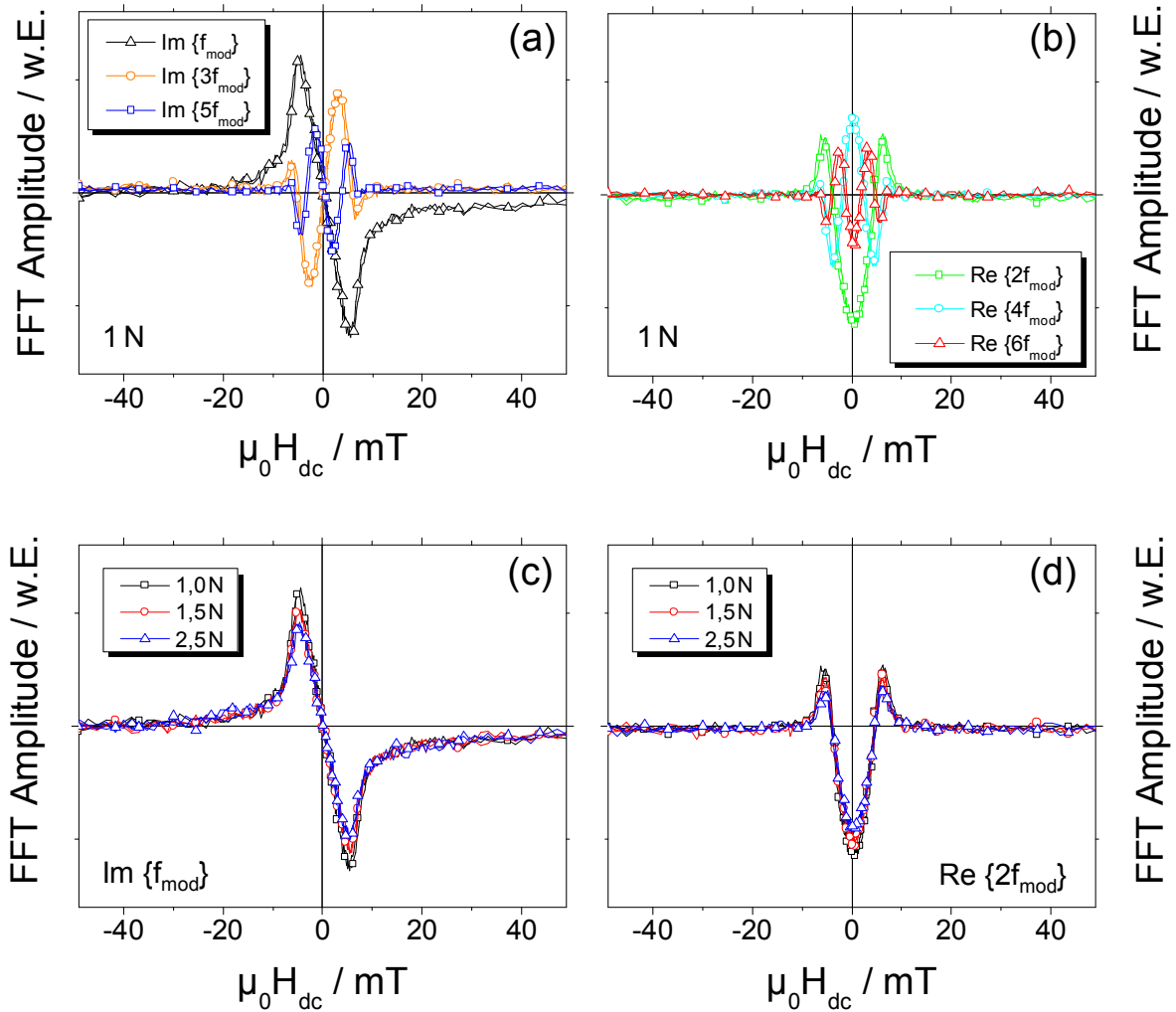


Abbildung 6.28: (a) und (b) Verlauf der Imaginär- bzw. Realteile auf den Vielfachen der Modulationsfrequenz zeigen qualitativ den Verlauf der höheren Ableitungen der Magnetisierungskurve. (c) und (d) Die Amplitude des Imaginärteils auf f_{mod} bzw. des Realteils auf $2f_{\text{mod}}$ nimmt mit zunehmender Spannung ab, die Position des Maximalwertes ändert sich nicht signifikant.

bar. Dies wäre bei einer Scherung der Magnetisierungskurve durch das Anlegen der mechanischen Spannung senkrecht zur Messrichtung zu erwarten. Ein solcher Effekt ist weder bei der Variation der Modulationsfeldstärke aus Abb. 6.27 (b) und (c), noch durch die Variation des *offset*-Feldes zu beobachten.

Denoch wird die Suszeptibilität des Materials durch die anliegende Spannung reduziert. Dies wird durch die abnehmende Amplitude des Mess-Signals mit zunehmender Spannung in beiden Messungen erkennbar. Eine signifikante Änderung des Anisotropiefeldes

kann jedoch auf dem betrachteten Spannungsbereich nicht festgestellt werden.

Für die Messung ist eine mechanische Spannung von mindestens 70 MPa notwendig, um die unveränderte Position des Films bei steigenden Spannungen zu gewährleisten. Bei niedrigeren Spannung könnte in den untersuchten Filmen eventuell ein höherer Einfluss auf die Magnetisierungskurve beobachtet werden.

7 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

7.1 Messmethode

Das 1990 erteilte Patent von Tyren und Lord [5] beschreibt einen LC -Schwingkreis, dessen Resonanzfrequenz über hochfrequente, elektromagnetische Strahlung ausgelesen werden kann. Durch die Verwendung von invers magnetostriktiven Materialien im Kern der Schwingkreispule kann die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit des Dehnungszustandes bestimmt werden. Damit wird hier die Idee der *anti theft labels*, die lediglich die Anwesenheit eines solchen Elementes über große Entfernungen detektieren können, mit der eines Dehnungs- oder Drehmomentsensors verbunden. Das Signal/Rausch-Verhältnis dieses Sensors kann weiterhin durch die Modulation des Mess-Signals verbessert werden. Die Modulation wird dabei dadurch erreicht, dass das magnetische Material durch ein niederfrequentes Wechselmagnetfeld periodisch in die magnetische Sättigung gebracht wird. Tewes *et al.* [6] zeigen, dass sich für unterschiedliche Spannungszustände Veränderungen im Frequenzspektrum ergeben, die prinzipiell auf die unterschiedlichen Spannungszustände zurückgeführt werden können.

In der hier entwickelten Messmethode wurde das Mess-Signal ebenfalls durch ein niederfrequentes Wechselmagnetfeld moduliert, wobei ein besonderer Augenmerk auf der Analyse des Frequenzspektrums des Mess-Signals lag. Die mechanischen Spannungszustände der magnetischen Probe wurden dabei durch eine Zugprüfanlage definiert verändert.

Die Simulation des Mess-Signals, die basierend auf einem einfachen Modell der Magnetisierungskurve eines invers magnetostriktiven Materials durchgeführt wurde (Abschnitt 4.1) zeigt zunächst, dass die Fourier-Koeffizienten bei Vielfachen der Modulationsfrequenz eine charakteristische Abhängigkeit vom Dehnungszustand aufweisen. Im Modell wurde der Einfluss der Dehnung durch eine Veränderung des Anisotropiefeldes H_k berücksichtigt. Mathematisch lassen sich aus dem Modell die Fourier-Koeffizienten $a_{(n/2)}$

durch die Formel

$$a_{(n/2)} = \frac{2M_s}{n\pi H_k} \sin\left(n \arcsin\left(\frac{H_k}{H_{mod}}\right)\right) \quad \text{für } n \neq 0, n \text{ gerade.}$$

bestimmen, wobei n den Fourier-Koeffizienten bei dem n -fachen der Modulationsfrequenz bezeichnet. Der charakteristische Verlauf von $a_{(n/2)}(H_k)$ zeichnet sich vor allem durch das Auftreten von Nullstellen aus. Ein Fourier-Koeffizient $a_{(n/2)}$ zeigt dabei genau $(n/2)$ Nullstellen, wenn H_k unter dem Einfluss von mechanischer Spannung zwischen $H_k = 0$ und $H_k = H_{mod}$ variiert wird. Auch wenn diese Berechnungen auf einem einfachen Modell beruhen, das einige Aspekte wie z. B. die Form einer realen Magnetisierungskurve nicht exakt widerspiegelt und den Einfluss der für die Messung verwendeten elektronischen Bauteile sowie des hochfrequenten Messfeldes vernachlässigt, wird dieser charakteristische Verlauf mit hoher Ähnlichkeit auch in experimentellen Messungen an nanokristallinem FeCuNbBSi-Bändern und polykristallinen Fe₇₀Pd₃₀-Schichten beobachtet.

