

Bachelorarbeit

Strukturelle Merkmale und magnetokalorische Eigenschaften in nanokristallinen MnFeNiGeSi-Hoch-Entropie-Legierungen durch Hochenergie-Kugelmahlen

Vorgelegt von: Moritz Süner (3093186)

Universität: Universität Duisburg-Essen

Betreuer: Michael Farle, Natalia Shkodich

Fach: Physik

Datum der Abgabe: 3. Oktober 2022

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	1
2. Physikalische Grundlagen	1
2.1. Hoch-Entropie-Legierungen (HEAs)	2
2.1.1. Definition	2
2.1.2. Kriterien zur Bildung von HEA-Mischkristallen	2
2.1.3. Vier „Core“-Effekte der HEAs	3
2.2. Magnetismus	4
2.2.1. Magnetische Momente	4
2.2.2. Die makroskopische Größe der Magnetisierung	4
2.2.3. Bestimmung der Curie-Temperatur	5
2.2.4. Energiebeitrag von externen Magnetfeldern zur Gibbs-Energie	5
2.3. Magnetokalorischer Effekt (MCE)	6
2.3.1. Isotherme Entropieänderung im MCE	6
2.3.2. Anwendung des MCE im Beispiel der Wärmepumpe	8
3. Proben: Auf Mn, Fe, Ni, Ge und Si basierende Hoch-Entropie-Legierungen	9
3.1. Parameter zur Bildung von HEA-Mischkristallen meiner Proben	9
4. Herstellungs- und Analyseverfahren	10
4.1. Die „High Energy Ball Mill“ (HEBM)	10
4.1.1. Durchführung: Synthese der nanokristallinen HEA-Proben	11
4.2. Das „Spark-Plasma-Sintering“ (SPS)	11
4.2.1. Durchführung: Konsolidierung der nanokristallinen HEA-Proben	12
4.3. Röntgendiffraktometrie, „X-Ray Diffraction“ (XRD) im Englischen	12
4.3.1. Strukturanalyse mittels allgemeiner Beugungstheorie	12
4.3.2. Rietveld-Methode zur Analyse der Kristallitgröße und des Mikrostrain	14
4.4. Rasterelektronenmikroskopie, „Scanning Electron Microscope“ (SEM) im Englischen	14
4.4.1. Untersuchung der HEA-Elementzusammensetzung mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)	14
4.4.2. Bestimmung der HEA-Pulver Partikelgrößen mittels Sekundärelektronen Modus (SE)	15
4.5. Magnetometrie mit dem „Vibrating Sample Magnetometer“ (VSM)	15
5. Auswertung	15
5.1. Strukturelle Eigenschaften	15
5.1.1. Diskussion der strukturellen Eigenschaften	17
5.2. Magnetische Eigenschaften	22
5.2.1. Curie-Temperaturen	22
5.2.2. Sättigungsmagnetisierungen zu verschiedenen externen Feldstärken unter Raumtemperatur	25
5.2.3. Koerzitivfeldstärken zu verschiedenen externen Feldstärken unter Raumtemperatur	25
5.2.4. Diskussion der magnetischen Eigenschaften	25
5.3. Isotherme Entropieänderungen zu verschiedenen externen Feldstärken und Temperaturen	28

5.4. Zusammenfassung	30
Literatur	32
Anhang	35

1. Motivation

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, nanokristalline Hoch-Entropie-Legierungen aus Mangan (Mn), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Germanium (Ge) und Silizium (Si) herzustellen, die sich durch einen großen magnetokalorischen Effekt auszeichnen soll. Dazu benutze ich die Herstellungsmethode der sogenannten „High-Energy“-Kugelmühle.

Meine Hoch-Entropie-Legierungen sind an eine Mischung angelehnt, die bereits einen vielversprechenden magnetokalorischen Effekt erzielt und frei von Seltenen Erden ist [12]. Mit der Aussicht, ähnlich große magnetokalorische Effekte zu entdecken, stellte ich diese Komposition und davon leicht abweichende Kompositionen mit der „High-Energy“-Kugelmühle her und habe diese untersucht.

Ein großer magnetokalorischer Effekt ist für die Anwendung in Wärmepumpen, wie beispielsweise energieeffizienten Kühlschränken, von großem Interesse. Mit der „High-Energy“-Kugelmühle können Hoch-Entropie-Legierungen aus Elementen verschiedener Schmelztemperaturen, problemloser hergestellt werden. Auch die Kristallstruktur der Legierung kann mit diesem Verfahren beeinflusst und die Legierung selbst kann in kürzerer Zeit hergestellt werden.

Eine validierte Theorie, um genaue Vorhersagen zu den Eigenschaften der Hoch-Entropie-Legierungen zu treffen, existiert noch nicht.

Empirisch zeigen sich Trends für die Bildung von zwei Kristallstrukturen, FCC und BCC.

Um die strukturellen Eigenschaften meiner Hoch-Entropie-Legierungen zu untersuchen, nutze ich die Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und für die Magnetischen die Magnetometrie.

Mit der Röntgendiffraktometrie habe ich die Kristallstruktur meiner Legierung, auf Phasen, deren Gitterparameter, die Größe der Kristalle und Mikrodehnung untersucht.

Durch die Rasterelektronenmikroskopie ist es mir möglich, die Oberfläche der Hoch-Entropie-Legierungen zu untersuchen, sowie ihre lokale chemische Zusammensetzung.

Mittels Magnetometrie kann ich die Curie-Temperatur bestimmen und das Verhalten der Magnetisierung in Abhängigkeit von Temperatur und angelegtem Magnetfeld untersuchen. Mit diesen Daten kann ich dann die Intensität des magnetokalorischen Effekts bestimmen.

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werde ich die Grundlagen zum Verständnis der Besonderheiten der Hoch-Entropie-Legierungen aufführen sowie bündig erläutern, welche Mechanismen dem Magnetismus zugrunde liegen und wie mit Diesen der magnetokalorische Effekt beschrieben werden kann.

2.1. Hoch-Entropie-Legierungen (HEAs)

Die Hoch-Entropie-Legierungen (HEAs) erfahren seit 2004, nach den von einander unabhängigen Arbeiten Jien-Wei Yehs und Brian Cantors, große Beachtung.

Im folgenden gehe ich auf ihre Definition nach Yeh ein, welche Kriterien erfüllt sein müssen, damit sich HEAs als Mischkristalle bilden und dass sie die sogenannten „Core“-Effekte¹ aufweisen.

2.1.1. Definition

Hoch-Entropie-Legierungen bestehen aus mindestens fünf Elementen, die zu gleichen oder nur leicht verschiedenen Atomanteilen (5 bis 35 at.%) die Komposition der HEA bilden. Gemäß Kapitel 2.1.2 und Kapitel 2.1.3 sollen HEAs als Mischkristalle keine intermetallischen Phasen aufweisen und vier „Core“-Effekte aufweisen. Mit diesen Randbedingungen können HEAs schon aus vier Elementen erschaffen werden.

2.1.2. Kriterien zur Bildung von HEA-Mischkristallen

Mischkristalle werden die Phasen eines Kristalles genannt, die in den Gitterpunkten des Kristallgitters statistisch verteilt die Elemente ihrer Komposition aufweisen. Die Verteilung ist abhängig von den Atomanteilen der enthaltenen Elemente und eine schematische Darstellung von kubisch flächen- (FCC) und raumzentrierten (BCC) Mischkristallen ist Abbildung 2.1.

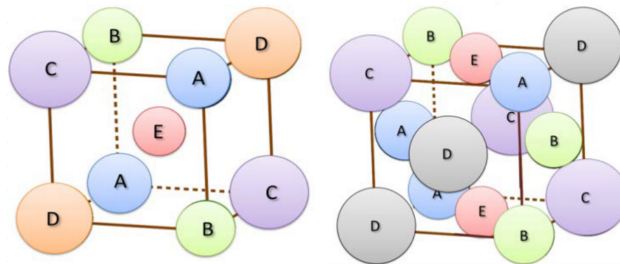


Abb. 2.1.: Skizze von einer beispielhaften Einheitszelle eines Mischkristalls in BCC- (links) und FCC-Struktur (rechts). Gleiche Buchstaben beziehungsweise Kugeln stehen für gleiche Elemente. [9]

Damit sich HEAs Mischkristalle formen, muss diese Phase die niedrigste Gibbs-Energie aufweisen. Denn ein Kristallgitter ist dann in einer stabilen Phase, wenn es bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur T die niedrigste Gibbs-Energie G besitzt. Dazu soll der Gleichung (2.1) für ΔG , abhängig von Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und Mischungsentropie ΔS_{mix} , minimiert werden.

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

Auch dürfen Atomradien r innerhalb einer Komposition nicht zu stark variieren und noch weniger ihre Elektronegativität nach der Pauling-Skala χ .

Gemäß empirischen Untersuchungen, liegen fünf Parameter in den angegebenen Grenzen von Tabelle 2.1, wenn HEA-Mischkristalle gebildet werden.

¹Damit sind, die HEAs auszeichnende, Effekte gemeint.

Tab. 2.1.: Wichtige Parameter zum Bilden von HEA-Mischkristallen.

Die Parameter für N Elemente sind als Funktionen der Atomkonzentration des i -, j - und k -ten Elements (c_i , c_j und c_k), der binären Mischungsenthalpie zwischen dem i - und j -ten Element (ΔH_{ij}^{mix}), der Transformationsenthalpie des k -ten Nichtmetalls (ΔH_k^{tra}), der arithmetischen Mittel der Schmelztemperaturen (\bar{T}_m), Atomradien (\bar{r}) und Elektronegativitäten ($\bar{\chi}$) der verwendeten Elemente sowie dem Atomradius (r_i) und der Elektronegativität (χ_i) des i -ten Elements und der universellen Gaskonstante R angegeben.

Parameter	Symbol	Formel	Kriterium
Mischungsenthalpie	ΔH_{mix}	$\sum_{i<j}^N 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j + \sum_k \Delta H_k^{tra} c_k$	$-15 < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ mol}^{-1}$
Mischungsentropie	ΔS_{mix}	$-R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i$	$1,3R \leq \Delta S_{mix}$
Thermodynamischer Parameter	Ω	$\frac{\Delta S_{mix} \bar{T}_m}{ \Delta H_{mix} }$	$1,1 < \Omega$
Differenz der Atomradien	δ_r	$\left(\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2 \right)^{1/2}$	$\delta_r < 6,6\%$
Differenz der Elektronegativität	δ_χ	$\left(\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right)^2 \right)^{1/2}$	δ_χ soll klein sein

Für die Struktur des Mischkristalls in FCC und BCC, ergaben empirische Daten einen Zusammenhang mit der Valenzelektronenkonzentration (VEC) der Komposition einer HEA. Sie ist das arithmetische Mittel (2.2) der Valenzelektronenkonzentrationen von den Elementen in der Komposition [16].

$$VEC = c_i VEC_i \quad \text{Mit der Atomkonzentration und der VEC des } i\text{-ten Atoms} \quad (2.2)$$

Für eine VEC unter 6,87 wurden nur BCC und über 8 nur FCC Kristallstrukturen erzeugt. Eine Komposition mit einer VEC zwischen 6,87 und 8 kann sowohl FCC, BCC als auch gleichzeitiges Auftreten beider Kristallstrukturen aufweisen. Je höher der Mangananteil in der HEA, desto unzuverlässiger wird diese vorhersage [5].

2.1.3. Vier „Core“-Effekte der HEAs

Hoch-Entropie-Legierungen weisen vier „Core“-Effekte auf, die sie auszeichnen [16].

1. *Der Effekt der hohen Entropie:*

Gemäß der Gibbsschen Phasenregel [4] werden mehr als nur zwei Phasen erwartet, doch FCC und BCC Kristallstrukturen sind mit Abstand die häufigst Geformten. Auch bleiben diese beiden Phasen thermisch stabil, was nach Gleichung (2.1) der hohen Mischungsentropie zugeschrieben wird.

2. *Der Effekt der Gitterverzerrung:*

Dass Atome mit verschiedenen Radien im Kristallgitter statistisch verteilt sind verursacht ungleichmäßige Abstände zwischen den Gitterpunkten. Damit ist das Kristallgitter verzerrt, die Legierung härter und ein schlechterer Wärme- sowie elektrischer Leiter, im Vergleich zu konventionellen Legierungen.

3. *Der Effekt der sogenannten „sluggish diffusion“:* Diffusion von Atomen in HEAs ist ein besonders langsamer Prozess im Vergleich zu konventionellen Legierungen. Darauf weist das Formen von Nanokristallen beim Abkühlen hin, während die HEAs mit

Schmelzverfahren hergestellt werden. Dieses Verhalten lässt auf mikrostrukturelle Stabilität schließen und wird durch Schwierigkeiten mit Substitutionsdiffusion bei HEAs untermauert. Dem liegen wahrscheinlich die hohen Aktivierungsenergien zugrunde, die durch die statistische Verteilung der Elemente im Kristallgitter und damit verbundenen variierenden Bindungspartnern und ihren Energien begründet ist.

4. *Der „Cocktail“-Effekt:* Ursprünglich als Umschreibung für die angenehme und interessante Mischung, die die HEAs darstellen, gedacht. Etablierte sich als Erinnerung daran, dass diese Form der Legierung nicht vorherzusagende und unerwartete Synergien bereit halten kann.

2.2. Magnetismus

In diesem Unterkapitel erläutere ich kurz grundlegende magnetische Eigenschaften.

2.2.1. Magnetische Momente

Elektronen sind die Ursache von Magnetismus, jedes besitzt durch seine quantenmechanische Natur einen Spin damit ein magnetisches Moment. Elektronen in einem Atom befinden sich in Orbitalen und diesen besetzten Orbitalen kann ebenfalls ein magnetisches Moment zugeordnet werden. Die magnetischen Momente der Spins und der Orbitale koppeln dann je Atom zu einem gesamten magnetischen Moment $\vec{\mu}_J$.

Welche Orbitale besetzt werden, welchen Spin die besetzenden Elektronen aufweisen und wie die Kopplung dargestellt wird, hängt vom Pauliprinzip und den Hundschen Regeln ab [21, S. 679 f.].

2.2.2. Die makroskopische Größe der Magnetisierung

Die Magnetisierung eines Materials bedeutet, dass die im Material befindlichen effektiven induzierten (Diamagnetismus) und permanenten (zum Beispiel Para- und Ferromagnetismus) magnetischen Momente $\vec{\mu}_{eff}$ geordnet werden. Diese effektiven magnetischen Momente sind etwa die magnetischen Gesamtmomente $\vec{\mu}_J$ aller Atome im Material. Sie sind in magnetisch geordneten Strukturen, wie dem Ferromagnetismus, spontan ausgerichtet oder, wie im Paramagnetismus, von einem externen Feld ausgerichtet werden.

Wenn diese $\vec{\mu}_{eff}$ überwiegend parallel zueinander ausgerichtet sind, besitzt dieses Material eine Magnetisierung und erzeugt damit ein Magnetfeld.

Wie sich die $\vec{\mu}_{eff}$ in magnetisch geordneten Strukturen ausrichten, hängt von der Austausch-Dipol-Dipol- und Spin-Bahn-Wechselsirkung ab. Der Betrag der Magnetisierung² hängt aber noch von der Temperatur des Materials und dem externen Magnetfeld ab.

Im allgemeinen gilt, je höher die Temperatur des Materials, desto geringer die Magnetisierung, bis hin zu der Temperatur, an dem sich die magnetisch geordnete Struktur auflöst und beispielsweise in einen paramagnetischen Zustand übergeht, die Curie-Temperatur T_C . Externe Magnetfelder sorgen für höhere Magnetisierungen.