Aus obiger Gleichung wird deutlich, dass der charakteristische Verlauf von $a_{(n/2)}(H_k)$ maßgeblich durch den Term „ $\sin(n \arcsin(H_k/H_{mod}))$ “ geprägt wird. Damit können Fourier-Koeffizienten ebenso durch eine Variation der Modulationsfeldstärke H_{mod} bei konstantem H_k , damit bei konstantem Spannungszustand, verändert werden. Da der Sinus bei Vielfachen von π den Wert null annimmt, werden Nullstellen der Fourier-Koeffizienten $a_{(n/2)}$ bei einem bestimmten Verhältnis von Anisotropiefeld H_k zu Modulationsfeldstärke H_{mod} beobachtet. Da die Modulationsfeldstärke bekannt ist, kann das Anisotropiefeld in Nullstellen der $a_{(n/2)}$ bestimmt werden. Aus dem Anisotropiefeld lässt sich wiederum der Dehnungszustand des invers magnetostriktiven Materials nachvollziehen.

Der lineare Zusammenhang zwischen Anisotropiefeld und Modulationsfeldstärke in Nullstellen der $a_{(n/2)}$, der sich aus dem Modell ergibt, wird in den Messungen an FeCuNbBSi und Fe₇₀Pd₃₀ bestätigt. Hier ist zu beachten, dass in den Experimenten die Fourier-Koeffizienten in Abhängigkeit der Dehnung ε bestimmt werden, wobei der Zusammenhang zwischen ε und H_k nicht als linear vorausgesetzt werden kann. Die Magnetisierungskurven von FeCuNbBSi, die durch MOKE-Messungen bei verschiedenen Dehnungszuständen aufgezeichnet werden konnten, zeigen jedoch, dass diese Abhängigkeit in guter Näherung bis hin zu 2% Dehnung als linear angenommen werden kann. Da bei Dehnungen bis 2% bereits eine plastische Verformung des Materials eintritt, wurden die zyklischen Spannungs-Dehnungs-Versuche auf Dehnungen bis 1% beschränkt. Dies stellt eine Limitation der Messmethode dar, die mit konventionell magnetostriktiven Materia-

len nicht überwunden werden kann.

Ein Vergleich der beiden Materialien FeCuNbBSi und Fe₇₀Pd₃₀ zeigt, dass in Fe₇₀Pd₃₀ das Anisotropiefeld stärker durch mechanische Spannungen beeinflusst werden kann. Betrachtet man die Nullstelle des Fourier-Koeffizienten bei $6f_{mod}$ (entspricht a_3) auf dem Dehnungsbereich von 0 bis 1 %, so wird das entsprechende Modulationsfeld von 16 auf 79 mT verschoben. Bezugnehmend auf das Simulationsmodell und Tabelle 4.1 kann die Änderung des Anisotropiefeldes damit von 8 auf 40 mT abgeschätzt werden. Für FeCuNbBSi wird lediglich eine Änderung von H_{mod} von 10 auf 44 mT auf dem gleichen Dehnungsbereich beobachtet. Dementsprechend können zwei Aussagen über die Magnetisierungskurve von FeCuNbBSi getroffen werden: zum einen ist die Magnetostruktionskonstante kleiner, was durch die geringere Änderung der Modulationsfeldstärke deutlich wird. Literaturwerte für die Sättigungsmagnetostruktionskonstante λ_s der vorliegenden FeCuNbBSi-Legierung betragen Werte kleiner als 0,2 ppm, wobei diese durch geringfügige Änderung des Si-Gehaltes auf unter 10 ppm ansteigen kann [103, 109]. Für Fe₇₀Pd₃₀ werden deutlich höhere λ_s im Bereich von 75 ppm angegeben [28], was damit qualitativ mit den Ergebnissen der Dehnungsmessung übereinstimmt. Zum anderen erscheint die Magnetisierungskurve von FeCuNbBSi weicher, was allerdings auch durch die im Vergleich geringere magnetische Hysterese des Materials bedingt ist.

Mit der vorgestellten Methode ist es demnach möglich, den Spannungszustand von invers magnetostruktiven Materialien zu analysieren. Das Mess-Signal nimmt dabei exponentiell mit dem Abstand zwischen Mess-Spule und dem magnetischen Material ab. Da die Messmethode Nullstellen der Fourier-Koeffizienten betrachtet, nimmt zwar das Signal/Rausch-Verhältnis mit steigendem Abstand ab, das Ergebnis der Dehnungsbestimmung wird jedoch nicht beeinflusst. Dies bietet einerseits den Vorteil von höheren Einbautoleranzen der beteiligten Bauteile, andererseits stören Veränderungen des Abstands während einer Messung im Bereich von einigen Millimetern das Messergebnis nicht.

Für die Dehnungsmessung muss die Feldstärke des Modulationsfeldes ausreichend hoch gewählt werden, um den gesamten, für ferromagnetische Materialien charakteristischen Teil der Magnetisierungskurve vollständig abzudecken, wobei zu beachten ist, dass unter mechanischer Spannung die Magnetisierungskurve geschert wird, und dementsprechend höhere Modulationsfeldstärken für die magnetische Sättigung notwendig sind. Ein Vorteil, den die Modulation mit sich bringt, ist neben dem hohen Signal/Rausch-Verhältnis auch die geringe Störanfälligkeit gegenüber äußeren Einflüssen sowie gegenüber anderen magnetischen Materialien im Messbereich, die eine lineare Magnetisierungskurve im Modulationsfeld aufweisen.

Ein Nachteil ist jedoch, dass aufgrund dieser Notwendigkeit lediglich konventionell magnetostruktive Materialien verwendet werden können. Modulationsfeldstärken \hat{H}_{mod} von wenigen Millitesla können für diese Materialien ausreichend sein.

Für MFG-Legierungen wären Modulationsfelder mit von über 500 mT notwendig, was auf Anwendungen bezogen nicht realisierbar ist. Für diese Materialien ist das vorgestellte Verfahren damit in dieser Form nicht geeignet.

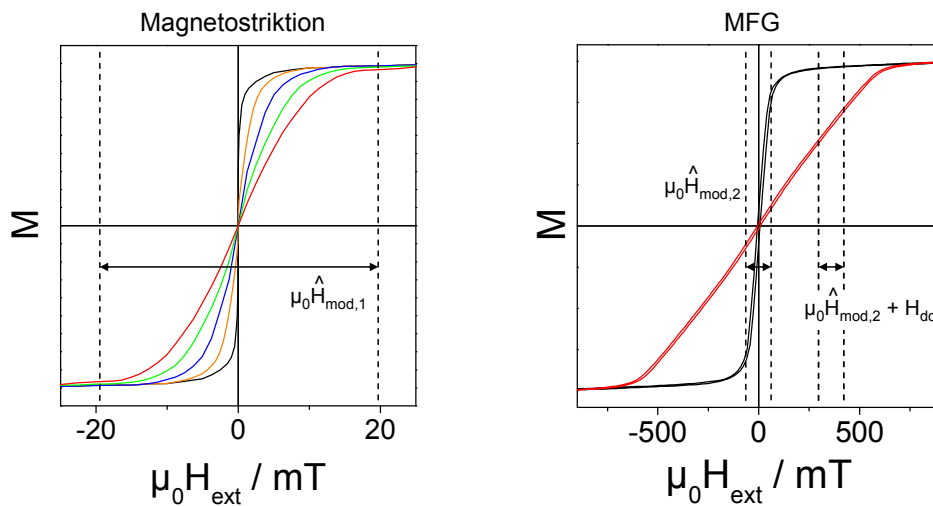


Abbildung 7.1: Vergleich der zur Dehnungsbestimmung notwendigen Modulationsfelder bei magnetostruktiven Werkstoffen und MFG-Legierungen

Es wurde gezeigt, dass durch die Verwendung von optimierten elektronischen Bauteilen wie z. B. einer Mess-Spule bestehend aus zwei unabhängigen Spulenpaaren und einem versifizierten Lock-In-Verstärker die Möglichkeit besteht, die Messmethode so zu verändern, dass die Form der Magnetisierungskurve eines unbekanntes, nicht-hysteretischen Materials rekonstruiert werden kann. Hierfür wird neben einem kleinen Modulationsfeld im Bereich von wenigen Millitesla und einem um weitere Größenordnungen kleineren Messfeld zusätzlich ein magnetisches *offset*-Feld H_{dc} angelegt. Das Material wird also einem Magnetfeld aus drei Komponenten ausgesetzt:

$$H_0 = H_{dc} + \hat{H}_1 \sin(\omega_1 t) + \hat{H}_2 \sin(\omega_2 t)$$

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass für eine Bestimmung von $M(H)$ lediglich H_{dc} auf einem Bereich variiert werden muss, auf dem die Magnetisierungskurve bestimmt werden soll. Große Modulationsfelder, die für MFG-Legierungen notwendig wären, kön-

nen so vermieden werden. Das Verfahren kann mathematisch auf die Taylor-Entwicklung der Magnetisierungskurve zurückgeführt werden [102]. Hier wird deutlich, dass durch die Verwendung der zwei Wechsell magnetfelder (niederfrequentes Modulations- und hochfrequentes Messfeld) Frequenzmischterme im oberen Seitenband der Messfrequenz f_1 auftreten, allgemein werden hier Frequenzen der Form $\omega_1 + n\omega_2$, $n \in \mathbb{N}$ betrachtet. Weiterhin lässt sich zeigen, dass die Ableitungen einer ferromagnetischen Magnetisierungskurve $M^{(n+1)}(H_{dc})$ proportional zu den Real- bzw. Imaginärteilen sind, die auf dem oberen Seitenband bei $\omega_1 + n\omega_2$, $n \geq 1$ beim Anlegen des *offset*-Feldes zu beobachten sind. Es gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 M}{dH^2} \right|_{H=H_{dc}} &= \frac{2}{\hat{H}_1 \cdot \hat{H}_2} \cdot \operatorname{Im}\{f_2\}(H_{dc}) \\ \left. \frac{d^3 M}{dH^3} \right|_{H=H_{dc}} &= -\frac{8}{\hat{H}_1 \hat{H}_2^2} \cdot \operatorname{Re}\{2f_2\}(H_{dc}) \end{aligned}$$

Es wurde gezeigt, dass experimentelle Messungen an FeCuNbBSi die Bestimmung der Real- und Imaginärteile bis in hohe Ordnungen ermöglichen. Die Imaginärteile $\operatorname{Im}\{f_2\}$, $\operatorname{Im}\{3f_2\}$ und $\operatorname{Im}\{5f_2\}$ sowie die Realteile $\operatorname{Re}\{2f_2\}$, $\operatorname{Re}\{4f_2\}$ und $\operatorname{Re}\{6f_2\}$ folgen dabei mit großer Ähnlichkeit analytisch ermittelten Daten. Die analytischen Daten stellen dabei die ersten sieben Ableitungen der Langevin-Funktion dar, die als Repräsentation der Magnetisierungskurve verwendet wurde.

Durch zwei- bzw. dreimaliges Integrieren kann das Magnetisierungsverhalten demnach rekonstruiert werden. Da jedoch in der zweiten Ableitung bereits Informationen über konstante und lineare Anteile der Magnetisierungskurve fehlen, muss dies nach dem Integrieren korrigiert werden. Die genaue Bestimmung der Koeffizienten, die für eine vollständige Rekonstruktion der Magnetisierungskurve benötigt werden, sowie die Berücksichtigung von magnetischen Hysterese-Eigenschaften ist jedoch Teil der zukünftigen Verfahrensentwicklung. Die Auflösung der Methode kann durch die Wahl kleiner Modulationsamplituden erhöht werden. Andererseits nimmt durch eine geringere Modulationsamplitude ebenfalls das Signal/Rausch-Verhältnis ab.

Diese Methode zur Rekonstruktion der Magnetisierungskurve ist für MFG-Legierungen geeignet, da mit Modulationsfeldstärken gearbeitet werden kann, die unterhalb des Sättigungsfeldes des Materials liegen. Durch die Veränderung des *offset*-Feldes können alle Bereiche der Magnetisierungskurve untersucht werden.

7.2 Schichtentwicklung

Die magnetische Formgedächtnislegierung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wurde in Hinblick auf den Einsatz im Sensorsystem mittels Kathodenzerstäubung in dünnen Schichten hergestellt. Dabei wurden strukturelle, mechanische sowie magnetische und magneto-elastische Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit der Abscheide- und Glühparameter untersucht.

Die mit vergleichsweise hohen Sputterleistungen ($> 200 \text{ W}$) auf thermisch oxidierte Si-Wafer abgeschiedenen Filme wachsen in einer kubisch raumzentrierten Struktur mit [110]-Vorzugsorientierung auf. Das Kondensieren in bcc Struktur ist zunächst nach dem Phasendiagramm von Sugiyama *et al.* [15], das für Volumen-Materialien gültig ist, nicht zu erwarten. Hinsichtlich Schichtspannungen, die bei substratgebundenen Filme eine große Rolle spielen, ist das Phasendiagramm demnach nur bedingt gültig. Mit den verwendeten Sputterparametern wird in den hergestellten Filmen eine geringe Druckspannung beobachtet. Die (110)-Röntgenreflexe dieser Schichten zeigen eine geringe Intensität und eine relativ hohe Halbwertsbreite, was auf eine geringe Korngröße schließen lässt. In TEM-Untersuchungen wurde die polykristalline, bcc Mikrostruktur sowie die leichte [110]-Vorzugsorientierung bestätigt.

Die bcc Phase weist mit $2,0 \text{ T}$ die höchste Sättigungsmagnetisierung der untersuchten Proben auf. Mittels MOKE-Messungen konnte der Einfluss von mechanischen Spannungen auf die Orientierung der magnetischen Domänen einer strukturierten, in Schichtebene formisotropen Schicht sichtbar gemacht werden. Die magnetischen Domänen werden dabei in Richtung der angelegten Spannung gedreht, was die positiv invers magnetostruktiven Eigenschaften der Schichten zeigt.

Durch einen Glühschritt bei 850 °C wird eine Phasenumwandlung der bei RT vorliegenden Phase von bcc in fcc erreicht. Eine Glühzeit von 30 min ist hierfür ausreichend. Beim Abkühlen aus der Hochtemperaturphase ist das thermodynamische Gleichgewichts-Phasendiagramm der Legierung Fe-Pd [11] zu beachten.

Die polykristallinen Schichten wurden ebenfalls auf thermisch oxidierte Si-Wafer mit einer 100 nm dicken Au-Zwischenschicht abgeschieden. Durch die schlechte Haftung von Au auf SiO_2 können die Schichten mechanisch vom Substrat gelöst werden. Weiterhin sind die Filme durch das Abscheiden auf Au nach dem Ablösen weitestgehend spannungsfrei. Die Au-Schicht kann im Anschluss durch nasschemisches Ätzen in KI/I_2 entfernt werden. Dadurch können freitragende Schichten einer Wärmebehandlung unterzogen werden, ohne dass Diffusion zwischen der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht und der Au-Zwischenschicht stattfindet.