²Mit dieser Magnetisierung ist nun die vektorielle Summe über alle effektiven magnetischen Momente pro Masse gemeint, allgemein auch als Nettomagnetisierung bezeichnet.

Im paramagnetischen Zustand eines Materials ist die Magnetisierung kleiner als im Zustand seiner ferromagnetischen magnetisch geordneten Struktur und nimmt auch mit steigender Temperatur ab. In diesem Zustand richtet ausschließlich das externe Magnetfeld die $\vec{\mu}_{eff}$ aus.

Zur Vollständigkeit sei noch die Suszeptibilität erwähnt, sie ist ein Maß für die Änderung der Magnetisierung nach dem externen Feld. wie sich die Magnetisierung mit der Temperatur ändert wird auch durch die Suszeptibilität ausgedrückt, denn sie ist die von der Temperatur abhängige Größe [21, S. 674-676, 724].

Mit dieser Größe und ihrem Verhalten wird bestimmt, welche Form des Magnetismus ein Material aufweist. Suszeptibilitäten von paramagnetischen Materialien liegen zwischen 0 und 10^{-4} [21, S. 667], während die von ferromagnetischen Materialien weit über 1 liegen und Werte in der Größenordnung von 10^5 erreichen können [14].

Für genauere Charakterisierungen der magnetischen Eigenschaften eines Materials, werden die Sättigungsmagnetisierung M_S und Koerzitivfeldstärke H_C angegeben.

M_S beschreibt die höchst mögliche Magnetisierung, in Abhängigkeit von der Temperatur, des Materials. An diese konvergiert die Magnetisierung für $\vec{H}_{ext} \rightarrow \infty$ [21, S. 748].

H_C beschreiben die benötigten externen Magnetfeldstärken, um die Magnetisierung umzudrehen. Diese können nur für Materialien mit magnetisch geordneten Strukturen angegeben werden, denn nur sie können ohne externe Magnetfelder auch eine Magnetisierung aufweisen [21, S. 748].

2.2.3. Bestimmung der Curie-Temperatur

Zur Bestimmung der Curie-Temperatur suche ich gemäß der Landau-Theorie nach den lokalen Minima der ersten Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur $\frac{dM}{dT}$. So ein lokales Minimum weist auf die Curie-Temperatur hin [8].

2.2.4. Energiebeitrag von externen Magnetfeldern zur Gibbs-Energie

Thermodynamische Systeme streben immer den Zustand niedrigster Energie an. In meiner Arbeit betrachtete ich ein System mit fester Teilchenanzahl, dem die Zustandsgrößen Temperatur T , Druck p und externes Magnetfeld \vec{H}_{ext} vorgegeben werden [21, S. 674]. So ist die zu minimierende Energie die Gibbs-Energie $G(T, p, \vec{H}_{ext})$ der Gleichung (2.3)³, mit den weiteren Zustandsgrößen der inneren Energie U , der Entropie S , des Volumens V und dessen Magnetisierung \vec{M} pro Masse m .

$$G(T, p, \vec{H}_{ext}) = U - TS + pV - m\mu_0\vec{M} \cdot \vec{H}_{ext} \quad \text{mit } \mu_0 \text{ als magnetische Feldkonstante} \quad (2.3)$$

Der Beitrag $-m\mu_0\vec{M} \cdot \vec{H}_{ext}$ ist die Zeeman-Energie, die minimal wird, wenn sich alle magnetischen Momente $\vec{\mu} = m\vec{M}$ parallel zu einem externen Magnetfeld ausrichten.

Für thermodynamische Berechnungen wird das totale Differential der Gibbs-Energie dG benötigt. Die Gleichung (2.4) für dG folgt aus dem totalen Differential der inneren Energie

³Keine der Größen ist in diesem Kapitel normiert. Erst in Unterkapitel 2.3 ist die Entropie auf 1 kg normiert.

$dU = TdS - pdV$ bei fester Teilchenanzahl und gleichen vorgegebenen Zustandsgrößen wie oben.

$$dG = SdT + Vdp - m\mu_0 \vec{M} \cdot d\vec{H}_{ext} \quad (2.4)$$

Mit Gleichung (2.4) kann nun auch die Maxwell-Beziehung (2.6) hergeleitet werden [21, S. 691]. Unter der Annahme, dass \vec{H}_{ext} und \vec{M} parallel zueinander stehen und damit das Skalarprodukt $\vec{M} \cdot \vec{H}_{ext}$ zum Produkt der Beträge $M \cdot H_{ext}$ wird.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \right) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \right) \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_T = m\mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \quad (2.6)$$

Diese Energiebetrachtung bietet sich besonders für eine Herleitung der Berechnungen zum magnetokalorischen Effekt in Unterkapitel 2.3 an, wobei S_M der magnetische Anteil der Entropie ist.

2.3. Magnetokalorischer Effekt (MCE)

In diesem Unterkapitel beschreibe ich, was der magnetokalorische Effekt ist und wie seine Auswirkung berechnet wird. Des weiteren zeige ich auch die Anwendung des magnetokalorischen Effektes in Wärmepumpen, wie beispielsweise Kühlschränken, um den dafür genutzten Zyklus zu motivieren.

2.3.1. Isotherme Entropieänderung im MCE

Magnetokalorischer Effekt wird die Temperaturänderung eines Materials genannt, die durch eine Änderung der Magnetisierung \vec{M} in einem externen Magnetfeld \vec{H}_{ext} hervorgerufen wird. Dieser Effekt ist reversibel und kann deswegen für Wärmepumpen genutzt werden.

Gemäß der Zeeman-Energie werden die magnetische Momente $\vec{\mu}$, im Material, durch das externe Magnetfeld ausgerichtet. Das erhöht, im thermodynamischen Sinn, die Ordnung in der magnetischen Struktur des Materials. Da sich viele der $\vec{\mu}$ in Zuständen energetisch günstigster Ausrichtungen befinden.

Dadurch wird der Betrag der Entropie S_M in der magnetischen Struktur des Materials um ΔS_M vermindert.

Es muss sich demnach um eine negative Größe handeln.

Da die gesamte Entropie $S = S_M + S_{el} + S_{ph} + S_{ext}$ nicht vernichtet werden kann, muss ΔS_M umverteilt werden. Sie kann in ein externes Wärmebad S_{ext} abfließen und im Material zu einer Erhöhung der Entropie von Elektronen S_{el} und Phononen S_{ph} führen.

Im adiabatischen Fall, in dem ΔS_M in kein äußeres Wärmebad übergehen kann, resultiert das im Anstieg der Temperatur des Materials. Beziungsweise, weil die Energie eine Erhaltungsgröße ist, muss die Verringerung der Zeeman-Energie der $\vec{\mu}$, zur Erhöhung anderer Energien im Material beitragen [21, S. 689-692].

ΔS_M kann mit Hilfe der isotherme Entropieänderung ΔS_{iso} ermittelt werden und wird der Konvention nach pro Kilogramm Material angegeben. ΔS_{iso} ist die Änderung magnetischer

Ordnung, die zu verschiedenen festen Temperaturen T unter einer Feldänderung von 0 bis \vec{H}_{ext} gemessen wird. Wenn nun angenommen wird, dass Magnetisierung \vec{M} und externes Feld \vec{H}_{ext} parallel zueinander stehen, führt das zu Gleichung (2.7). Dabei muss nur noch der Betrag des externen Feldes H_{ext} betrachtet werden.

$$\Delta S_{iso}(T, H_{ext}) = \int_0^{H_{ext}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (2.7)$$

Mit der Maxwell-Beziehung 2.6 lässt sich der Gleichung (2.7) mit der Magnetisierungsänderung nach der Temperaturänderung, bei festem angelegten Feld, zu Gleichung (2.8) umformen.

$$\Delta S_{iso}(T, H_{ext}) = \mu_0 \int_0^{H_{ext}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2.8)$$

Für meine Berechnungen nähere ich $\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$ mit $\frac{M(T_2, H) - M(T_1, H)}{T_2 - T_1}$ zum finalen Gleichung (2.9) [27]. Dabei ist $T_2 > T_1$ und $T' = \frac{T_2 + T_1}{2}$.

$$\Delta S_{iso}(T', H_{ext}) = \mu_0 \int_0^{H_{ext}} \left(\frac{M(T_2, H) - M(T_1, H)}{T_2 - T_1} \right) dH \quad (2.9)$$

Zur Berechnung von ΔS_{iso} ist die Magnetisierung ausschlaggebend, die im Experiment Temperatur- und Feldabhängig gemessen werden kann.

Ich weise hier darauf hin, dass ΔS_{iso} ebenso eine negative Größe sein muss, wie ΔS_M es ist, um den MCE zu beschreiben. Im inversen MCE, den ich hier nicht untersuche, hätte positive Werte für ΔS_{iso} .

Wie in Unterkapitel 2.2.2 beschrieben, ist die Änderung der Magnetisierung nach der Temperatur $\frac{\partial M}{\partial T}$ besonders groß beim Übergang vom paramagnetischen Zustand eines Materials in einen Zustand magnetisch geordneter Struktur. Deswegen ist der Magnetokalorische Effekt nahe der Curie-Temperatur T_C besonders groß und Materialien mit einer T_C nahe der gesuchten Kühltemperaturen werden gesucht.

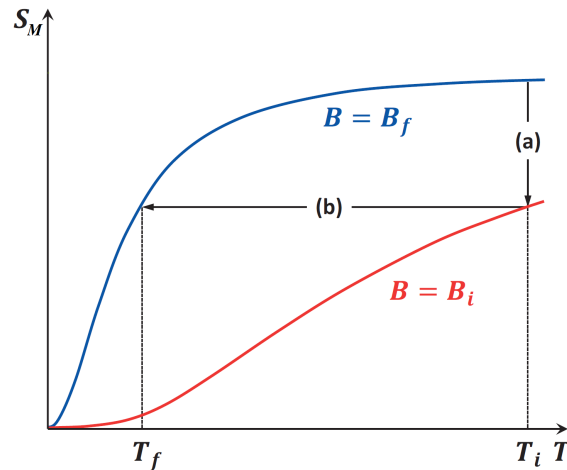


Abb. 2.2.: Verlauf des magnetischen Anteils der Entropie S_M in Abhängigkeit von der Temperatur T und verschiedenen magnetischen Flussdichten $\mu_0 H_i = B_i \gg B_f = \mu_0 H_f$. Mit eingezeichneten Übergängen für die isotherme Entropieänderung durch Erhöhen (a) und adiabatische Abkühlung von T_i nach T_f durch Verringern des anliegenden Feldes (b) [21, S. 692]

2.3.2. Anwendung des MCE im Beispiel der Wärmepumpe

Mit dem vorangegangenen Teil dieses Unterkapitels, kann nun der Zyklus einer Wärmepumpe beschrieben werden.

Als Beispiel möchte ich den Kühlzyklus eines Kühlschranks beschreiben, der in Abbildung 2.3 schematisch skizziert ist. Dieser Zyklus kann in vier sich wiederholenden Schritten dargestellt werden [13]:

1. *Adiabatische Magnetisierung:*

Das entmagnetisierte magnetokalorische Material der Temperatur T ist thermisch isoliert und wird in ein Magnetfeld H gebracht. Dabei wird es magnetisiert und um ΔT_{ad} erwärmt, weil die Entropieänderung der magnetischen Struktur in die gleichmäßigere Verteilung der Besetzung der Zustände von Phononen und Elektronen übergeht.

2. *„Isomagnetische“ Abkühlung:*

Das magnetisierte magnetokalorische Material der Temperatur $T + \Delta T_{ad}$ wird an die äußere Umgebung des Kühlschranks der Temperatur T gekoppelt. Dabei gibt es Entropie in Form von Wärmeenergie $-Q$ ab und kühlt auf die Temperatur T ab.

3. *Adiabatische Entmagnetisierung:*

Das magnetisierte magnetokalorische Material der Temperatur T wird thermisch isoliert und aus dem Magnetfeld H gebracht. Dabei wird es entmagnetisiert und kühlt um ΔT_{ad} ab, weil die Entropieänderung umgekehrt zu Schritt 2 verläuft. Ein Teil der Entropie der Gleichbesetzung von Zuständen der Phononen und Elektronen geht in die gleichmäßigere Besetzung der Zustände magnetischer Momente.

4. *„Isomagnetische“ Erwärmung:*

Das entmagnetisierte magnetokalorische Material der Temperatur $T - \Delta T_{ad}$ wird an die innere Umgebung des Kühlschranks der Temperatur T gekoppelt. Dabei nimmt es Entropie in Form von Wärmeenergie Q auf und wird auf die Temperatur T erwärmt.

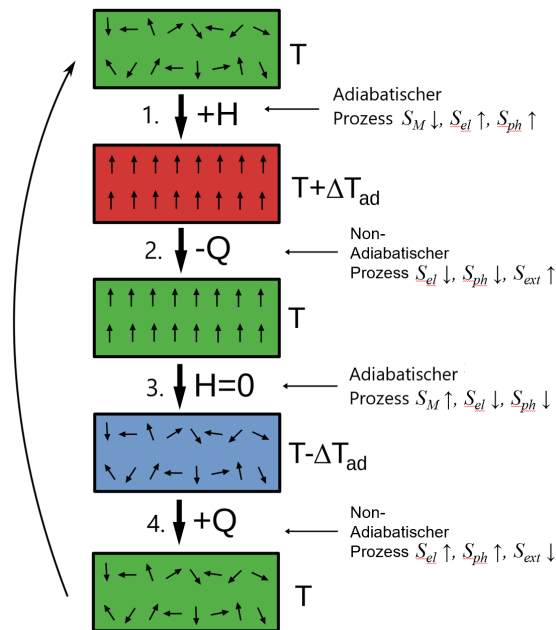


Abb. 2.3.: Skizze eines Kühlzyklus in einen Kühlschrank [19], nummeriert nach den vier oben genannten Schritten.

3. Proben: Auf Mn, Fe, Ni, Ge und Si basierende Hoch-Entropie-Legierungen

Ich untersuchte vier Kompositionen von HEAs, die über sechs verschiedene Zeitspannen in der sogenannten „High Energy Ball Mill“, dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Herstellungsverfahren, hergestellt wurden.

1. **MnFeNiGe**
2. **MnFeNi(GeSi)_{12.5}**
3. **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**
4. **MnFeNiGeSi**

Die Kompositionen bestehen aus Mangan (Mn), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Germanium (Ge) und Silizium (Si). HEAs aus diesen Elementen zeigten große isothermische Entropieänderungen von bis zu $-13.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei einem maximalen Feld von 2.5 T [11].

Ich habe mit einer Feinwaage Pulver der Elemente der Reinheit über 99% auf $1 \pm 0.3 \text{ mg}$ abgewogen, dass von jeder Komposition sechs mal 15 g zur Verfügung stehen.

3.1. Parameter zur Bildung von HEA-Mischkristallen meiner Proben

In der Tabelle 3.1 berechnete ich die Parameter, die nach Unterkapitelabschnitt 2.1.2 die genannten Kriterien erfüllen sollen. Die Kompositionen weisen dabei eine VEC nahe Mangan

auf, sollen aber keine komplexe kubische Struktur wie Mangan aufweisen. Als Strukturen von **MnFeNiGe**, **MnFeNi(GeSi)_{12.5}** und **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}** erwarte ich BCC+FCC und für **MnFeNiGeSi** eine BCC. Zudem ist Mangan selbst enthalten, das erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Strukturen von der Vorhersage abweichen, gemäß Unterkapitelabschnitt 2.1.2. Auch liegen die blau markierten Werte unterhalb der empirisch bestimmten Bereiche der Parameter.