VSM-Messungen unter mechanischer Spannung an geglühten, freitragenden Schichten

(30 *min* bei 850 °C) zeigen ebenfalls die invers positiv magnetostriktiven Eigenschaften. Die Sättigungsmagnetisierung der fcc Phase liegt mit 1.69 *T* deutlich unter der der bcc Struktur. Die mechanischen Eigenschaften dieser Filme weisen die für Fe₇₀Pd₃₀ bekannte Anomalie des Elastizitäts-Moduls oberhalb der Martensit-*start*-Temperatur auf. Mit abnehmender Temperatur wird eine Abnahme des E-Moduls beobachtet. Die mittlere Korngröße liegt bei den verwendeten Glühparametern im Bereich von unter 100 *nm*, was mit einer hohen Dichte von Korngrenzen im Material verbunden ist. Diese hohe Dichte von Korngrenzen ist für MFG-Legierung ungünstig, da die Bewegung von Zwillingsgrenzen durch Korngrenzen behindert werden. Durch die Variation von Glühparametern (Glühzeit, Abkühlrate) konnte gezeigt werden, dass sich die mittlere Korngröße signifikant erhöhen lässt. Die mechanischen Eigenschaften der Filme unterscheiden sich jedoch bei RT nicht signifikant. Auch bei den minimal möglichen Temperaturen von -30 °C, die in der Temperaturkammer der Zugprüfanlage erreicht werden konnten, wurde im Spannungs-Dehnungs-Diagramm kein martensitisches Entzwilligungsplateau oder eine spannungs-induzierte Austenit-Martensit-Transformation beobachtet. Bei hohen Dehnungen und hohen Spannungen tritt plastisches, irreversibles Fließen auf.

Glühexperimente mit variierender Abkühlrate zeigen, dass ein leicht zunehmender Anteil an α -Fe(Pd) mit abnehmender Abkühlrate beobachtet werden kann. Die Röntgenanalyse ist für die Charakterisierung von Entmischungszuständen jedoch nur bedingt geeignet, da durch das geringe Volumen und die unterschiedlichen Orientierungen der entmischten Phase nur geringe Beugungsintensitäten im Röntgendiffraktogramm erkennbar sind. Die Röntgenanalyse bei RT weist jedoch einen nahezu unveränderten (111)-Reflex der fcc Phase auf.

Lediglich bei einem zusätzlichen Glühschritt von 30 *min* bei 650 °C wurde eine Verschiebung des Reflexes zu kleineren Glanzwinkeln und damit eine Vergrößerung der Gitterparameter beobachtet. Ein einzelner Glühschritt bei einer Glühtemperatur von 650 °C, welche unterhalb der Phasengrenze liegt, führt erwartungsgemäß zu einer weiteren Erhöhung der Gitterparametern, die der Fe₅₀Pd₅₀-Phase zugeordnet werden können.

Für die hergestellten Schichten ist eine hohe Abkühlrate während des Abkühlens von 850 °C auf RT daher als nicht kritisch anzusehen.

Da die höchsten MFG-Effekte in einkristallinen Volumen-Materialien zu finden sind, wurden ebenfalls epitaktisch gewachsene Fe₇₀Pd₃₀-Schichten mit Filmdicken bis 1 μ m untersucht. Es zeigt sich, dass epitaktisches Wachstum und damit eine weitestgehend defektfreie, einkristalline Mikrostruktur bis in diese hohe Filmdicken stabilisiert werden kann. Die Wachstumsrichtung dieser Schichten entspricht der [001]-Richtung und unterscheidet sich damit von den polykristallinen Schichten, in denen eine [110]-Vorzugs-

orientierung vorliegt. Das c/a -Verhältnis der epitaktisch gewachsenen, bct Schichten lässt sich allerdings nicht beliebig einstellen. Im Fall der Schichtsysteme MgO/Cr und MgO/Cr/Mn₃Ir wird jeweils eine sehr geringe tetragonale Verzerrung beobachtet, obwohl die Gitterparameter der jeweiligen metallischen Zwischenschicht theoretisch ein c/a -Verhältnis von 1,11 bzw. 1,38 nahelegen. Dies zeigt, dass mit den verwendeten Abscheideparametern und den gegebenen Wachstumsbedingungen eine nur leicht tetragonal verzerrte, raumzentrierte Zelle die Gleichgewichts-Phase darstellt. Auch mit höheren Sputterleistungen, die für die Herstellung der polykristallinen Filme auf Si verwendet wurden, wird die bcc Phase beobachtet.

Im Fall des Schichtsystems MgO/Cr/Au konnte eine einkristalline bct Struktur mit deutlich höherem c/a -Verhältnis erzielt werden ($c/a = 1,08$). Temperaturabhängige Röntgenmessungen an der substratgebundenen Probe zeigen, dass auf einem Temperaturbereich zwischen -130 °C und 100 °C keine Änderung in den vorliegenden Gitterparametern stattfindet [115]. Zum einen ist dies durch die Verbindung zum Substrat begründet, zum anderen wurde der Film direkt in einer künstlichen Martensitstruktur hergestellt. Der Martensit wurde daher nicht durch eine temperaturbedingte Umwandlung aus dem Austenit erhalten. Damit fehlen aufgrund der einkristallinen Mikrostruktur der Schicht Nuklei, an denen die Martensit-Austenit-Transformation beginnen kann.

Aufgrund des epitaktischen Wachstums der Au-Zwischenschicht auf MgO ist die Haftung deutlich höher, sodass die Filme nicht auf einfache Weise mechanisch vom Substrat gelöst werden können. Die Ätzbedingungen sind damit im Vergleich zu den polykristallinen Schichten ungünstig, da nur eine geringe Interaktionsfläche zwischen der Ätzlösung und der metallischen Zwischenschicht besteht. Dennoch können die Filme nach einer Ätzzeit von 35 – 40 h vom Substrat gelöst werden. Die Strukturanalyse der freitragenden Schicht zeigt nur eine geringe Relaxation der Fe₇₀Pd₃₀-zelle [115]. Das c/a -Verhältnis des bct Martensits wird damit auch nach dem Ablösen nahezu erhalten. Dies ist durch die geringe elastische Energie bedingt, die für eine Verzerrung der Legierung Fe₇₀Pd₃₀ notwendig ist. Ab-initio Rechnung basierend auf Dichte-Funktional-Theorie zeigen, dass sich sehr geringe Werte für die elastische Energie entlang des gesamten Bain-Pfades zwischen bcc und fcc für Fe₇₀Pd₃₀ ergeben [110].

Da die gesamte, freitragende Schicht in einer einkristallinen Mikrostruktur vorliegt, und damit Zwillingsgrenzen im Material fehlen, wird im Spannungs-Dehnungs-Diagramm kein martensitisches Entzwilligungsplateau sichtbar. Auch das im Vergleich niedrige c/a -Verhältnis ist diesbezüglich nachteilig. Bei einer uniaxialen Dehnung entlang der [110]-Richtung wird bei 1,4 % der Bruch des Materials beobachtet. Das Magnetisierungsverhalten dieser Schicht zeigt eine deutlich verminderte Hystereskurve gegenüber

den polykristallinen Schichten in bcc oder fcc Struktur und ähnelt in dieser Hinsicht den Magnetisierungskurven, die von einkristallinen Volumen-Materialien bekannt sind [19]. Das Anisotropiefeld ist deutlich kleiner. Die Sättigungsmagnetisierung von $1.75 T$ liegt zwischen den Werten der bcc und fcc Struktur, die für polykristalline Schichten ermittelt wurden.

Für höhere Schichtdicken als $1 \mu m$ kann das epitaktische Wachstum nicht aufrecht erhalten werden. Im Röntgendiffraktogramm zeigt eine $3 \mu m$ dicke Schicht auf MgO/Cr/Au-Substrat neben einer anfangs epitaktischen Schicht auch einen polykristallinen Anteil, dessen Bravais-Gitter nahezu der bcc Struktur entspricht ($c/a = 1,01$). Die Magnetisierungskurve zeigt im Vergleich zur $1 \mu m$ dicken Probe ein leicht höheres Anisotropiefeld, was auf den polykristallinen bcc Anteil zurückzuführen ist. Die Schichtdicke von $3 \mu m$ ist ausreichend, um im Sensorsystem charakterisiert zu werden.

Eine signifikante Verschiebung der Modulationsfeldstärke in den lokalen Minima der geraden Harmonischen der Modulationsfrequenz ist im Spannungsbereich zwischen 70 und $250 MPa$ nicht zu beobachten. Eine Scherung der Magnetisierungskurve, die bei dem $18 \mu m$ dicken FeCuNbBSi oder dem $10 \mu m$ dicken, polykristallinen Fe₇₀Pd₃₀-Schichten zu erkennbar ist, findet hier nicht statt. Dies wird auch durch die Methode der Rekonstruktion der Magnetisierungskurve deutlich, bei der ein magnetisches *offset*-Feld zwischen -45 und $45 mT$ und ein Modulationsfeld von $5 mT$ angelegt wird. Hier wird eine Abnahme der Amplitude des Mess-Signals auf dem Imaginär- und Realteil von f_{mod} bzw. $2f_{mod}$ beobachtet. Eine Verschiebung der Maximalwerte zu höheren *offset*-Feldern mit zunehmender mechanischer Spannung ist nicht signifikant. Die Abnahme der Amplitude mit zunehmender Spannung erfolgt jedoch über den betrachteten Spannungsbereich monoton.