Tab. 3.1.: Berechnete Werte der Parameter zur Bildung der HEA-Mischkristalle und deren Strukturvorhersage aus 2.1.2. Mischungsenthalpie und -entropie ΔH_{mix} und ΔS_{mix} , mittlere Schmelztemperatur \bar{T}_m , Parameter Ω , Differenz der Atomradien δ_r und Elektronegativitäten δ_χ .

<i>Komposition</i>	ΔH_{mix} [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [R]	\bar{T}_m [K]	Ω	δ_r [%]	δ_χ	VEC
MnFeNiGe	-13.9	1.39	1567.4	1.31	3.7	0.09	7.25
MnFeNi(GeSi)_{12.5}	-19.5	1.56	1626.8	1.08	4,8	0.09	7.25
Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}	-21.5	1.60	1607.3	1	4.9	0.09	6.89
MnFeNiGeSi	-22	1.61	1591.3	0.97	5.0	0.08	6.60

4. Herstellungs- und Analyseverfahren

Im Folgenden werde ich die grundlegende Funktionsweise sowie Vorteile der „High-Energy“-Kugelmühle als Herstellungsverfahren herausstellen und auch die Grundlagen zu Analyseverfahren der Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Magnetometrie erläutern.

4.1. Die „High Energy Ball Mill“ (HEBM)

Sie ist eine hochleistungsfähige Variante einer normalen Kugelmühle. Dazu werden in eine Mahltrommel Elementpartikel bis zu einigen hundert Mikrometern Durchmesser zum Legieren eingebracht. Zusammen mit den Partikeln werden Kugeln von einigen Millimetern Durchmesser aus Edelstahl hinzugefügt, sie sind die mahlenden Objekte der Kugelmühle. Dabei ist das Massenverhältnis von der Gesamtzahl der Kugeln zur Masse des gesamten Pulvers ein wichtiger Parameter.

Die so gefüllte Mahltrommel rotiert bis zu 1800 mal pro Minute um sich selbst und bringt damit die Kugeln zu energiereichen Stößen mit dem Puder, daher der Name der „High-Energy“-Kugelmühle. Normale Kugelmühlen ermöglichen lediglich die Hälfte der Rotationsgeschwindigkeit [10].

Diese Stöße deformieren das Pulver nicht nur elastisch und inelastisch, sondern schmieden das Pulver zusammen. Wichtige Größen dafür sind die Höhe der Rotationsgeschwindigkeit der Mahltrommeln, die Kugelanzahl, deren Gewicht und ihrer stoßenden Fläche, beziehungsweise deren Kugelradius.

Dieses Verfahren sticht besonders durch die Möglichkeit heraus, homogen Elemente in Legierungen zu vereinen, deren Schmelzpunkte viele 100 K auseinander liegen. Die „High-Energy“-Kugelmühle stellt außerdem schon nach ein bis drei Stunden Hoch-Entropie-Legierungen als Mischkristalle her und nicht erst nach zehn oder hunderten Stunden [24].

Um Verunreinigung durch Oxidation während des Mahlprozesses zu vermeiden, kann die Atmosphäre aus Luft in den Mahltrommeln zu einer aus Argon verändert werden. Dazu

wird die Luft abgepumpt und Argon in die Mahltrommel geleitet. Um Partikelgrößen des Pulvers zu reduzieren und Pulverreste von Mahltrommelwand und Kugeln zu lösen, kann der Mahlprozess in einem Lösemittel wie Isopropanol durchgeführt werden, um das Pulver darin zu lösen und weiter zu mahlen.

In meinem Aufbau wird die Variante der Planeten-Kugelmühle verwendet, in der Mahltrommeln auf einem Sonnenrad sitzen. Die Rotationsgeschwindigkeit kann für das „Sonnenrad,“ bis auf 900 Rotationen pro Minute eingestellt werden, dabei rotieren die Mahltrommeln entgegengesetzt mit der doppelten Rotationsgeschwindigkeit des Sonnenrads. Die Mahltrommeln werden während sie rotieren mit Wasser bespritzt, um Überhitzung beim Herstellungsprozess zu verhindern.

4.1.1. Durchführung: Synthese der nanokristallinen HEA-Proben

Meine Pulvermischungen Partikelgrößen von unter 250 µm auf, während die Kugeln aus rostfreiem Stahl, mit Anteilen von Chrom (maximal 20%) und Nickel (maximal 15%), sind und einen Durchmesser von 6 bis 10 mm haben.

Diese Mischungen füllte ich in die Mahltrommeln und verschloss diese. Durch Ventile konnte aus den Mahltrommeln zuerst Luft heraus und dann Argon hinein gepumpt werden. Das wiederholte ich zwei drei mal, um in den Trommeln eine möglichst reine Argonatmosphäre mit 4 bar Druck zu erzeugen. Der erhöhte Druck dient der Reduzierung der Wahrscheinlichkeit von Oxidation.

Die fertig präparierten Mahltrommeln wurden nun in der HEBM montiert und ich konnte den Mahlvorgang über eine Steuereinheit mit einstellbarer Rotationsgeschwindigkeit und Dauer des Vorgangs starten.

Die Rotation des Sonnenrades stellte ich auf 700 Rotationen pro Minute (rpm), was für die Mahltrommeln 1400 rpm bedeutete. Für fünf der sechs Ausführungen jeder Komposition setzte ich die Dauer des Mahlvorganges auf 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min. Für die Sechste nochmal 150 min, wobei danach die Mahltrommel geöffnet, mit Isopropanol (C₃H₇OH) aufgefüllt und für weitere 20 min (in dem Messungen mit „*“ markiert) gemahlen wurde. Für die Sechste kommen die Pulverpartikel von den Ablagerungen an Kugeln und Innenwänden der Mahltrommeln.

Die Mahltrommeln und Stahlkugeln wurden vor jedem Mahlvorgang mit C₃H₇OH beziehungsweise abgespült.

Am Ende eines Mahlvorganges wurde das Pulver der HEAs aus den Mahltrommeln in Phiolen aus Plastik gefüllt und verschlossen, um sie erst für Untersuchungen auf ihre Struktur und magnetischen Eigenschaften wieder zu öffnen.

4.2. Das „Spark-Plasma-Sintering“ (SPS)

Diese Art des Heißpressverfahrens fügt feinkörnige Werkstoffe durch viskoses fließen und partiellem Aufschmelzen zu einem zusammenhängenden Material zusammen. Dazu werden die feinen Partikel des Werkstoffs in einen Hohlzylinder aus Graphittiegel gegeben, in den von beiden Seiten zylinderförmige Stempel hineingefahren werden.

Der feinkörnige Werkstoff wird unter einen Druck von bis zu 150 MPa gebracht und während dessen bis zu 30 min, unter maximal 10 V Gleichspannung, von 1 bis 50 kA Strom durchflos-

sen [1].

Dieser Stromfluss ist maßgeblich für das Sintern verantwortlich. Dadurch können die Partikel der Werkstoffe versintert werden, ohne ihre Schmelztemperatur zu erreichen, was die Kristallstruktur des gesamten Materials verändern und die Homogenität vermindern könnte [23].

4.2.1. Durchführung: Konsolidierung der nanokristallinen HEA-Proben

In meinem Fall wurden sogenannte „bulk“-Proben für 10 min mit SPS bei 1073 K konsolidiert.

4.3. Röntgendiffraktometrie, „X-Ray Diffraction“ (XRD) im Englischen

Ein kohärentes paralleles Bündel aus Röntgenstrahlen wird auf eine Kristalloberfläche gerichtet, die modellhaft als Oberfläche eines dreidimensionalen Punktgitters aus Atomen aufgefasst wird. In meinem Fall wird die charakteristische K_α -Linie des Kupfers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ im Vakuum als Röntgenquelle genutzt.

Die Röntgenstrahlen werden in dem Kristall elastisch reflektiert und von einem Detektor aufgenommen [3]. Sie dringen dabei 0.01 bis 1 μm in Kristalle ein und so kann auch nur die Kristallstruktur in diesem Bereich untersucht werden [6].

Ein Diffraktogramm wird erstellt, in dem die Intensität über dem zweifachen Einfallswinkel zur Probe aufgenommen wird. Es als Fourieranalyse der periodischen Kristallstruktur zu interpretieren. In ihr sind sogenannte Bragg-Reflexe, auch Peaks genannt, erkennbar, deren Position zur Strukturanalyse und Breite bei halber maximaler Intensität für Aussagen über Kristallitgrößen und mechanischem Stress benutzt wird.

4.3.1. Strukturanalyse mittels allgemeiner Beugungstheorie

In einem Kristall sind die Positionen der Gitterpunkte periodisch fortgesetzt und so lässt sich der Abstand der Gitterpunkte als Abstand zwei paralleler Ebenen mit Gitterpunkten auffassen. Diese Ebenen sind in Kristallen ausgerichtet und ihre Ausrichtung wird mit den sogenannten Millerschen Indizes (hkl) angegeben.

Wenn nun Licht am Kristallgitter elastisch gestreut wird, dann interferieren diese gestreuten Strahlen. Dabei wird das Licht vor und nach der Streuung mit den Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' beschrieben, sie geben damit Richtung im reziproken Raum und mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda = |\vec{k}'|$ die Wellenlänge an. Die Intensität I der Interferenz ist davon abhängig, an wie vielen N Gitterpunkten und mit welcher Phase das Licht gestreut wird sowie von den Positionen der Gitterpunkte zueinander und der Wechselwirkung mit den Atomen selbst. Im Fall der Diffraktometrie sind Lichtquelle und Detektor so weit von der Probe entfernt, dass das Licht als ebene Welle statt einer Kugelwelle beschreiben werden kann.

Damit es zu konstruktiver Interferenz kommt, dürfen reflektierte Wellen keine Phasendifferenz aufweisen. Das ist genau dann der Fall, wenn der Unterschied der Welle $\vec{k}' - \vec{k} = \Delta\vec{k}$ einem reziproken Gittervektor $\vec{G} = \Delta\vec{k}$ entspricht. Dies folgt aus dem Umstand, dass das periodische Gitter mit der Fourieranalyse in den reziproken Raum überführt und dort durch Periodizitäten beschrieben werden kann. Deswegen ist besonders der reziproke Gittervektor

von Bedeutung, er beschreibt den Normalenvektor einer Schar von parallelen Gitterebenen und kann durch die Millerschen Indizes ausgedrückt werden.

Die Streuung am Gitterpunkt wird über eine Summe ihrer Basisatome ausgedrückt. In ihr werden die Wechselwirkung von Atom und Licht im Atomformfaktor f_b und die Position \vec{r}_b , vom Zentrum des Gitterpunktes aus, durch den Faktor $\exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_b)$ berücksichtigt. Die Proportionalität (4.1) zur Intensität

$$I \propto N \sum_b f_b \exp(i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_b) \quad (4.1)$$

kann vereinfacht werden (4.2), wenn alle $f_b = f$ identisch sind. Das ist der Fall für gleiche Atome oder in chemisch ungeordneten Strukturen, wie Mischkristallen, die keine präferierten atomare Nachbarn aufweisen.

$$I \propto Nf \sum_b \exp(i\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{r}_b) \quad (4.2)$$

Verschiedene Kristalle können, im Modell der Punktgitter, auch verschiedene Gittertypen, wie beispielsweise FCC und BCC, aufweisen. Das kann dazu führen, dass die Reflexe einiger Winkel ausgelöscht werden. Dann liegen in der gleichen Ausrichtung zwei Ebenenpaare, deren Abstand genau so groß ist, dass sich die Gangunterschiede der reflektieren Lichtwellen um die Hälfte der Lichtwellenlänge unterscheiden. So können zu den Gittertypen die sichtbaren Reflexe und ihre zugehörigen Millerschen Indizes in Tabelle 4.1 angegeben werden[21, S. 62-78].

Tab. 4.1.: Sichtbare Reflexe der Der Gittertypen FCC und BCC, in Abhängigkeit von den Millerschen Indizes h , k und l .

<i>Gittertypen</i>	<i>Sichtbare Reflexe</i>
FCC	h, k und l sind jeweils gerade oder ungerade
BCC	$h + k + l =$ gerade

Der Zusammenhang zwischen den Millerschen Indizes (hkl) und dem Gitterebenenabstand d über dem Gitterparameter a und kleinsten reziproken Gittervektor einer Ebenenschar \vec{G}_{min} in Gleichung (4.3) klar [2][21, S.70]. Der Gitterparameter a stellt die Kantenlänge der kubischen Einheitszelle, die kleinste periodisch wiederholte Einheit in einem Kristall, dar.

$$\frac{2\pi}{|\vec{G}_{min}|} = d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.3)$$

Hier ist nun auch die Analogie zur Bragg-Bedingung erkennbar, die mit dem reziproken Gittervektor \vec{G} und dem Wellenvektor \vec{k} in Gleichung (4.4) konstruktive Interferenz in Abhängigkeit vom Einfallswinkel θ zur Probe angibt [21, S. 70].

$$|\vec{G}| = 2|\vec{k}| \sin \theta \quad (4.4)$$

4.3.2. Rietveld-Methode zur Analyse der Kristallitgröße und des Mikrostrain

Auch können die Atombindungen in Kristallen Mikrodehnungen η , Mikrostrain genannt, unterliegen und diese Änderung des Abstands von Gitterpunkten, wirkt sich auf die Breite B bei halber maximaler Intensität der Peaks aus. So auch die Kristallitgröße D , denn kleinere Kristallite besitzen weniger Perioden, was die Halbwertsbreite einer Fourieranalyse erhöht. Kristallite werden die Bereiche genannt, in denen eine ununterbrochene Kristallstruktur in einer räumlichen Ausrichtung vorliegt. Pulverförmige Werkstoffproben liegen meistens als unterschiedlich große Partikel vor, die wiederum aus Kristalliten bestehen.

Durch Gleichung (4.5) können nun mit den Positionen der Peaks beim Winkel θ , der benutzten Röntgenwellenlänge λ und der Breite B die Größen η und D bestimmt werden [18].

$$B \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + \eta \sin \theta \quad (4.5)$$

4.4. Rasterelektronenmikroskopie, „Scanning Electron Microscope“ (SEM) im Englischen

Ein fokussierter Strahl aus Elektronen, die mit der Größenordnung von 10 kV beschleunigt wurden, rastert über meine Probe. In meinem Fall sind es 15 kV. Diese Elektronen regen gebundene Elektronen in der Probe zu charakteristischer Dipolstrahlung an, die mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht werden. Die Elektronen des Strahls können gestreut werden und Elektronen auslösen, die über den Sekundärelektronen Modus (SE) analysiert werden können [20]. Die Analyse dieser Effekte bezieht sich auf den beleuchteten Bereich und durch die begrenzten Eindringtiefe von Elektronen auf die obersten nm bis μm der Probe [21, S. 88]. Mit diesen Effekten kann ich die atomare Konzentration in und den Durchmesser von einzelnen Partikeln der Proben untersuchen.

4.4.1. Untersuchung der HEA-Elementzusammensetzung mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit der Anregung charakteristischer elektromagnetischer Dipolstrahlung kann auf die Konzentration der Elemente in einem Bereich meiner Probe geschlossen werden. Denn die, durch Relaxieren der in einem Atom angeregten Elektronen, ausgesendete Strahlung ist spezifisch für jedes Element.

Ich führe ein sogenanntes „Mapping“ durch. Dabei wird der, im SEM betrachtete, Probenausschnitt von der Software in Sektionen unterteilt, die im Bild, der sogenannten „Map“, als Pixel erkennbar sind. Auf jeden Pixel strahlen dann einige Sekunden lang Elektronen mit 15 keV ein und die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung wird aufgenommen. Der Pixel erscheint in den Farben der Elemente, für die die entsprechende Röntgenstrahlung detektiert wurde. Wenn ein Pixel in einer bestimmten Farbe erscheint, kann keine Aussage über die genaue Menge des entsprechenden Elements getroffen werden. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird für die gesamte Map aufgenommen und führt am Ende zu einer Aussage über die Verhältnisse der Elemente der gesamten Map.

Da sich immer Signale von Sauerstoff und Kohlenstoff messen lassen, weil die Probe zur Messung in Kontakt mit der Umgebungsluft kommt, werde diese Signale ignoriert.

4.4.2. Bestimmung der HEA-Pulver Partikelgrößen mittels Sekundärelektronen Modus (SE)

Die Sekundärelektronen besitzen eine Energie von einigen Elektronenvolt und geben Auskunft über die Form und die Größe von Partikeln im bestrahlten Bereich. Ich nutze den sogenannten „Through-the-Lens“-Detektor (TTL) oder auch „Inlense“-Detektor, mit solchen werden die Umrisse einzelner Partikel meiner Probe betrachtet. Dabei erscheinen dem Detektor zugewandte Flächen und höher liegende Objekte heller, als ihm abgewandte Flächen oder tiefer liegende Objekte. Auch können Partikel überschattet werden, wenn sie teilweise oder von überschatten, die dennoch entdeckt werden, weil die Elektronen mit Magnetfeldern abgesaugt werden. Höhen von Strukturen können ohne weitere Sensoren nicht bestimmt werden, wenn unbekannt ist, in welchem Winkel eine Struktur zum einfallenden Strahl verkippt ist [7].

4.5. Magnetometrie mit dem „Vibrating Sample Magnetometer“ (VSM)

Meine Probe wird in ein homogenes Magnetfeld gebracht, mit einem Heizelement verbunden und senkrecht zum angelegten Feld in Schwingung versetzt. Dabei kann die Probe auf Temperaturen von 2 bis 400 K bei einer magnetischen Flussdichte von maximal 16 T gebracht werden. Zwei sogenannte „Pickup“-Spulen sind so montiert, dass die Probe typischer Weise mit 40 Hz zwischen den Spulen oszilliert. Die Probe wird durch das angelegte Feld magnetisiert und erzeugt, durch die Schwingung, in den Spulen eine periodisch schwankende Induktionsspannung. Durch diese Schwankung kann auf die Magnetisierung der Probe geschlossen werden, welche dann in Abhängigkeit von Proben temperatur und angelegtem Magnetfeld angegeben werden kann. Die Magnetisierung wird dazu standardmäßig über eine Sekunde gemittelt [25][26].

5. Auswertung

In diesem Kapitel präsentiere und diskutiere ich meine Ergebnisse. Das umfasst die strukturelle und magnetische Charakterisierung sowie die Berechnung der isothermen Entropieänderung des magnetokalorischen Effektes meiner Kompositionen und einen Vergleich zur Literatur.

5.1. Strukturelle Eigenschaften

Die MnFeNiGe und $\text{MnFeNi}(\text{GeSi})_{12.5}$ -Pulver zeigen eine reine BCC-Struktur schon nach 90 min in der HEBM, vergleiche Abb. 5.1 bis 5.6. Ich habe Manganoxid in den Diffraktogrammen identifiziert und deswegen betrachte ich dessen Peaks nicht als Störung der Struktur der HEAs. Das $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver zeigt nach 120 min eine reine BCC+FCC-Struktur und MnFeNiGeSi keine nach $150 + 20^*$ min in der HEBM, vergleiche hierzu Abb. 5.4 und 5.6.

Für MnFeNiGeSi sind besonders die hohen Peaks bei 79° als eine Störung der FCC+BCC Struktur anzusehen. Nach $150 + 20^*$ min tauchen an den Winkeln 48° und 52° auch höhere Peaks auf, die ebenso nicht zu der BCC+FCC-Struktur passen.

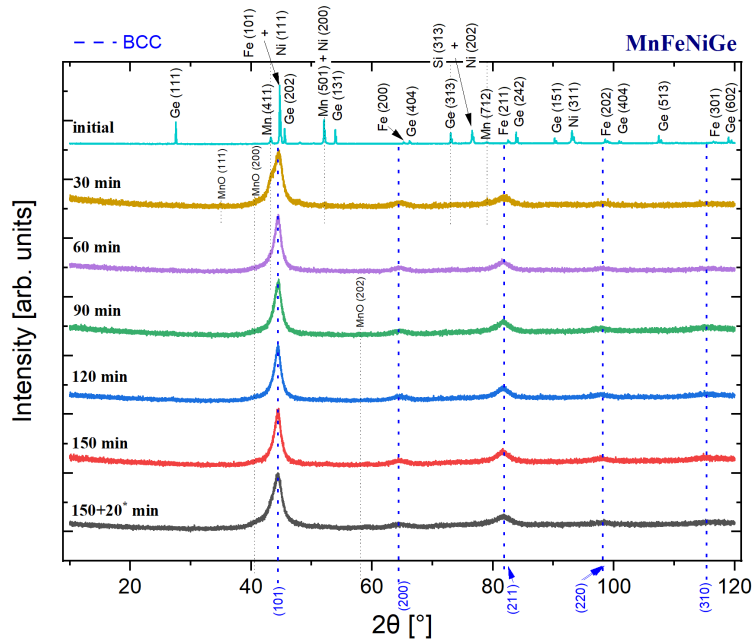


Abb. 5.1.: Diffraktogramme linearer Skalierung von **MnFeNiGe**-Pulver

Jeweils auf ihre höchste Intensität normiert und mit einem Y-Versatz für die Proben der Ausgangselemente (initial) und zu den Herstellungszeiten in der HEBM. Die Peaks der Elemente in der Ausgangsmischung sind identifiziert und in grau gestrichelte Linien zeigen die Präsenz mancher Elemente in den Proben. Blau gestrichelte Linien kennzeichnen die identifizierten Peaks der HEA in BCC-Struktur.

In Tabelle 5.1 sind die Gitterparameter, Kristallitgrößen und Mikrostrain der reinen Strukturen aufgeführt.

Im Vergleich der BCC-Struktur der verschiedenen **MnFeNiGe**-Pulver, von 90 bis 150 + 20* min, schwankt der Gitterparameter unter 1% um ihr Mittel bei 2.888 Å. Die Kristallitgröße schwankt und weist bis zu 21% Abweichung vom Mittelwert 70.3 Å auf, mit dem größten Wert von 82.2 Å für 150 min in der HEBM. Der Mikrostrain steigt durchgehend mit längeren Herstellungszeiten, von 90 auf 150 + 20* min um 45%.

Für die BCC-Struktur der **MnFeNi(GeSi)_{12.5}**-Pulver zwischen 90 und 150 + 20* min Herstellungszeit, bleibt der Gitterparameter etwa konstant bei 2.864 Å, die Abweichungen liegen dabei im Bereich des Fehlers. Die Kristallitgröße bleibt von 90 bis 150 min, unter Berücksichtigung des Fehlers, bei etwa 60.9 Å, bis sie nach 150 + 20* min um 43% abfällt.

Der Gitterparameter der BCC-Struktur von **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulvern, für Herstellungszeiten zwischen 120 und 150+20* min, bleiben konstant bei etwa 2.868 Å, unter Berücksichtigung der Fehler. Ihre Kristallitgröße schwankt dabei bis zu 22% um ihr Mittel von 93.5 Å und auch der Mikrostrain schwankt, mit bis zu 8% um den Mittelwert 0.0154.

Für die FCC-Struktur steigt der Gitterparameter mit längerer Herstellungszeit durchgehend, von 120 auf 150 + 20* min um unter 1%, das liegt außerhalb der angegebenen Fehler. Ihre Kristallitgröße schwankt dabei bis zu 47% um ihr Mittel von 38 Å und auch der Mikrostrain schwankt, mit bis zu 30% um den Mittelwert 0.012.

Die Aufnahmen mit dem SE des SEM, Abb. 5.5 bis 5.8, zeigen für das

Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}-Pulver, nach 120 min in der HEBM, eine breite Verteilung an Partikeldurchmessern, von 1 bis 100 µm.

Für die gleiche Herstellungszeit weist Komposition **MnFeNiGeSi** ähnliche Partikeldurchmesser, nach Abb. 5.7, auf.

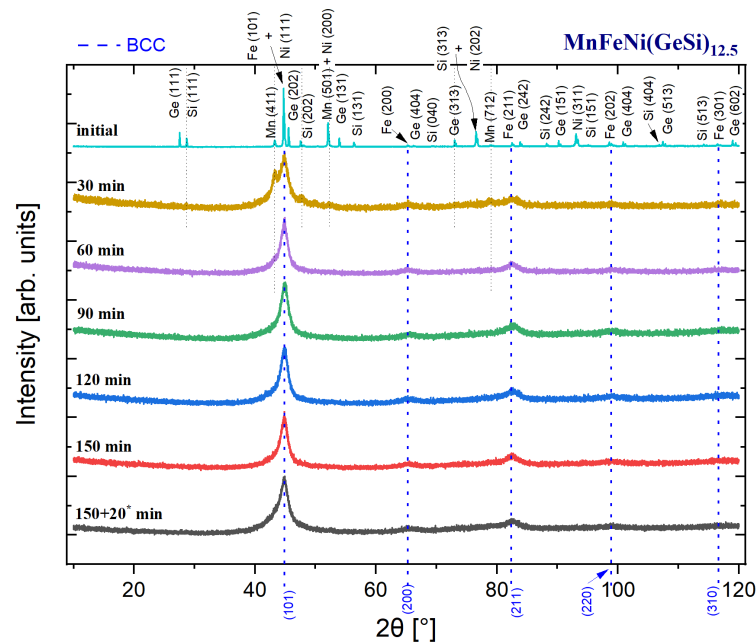


Abb. 5.2.: Diffraktogramme linearer Skalierung von $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ -Pulver

Jeweils auf ihre höchste Intensität normiert und mit einem Y-Versatz für die Proben der Ausgangselemente (initial) und zu den Herstellungszeiten in der HEBM. Die Peaks der Elemente in der Ausgangsmischung sind identifiziert und in grau gestrichelte Linien zeigen die Präsenz mancher Elemente in den Proben nach Herstellungszeiten. Blau gestrichelte Linien kennzeichnen die identifizierten Peaks der HEA in BCC-Struktur.

Wo hingegen Komposition $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi(GeSi)}_{16.65}$ nach 150 + 20* min in der HEBM in Partikeldurchmessern von maximal 10 μm vorliegt.

Für die Komposition $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ zeigt die Messung im SEM mit EDX, Abb.5.8, eine homogene Verteilung der Elemente. Mit einem Fehler von bis zu 2% der EDX-Messung, bestätigen die Verhältnisse der Elemente, dass die geplante Komposition hergestellt wurde.

5.1.1. Diskussion der strukturellen Eigenschaften

Dass in den Kompositionen MnFeNiGe und $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ die reinen Strukturen früher entstehen, kann statistisch begründet werden. Die Zugabe von Silizium verringert die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Legierung bildet und könnte an dem großen Unterschied der Atomradien von Mangan und Silizium liegen. Denn der Atomradius von Silizium ist etwa 15% kleiner als der von Mangan, wohingegen die der anderen Elemente maximal 9% kleiner sind. Somit ist bei Kompositionen mit Silizium die Wahrscheinlichkeit größer, dass in einer lokalen Umgebung das Kriterium zu der Differenz in Atomradien nicht erfüllt ist.

So müssen die Kompositionen $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi(GeSi)}_{16.65}$ und MnFeNiGeSi länger gemahlen werden, damit sich die Elemente gleichmäßiger verteilen können. Dass dieses längere Mahlen die Partikelgröße verringert, bestätigt das Verhalten von 120 min zu 150 + 20* min in der HEBM bestätigt den erwarteten Effekt aus 4.1, dass längeres Mahlen, auch in Isopropanol, kleinere Partikel hervor bringt. Ebenso ist nach der längsten Herstellungszeit die Kristallgröße stets am kleinsten. Dass der Mikrostrain mit längeren Herstellungszeiten steigt, wie es für MnFeNiGe der Fall ist, zeigt, dass das Verfahren der HEBM das Kristallgitter unter hohen Stress setzt diese Methode viel Einfluss auf die Struktur nehmen kann.

Für die Komposition $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi(GeSi)}_{16.65}$ wurde allerdings auch eine hexagonale und

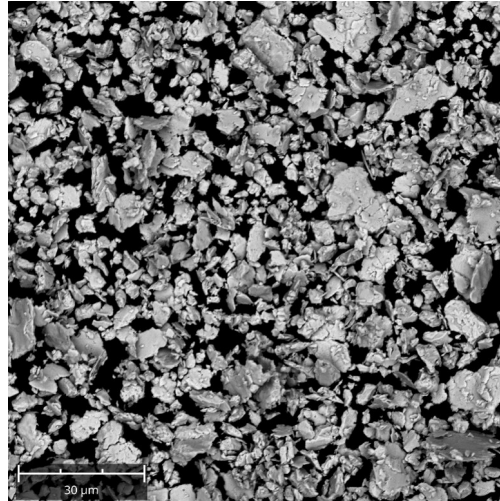


Abb. 5.3.: SEM-Bild mit einem SE-Inlense-Detektor Aufgenommen, von $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ -Pulver nach $150 + 20^*$ min in der HEBM. Ein Ausschnitt zur Veranschaulichung der Verteilung von Partikeldurchmessern.

keine kubische Struktur hergestellt [12]. Das könnte auch an dem hohen Anteil an Mangan in der HEA liegen, der nach G. Sheng, et al. [5] die Struktur variabler machen kann. Genau so nahe liegt die Annahme, dass der Unterschied durch verschiedene Herstellungsverfahren beeinflusst wird.

Der erhöhte Eisenanteil in dem Partikel aus Abb. 5.8 kann einerseits der statistischen Verteilung der Elemente in HEA-Mischkristallen zuzuschreiben sein, aber auch durch Verunreinigungen durch Abrieb vom Eisen der Stahlkugeln in der HEBM begründet sein. Da allerdings kein Chrom detektiert wurde, ist die Verunreinigung durch Material von der Kugel minimal.

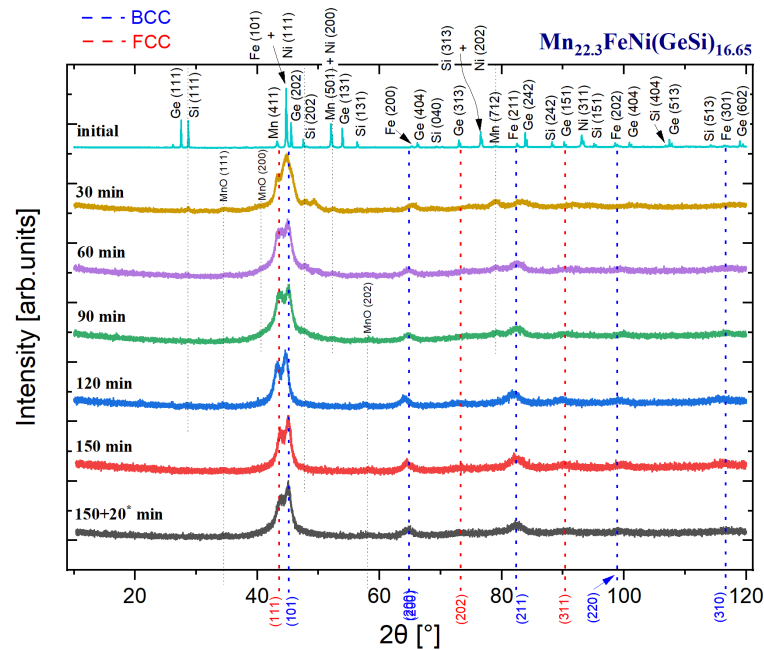


Abb. 5.4.: Diffraktogramme linearer Skalierung von $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver. Jeweils auf ihre höchste Intensität normiert und mit einem Y-Versatz für die Proben der Ausgangselemente (initial) und zu den Herstellungszeiten in der HEBM. Die Peaks der Elemente in der Ausgangsmischung sind identifiziert und in grau gestrichelte Linien zeigen die Präsenz mancher Elemente in den Proben nach Herstellungszeiten. Blau gestrichelte Linien kennzeichnen die identifizierten Peaks der HEA in BCC-Struktur. In rot die der HEA in FCC-Struktur.