7.3 Ausblick

Die Entwicklung von epitaktischen Schichten ist für die Erzielung von hohen Dehnungen durch Zwillingsgrenzenbewegung ein vielversprechender Ansatz, der weiter verfolgt werden kann. Eine Möglichkeit, die entsprechende Mikrostruktur zu erreichen, besteht in der Entwicklung von Schichten, die zunächst epitaktisch auf einem einkristallinen Substrat aufwachsen und bei zunehmender Schichtdicke auch polykristalline Anteile aufweist. Die entsprechende Wärmebehandlung dieser Schichten könnte bereits zu einer Mikrostruktur mit wenigen, großen Körnern führen, in denen eine Zwillingsgrenzenbewegung möglich ist. Damit wären Dünnschichten möglich, die Dehnungen bis mehrere Prozent aufweisen

und für das Sensorsystem zur Verfügung stünden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, und K. Ullakko. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1746–1748, 2002.
- [2] C.P. Henry, J. Feuchtwanger, D. Bono, M.A. Marioni, P.G. Tello, M. Richard, S.M. Allen, und R.C. O’Handley. AC performance and modeling of ferromagnetic shape memory actuators. In *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, volume 4333, S. 151–162, 2001.
- [3] S.J. Murray, M.A. Marioni, S.M. Allen, R.C. O’Handley, und T.A. Lograsso. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga. *Appl. Phys. Lett.*, 77:886–888, 2000.
- [4] E.E. Mitchell, R. DeMoyer, und J. Vranish. A new metglas sensor. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 33(2):166–170, 1986.
- [5] C. Tyren und G. Lord. Sensor, Patent WO091-00494, 1990.
- [6] M. Tewes, M. Löhndorf, A. Ludwig, und E. Quandt. Berührungslose magnetoelastische Sensoren. *Technisches Messen*, 68, 2001.
- [7] R.D. James und M. Wuttig. Magnetostriction of martensite. *Phil. Mag. A*, 77:1273–1299, 1998.
- [8] M. Matsui und K. Adachi. Magneto-elastic properties and invar anomaly of Fe-Pd alloys. *Physica B*, 161:53–59, 1989.
- [9] R. Tickle und R.D. James. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa. *J. Magn. Magn. Mat.*, 195:627–638, 1999.
- [10] T. Kakeshita, T. Fukuda, und T. Takeuchi. Magneto-mechanical evaluation for twinning plane movement driven by magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys. *Mat. Sc. Eng. A*, 438-440:12–17, 2006.
- [11] V.V. Kuprina und A.T. Grigorev. The iron-palladium system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4(3):655, 1959.
- [12] M. Matsui, H. Yamada, und K. Adachi. A new low temperature phase (fct) of Fe-Pd invar. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 48(6):2161–2162, 1980.

-
- [13] T. Sohmura, R. Oshima, und F.E. Fujita. Thermoelastic fcc-fct martensitic transformation in Fe-Pd alloy. *Scr. Metall.*, 14(8):855–856, 1980.
- [14] R. Oshima. Successive martensitic transformations in Fe-Pd alloys. *Scr. Metall.*, 15(8):829–833, 1981.
- [15] M. Sugiyama, R. Oshima, und F.E. Fujita. Martensitic transformation in the Fe-Pd alloy system. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 25(9):585–592, 1984.
- [16] R. Oshima, K. Tanaka, A. Taniyama, und F.E. Fujita. Study of bct martensite. *Mat. Sc. Forum*, 56-58:175–180, 1990.
- [17] E.C. Bain. The nature of martensite. *Trans. AIME, Steel Div.*, 70:25–46, 1924.
- [18] K. Otsuka und K. Shimizu. On the crystallographic reversibility of martensitic transformations. *Scr. Metall.*, 11(9):757–760, 1977.
- [19] J. Cui, T.W. Shield, und R.D. James. Phase transformation and magnetic anisotropy of an iron-palladium ferromagnetic shape-memory alloy. *Acta Mater.*, 52:35–47, 2004.
- [20] A. Kussmann und K. Jessen. Invar-behaviour and magnetic moments of γ phase of iron-palladium alloys. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17(Suppl. B1):136, 1962.
- [21] G Hausch und H Warlimont. Single crystalline elastic constants of ferromagnetic face centered cubic Fe-Ni invar alloys. *Acta Metall. Mater.*, 21(4):401–414, 1973.
- [22] J. Kuang, M. Kontani, M. Matsui, und K. Adachi. Electronic, phonon and magnon specific heats of Fe-Pd alloys. *Physica B+C*, 149(1-3):209–216, 1988.
- [23] E.F. Wassermann. New developments on the Invar-effect. *Phys. Scr. T.*, 25:209–219, 1989.
- [24] Y. Tino und Y. Iguchi. Zero or negative thermal expansion of Fe-Pd alloys and the cause of Invar characteristic. *J. Magn. Magn. Mater.*, 31(4):117–118, 1983.
- [25] I. Opahle, K. Koepernik, U. Nitzsche, und M. Richter. Jahn-Teller-like origin of the tetragonal distortion in disordered Fe-Pd magnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 94(7), 2009.
- [26] T. Nakayama, M. Kikuchi, und K. Fukamichi. Youngs modulus and the ΔE effect of Fe-Pd invar-alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 10:715–719, 1980.
- [27] M. Sato, B.H. Grier, S.M. Shapiro, und H. Miyajima. Effect of magnetic ordering on the lattice dynamics of fcc $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12:2117–2129, 1982.
- [28] M. Matsui und K. Adachi. Magnetostriction of Fe-Pd Invar. *J. Magn. Magn. Mater.*, 31-34(Part 1):115–116, 1983.

- [29] M. Sugiyama, S. Harada, und R. Oshima. Change in Young's modulus of thermo-elastic martensite Fe-Pd alloys. *Scr. Metall.*, 19(3):315–317, 1985.
- [30] S. Muto, R. Oshima, und F.E. Fujita. Elastic softening and elastic strain energy consideration in the fcc-fct transformation of Fe-Pd alloys. *Acta Metall. Mater.*, 38(4):685–694, April 1990.
- [31] H.D. Chopra und M. Wuttig. Precursor shear elastic pseudo-isotropy in near second order martensitic phase transitions. *J. Phys. IV*, 5(C8, Part 1):157–160, 1995.
- [32] E. Pytte. Structural phase transitions in spinels induced by the Jahn-Teller effect. *Phys. Rev. B*, 3(10):3503–3509, 1971.
- [33] P.J. Brown, A.Y. Bargawi, J. Crangle, K.U. Neumann, und K.R.A. Ziebeck. Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni₂MnGa. *J. Phys. Condens. Matter*, 11(24):4715–4722, 1999.
- [34] P. Zhao, L. Dai, J.R. Cullen, und M. Wuttig. Magnetic and elastic properties of Ni_{49.0}Mn_{23.5}Ga_{27.5}. *Met. Mat. Trans. A*, 38A:745, 2007.
- [35] R. Oshima, M. Sugiyama, und F.E. Fujita. Tweed structures associated with fcc-fct transformations in Fe-Pd alloys. *Metall. Trans. A*, 19(4):803–810, 1988.
- [36] S. Muto, S. Takeda, und R. Oshima. Analysis of lattice modulations in the tweed structure of an FePd alloy by image-processing of a high-resolution electron micrograph. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 29:2066–2071, 1990.
- [37] A. Onuki. Pretransitional effects at structural phase transitions. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68(1):5–8, 1999.
- [38] M. Matsui, T. Shimizu, H. Yamada, und K. Adachi. Magnetic properties and thermal expansion of Fe-Pd invar alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 15-18:1201–1202, 1980.
- [39] O. Yamada, F. Ono, I. Nakai, H. Maruyama, K. Ohta, und M. Suzuki. Comparison of magnetic properties of Fe-Pt and Fe-Pd invar alloys with those of Fe-Ni invar alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 31(4):105–106, 1983.
- [40] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, und R.C. O'Handley. Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa-single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 69:1966–1968, 1996.
- [41] Y. Ge, O. Heczko, O. Söderberg, S.P. Hannula, und V.K. Lindroos. Investigation of magnetic domains in Ni-Mn-Ga alloys with a scanning electron microscope. *Smart Mater. Struct.*, 14:211–215, 2005.
- [42] O. Heczko, N. Scheerbaum, und O. Gutfleisch. *Magnetic Shape Memory Phenomena*, Kap. 14, S. 402. Springer Verlag, 2009.

- [43] R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*. IEEE Press, Piscataway, NJ, 1993, S. 564, 846.
- [44] R.C. O’Handley, S.J. Murray, M.A. Marioni, H. Nembach, und S.M. Allen. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials (invited). *J. Appl. Phys.*, 87:4712–4717, 2000.
- [45] O. Heczko. Magnetic shape memory effect and magnetization reversal. *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291:787–794, 2005.
- [46] E. Quandt und M. Wuttig. Comparison of joule and twin induced magnetostriction. In *Actuator, Conf. Proc.*, S. 359–362, Bremen, 2004.
- [47] K.H.J. Buschow und F.R. de Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003, S. 174, 88.
- [48] R.C. O’Handley. *Modern magnetic materials: principles and applications*. John Wiley & Sons, New York, 2000, S. 223, 222.
- [49] J.R. Cullen und A. Clark. Magnetostriction and structural distortion in rare-earth intermetallics. *Phys. Rev. B*, 15(9):4510–4515, 1977.
- [50] R. Abbundi und A. Clark. Anomalous thermal expansion and magnetostriction of single crystal $\text{Tb}_{.27}\text{Dy}_{.73}\text{Fe}_2$. *IEEE Trans. Magn.*, 13(5):1519–1520, 1977.
- [51] M. Wun-Fogle, J.B. Restorff, K. Leung, J.R. Cullen, und A. Clark. Magnetostriction of Terfenol-D heat treated under compressive stress. *IEEE Trans. Magn.*, 35(5):3817–3819, 1999.
- [52] R.D. James und D. Kinderlehrer. Theory of magnetostriction with applications to $\text{Tb}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_2$. *Phil. Mag. B*, 68(2):237–274, August 1993.
- [53] E. Villari. Über die Änderungen des magnetischen Moments, welche der Zug und das Hindurchleiten eines galvanischen Stroms in einem Stabe von Stahl oder Eisen hervorbringen. *Ann. Phys.*, 202(9):87–122, 1865.
- [54] M. Vazquez, W. Fernengel, und H. Kronmüller. The effect of tensile stresses on the magnetic properties of $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$ amorphous alloys. *Phys. Stat. Sol. A*, 80:195, 1983.
- [55] M. Löhndorf, T. Duenas, M. Tewes, E. Quandt, M. Rührig, und J. Wecker. Highly sensitive strain sensors based on magnetic tunneling junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 81:313–315, 2002.
- [56] E. du Trémolet De Lacheisserie. *Magnetostriction: theory and applications of magnetoelasticity*. CRC Press, 1993, S. 200.
- [57] S. Glasmachers, M. Frommberger, J. McCord, und E. Quandt. Influence of strain on the high-frequency magnetic properties of FeCoBSi thin films. *Phys. Status Solidi A*, 201:3319–3324, 2004.

- [58] I. Suorsa, E. Pagounis, und K. Ullakko. Magnetization dependence on strain in the Ni-Mn-Ga magnetic shape memory material. *Appl. Phys. Lett.*, 84:4658, 2004.
- [59] M.A. Herman, W. Richter, und H. Sitter. *Epitaxy*. Springer Verlag, 2004, S. 13, 31.
- [60] J. Singh. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*. Cambridge University Press, 2003, S. 32.
- [61] R. Hull und J.C. Bean. Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial-films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 17(6):507–546, 1992.
- [62] G. Müller, J.J. Métois, und P. Rudolph. *Crystal growth: from fundamentals to technology*. Elsevier, 2004, S. 295.
- [63] Z.Q. Yao, Y.S. Zou, Y. Yang, W.J. Zhang, S.T. Lee, Y.Z. Zhang, und Z.Z. Ye. Epitaxial growth and structural analysis of AlN/GaN heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 91(22), 2007.
- [64] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, und R. Ramesh. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 299(5613):1719–1722, 2003.
- [65] F. Michelini, L. Ressier, J. Degauque, P. Baules, A.R. Fert, J.P. Peyrarde, und J.F. Bobo. Permalloy thin films on MgO(001): Epitaxial growth and physical properties. *J. Appl. Phys.*, 92(12):7337–7340, 2002.
- [66] A. Cebollada, P. Caro, J.L. Menendez, D. Garcia, A. Hernando, und J.A.G. Diaz. Structure and magnetic anisotropies of epitaxial FePd (001) and (110) alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, 203:162–164, 1999.
- [67] F.C. Frank und J.H. van Der Merwe. One-dimensional dislocations - 1. Static theory. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 198(1053):205–216, 1949.
- [68] F.C. Frank und J.H. van Der Merwe. One-dimensional dislocations - 2. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 198(1053):216–225, 1949.
- [69] J.W. Matthews und A.E. Blakeslee. Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. *J. Cryst. Growth*, 27:118–125, 1974.
- [70] J.H. van der Merwe. Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths. *J. Appl. Phys.*, 34(1), 1963.
- [71] D.L. Smith. *Thin-film deposition - principles and practice*. McGraw-Hill, 1995, S. 471, 432, 483.

- [72] M. Ohring. *Materials science of thin films - deposition & structure*. Academic Press, 2nd edition, 2002, S. 146.
- [73] D.A. Glocker und S.I. Shah. *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Pub., 1995, S. A3.0:6.
- [74] G. Gerlach und W. Dötzel. *Einführung in die Mikrosystemtechnik*. Carl Hanser Verlag, 2006, S. 115.
- [75] D.B. Chrisey und G.K. Hubler, editors. *Pulsed laser deposition of thin films*. John Wiley & Sons, 1994, S. 347.
- [76] J. Buschbeck. *Stabilisierung martensitischer Strukturen mittels epitaktischen Wachstums ungeordneter Eisen-Palladium Schichten und deren magnetische Eigenschaften*. Dissertation, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden, 2009, S. 71, 82.
- [77] R. Eason, editor. *Pulsed laser deposition of thin films - applications-led growth of functional materials*. Wiley-VCH, 2007, S. 371.
- [78] H. Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 17(6):547–596, 1992.
- [79] F.M. Penning. Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld. *Physica*, 3(9):873–894, 1936.
- [80] B.D. Cullity und S.R. Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice Hall, 2nd edition, 1978, S. 120, 277, 102.
- [81] L. Reimer und H. Kohl. *Transmission electron microscopy*. Springer Verlag, 2008, S. 275.
- [82] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, und G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2005, S. 149.
- [83] M. Birkholz. *Thin film analysis by X-ray scattering*. Wiley-VCH, 2006, S. 192, 211.
- [84] L.A. Giannuzzi und F.A. Stevie. *Introduction to Focused Ion Beams: instrumentation, theory, techniques, and practices*. Springer Verlag, 2005, S. 233, 43.
- [85] D.B. Williams und C.B. Carter. *Transmission electron microscopy*. Springer Verlag, 2009, S. 188, 213.
- [86] F.A. Stevie, T.C. Shane, P.M. Kahora, R. Hull, D. Bahnck, V.C. Kannan, und E. David. Applications of Focused Ion-Beams in microelectronics production, design and development. *Surf. Interface Anal.*, 23(2):61–68, 1995.