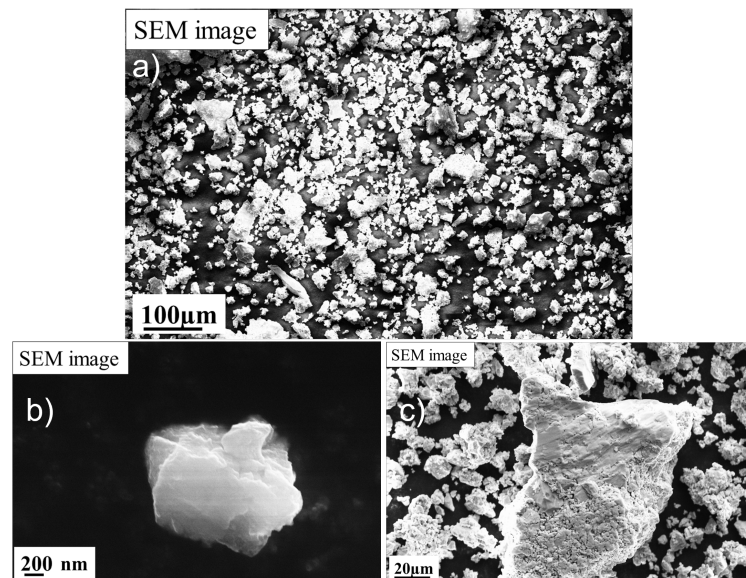


Abb. 5.5.: SEM-Bilder mit einem SE-Inlense-Detektor Aufgenommen, von $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver nach 120 min in der HEBM.
 (a) Ausschnitt zur Veranschaulichung der Verteilung von Partikeldurchmessern.
 (b) 500-fache Vergrößerung zeigt ein kleines Partikel, von etwa 1.2 μm Durchmesser.
 (c) 5-fache Vergrößerung zeigt ein großes Partikel, von etwa 150 μm Durchmesser.

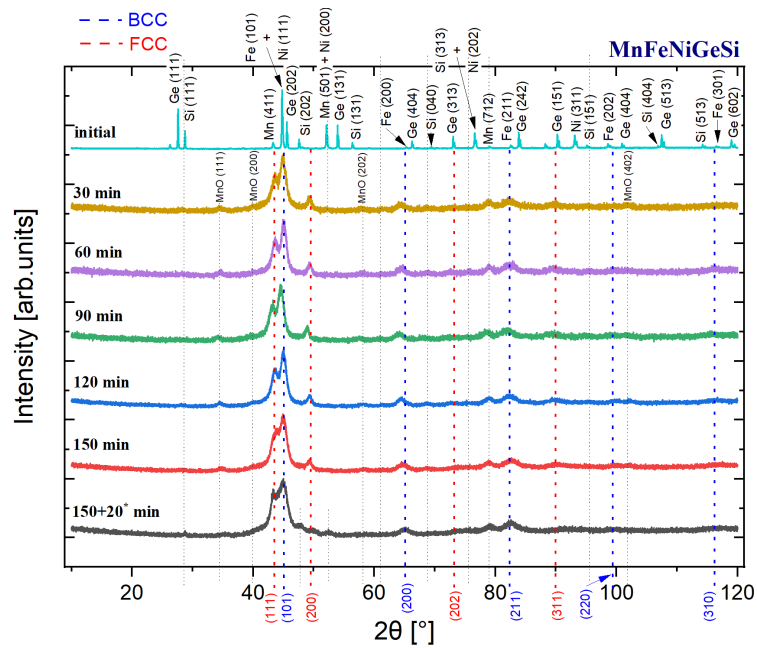


Abb. 5.6.: Diffraktogramme linearer Skalierung von **MnFeNiGeSi**-Pulver

Jeweils auf ihre höchste Intensität normiert und mit einem Y-Versatz für die Proben der Ausgangsmischung (initial) und zu den Herstellungszeiten in der HEBM. Die Peaks der Elemente in der Ausgangsmischung sind identifiziert und in grau gestrichelte Linien zeigen die Präsenz mancher Elemente in den Proben nach Herstellungszeiten. Blau gestrichelte Linien kennzeichnen die identifizierten Peaks der HEA in BCC-Struktur. In rot die der HEA in FCC-Struktur.

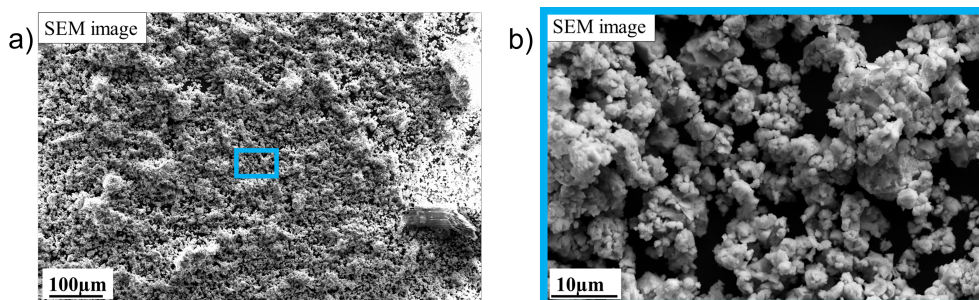


Abb. 5.7.: SEM-Bilder mit einem SE-Inlense-Detektor Aufgenommen, von

MnFeNiGeSi-Pulver nach 120 min in der HEBM.

(a) Ausschnitt zur Veranschaulichung der Verteilung von Partikeldurchmessern. Der grüne Rahmen umgibt den Aufnahmebereich von (b).

(b) 10-fache Vergrößerung zeigt, dass hauptsächlich Partikeldurchmesser um 1 μm vorhanden sind.

Tab. 5.1.: Strukturelle Parameter meiner Proben, berechnet mit MAUD gemäß 5.4 im Anhang.

Komposition	HEBM, [min]	Vermutete Kristallstruktur	Bestimmte Kristallstruktur	Gitterparameter (BCC), [Å]	Kristallitgröße (BCC), [Å]	Microstrain (BCC)	Gitterparameter (FCC), [Å]	Kristallitgröße (FCC), [Å]	Microstrain (FCC)
MnFeNiGe	90	BCC +FCC	BCC	2.8885 $\pm 6 \cdot 10^{-4}$	67.7 ± 0.2	0.00367 $\pm 2 \cdot 10^{-5}$	--	--	--
	120	BCC +FCC	BCC	2.8908 $\pm 7 \cdot 10^{-4}$	77.6 ± 0.6	0.0048 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	--	--	--
	150	BCC +FCC	BCC	2.8888 $\pm 8 \cdot 10^{-4}$	82.2 ± 0.3	0.0062 $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	--	--	--
	150+20*	BCC +FCC	BCC	2.884 ± 0.001	53.6 ± 0.2	0.0066 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	--	--	--
MnFeNi(GeSi)_{12.5}	90	BCC +FCC	BCC	2.865 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	60.4 ± 0.5	--	--	--	--
	120	BCC +FCC	BCC	2.8652 $\pm 9 \cdot 10^{-4}$	61.0 ± 0.2	--	--	--	--
	150	BCC +FCC	BCC	2.8652 $\pm 7 \cdot 10^{-4}$	61.2 ± 0.2	--	--	--	--
	150+20*	BCC +FCC	BCC	2.862 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	42.5 ± 0.2	--	--	--	--
Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}	120	BCC +FCC	BCC +FCC	2.867 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	99 ± 3	0.0156 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	3.627 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	33 ± 2	0.009 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$
	150	BCC +FCC	BCC +FCC	2.869 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	116 ± 5	0.0163 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	3.634 $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	56 ± 7	0.016 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$
	150+20*	BCC +FCC	BCC +FCC	2.868 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$	71 ± 3	0.0142 $\pm 4 \cdot 10^{-4}$	3.636 $\pm 4 \cdot 10^{-3}$	25 ± 1	0.012 $\pm 2 \cdot 10^{-3}$

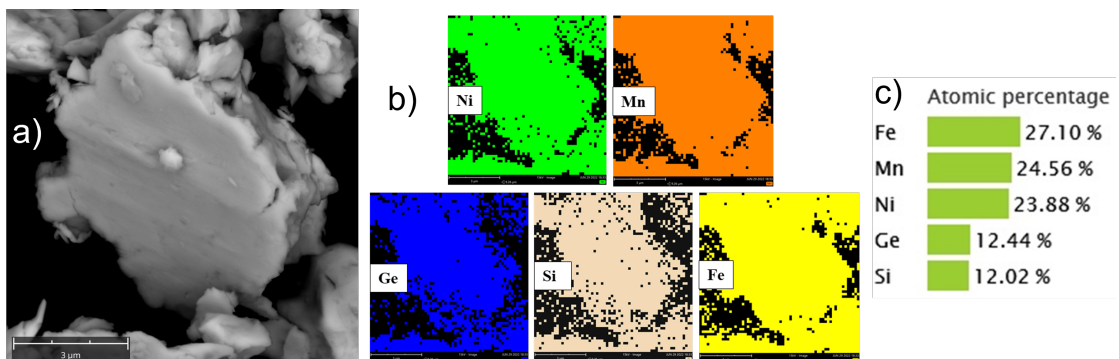
*in C₃H₇OH

Abb. 5.8.: SEM-Bilder, von

MnFeNi(GeSi)_{12.5}-Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM

(a) Aufnahme mit einem SE-Inlense-Detektor: 10-fache Vergrößerung von 5.3 zeigt ein Partikel, von etwa 6 µm Durchmesser.

(b) EDX-,Map“ von (a) zeigt, dass Nickel, Mangan, Silizium, Germanium und Eisen im ganzen Partikel vorhanden sind.

(c) Angabe der Elementkonzentrationen vom gesamten Aufnahmebereich (b) in at.%.

5.2. Magnetische Eigenschaften

Hier möchte ich auf die Größen der Curie-Temperaturen T_C , Sättigungsmagnetisierungen M_S und Koerzitivfeldstärken H_C zur magnetischen Charakterisierung eingehen.

5.2.1. Curie-Temperaturen

Die Messungen der Magnetisierung nach der Temperatur, bei einem Festen angelegten Feld, ist in den Abb. 5.9a), 5.10a), 5.11a) und 5.12a) dargestellt. Sie weisen ab und zu Sprünge auf, die von der Rekalibrierung der Schwingungsfrequenz des VSM herrühren und nichts über das Magnetisierungsverhalten der Proben aussagen. Die Verläufe $\frac{dM}{dT}$ in Abb. 5.9b), 5.10b), 5.11b) und 5.12b). Hier sind die eben genannte Sprünge als lokale Extremstellen sichtbar und werden ignoriert.

In Abb. 5.10 und 5.12 tauchen für die Proben der $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver und MnFeNiGeSi -Pulver nach 120 min in der HEBM zwei Curie-Temperaturen $T_{C,1}$ und $T_{C,2}$ auf.

Für die Komposition $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ konnte die Curie-Temperatur von 120 min zu $150 + 20^*$ min um etwa 27% beziehungsweise 15% bezüglich $T_{C,1}$ beziehungsweise $T_{C,2}$ erhöht werden.

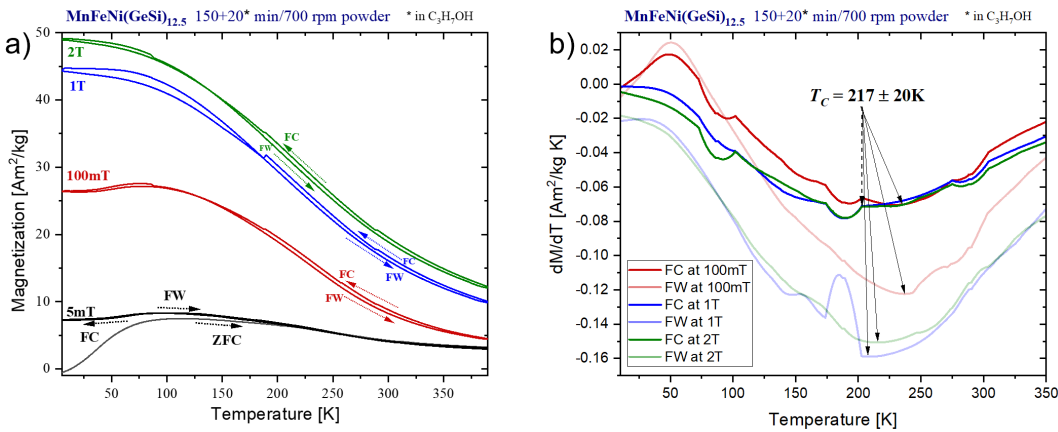


Abb. 5.9.: $\text{MnFeNi}(\text{GeSi})_{12.5}$ -Pulver nach $150 + 20^*$ min in der HEBM.

(a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstanten Flussdichten. Die Pfeile mit Bezeichnung FW bzw. FC stehen für Messungen der Magnetisierung, während die Probe erhitzt bzw. abgekühlt wird.

(b) Magnetisierungsänderung nach der Temperatur, bei verschiedenen Flussdichten in Tesla.

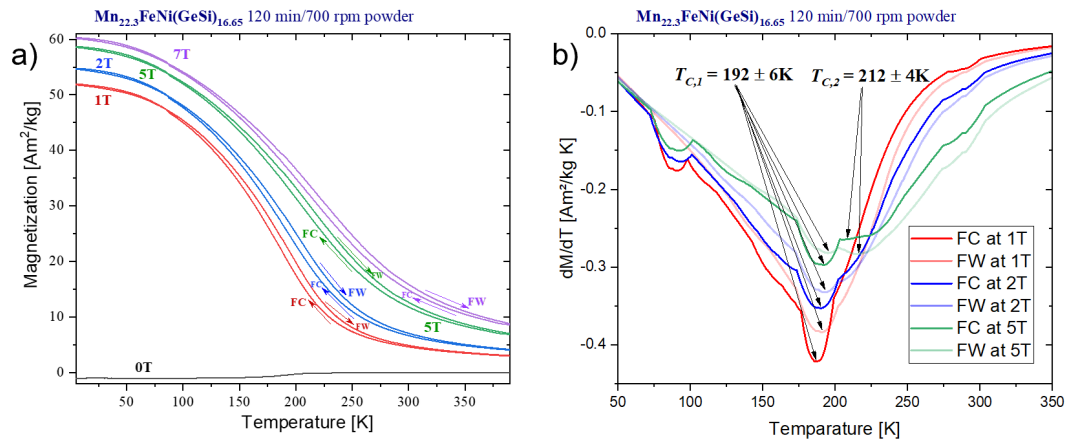


Abb. 5.10.: $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver nach 120 min in der HEBM.

(a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstanten Flussdichten. Die Pfeile mit Bezeichnung FW bzw. FC stehen für Messungen der Magnetisierung, während die Probe erhitzt bzw. abgekühlt wird.

(b) Magnetisierungsänderung nach der Temperatur, bei verschiedenen Flussdichten in Tesla. Hier werden Curie-Temperaturen mit ihren Fehlern angegeben.

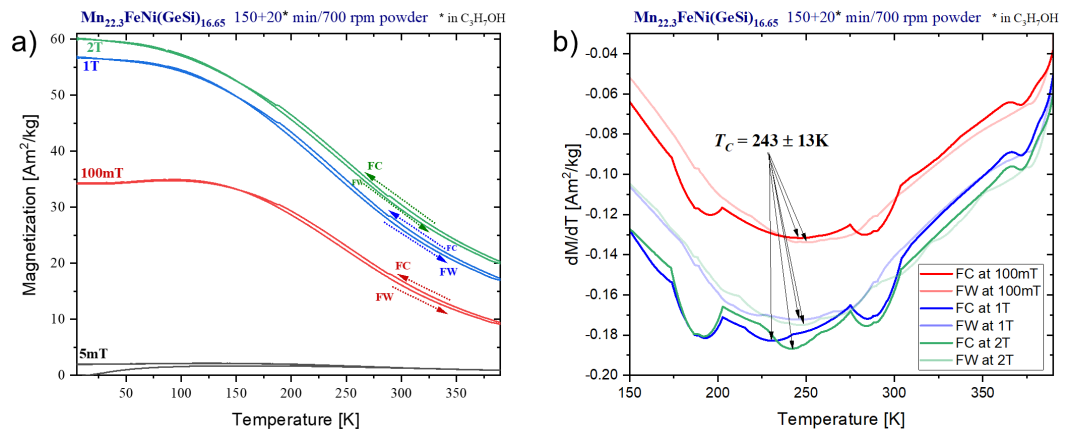


Abb. 5.11.: $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM.

(a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstanten Flussdichten. Die Pfeile mit Bezeichnung FW bzw. FC stehen für Messungen der Magnetisierung, während die Probe erhitzt bzw. abgekühlt wird.

(b) Magnetisierungsänderung nach der Temperatur, bei verschiedenen Flussdichten in Tesla. Hier wird die Curie-Temperatur mit ihrem Fehler angegeben.

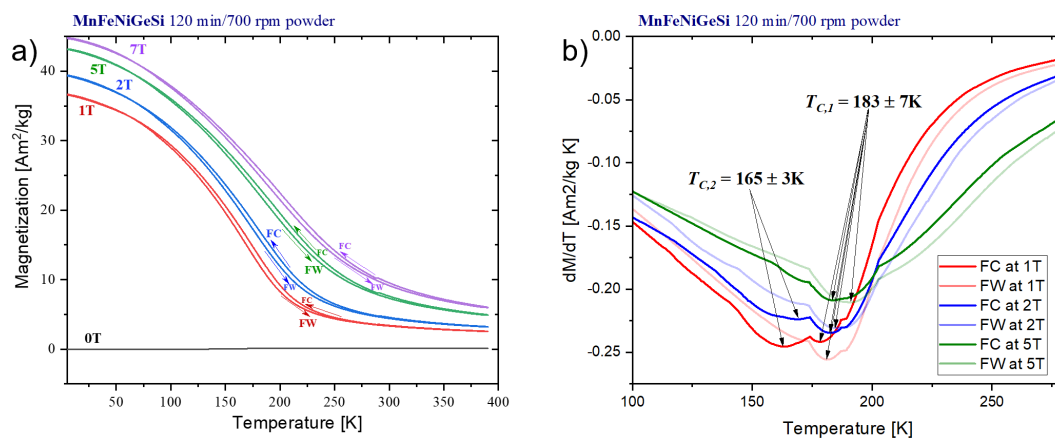


Abb. 5.12.: **MnFeNiGeSi**-Pulver nach 120 min in der HEBM.

(a) Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstanten Flussdichten. Die Pfeile mit Bezeichnung FW bzw. FC stehen für Messungen der Magnetisierung, während die Probe erhitzt bzw. abgekühlt wird.

(b) Magnetisierungsänderung nach der Temperatur, bei verschiedenen Flussdichten in Tesla. Hier werden Curie-Temperaturen mit ihren Fehlern angegeben.

5.2.2. Sättigungsmagnetisierungen zu verschiedenen externen Feldstärken unter Raumtemperatur

In den Abbildungen 5.13 bis 5.16 und nebenstehenden Tabellen 5.2 bis 5.5 sind Hystereseschleifen einiger meiner HEA-Pulver dargestellt. An ihnen können Sättigungsmagnetisierungen und Koerzitivfelder zwischen 5 und 300 K abgelesen werden.

Im Vergleich von Tab. 5.3 und 5.4 steigt für das $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver von 120 min zu 150 + 20* min HEBM die

Sättigungsmagnetisierung M_S , zu gleichen Temperaturen, um das bis zu 3,56-Fache oberhalb und 1,11-Fache unterhalb der Curie-Temperatur.

5.2.3. Koerzitivfeldstärken zu verschiedenen externen Feldstärken unter Raumtemperatur

Im Vergleich von Tab. 5.3 und 5.4 fällt für das $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver von 120 min zu 150 + 20* min HEBM die Koerzitivfeldstärke H_C . Zu gleichen Temperaturen, bis auf Null oberhalb und um 33% unterhalb der Curie-Temperatur.

5.2.4. Diskussion der magnetischen Eigenschaften

Die sinkende Koerzitivfeldstärke für längere Herstellungszeiten könnte mit der fallenden Partikelgröße zusammenhängen, weil in kleineren Partikeln weniger Domänen ausgebildet werden können.

Die Koerzitivfelder des $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulvers nach 120 min in der HEBM und des $\text{MnFeNi}(\text{GeSi})_{12.5}$ -Pulvers nach 150 + 20*120 min in der HEBM fallen bei 100 K 93% geringer aus, als bei 300 K, beziehungsweise sind nicht vorhanden und das widerspricht dem gewöhnlichen Verhalten des Magnetismus.

Dass zwei Curie-Temperaturen entstehen, lässt den Schluss zu, dass die BCC- und FCC-Strukturen bei unterschiedlichen Temperaturen von ihrer magnetisch geordneten Struktur in ihren paramagnetischen Zustand wechseln. Dass die $T_{C,2}$ des MnFeNiGeSi -Pulvers nach 120 min in der HEBM bei 5 T verschwindet und die $T_{C,2}$ des $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ nach gleicher Herstellungszeit bei 1 T, ist ungewöhnlich. Auch ist nach 150 + 20*120 min in der HEBM keine $T_{C,2}$ mehr messbar, dass der Gitterparameter der FCC-Struktur ansteigt, siehe 5.1, könnte das magnetische Verhalten dahingehend beeinflussen.

Alle Kurven zeigen noch Magnetsierungsverhalten von magnetisch geordneten Strukturen bis 300 K, weil sie hohe Suszeptibilitäten vermuten lassen und Koerzitivfeldstärken aufweisen. Das widerspricht den Curie-Temperaturen, die alle unter 300 K liegen.

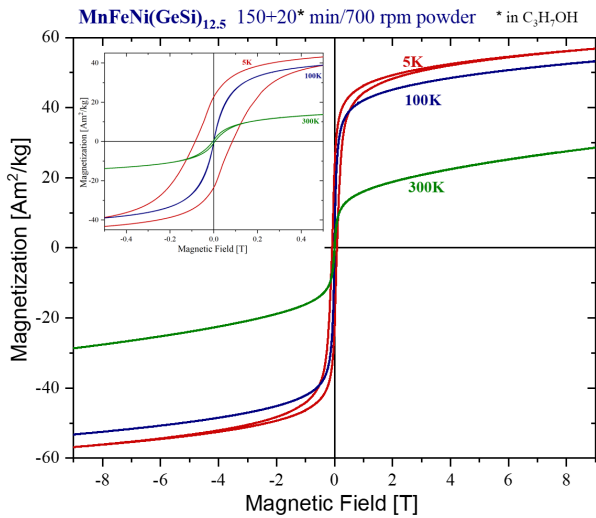


Abb. 5.13.: **MnFeNi(GeSi)_{12.5}**-Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM:
Magnetisierung nach variablem externem magnetischen Feld, als Flussdichte angegeben, unter festen Temperaturen. Mit einem Einsatz des vergrößerten Verlaufes um den Ursprung herum.

Tab. 5.2.: **MnFeNi(GeSi)_{12.5}**-Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM: Sättigungsmagnetisierungen M_S und der Koerzitivfeldstärke H_C zu verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	M_S , [A m ² kg ⁻¹]	H_C , [kA m ⁻¹]
5 K	51.6	67
100 K	47.6	0
300 K	22.1	3

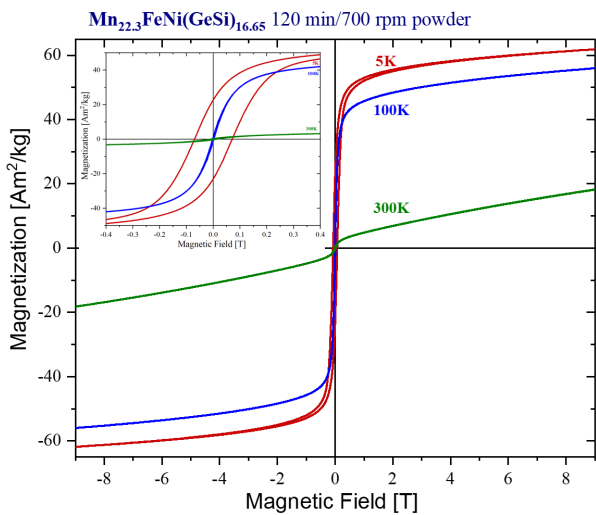
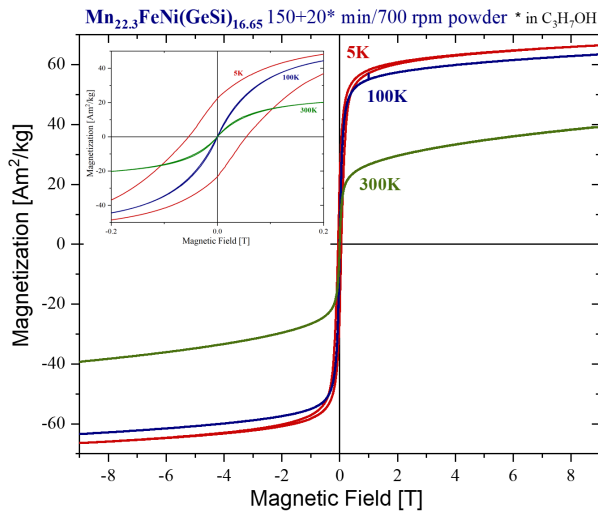


Abb. 5.14.: **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach 120 min in der HEBM:
Magnetisierung nach variablem externem magnetischen Feld, als Flussdichte angegeben, unter festen Temperaturen. Mit einem Einsatz des vergrößerten Verlaufes um den Ursprung herum.

Tab. 5.3.: **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach 120 min in der HEBM: Sättigungsmagnetisierungen M_S und der Koerzitivfeldstärke H_C zu verschiedenen Temperaturen.

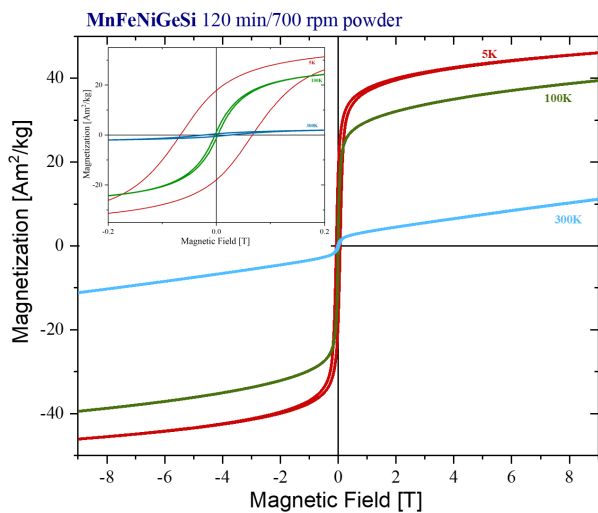
Temperatur	M_S , [A m ² kg ⁻¹]	H_C , [kA m ⁻¹]
5 K	58.9	56.6
100 K	53.2	1.5
300 K	9.3	9



Tab. 5.4.: **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM: Sättigungsmagnetisierungen M_S und der Koerzitivfeldstärke H_C zu verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	M_S , [$A\ m^2\ kg^{-1}$]	H_C , [$kA\ m^{-1}$]
5 K	62.4	39.9
100 K	59.2	0.5
300 K	33.1	0

Abb. 5.15.: **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM: Magnetisierung nach variablem externem magnetischen Feld, als Flussdichte angegeben, unter festen Temperaturen. Mit einem Einsatz des vergrößerten Verlaufes um den Ursprung herum.



Tab. 5.5.: **MnFeNiGeSi**-Pulver nach 120 min in der HEBM: Sättigungsmagnetisierungen M_S und der Koerzitivfeldstärke H_C zu verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	M_S , [$A\ m^2\ kg^{-1}$]	H_C , [$kA\ m^{-1}$]
5 K	40.7	53.4
100 K	34.2	19
300 K	3.1	2.4

Abb. 5.16.: **MnFeNiGeSi**-Pulver nach 120 min in der HEBM: Magnetisierung nach variablem externem magnetischen Feld, als Flussdichte angegeben, unter festen Temperaturen. Mit einem Einsatz des vergrößerten Verlaufes um den Ursprung herum.

5.3. Isotherme Entropieänderungen zu verschiedenen externen Feldstärken und Temperaturen

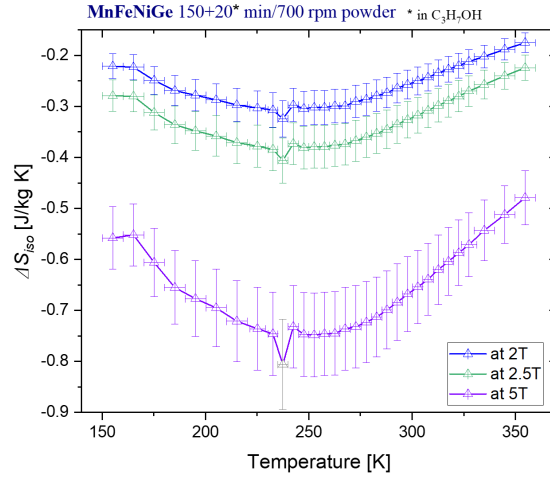


Abb. 5.17.: Isotherme Entropieänderung von **MnFeNiGeSi**-Pulver, nach 150 + 20* min in der HEBM, in Abhängigkeit von der Temperatur und bei den Flussdichten 2, 2,5 und 5 T in den Farben blau, grün und violett.

Tab. 5.6.: Tabelle zu den magnetokalorischen Eigenschaften meiner Proben, mit ihren Fehlern. Auf die Werte 2 und 2,5 T beschränkt, weil diese in der Anwendung schon mit Permanentmagneten erzeugt werden könnten. T^{pk} ist die Temperatur, an der ΔS_{iso}^{pk} liegt. Die Nummern in der Spalte „Komp.“ kürzen die Kompositionen, wie in Kapitel 3 Aufgezählt, ab. Die zugehörigen Flussdichten, in Tesla, der ΔS_{iso}^{pk} -Halbwertsbreiten (FWHM) sind tiefgestellt.