- [87] M.W. Phaneuf. Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens. *Micron*, 30(3):277–288, 1999.
- [88] S.J.B. Reed. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press, 2005, S. 1.
- [89] E. Fuchs, H. Oppolzer, und H. Rehme. *Particle beam microanalysis : fundamentals, methods and applications*. VCH, Weinheim, 1990, S. 138.
- [90] B. Fultz und J.M. Howe. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Verlag, 2002, S. 83.
- [91] L. Michalowsky. *Magnettechnik*. Fachbuchverlag Leipzig, 1993, S. 86.
- [92] R. Boll. *Weichmagnetische Werkstoffe: Einführung in den Magnetismus, VAC-Werkstoffe und ihre Anwendungen*. Vacuumschmelze GmbH, Hanau, 1990, S. 86.
- [93] A. Ludwig. *Herstellung, Charakterisierung und Optimierung hochmagnetostruktiver Viellagenschichten*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1999, S. 49.
- [94] E. du Trémolet De Lacheisserie und J.C. Peuzin. Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited. *J. Magn. Magn. Mater.*, 136(1-2):189–196, 1994.
- [95] A. Ludwig und E. Quandt. Giant magnetostrictive thin films for applications in microelectromechanical systems (invited). *J. Appl. Phys.*, 87:4691–4695, 2000.
- [96] A. Hubert und R. Schäfer. *Magnetic Domains*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009, S. 26.
- [97] E. Hornbogen. *Werkstoffe*. Springer Verlag, 2002, S. 130.
- [98] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Verlag, 2004, S. 193.
- [99] E. Hornbogen. *Metallkunde. Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Springer Verlag, 2000, S. 110.
- [100] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Springer Verlag, 2004, S. 15.
- [101] A.V. Oppenheim. *Signals & Systems*. Prentice Hall, 1997, S. 191.
- [102] H.J. Krause, N. Wolters, Yi. Zhang, A. Offenhäusser, P. Miethe, M.H.F. Meyer, M. Hartmann, und M. Keusgen. Magnetic particle detection by frequency mixing for immunoassay applications. *J. Magn. Magn. Mater.*, 311:436–444, 2007.
- [103] G. Herzer. Nanocrystalline soft magnetic materials. *Phys. Scr. T.*, 1993(T49A):307, 1993.

- [104] A. Aharoni. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *J. Appl. Phys.*, 83:3432–3434, 1998.
- [105] J. Marin. *Mechanical behavior of engineering materials*. Prentice Hall, 1962, S. 42.
- [106] K. Otsuka und C.M. Wayman. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1999, S. 58, 60, 70.
- [107] J. Buschbeck, I. Opahle, M. Richter, U.K. Rößler, P. Klaer, M. Kallmayer, H.J. Elmers, G. Jakob, L. Schultz, und S. Fähler. Full tunability of strain along the fcc-bcc Bain path in epitaxial films and consequences for magnetic properties. *Phys. Rev. Lett.*, 103(216101), 2009.
- [108] M.D. Kuz'min. Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis. *Physical Review Letters*, 107204:16–19, 2005.
- [109] S. Flohrer und G. Herzer. Magnetization loss of nanocrystalline soft magnets. *J. Phys. Conf. Ser.*, 144(1):12075, 2009.
- [110] M.E. Gruner. SPP 1239 Projekt Treffen, Tutzing, nicht veröffentlicht. 2010.

Eigene Publikationen

- [111] C. Bechtold, A. Gerber, M. Wuttig, T. Kakeshita, T. Fukuda, und E. Quandt. Magnetoelastic hysteresis in FMSMA single crystals. In *Actuator, Conf. Proc.*, S. 727–729, Bremen, 2008.
- [112] C. Bechtold, A. Gerber, M. Wuttig, und E. Quandt. Magnetoelastic hysteresis in 5M NiMnGa single crystals. *Scr. Mater.*, 58(11):1022 – 1024, 2008.
- [113] I. Teliban, C. Thede, S. Chemnitz, C. Bechtold, W.J. Quadackers, M. Schuetze, und E. Quandt. Magnetic moment investigation by frequency mixing techniques. *Rev. Sci. Instrum.*, 80(11), 2009.
- [114] C. Bechtold, J. Buschbeck, A. Lotnyk, B. Erkartal, S. Hamann, C. Zamponi, A. Ludwig, L. Kienle, S. Fähler, und E. Quandt. Development towards MSM active FePd thick films. In *Actuator, Conf. Proc.*, S. 299–302, Bremen, 2010.
- [115] C. Bechtold, J. Buschbeck, A. Lotnyk, B. Erkartal, S. Hamann, C. Zamponi, L. Schultz, A. Ludwig, L. Kienle, S. Fähler, und E. Quandt. Artificial single variant martensite in freestanding Fe₇₀Pd₃₀ films obtained by coherent epitaxial growth. *Adv. Mater.*, 22(24):2668–2671, 2010.
- [116] C. Bechtold, I. Teliban, C. Thede, S. Chemnitz, und E. Quandt. Non-contact strain measurements based on inverse magnetostriction. *Sens. Actuators, A*, 159(2):224 – 230, 2010.
- [117] S. Hamann, M.E. Gruner, S. Irsen, J. Buschbeck, C. Bechtold, I. Kock, S.G. Mayr, A. Savan, S. Thienhaus, E. Quandt, S. Fähler, P. Entel, und A. Ludwig. The ferromagnetic shape memory system Fe-Pd-Cu. *Acta Mater.*, 58:5949, 2010.

Patentanmeldungen

- [118] C. Bechtold, E. Quandt, S. Chemnitz, I. Teliban, und C. Thede. Verfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften magnetostriktiver Materialien, Patentanmeldung DPMA-Az.: 10 2010 005 550.6, 2009.

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

J	Magnetische Polarisation	T
J_s	Magnetische Sättigungspolarisation	T
M	Magnetisierung	A/m
H_{ext}	Externes Magnetisches Feld	A/m
H_{int}	Magnetisches Feld innerhalb einer Probe	A/m
H_k	Anisotropiefeld	A/m
N_d	Demagnetisierungsfaktor	dimensionslos
E_k	Anisotropieenergie	J/m^3
K_u	Uniaxiale Anisotropiekonstante	J/m^3
M_s	Martensit- <i>start</i> -Temperatur	$^{\circ}C$
M_f	Martensit- <i>finish</i> -Temperatur	$^{\circ}C$
A_s	Austenit- <i>start</i> -Temperatur	$^{\circ}C$
A_f	Austenit- <i>finish</i> -Temperatur	$^{\circ}C$
a, c	Gitterparameter der Einheitszelle	nm
d_f, d_s	Netzebenenabstand des Films / Substrats	nm
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Ebene hkl	nm
ν_f, ν_s	Poisson-Zahl des Films / Substrats	dimensionslos
C'	Elastische Konstante	MPa
a_n	Fourier-Koeffizient bei $n \cdot$ Grundfrequenz	dimensionslos
L	Langevin-Funktion	
H_{dc}	Magnetisches <i>dc-offset</i> -Feld	A/m
H_{mod}	Modulationsfeldstärke	A/m
H_0	Entwicklungspunkt der Taylor-Entwicklung	A/m
f	Frequenz	Hz
bcc, bct	kubisch / tetragonal raumzentriert	
fcc, fct	kubisch / tetragonal flächenzentriert	
dc	<i>direct current</i>	
rf	<i>radio frequent</i>	

Griechische Buchstaben

ε	Dehnung	%
---------------	---------	---

σ	Mechanische Spannung	<i>MPa</i>
σ_{tw}	Mechanische Spannung, die zu einer Bewegung von Zwillingsgrenzen führt	<i>MPa</i>
σ_{ext}	Äußere, mechanische Spannung	<i>MPa</i>
σ_{mag}	Mechanische Spannung, die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen wird	<i>MPa</i>
μ_0	Magnetische Feldkonstante	<i>Vs / Am</i>
χ	Magnetische Suszeptibilität	dimensionslos
λ_s	Sättigungsmagnetostriktion	dimensionslos
$b^{\gamma,2}$	Magneto-elastischer Kopplungsfaktor	<i>MPa</i>
2θ	Glanzwinkel bei der Röntgendiffraktometrie	°
φ	Winkel der XRD-Polfiguren	°
χ	Radius der XRD-Polfiguren	°
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	<i>nm</i>
α, β, γ	Winkel der Einheitszelle	°
ω	Kreisfrequenz	Hz

Indizes

hkl Ebene in Miller'schen Indizes

Anhang A

Röntgenbeugungsdaten

$\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, bcc, $a = 2.980 \text{ \AA}$

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
2.98	(010)	29,96	0
2.107	(011)	42,88	100
1.721	(111)	53,18	0
1.49	(002)	62,26	15
1.333	(102)	70,6	0
1.217	(211)	78,56	28
1.054	(202)	93,94	9
0.993	(122)	101,68	0
0.993	(300)	101,68	0
0.942	(103)	109,64	16
0.899	(113)	118	0
0.86	(222)	127,1	6
0.827	(203)	137,46	0
0.797	(213)	150,5	59
0.723	(223)	0	0
0.702	(303)	0	0
0.684	(313)	0	0
0.635	(233)	0	0
0.574	(333)	0	0

$\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, fcc, $a = 3.755 \text{ \AA}$

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
3.755	(100)	23,68	0
2.655	(110)	33,72	0
2.168	(111)	41,62	100
1.877	(200)	48,44	53
1.679	(120)	54,6	0
1.533	(121)	60,32	0
1.328	(202)	70,94	46
1.252	(221)	75,96	0
1.252	(300)	75,96	0
1.187	(310)	80,88	0
1.132	(113)	85,74	67
1.084	(222)	90,56	21
1.041	(203)	95,4	0
1.004	(213)	100,26	0
0.911	(223)	115,52	0
0.885	(303)	121	0
0.861	(313)	126,8	86
0.801	(233)	148,38	0
0.723	(333)	0	0

Tabelle A.1: Röntgenbeugungsdaten für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in bcc bzw. fcc Struktur

MgO, B1, a = 4.210 Å

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
4.21	(001)	21.08	0
2.977	(101)	30	0
2.431	(111)	36.96	10
2.105	(002)	42.92	100
1.883	(102)	48.3	0
1.719	(112)	53.26	0
1.488	(202)	62.32	56
1.403	(003)	66.58	0
1.403	(212)	66.58	0
1.331	(103)	70.7	0
1.269	(113)	74.72	7
1.215	(222)	78.66	17
1.168	(203)	82.56	0
1.125	(213)	86.4	0
1.021	(223)	97.94	0
0.992	(303)	101.84	0
0.966	(313)	105.78	3
0.898	(323)	118.22	0
0.81	(333)	143.86	1

Cr, bcc, a = 2.880 Å

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
2.88	(010)	31,02	0
2.036	(011)	44,44	100
1.663	(111)	55,2	0
1.44	(002)	64,68	14
1.288	(201)	73,46	0
1.176	(121)	81,86	27
1.018	(202)	98,32	9
0.96	(003)	106,72	0
0.911	(103)	115,52	17
0.868	(131)	125,02	0
0.831	(222)	135,8	7
0.799	(203)	149,3	0
0.77	(312)	0	0
0.699	(223)	0	0
0.679	(303)	0	0
0.661	(313)	0	0
0.614	(323)	0	0
0.554	(333)	0	0

Au, fcc, a = 4.080 Å

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
4.08	(010)	21,76	0
2.885	(011)	30,98	0
2.356	(111)	38,18	100
2.04	(002)	44,36	49
1.825	(201)	49,94	0
1.666	(112)	55,1	0
1.442	(202)	64,56	33
1.36	(122)	69	0
1.29	(103)	73,32	0
1.23	(113)	77,54	40
1.178	(222)	81,68	12
1.132	(203)	85,8	0
1.09	(213)	89,88	0
0.99	(223)	102,24	0
0.962	(303)	106,44	0
0.936	(313)	110,76	26
0.87	(233)	124,64	0
0.785	(333)	157,62	23

Mn₃Ir, L1₂, a = 3.778 Å

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
3.778	(010)	23,52	30
2.671	(101)	33,52	25
2.181	(111)	41,36	100
1.889	(200)	48,12	48
1.69	(120)	54,24	7
1.542	(211)	59,92	5
1.336	(202)	70,44	30
1.259	(122)	75,42	3
1.195	(310)	80,3	2
1.139	(113)	85,1	36
1.091	(222)	89,86	11
1.048	(203)	94,64	2
1.01	(213)	99,44	4
0.916	(223)	114,42	2
0.89	(303)	119,76	2
0.867	(313)	125,42	30
0.805	(233)	146	3
0.727	(333)	0	0

Tabelle A.2: Röntgenbeugungsdaten für MgO, Cr, Au und Mn₃Ir

$\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, bct, $a = 2.898 \text{ \AA}$, $c = 3.203 \text{ \AA}$

$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %	$d_{hkl} / \text{Å}$	(hkl)	$2\theta / ^\circ$	I / %
3.203	(001)	27,84	66	0.916	(310)	114,4	12
2.898	(100)	30,82	100		(130)	114,4	12
	(010)	30,82	100	0.881	(311)	121,92	13
2.149	(011)	42,02	82		(131)	121,92	13
	(101)	42,02	82	0.863	(222)	126,38	7
2.049	(110)	44,16	35	0.86	(203)	127,32	7
1.726	(111)	53	40		(023)	127,32	7
1.601	(002)	57,5	8	0.827	(302)	137,26	8
1.449	(200)	64,22	10		(032)	137,26	8
	(020)	64,22	10	0.824	(213)	138,38	17
1.402	(012)	66,68	18		(123)	138,38	17
	(102)	66,68	18	0.804	(230)	146,82	10
1.32	(201)	71,4	15		(320)	146,82	10
	(021)	71,4	15	0.795	(312)	151,14	24
1.296	(210)	72,94	14		(132)	151,14	24
	(120)	72,94	14	0.78	(231)	162,3	38
1.262	(112)	75,24	12		(321)	162,3	38
1.201	(211)	79,76	21	0.739	(223)	0	0
	(121)	79,76	21	0.718	(232)	0	0
1.074	(202)	91,6	7		(322)	0	0
	(022)	91,6	7	0.716	(303)	0	0
1.068	(003)	92,36	2		(033)	0	0
1.025	(220)	97,5	3	0.695	(313)	0	0
1.007	(212)	99,74	13		(133)	0	0
	(122)	99,74	13	0.683	(330)	0	0
1.002	(103)	100,5	6	0.668	(331)	0	0
	(013)	100,5	6	0.642	(233)	0	0
0.976	(221)	104,24	6		(323)	0	0
0.966	(030)	105,76	3	0.628	(332)	0	0
	(300)	105,76	3	0.575	(333)	0	0
0.947	(113)	108,88	6				
0.925	(301)	112,8	12				
	(031)	112,8	12				

Tabelle A.3: Röntgenbeugungsdaten für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in bct Struktur

Danksagung

Auf dieser letzten Seite möchte ich mich ganz herzlich bei all denjenigen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Die vielen Beiträge sind dabei natürlich ganz unterschiedlicher Natur, reichen von einem kurzen Gespräch bei einer Tasse Kaffee, von häufigen Diskussionen über durchgeführte Messungen oder Probenpräparationen, über Geräteeinweisungen, über angehörte Probenvorträge, Korrekturlesen, Reparaturen oder Targetwechsel, über Erholung während gemeinsamer Urlaube, über hergestellte Bauteile bis hin zur Vergabe des Themas oder des Arbeitsvertrags. Für alle Beiträge bin ich wirklich sehr dankbar.

Insbesondere möchte ich mich natürlich bei meinem Doktorvater Eckhard Quandt bedanken, für die Überlassung des Themas, die wissenschaftliche Betreuung und Leitung sowie die Möglichkeit, dieses Thema unter sehr guten, technischen Voraussetzung bearbeiten zu können. Genauso bedanke ich mich bei Prof. Franz Faupel für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Weiterhin danke ich meinen beiden Bürokollegen Rodrigo und Christiane, ich weiß jetzt schon, dass ich das Arbeiten mit Euch vermissen werde. Vielen Dank für die Unterstützung, Rat und Tat, Ideen und Diskussionen. Vielen Dank für die vielen Präparationen der TEM-Proben. An dieser Stelle auch ein Dankeschön an Prof. Lorenz Kienle, Andriy Lotnyk und Burak Erkartal. Danke an Steffen Chemnitz, Iulian Teliban und Claas Theede, an Andre Piorra, Dirk Meyners und Henry Greve, an Thomas Metzing, an Gislinde Schröder und die restlichen Kollegen am Lehrstuhl, an Berndt Neumann und Matthias Burmeister, an Jörg Buschbeck, an Sebastian Fähler und an Sven Hamann.

Abschließend noch ein letztes Dankeschön an meine Eltern, Gerhard und Dagmar, meinen Bruder Matthias sowie an Daniela, für die immerwährende Unterstützung und die wunderschöne Zeit.