Komp.	HEBM-Zeit [min]	$\Delta S_{iso}^{pk} \pm 11\%$ bei 2 T	$\Delta S_{iso}^{pk} \pm 11\%$ bei 2.5 T	T^{pk}	$FWHM_{2 \pm 20 K}$	$FWHM_{2.5 \pm 20 K}$
1	150 + 20*	-0.32 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.41 J kg ⁻¹ K ⁻¹	240 ± 5 K	–	–
2	120	-0.34 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.43 J kg ⁻¹ K ⁻¹	230 ± 10 K	210 K	210 K
2	150 + 20*	-0.29 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.36 J kg ⁻¹ K ⁻¹	200 ± 10 K	260 K	250 K
2	SPS von 150 + 20*	-0.064 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.080 J kg ⁻¹ K ⁻¹	310 ± 40 K	–	–
3	90	-0.48 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.59 J kg ⁻¹ K ⁻¹	160 ± 10 K	120 K	120 K
3	120	-0.71 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.86 J kg ⁻¹ K ⁻¹	190 ± 10 K	110 K	120 K
3	150 + 20*	-0.55 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.67 J kg ⁻¹ K ⁻¹	190 ± 10 K	120 K	130 K
3	SPS von 150 + 20*	-0.77 J kg ⁻¹ K ⁻¹	-0.92 J kg ⁻¹ K ⁻¹	190 ± 10 K	–	90 K

Da der magnetokalorische Effekt bei der Änderung der Magnetisierung nach der Temperatur auftritt, siehe Gleichung (2.9), habe ich für die Messtemperaturen, gemäß 2.3.1, am Temperaturbereich sich ändernder Magnetisierung aus den Abb. 5.9, 5.10, 5.11 und 5.12 orientiert. Die Berechnungen sind in Abb. 5.17 bis 5.19 dargestellt und in Tab 5.6 für Flussdichten 2 und 2.5 T mit ihren maximalen Fehlern zusammengefasst. Diese Flussdichten sind für den kommerziellen Gebrauch realistisch, denn Permanentmagnete können diese bereitstellen.

Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65} zeigt, dass der Spitzenwert der isothermen Entropieänderung ΔS_{iso}^{pk} von 90 auf 120 min in der HEBM um etwa 45% ansteigt und von dort wieder bis zu 28% fällt, nach 150 + 20* min. Das SPS, des **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulvers nach 150 + 20* min in der HEBM, eine Erhöhung des ΔS_{iso}^{pk} um 30% bewirkt. Es ist auch die höchste ΔS_{iso}^{pk} , mit etwa $-0.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für 2.5 T und sie wird bei der Temperatur $T^{pk} = 190 \text{ K}$ erreicht.

Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65} nach 120 min zeigt ebenso hohe ΔS_{iso}^{pk} , bei gleicher Feldstärke und

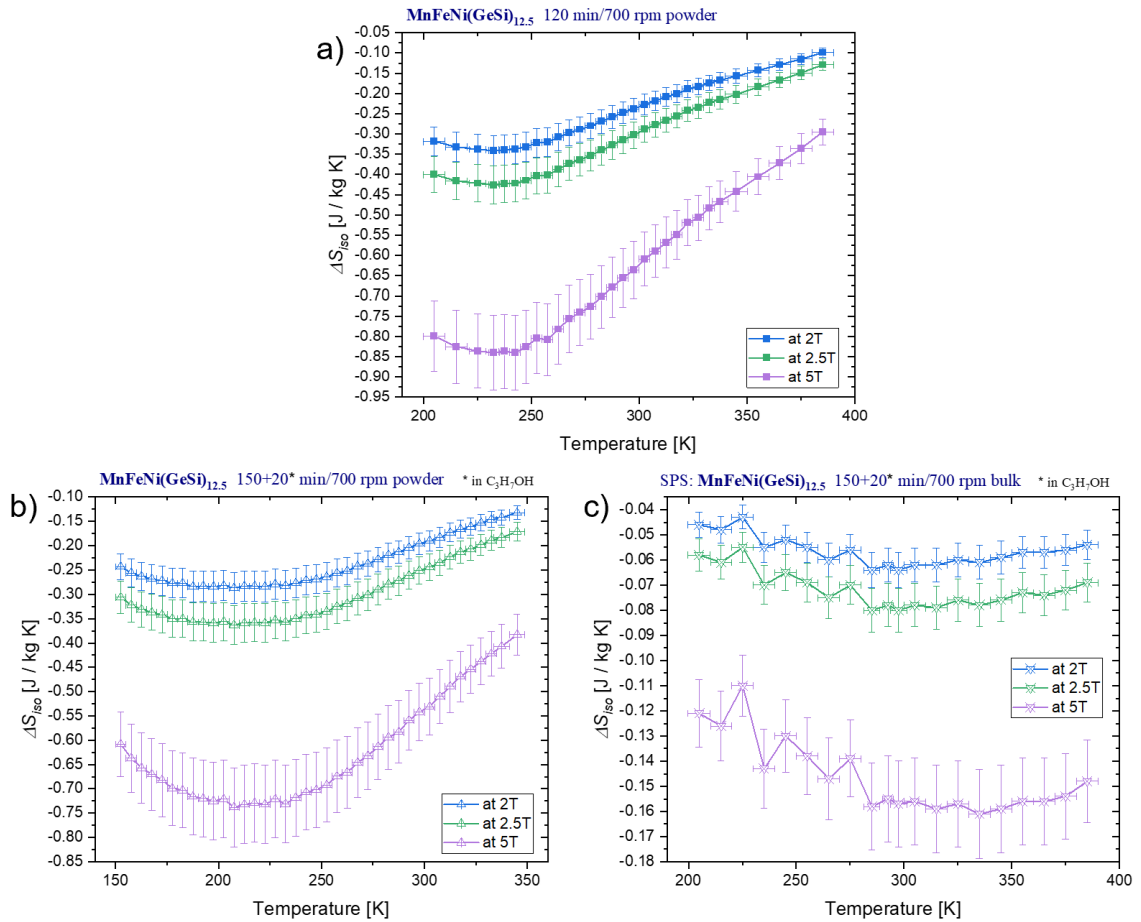


Abb. 5.18.: Isotherme Entropieänderung von $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und bei den Flussdichten 2, 2,5 und 5 T in den Farben blau, grün und violett.
 (a) Pulver nach 120 min in der HEBM.
 (b) Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM.
 (c) Mit SPS konsolidierte „Bulk“-Probe aus Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM.

Temperatur, dazu eine 30% höhere Halbwertsbreite (FWHM).

Für $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ fällt von 120 min nach 150 + 20* min in der HEBM ΔS_{iso}^{pk} um etwa 20%. SPS des $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ -Pulvers nach 150 + 20* min zur „Bulk“-Probe bewirkt ein sinken der ΔS_{iso}^{pk} um 78%.

Die ΔS_{iso}^{pk} meiner Kompositionen reichen von etwa $-0.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bis $-0.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für 2.5 T und ihre Positionen liegen zwischen etwa 160 und 290 K. Die FWHM der ΔS_{iso}^{pk} liegen für meine Kompositionen im Bereich von etwa 90 bis etwa 250 K, bei Flussdichten von 2.5 T. In der „Bulk“-Probe von $\text{MnFeNi(GeSi)}_{12.5}$ liegen die T^{pk} zu 2 und 2.5 T bei 285 K zu 5 T bei 335 K. Bei 2 T weichen die ΔS_{iso}^{pk} , mit weniger als 5%, maximal voneinander ab. Je höher die Flussdichte, desto geringer ihre Abweichung voneinander, bis ΔS_{iso}^{pk} bei 5 T und 335 K unter 2% über dem ΔS_{iso}^{pk} bei 285 K liegt. Der Unterschied liegt zwar im Rahmen des Fehlers, aber vielleicht hat sich nach dem SPS die Struktur des Pulvers zu zwei Unterschiedlichen hin verändert, entgegen der Annahme aus 4.2.1. Auch ein Grund für dieses Verhalten wäre, dass bei höheren Flussdichten die magnetisch geordnete Struktur erst zu höheren Temperaturen in den paramagnetischen Zustand übergeht. Dem steht Abb.5.9b) entgegen, die einen solchen Trend nicht anzeigt. In dem Arbeit von Suok-Min Na et al. ist für die FeCoNiCrAl-HEA ein ähnliches Verhalten sichtbar [17]. Für T^{pk} der „Bulk“-Probe nehme ich deswegen den Mittelwert der beiden Temperaturen mit 310 K und einem Größeren Fehler von $\pm 40 \text{ K}$ an.

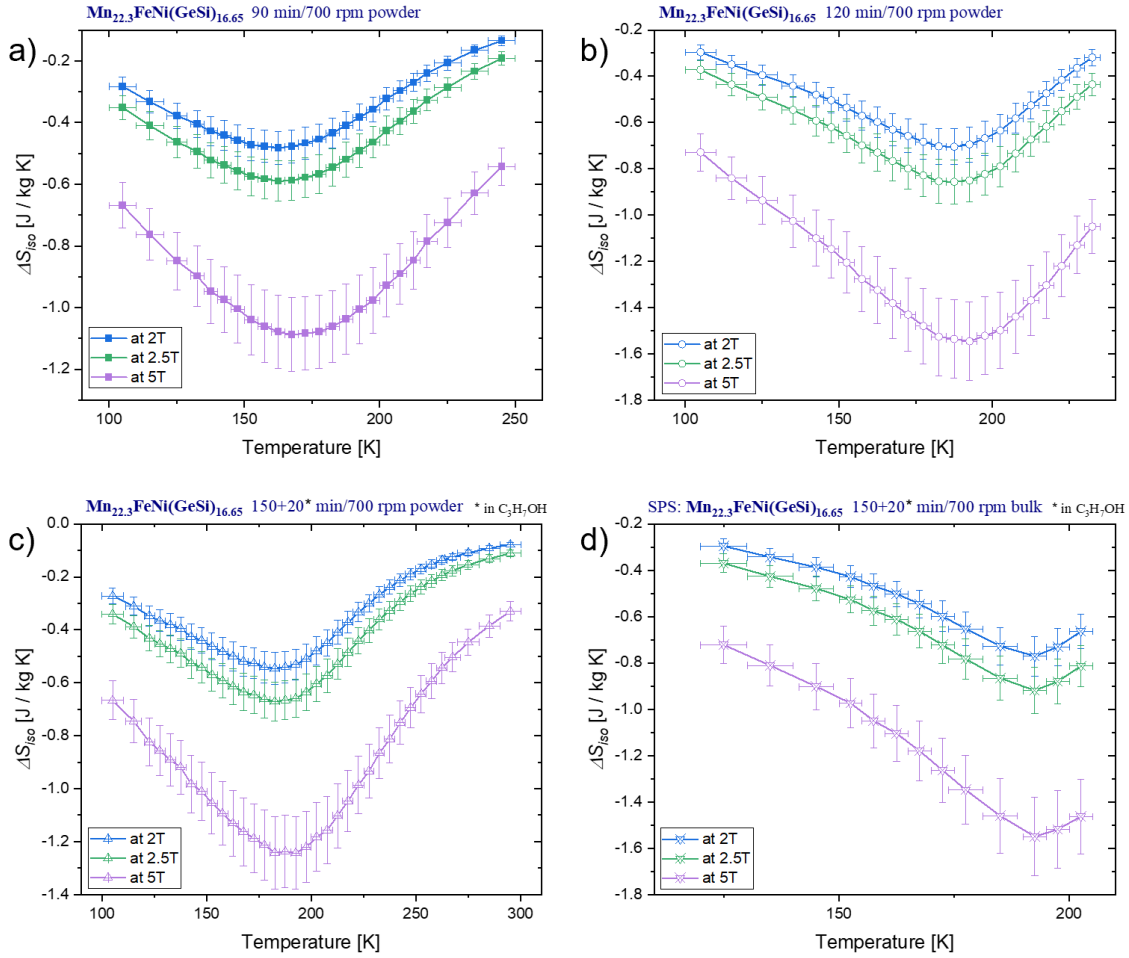


Abb. 5.19.: Isotherme Entropieänderung von $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und bei den Flussdichten 2, 2.5 und 5 T in den Farben blau, grün und violett.

- (a) Pulver nach 90 min in der HEBM.
- (b) Pulver nach 120 min in der HEBM.
- (c) Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM.
- (d) Mit SPS konsolidierte „Bulk“-Probe aus Pulver nach 150 + 20* min in der HEBM.

Gemäß Tabelle 5.6 bleiben die T^{pk} der Komposition $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ ab 120 min im gleichen Bereich um $T^{pk} = 190 \pm 10$ K und die FWHMs bleiben auch mit dem Pulver nach 90 min im gleichen Bereich um 120 K. Für die Komposition $\text{MnFeNi}(\text{GeSi})_{12.5}$ weichen die T^{pk} bis zu 35% und die FWHM bis zu 20% voneinander ab.

5.4. Zusammenfassung

Die bestimmte Curie-Temperatur $T_{C,1} = 192 \pm 6$ K vom $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ -Pulver nach 120 min in der HEBM stimmt erwartungsgemäß mit $T^{pk} = 190 \pm 10$ K überein, unter Berücksichtigung des Fehlers. Das gilt nicht für $T_{C,2} = 212 \pm 4$ K, sie liegt außerhalb des Fehlers und weicht etwa 10% von T^{pk} ab. Für die gleiche Komposition nach 150 + 20* min weicht $T_C = 243 \pm 13$ K um etwa 28% von T^{pk} ab.

Die Komposition $\text{Mn}_{22.3}\text{FeNi}(\text{GeSi})_{16.65}$ hat wenig schwankende Werte, bezüglich ihrer T^{pk} s und FWHMs, und weist die besten ΔS_{iso}^{pk} meiner Kompositionen auf, siehe 5.3.

Den halben Anteil an Germanium durch Silizium zu ersetzen hat den besten ΔS_{iso}^{pk} von der

Komposition **MnFeNiGe** zu **MnFeNi(GeSi)_{12.5}** kaum verändert, unter Berücksichtigung des Fehlers liegen sie bei etwa $-0.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. So sind auch ihre T^{pk} bei etwa 240 K geblieben und beide weisen eine BCC-Struktur auf.

Von **MnFeNi(GeSi)_{12.5}** zu **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}** bringt ein höherer Anteil an Germanium und Silizium eine BCC+FCC-Struktur hervor, mit einem um etwa 53% besseren $\Delta S_{iso}^{pk} \approx -0.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. T^{pk} sinkt dabei um etwa 26% auf 190 K sowie FWHM um bis zu 67% von etwa 210 auf 90 K.

SPS hat aus dem **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach 150+20* min in der HEBM zwar die beste ΔS_{iso}^{pk} aller Koppositionen hervor gebracht, für das **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}**-Pulver nach gleicher Herstellunszeit auch die schlechteste ΔS_{iso}^{pk} , siehe 5.3. SPS hat Potential und sollte angewendet werden, um herauszufinden, wann es besonders effektiv ist.

Die Herstellungszeit von 120 min in der HEBM scheint einen kritischen Punkt darzustellen, da für die Kompositionen **MnFeNi(GeSi)_{12.5}** und **Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65}** dort ihre höchsten ΔS_{iso}^{pk} entstehen. Dieser kritische Punkt geht aus keinen Trends der Gitterparameter, Kristallitgröße oder des Mikrostrain hervor, siehe 5.1.

HEAs ohne Seltene Erden mit BCC-, BCC+FCC- und FCC-Strukturen, Stand Juli 2022, weisen T^{pk} s von 40 bis 650 K und FWHMs zwischen 50 und 330 K auf. Dabei liegen etwa 67% unter einem ΔS_{iso}^{pk} von $-0.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei einer maximalen Flussdichte von 2 T 5.4.

Die Herstellungsmethode hat einen großen Einfluss auf die HEA-Struktur, denn für die gleiche Komposition von

Mn_{22.3}FeNi(GeSi)_{16.65} konnte ich mit der HEBM eine FCC+BCC-Struktur im HEA-Pulver synthetisieren und Jia Yan Law et. al mit Lichtbogenöfen in einem HEA-Barren eine HCP-Struktur zusammen mit einer orthorhombischen Struktur, die oberhalb 190 K verschwindet [12]. Meine Probe liegt zur Temperatur $T^{pk} = 190 \pm 10 \text{ K}$ und der maximalen Flussdichte 2.5 T bei $\Delta S_{iso}^{pk} = -0.92 \pm 0.09 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ mit $\text{FWHM}_{2.5} = 90 \pm 20 \text{ K}$ und die Probe von Jia Yan Law et. al zu gleicher Flussdichte bei $T^{pk} \approx 140 \text{ K}$ mit $\Delta S_{iso}^{pk} = -7.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\text{FWHM}_{2.5} < 10 \text{ K}$.

Die Kristallstrukturen, beziehungsweise strukturelle Übergänge, eines Materials sind für den Magnetokalorischen Effekt ein wichtiger Faktor, so sind die größten ΔS_{iso}^{pk} auch die, die Übergänge in der Kristallstruktur aufweisen. Aufzuführen sind $-13.1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 2.5 T maximaler Flussdichte und zu $T^{pk} \approx 200 \text{ K}$ sowie $-11.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ schon bei einer maximalen Flussdichte von 2 T und zu $T^{pk} \approx 300 \text{ K}$, dabei sinken die FWHM der ΔS_{iso}^{pk} auf unter 10 K. Solche HEAs befinden sich mit diesen ΔS_{iso}^{pk} in der Größenordnung von Kristallsystemen mit Seltenen Erden und zeigen ihr Potenzial als umweltschonende Alternativen für Wärmepumpen [11] [28].

Literatur

- [1] Umberto Anselmi-Tamburini. “Spark Plasma Sintering”. In: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. Hrsg. von Michael Pomeroy. Oxford: Elsevier, 2021, S. 294–310. ISBN: 978-0-12-822233-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818117308>.
 - [2] *Bragg-Gleichung*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 18:36 Uhr. Wikipedia, Feb. 2022. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung#Prinzip>.
 - [3] *Diffraktogramm*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:40 Uhr. Wikipedia, März 2022. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Diffraktogramm>.
 - [4] *Gibbssche Phasenregel*. Deutsch. Abgerufen am 22.09.2022 um 09:40 Uhr. Wikipedia, Apr. 2022. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbssche_Phasenregel.
 - [5] Sheng Guo u. a. “Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys”. In: *Journal of Applied Physics* 109.10 (2011), S. 103505. DOI: 10.1063/1.3587228. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3587228>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
 - [6] Anno Hein. *Bragg-Gleichung*. Deutsch. Abgerufen am 29.09.2022 um 19:16 Uhr. Universität Bonn, Apr. 1997. URL: <https://mommsen.hiskp.uni-bonn.de/promoanno/node15.html>.
 - [7] David Joy et al. Joseph Goldstein Dale Newbury. “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”. In: 3. Aufl. Springer Science+Business Media, Inc., 2003. ISBN: 0-306-47292-9.
 - [8] S. A. McEnroe K. Fabian V. P. Shcherbakov. “Measuring the Curie temperature”. In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14 (Apr. 2013). Issue 4, S. 947–961. DOI: <https://doi.org/10.1029/2012GC004440>. URL: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2012GC004440>.
 - [9] Peter K. Liaw et al. Karin A. Dahmen. *Serration bavior of high-entropy alloys (HEAs)*. Abgerufen am 12.09.2022 18:40 Uhr. Department of Energy, United States of America. URL: https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/2017-12/20170320_1600B_Presentation_FE0011194_UIllinois.pdf.
 - [10] *Kugelmühle BKBM-V series*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:05 Uhr. Medical Expo Group By Virtual Expo Group, 2022. URL: <https://www.medicalexpo.de/prod/biobase/product-84845-808616.html>.
 - [11] Jia Yan Law u. a. “Increased magnetocaloric response of FeMnNiGeSi high-entropy alloys”. In: *Acta Materialia* 212 (2021), S. 116931. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116931>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421003116>.
 - [12] Jia Yan Law u. a. “MnFeNiGeSi high-entropy alloy with large magnetocaloric effect”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 855 (2021), S. 157424. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157424>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820337889>.
 - [13] *Magnetic refrigeration*. Englisch. Abgerufen am 12.09.2022 um 15:00 Uhr. Wikipedia, Aug. 2022. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_refrigeration.
-

-
- [14] *Magnetic susceptibility*. Englisch. Abgerufen am 12.09.2022 um 14:40 Uhr. Wikipedia, Juni 2022. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_susceptibility#Table_of_examples.
- [15] *Materials Analysis Using Diffraction*. Abgerufen am 12.09.2022 17:40 Uhr. University of Trento - Italy Department of Industrial Engineering, 2022. URL: <http://maud.radiographema.eu/>.
- [16] D.B. Miracle und O.N. Senkov. "A critical review of high entropy alloys and related concepts". In: *Acta Materialia* 122 (2017), S. 448–511. ISSN: 1359-6454. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416306759>.
- [17] Suok-Min Na u. a. "Thermomagnetic properties and magnetocaloric effect of FeCoNiCrAl-type high-entropy alloys". In: *AIP Advances* 9.3 (2019), S. 035010. DOI: 10.1063/1.5079394. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5079394>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5079394>.
- [18] *Powder diffraction*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:40 Uhr. Wikipedia, Aug. 2022. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction#Size_and_strain_broadening.
- [19] Rafa3lindo. *Analogy between magnetic refrigeration and vapor cycle or conventional refrigeration*. Englisch. Abgerufen am 12.09.2022 um 15:05 Uhr. Wikipedia, Juli 2021. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MCE_vectorized.svg.
- [20] *Rasterelektronenmikroskop*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:40 Uhr. Wikipedia, Apr. 2022. URL: <https://de.wikipedia.org/wiki/Rasterelektronenmikroskop>.
- [21] Achim Marx Rudolf Gross. "Festkörperphysik". In: 3. Aufl. De Gruyter, 2018. ISBN: 978-3-11-055918-7.
- [22] Patrick Shamberger. *Your First Refinement in MAUD (XRD Refinement Software)*. Abgerufen am 02.10.2022 14:10 Uhr. Google LLC, März 2019. URL: https://www.youtube.com/watch?v=pGNM0e5_X_8.
- [23] *Spark Plasma Sintering*. Deutsch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:40 Uhr. Wikipedia, Mai 2022. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Spark_Plasma_Sintering.
- [24] Murty B.S. Vaidya M. Muralikrishna G.M. "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review". In: *Journal of Materials Research* 34 (März 2019). Issue 5, S. 664–686. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>. URL: <https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2019.37>.
- [25] *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*. Englisch. Abgerufen am 23.09.2022 um 09:30 Uhr. Quantum Design North America, 2022. URL: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- [26] *Vibrating Sample Magnetometer*. Englisch. Abgerufen am 11.09.2022 um 20:40 Uhr. Wikipedia, Juli 2021. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Vibrating_Sample_Magnetometer.
- [27] Patrick Wikus u. a. "Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density". In: *Cryogenics* 62 (2014), S. 150–162. ISSN: 0011-2275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.04.005>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011227514000782>.
-

- [28] Zhitong Xu u. a. “Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in Mn-Fe-Ni-Ge-B alloys”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 918 (2022), S. 165764. ISSN: 0925-8388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165764>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822021557>.
-

Anhang

Auswertung der Diffraktometrie mit dem Programm MAUD

Mit dem Programm MAUD habe ich die Gitterparameter, die Kristallitgröße und den Mikrostrain meiner pulverförmigen Proben untersucht.

Dafür habe ich dem Programm, zur Interpretation des Diffraktogramms, Gitterstrukturen von Eisen in FCC und BCC Phasen, meine benutzte Röntgenstrahlung vorgeben.

MAUD erstellt ein virtuelles Diffraktogramm der vorgegebenen Gitterstrukturen. Indem ich Parameter für die Berechnung der virtuellen Diffraktogramme von MAUD numerisch anpassen ließ, konnte ich das virtuelle Diffraktogramm dem gemessenen Diffraktogramm annähern. Je besser die Näherung, desto kleiner wird der R_{wp} -Wert in Prozent und da meine Näherungen höchstens 12% betragen, ist meine Näherung gut genug [22]. Nachdem ich das virtuelle Diffraktogramm hinreichend genähert habe, las ich aus dem Programm den Gitterparameter, die Kristallitgröße und den Mikrostrain des virtuellen Diffraktogramms aus. Diese ausgelesenen Werte sind, mit ihrem Fehler, in der Tabelle 5.1 angegeben.[15]

Composition	Phase	ΔS_{iso}^{pk} at 2T, [J/kg K]	ΔS_{iso}^{pk} at 2.5T, [J/kg K]	FWHM ₂ , [K]	FWHM _{2.5} , [K]	T^{pk} , [K]	Citation
Ni ₆₀ Mn ₂₀ Fe ₁₀ B _{0.2} polycrystalline ingot	HCP	-11.3	--	3	--	300	Zhitong Xu, Yao Liu, Xiangdong Zhou, Tianyu Ma, Journal of Alloys and Compounds 918 165764 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165764
Ni ₆₀ Mn ₂₀ Fe ₁₀ B _{0.2} polycrystalline ingot	HCP	-10.1	--	5	--	270	Zhitong Xu, Yao Liu, Xiangdong Zhou, Tianyu Ma, Journal of Alloys and Compounds 918 165764 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165764
MnFeNiGe ₁₅ Si _{18.3} ingot	HCP (+Orthorhombic upon cooling)	--	-13.1	--	8	200	Jia Yan Law, Alvaro Diaz-Garcia, Luis M. Moreno-Ramirez, Victorino Franco, Acta Materialia 212 116931 (2021); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116931
MnFeNiGe _{15.48} Si _{17.82} ingot	HCP (+Orthorhombic upon cooling)	--	-7.5	--	9.7	180	Jia Yan Law, Alvaro Diaz-Garcia, Luis M. Moreno-Ramirez, Victorino Franco, Acta Materialia 212 116931 (2021); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116931
Mn _{22.3} FeNi(GeSi) _{16.65} ingot	HCP (+Orthorhombic upon cooling)	-5.4	-7.3	6.4	6.4	150	Jia Yan Law, Alvaro Diaz-Garcia, Luis M. Moreno-Ramirez, Victorino Franco, Acta Materialia 212 116931 (2021); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116931
Mn _{22.3} FeNi(GeSi) _{16.65} ingot	HCP (+Orthorhombic upon cooling)	--	-7.3	--	6.6	140	Jia Yan Law, Alvaro Diaz-Garcia, Luis M. Moreno-Ramirez, Victorino Franco, Acta Materialia 212 116931 (2021); https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116931
Ni ₆₀ Mn ₂₀ Fe ₁₀ B _{0.2} polycrystalline ingot	HCP	-4	--	8	--	260	Zhitong Xu, Yao Liu, Xiangdong Zhou, Tianyu Ma, Journal of Alloys and Compounds 918 165764 (2022); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165764
Mn ₂₇ Ni ₃₃ Ge ₂₅ Si ₈ Cr ₇ ingot	Orthorhombic	-2.5	--	--	30	410	K. Sarlar, A. Teğül and I. Kucuk, IEEE Magnetics Letters 10 2109905 (2019); doi: https://doi.org/10.1109/LMAG.2019.2955667
FeNiMn ₂₀ Ga ₁₅ Si ₁₁ rod	BCC	-1.6	--	48	--	340	Kagan Sarlar, Atakan Teğül, Ilker Kucuk, Current Applied Physics 20 (2020) 18; https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.09.019
MnFeNi(GeSi) _{16.65} bulk	BCC+FCC	-0.77±0.08	-0.92±0.09	--	90±20	190±10	Bachelorthesis: Moritz Sumner Dr. Natalia F. Shkodich
MnFeNiGaCo powder	FCC	-0.7	-0.9	180	150	250	Dr. Natalia F. Shkodich
FeCo(NiCr) _{16.65} rod	FCC	-0.6	--	--	--	270	A. Quintana-Nedelcos, Z. Leong, N.A. Morley, Materials Today Energy 20 100621 (2021); https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100621
FeNiMn ₂₀ Ga ₁₅ Si ₁₁ rod	FCC	-0.6	--	58	--	320	Kagan Sarlar, Atakan Teğül, Ilker Kucuk, Current Applied Physics 20 (2020) 18; https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.09.019
FeCo(NiCr) ₁₁ A _{13.3} rod	BCC+B2	-0.5	--	150	120	460	A. Quintana-Nedelcos, Z. Leong, N.A. Morley, Materials Today Energy 20 100621 (2021); https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100621
MnFeNiGaCo powder	FCC	-0.4	-0.5	160	120	250	Dr. Natalia F. Shkodich
FeNiCoCr _{22.1} foil	FCC	-0.4	--	230	--	190	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{26.8} foil	FCC	-0.4	--	100	--	50	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeCoAl(NiCr) _{12.5} rod	BCC+B2	-0.4	--	155	--	690	A. Quintana-Nedelcos, Z. Leong, N.A. Morley, Materials Today Energy 20 100621 (2021); https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100621
FeNiCoCr _{27.7} foil	FCC	-0.4	--	80	--	30	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{23.1} foil	FCC	-0.4	--	180	--	150	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{25.9} foil	FCC	-0.4	--	120	--	60	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCrCoGa _{11.1} powder	FCC	-0.35	-0.42	180	180	140	Dr. Natalia F. Shkodich
MnFeNi(GeSi) _{12.5} powder	BCC	-0.34±0.03	-0.43±0.04	210±20	210±20	230±10	Bachelorthesis: Moritz Sumner Dr. Natalia F. Shkodich
MnFeNiGe powder	BCC	-0.32±0.03	-0.41±0.04	--	--	240±5	Bachelorthesis: Moritz Sumner Dr. Natalia F. Shkodich
MnFeNiGaCo powder	FCC	-0.3	-0.4	--	--	310	Dr. Natalia F. Shkodich
FeCoAlNi ₃₆ Cr ₁₀ ingot	FCC	-0.3	--	120	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{25.9} foil	BCC+FCC	-0.3	--	--	--	310	Suok-Min Na, Paul K. Lambert, Hyunsoo Kim, Johnpierre Paglione and Nicholas J. Jones, AIP Advances 9 035010 (2019); https://doi.org/10.1063/1.5079394
FeNiCoCr _{24.1} foil	FCC	-0.3	--	150	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{27.7} foil	FCC	-0.3	--	200	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{23.1} foil	FCC	-0.3	--	100	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{23.1} foil	FCC	-0.3	--	220	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCoCr _{27.7} foil	FCC	-0.3	--	180	--	310	M. S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut et al., Journal of Applied Physics 113 17A923 (2013); https://doi.org/10.1063/1.4798340
FeNiCrCoGa _{11.1} powder	FCC	-0.25	-0.3	--	--	310	Dr. Natalia F. Shkodich
Al _{11.02} Cr _{12.52} Fe _{11.07} Co _{22.38} Ni _{23.47} Cu _{12.97} thin film	BCC+FCC	-0.2	--	320	--	310	Vorobiov, S., Pilypenko, O., Bereznyak, Y. et al., Applied Physics 127 179 (2021); https://doi.org/10.1007/s00339-020-04145-6

Selbstständigkeitserklärung

Ich, Moritz Süner, versichere hiermit, dass ich diese Bachelorarbeit mit dem Titel „Strukturelle Merkmale und magnetokalorische Eigenschaften in nanokristallinen MnFeNiGeSi-Hoch-Entropie-Legierungen durch Hochenergie-Kugelmahlen“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift