

Wege zur Optimierung magnetokalorischer
Fe-basierter Legierungen mit
NaZn₁₃-Struktur für die Kühlung bei
Raumtemperatur

Von der Fakultät Maschinenwesen
der
Technischen Universität Dresden
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Maria Krautz
geboren am 15. April 1985
in Dresden

Tag der Einreichung: 06. Oktober 2014
Tag der Verteidigung: 19. Dezember 2014
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ludwig Schultz (TU Dresden)
Prof. i. R. Dr. Mehmet Acet (Universität Duisburg-Essen)
Vorsitzender der
Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Christoph Leyens (TU Dresden)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich gemäß § 6 Abs. 1 der Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen an der Technischen Universität Dresden, dass ich die vorliegende Dissertation zum Thema

Wege zur Optimierung magnetokalorischer Fe-basierter Legierungen mit NaZn_{13} -Struktur für die Kühlung bei Raumtemperatur

ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. Ludwig Schultz, Prof. Oliver Gutfleisch sowie Dr. Konstantin Skokov und Dr. Cristiano da Silva Teixeira. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden. Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden wird anerkannt.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Leibniz Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden. Mein Dank gilt daher Prof. Dr. Ludwig Schultz und Prof. Dr. Oliver Gutfleisch, für das entgegengebrachte Vertrauen und die Ermöglichung dieser Arbeit am IMW bzw. innerhalb der Gruppe „Functional Magnetic Materials and Hydrides“.

Des Weiteren möchte ich beiden für die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen Konferenzen und Projekttreffen danken, die mir entscheidende Einblicke in die Wissenschaftswelt gewährten.

Bei Herrn Gebel bedanke ich mich für seine umfassende experimentelle Unterstützung. Diesbezüglich gilt mein Dank ebenso Frau Herrich, Frau Pittruff und Katja Berger. Siggie Neumann und Michael Frey danke ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei (schmelz-)metallurgischen Angelegenheiten außerhalb der Abt. 21. Für die chemische Analyse bedanke ich mich bei Frau Hennig und Frau Voß. Lars Giebeler danke ich für die experimentelle Unterstützung bei Strukturmessungen und Dr. Nenkov für die gewissenhafte Betreuung des SQUID. Dank ihm waren Messungen zu jeder Tages- und Nachtzeit und darüber hinaus möglich. Auch wenn die Ergebnisse noch nicht abschließend ausgewertet sind, bedanke ich mich bei Zsolt Gercsi für seine großartige Unterstützung (inkl. Pale Ale) bei den neutronenspektroskopischen Messungen am ISIS Rutherford Appleton Laboratory.

Für die wissenschaftliche Unterstützung während meiner Promotionszeit danke ich Jian, Konstantin und Jamie, sowie Tino, Konrad und Cristiano. Auch Herrn K. H. Müller möchte ich sehr für die Bereitschaft zur (Er-)Klärung einiger magnetischer Aspekte danken. Bei Anja Waske bedanke ich mich für die interessante und inspirierende Zusammenarbeit, die grandiose Forschungsreise nach Bratislava und natürlich für das Korrekturlesen. Weiterer Dank für's Lesen geht an die Kritiker Anett, Tino und Konrad.

Meinen Büromitbewohnern, Flo, Torsten, Santosh und Inge danke ich für die angenehme und oftmals erheiternde Arbeitsatmosphäre. Inge danke ich darüber hinaus für die 1001 Wasserstoffexperimente und ihre Hinweise und Ideen. Danke auch an die Mittagsgruppe mit wechselnden Mitgliedern, insbesondere aber an Katja, Vroni und Inge.

Als großer Rahmen um diese Arbeit zieht sich die Unterstützung meiner Familie. Deshalb gilt ihr mein Dank für all die einzelnen Beiträge, die diese Arbeit haben möglich werden lassen. Besonderer Dank geht an El Franziskus für die Bewältigung jedweder Off-Topic Angelegenheiten.

Science is Search for Truth. It only finds the Facts, it has no Agenda.

The Phenomenauts: For all Mankind.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	ix
I Einleitung und Motivation	1
II Theorie und Stand der Technik	5
II.1 Theoretische Grundlagen zum magnetokalorischen Effekt	5
II.2 Experimentelle Bestimmung des magnetokalorischen Effekts . . .	9
II.2.1 Indirekte Bestimmungen	10
II.2.2 Direktes Messen der adiabatischen Temperaturänderung . .	12
II.2.3 Diskussion zur Anwendbarkeit der Maxwell-Beziehung . . .	12
II.3 Materialsysteme	15
II.3.1 Gadolinium und Gd-basierte Legierungen	18
II.3.2 Mn-basierte Legierungen	19
II.3.3 La(Fe,Si) ₁₃ und verwandte Legierungen	20
II.4 Grundlagen der magnetischen Kühlung	30
III Experimentelle Methoden	33
III.1 Werkstoffherstellung	34
III.1.1 Gießen der Ausgangslegierungen	34
III.1.2 Schmelzspinnen rasch erstarrter Bänder	35
III.1.3 Wärmebehandlung	35
III.1.4 Hydrierung	36
III.2 Charakterisierung	37
III.2.1 Gefüge und Zusammensetzung	38
III.2.2 Kristallstruktur	39
III.2.3 Magnetische Eigenschaften	40
III.2.4 Direkte Messung der adiabatischen Temperaturänderung . .	44
III.2.5 Sorptionseigenschaften	46
IV Schmelzspinnen der ternären Legierung LaFe_{13-x}Si_x	47
IV.1 Phasenzusammensetzung und Gefügeentwicklung	47
IV.1.1 Ergebnisse der Rietveld-Analyse	47
IV.1.2 Gefüge nach dem Schmelzspinnen	50
IV.2 Optimierung der Ausgangszusammensetzung	54

IV.3 Einfluss des Fremdphasengehaltes	57
V Einlagerung von Wasserstoff in La(Fe,Si)₁₃	61
V.1 Hydridbildung und Sorptionsverhalten	61
V.2 Teilhydriertes LaFe _{11,6} Si _{1,4}	65
V.2.1 Magnetische und magnetokalorische Eigenschaften	65
V.2.2 Stabilität des hydrierten Materials	67
V.3 Einfluss der Hydrierung auf das Kristallgitter	72
VI Quaternäre Legierungen mit Mangan	77
VI.1 Einfluss auf die Phasenbildung	77
VI.2 Einfluss auf den magnetokalorischen Effekt	80
VI.3 Evaluation der magnetokalorischen Eigenschaften	85
VII Zusammenfassung und Ausblick	89
Literaturverzeichnis	93
Eigene Publikationen zur Magnetokalorik	115
Anhang	117
A.1 Übersicht der metallografischen Schritte	117
A.2 Rietveld-Analyse	118
A.3 Arrott-Diagramme von LaFe _{11,6} Si _{1,4} H _z	119
A.4 Vergleich der berechneten Entropieänderungen für LaFe _{11,8-y} Si _{1,2} Mn _y	119

Abkürzungen

1:13	La(Fe,Si) ₁₃
1:1:1	La ₁ Fe ₁ Si ₁
AMR	A ctive M agnetic R egenerator
BSE	B ackscattered E lectrons, Rückstreuelektronen
DSC	D ifferential S canning C alorimetry
EDX	E nergydispersive X -Ray Spectroscopy
FE	F ormeleinheit
FM	f erromagnetisch
GPIB	G eneral P urpose I nterface B us
ICP-OES	I nductively C oupled P lasma- O ptical E mission Spectroscopy
IEM	I tinérant- E lectron M etamagnetism
LN	L iquid N itrogen
M	metallisches Element
MCE	M agnetocaloric E ffect, Magnetokalorischer Effekt
MS	M assenspektrometer
PM	p aramagnetisch
PPMS	P hysical P roperty M easurement S ystem
RE	Seltenerdelement
REM	R asterelektronen m ikroskop
SE	S econdary E lectrons, Sekundärelektronen
SQUID	S uperconducting Q uantum I nterference D evice
TDR	T hermal D ecomposition R eaction
TG	T hermogravimetrie

I Einleitung und Motivation

Mit der Magnetisierung eines Materials durch ein äußeres Magnetfeld ist eine Erwärmung des Materials verbunden. Dieses Phänomen wird als (konventioneller) magnetokalorischer Effekt bezeichnet, der in allen (nicht diamagnetischen) Werkstoffen vorhanden, jedoch mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Wird das Magnetfeld ausgeschaltet, kühlt sich der Festkörper ab und erreicht seine Ausgangstemperatur. Debye und Giaouque erkannten unabhängig voneinander die Bedeutung des Effektes für die Tieftemperaturphysik [1, 2]. Durch adiabatisches Entmagnetisieren von Gadoliniumsulfat gelang es Giaouque und McDougall erstmals Temperaturen von weniger als 1 K zu erreichen [3]. Diese Art der Kühlung findet bis heute in Kühlprozessen zur Herstellung von flüssigem Helium Anwendung [4], wobei insbesondere seltenerdelementbasierte Materialien zum Einsatz kommen.

Die magnetische Kühlung hat jedoch auch ein großes Potential für den Einsatz im Raumtemperaturbereich. So bietet zum einen die Skalierbarkeit des magnetokalorischen Effektes und zum anderen die Möglichkeit zur kompakten Bauweise ein breites Anwendungsspektrum. Darüber hinaus ist die magnetische Kühlung unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaft. Im Gegensatz zu den leicht flüchtigen Fluorkohlenwasserstoffen und deren Derivaten, wie sie in konventionellen Kompressionskältemaschinen eingesetzt werden, kommen bei der magnetischen Kühlung recyclebare, umweltverträglichere Materialien zum Einsatz.

Bereits 1976 zeigte Brown die erste Anwendung des magnetokalorischen Effektes bei Raumtemperatur. Seine Wärmepumpe setzt Gd-Plättchen als Kühlmittel ein und erreichte eine Temperaturdifferenz von 47 K (von -1 bis +46 °C) nach mehreren Zyklen in einem Magnetfeld von 0–7 T [5]. Da sowohl der magnetokalorische Effekt als auch der Preis vom Reinheitsgrad des Gadoliniums abhängt, ist der breite Einsatz von Gd-basierten Kühleinheiten begrenzt. Auch deshalb wird die Entdeckung des sogenannten gigantischen magnetokalorischen Effektes in $\text{Gd}_5(\text{Ge,Si})_4$

von Pecharsky und Gschneidner [6] gemeinhin als Durchbruch für die Kühlung im Raumtemperaturbereich betrachtet. Der magnetokalorische Effekt dieser Materialien, der den von Gadolinium übersteigt, wird hier durch die Kopplung des magnetischen Phasenüberganges mit der Änderung der Kristallstruktur erreicht. Einen solchen Phasenübergang 1. Ordnung zeigt auch das System $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, dessen großer magnetokalorischer Effekt erstmals durch Hu et al. dokumentiert wurde [7]. Bei der magnetischen Umwandlung bleibt die Kristallstruktur zwar erhalten, allerdings ändert sich das Volumen der kubischen Einheitszelle um bis zu 2,15 % [8]. Der Phasenübergang wird des Weiteren durch mehrere aufeinanderfolgende Übergänge herbeigeführt, die jeweils nur durch eine geringe Energiebarriere voneinander getrennt sind. Dadurch ist der magnetfeldinduzierte Übergang von der globalen magnetisch geordneten Phase zur magnetisch ungeordneten Phase durch eine geringe Hysterese gekennzeichnet [9, 10]. Die Verluste in einem Magnetisierungs-Entmagnetisierungszyklus sind daher geringer als bei anderen Materialklassen mit großem magnetokalorischen Effekt. Darüber hinaus sind die Materialkosten aufgrund des verminderten Seltenerd-Übergangsmetall-Verhältnisses im Vergleich zum Gd-basierten Material als geringer einzuschätzen.

Besonders hervorzuheben ist die Anpassung der magnetostrukturellen Umwandlungstemperatur in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, bei der der magnetokalorische Effekt maximal ist, an die Arbeitstemperatur einer Kühleinheit. Durch Substitution von Eisen oder Lanthan mit anderen 3d- oder Seltenerdelementen bzw. durch das Einbringen von Zwischengitteratomen, wie Wasser- oder Kohlenstoff, können diese Umwandlungstemperaturen über einen sehr großen Bereich eingestellt werden.

Diese Ansätze und die Nutzung der genannten Effekte werden auch in der vorliegenden Arbeit verfolgt. Da die relevante intermetallische Phase mit NaZn_{13} -Struktur nur über sehr lange Homogenisierungsglühungen eingestellt werden kann, wird in Hauptkapitel IV als Herstellungsmethode das Schmelzspinnen genutzt. Diese Methode ist von hoher technologischer Relevanz, da im Vergleich zu Massivmaterial die Glühdauer zur Bildung der magnetokalorischen intermetallischen $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -Phase drastisch reduziert werden kann [11].

In dieser Arbeit wurde insbesondere der Einfluss der Glüh Temperatur auf die Phasenbildung untersucht. Darüber hinaus wurde versucht, den Anteil der magnetokalorischen Phase zu maximieren, bzw. den Einfluss von Sekundärphasen auf den

magnetokalorischen Effekt zu bewerten.

Neben optimalen Herstellungsbedingungen ist die Wahl der Substitutionselemente bzw. der Art der Zwischengitteratome von hoher Wichtigkeit. Mit der Substitution von Eisen geht meistens eine Reduktion des magnetokalorischen Effektes einher. Je nach Art des Elementes wird jedoch die Umwandlung zu tieferen oder höheren Temperaturen verschoben. Bei optimaler Wahl der Legierungszusammensetzung können ein großer magnetokalorischer Effekt und der gewünschte Arbeitstemperaturbereich eingestellt werden. Der Effekt des Wasserstoffs auf die magnetokalorischen Eigenschaften ist zwar bereits weitgehend bekannt, allerdings wurde bisher wenig Augenmerk auf die Verknüpfung des Substitutionseffektes (hier: Si für Fe) und der Aufweitung des Gitters durch Hydrierung gelegt. Dieser Aspekt wird in Hauptkapitel V aufgegriffen. Ein weiterer Punkt dieses Kapitels ist die Stabilität der Eigenschaften von hydriertem Band- und Massivmaterial, die bei den bisherigen Publikationen ebenfalls wenig Eingang fand.

Grundlegende und umfassende Untersuchungen zur Substitution von Eisen durch Mangan und zum resultierenden Einfluss auf Phasenbildung, Umwandlungstemperatur sowie auf den magnetokalorischen Effekt, insbesondere nach der Hydrierung, sind in Hauptkapitel VI dargestellt. Die Ergebnisse dieser Kapitel erlauben die Bewertung der verschiedenen Strategien zur Optimierung der magnetokalorischen Eigenschaften von $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$.

II Theorie und Stand der Technik

II.1 Theoretische Grundlagen zum magnetokalorischen Effekt

Der magnetokalorische Effekt (MCE) bezeichnet die **reversible** Temperaturänderung eines Materials, das der Änderung der Stärke eines äußeren Magnetfeldes ausgesetzt wird [12]. Durch die Magnetisierung erwärmt sich das Material, während es sich beim Entmagnetisieren abkühlt. Dieser Effekt wurde erstmals 1917 von Weiss und Piccard in Nickel beobachtet [13] und 1926 schließlich von Weiss und Forrer [14, 12] auch als „magnetokalorischer Effekt“ bezeichnet.

Aus thermodynamischer Sicht basiert der MCE auf der Änderung der Entropie S eines Festkörpers durch ein äußeres Magnetfeld $\mu_0 H$. So werden die magnetischen Momente durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ausgerichtet und S somit verringert. Es wird demnach magnetische Arbeit verrichtet und die Gleichung für die Freie Enthalpie G eines Systems wird durch den Term $-\mu_0 H M$ erweitert [15, 16]:

$$G \equiv U + pV - \mu_0 H M - TS \quad (\text{II.1})$$

G ist also die Summe aus der inneren Energie U des Systems, der mechanischen Arbeit pV , der magnetischen Arbeit $-\mu_0 H M$ und der Wärme TS . Der Druck p , die Temperatur T und die Magnetfeldstärke H sind die natürlichen Variablen der Freien Enthalpie, es folgt daher für deren totales Differential:

$$dG = V dp - M \mu_0 dH - S dT \quad (\text{II.2})$$

Sind die natürlichen Variablen konstant, können die Zustandsgrößen V , M und S durch den Differentialquotienten des totalen Differentials von G beschrieben werden:

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{H, T}}_{=V} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{p, T}}_{=-M} dH + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, H}}_{=-S} dT \quad (\text{II.3})$$

Aus Gleichung II.2 erhält man nach Anwendung des Satzes von Schwarz eine Maxwell-Beziehung, die den Zusammenhang zwischen der Entropieänderung eines Systems durch die Änderung der Stärke eines äußeren Magnetfeldes wiedergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T, p} &= \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial}{\partial H} \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H, p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H, p} \\ &= \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H, p} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Die Erwärmung oder Abkühlung eines Materials in einem sich ändernden Magnetfeld, kann über das totale Differential der Entropie S als Funktion von T , H und p hergeleitet werden:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T, p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, H} dp \quad (\text{II.5})$$

Bei $p = \text{konst.}$ ist die Wärmekapazität mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik definiert als

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (\text{II.6})$$

und Gleichung II.5 kann unter Verwendung von Gleichung II.4 umgeschrieben werden zu:

$$dS = \frac{C_{H, p}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H, p} dH \quad (\text{II.7})$$

[17] Unter isobaren, adiabatischen ($dS = 0$) Bedingungen erhält man für die Temperaturänderung dT aus den Gleichungen II.6 und II.4:

$$dT = -\frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (\text{II.8})$$

Die Gesamtentropie S setzt sich im Wesentlichen aus den Beiträgen der Gitterentropie S_{lat} , der magnetischen Entropie S_{mag} und der elektronischen Entropie S_{el} zusammen [18, 19]. Unter adiabatischen Bedingungen muss jede Änderung eines Beitrages durch die Änderung eines anderen Beitrages kompensiert werden, damit $dS = 0$ erfüllt bleibt. Im Falle der Magnetisierung eines Festkörpers in einem äußeren Magnetfeld wird also der magnetische Anteil S_{mag} zur Gesamtentropie durch das Ausrichten der magnetischen Momente verringert. Entsprechend wird diese Änderung durch die Erhöhung der Gitterentropie S_{lat} ausgeglichen (S_{el} spielt weitgehend keine Rolle [20]). Die Erhöhung von S_{lat} entspricht verstärkten Gitterschwingungen, sodass die Temperatur des Festkörpers um ΔT_{ad} steigt. In einem äquivalenten isothermen Prozess sinkt die Gesamtentropie S um ΔS_{iso} . Die Erwärmung eines Materials in einem externen Magnetfeld wird als konventioneller magnetokalorischer Effekt (conventional magnetocaloric effect) bezeichnet.

Beim inversen magnetokalorischen Effekt dagegen, kühlt sich das Material ab. Die Änderung der Entropie kann hier zum Beispiel durch die magnetfeldinduzierte Umwandlung in eine andere Kristallstruktur bewirkt werden [21].

ΔT_{ad} und ΔS_{iso} sind die charakteristischen Größen, um den magnetokalorischen Effekt eines Materials in einer Änderung des äußeren Magnetfeldes $\mu_0 \Delta H$ zu beschreiben. Aus den Gleichungen II.8 und II.4 folgt:

$$\Delta T_{\text{ad}} = -\mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (\text{II.9})$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (\text{II.10})$$

Die Bestimmung von ΔS_{iso} aus der Maxwell-Beziehung kann vor allem bei unvollständigen Phasenübergängen zur falschen Berechnung der maximalen Entropieänderung $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ nahe T_t führen (siehe Hauptabschnitt II.2.3). Eine weitere Beschreibung von ΔS_{iso} liefert der Ansatz, dass beim Einsetzen eines Phasenübergangs bei

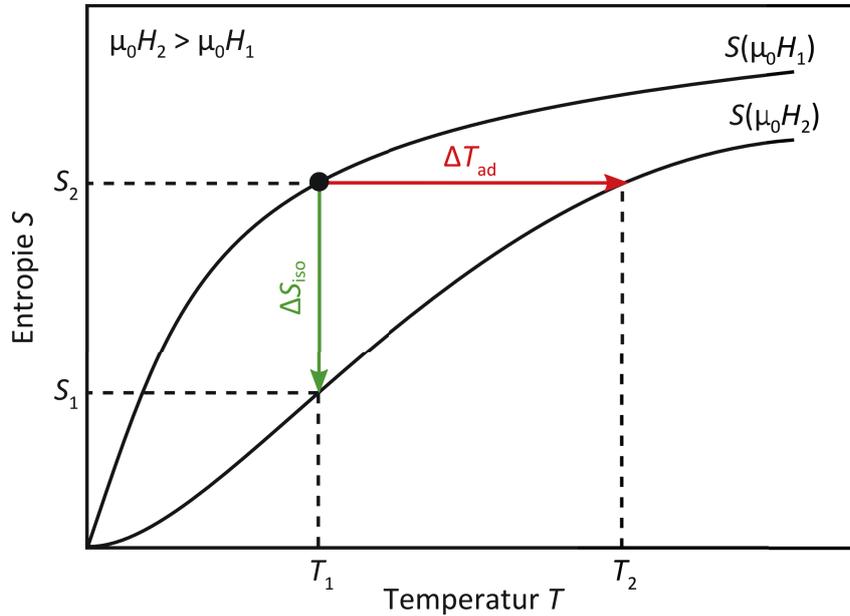


Abbildung II.1 – Allgemeine Darstellung der Abhängigkeit der Gesamtentropie von der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern $\mu_0 H_1$ und $\mu_0 H_2$. Unter adiabatischen Bedingungen erwärmt sich das Material um ΔT_{ad} , bei $T_1 = \text{konst.}$ wird die Gesamtentropie um ΔS_{iso} verringert.

der Temperatur T_t die Freien Enthalpien $G_{1,2}$ der jeweiligen Phasen 1 und 2 gleich sind:

$$G_1(T, p, H) = U_1 - T_{t,1} S_1 + p V_1 - \mu_0 H M_1 = U_2 - T_{t,2} S_2 + p V_2 - \mu_0 H M_2 = G_2(T, p, H)$$

[22] Unter der Annahme, dass die Umwandlung durch ein Magnetfeld H hervorgerufen wird, S , M und V der jeweiligen Phase aber unbeeinflusst bleiben, erhält man die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{\Delta M}{\Delta S} = -\mu_0 \frac{\Delta T_t}{\Delta H} \quad (\text{II.11})$$

ΔM und ΔS stellen die Differenz der Magnetisierung bzw. der Entropie zwischen den beiden Phasen dar. Die Verschiebung des Phasenüberganges durch ein Magnetfeld wird durch $\frac{\Delta T_t}{\Delta H}$ dargestellt.

Die Gleichungen II.10 und II.11 werden häufig zur Berechnung der Entropieänderung herangezogen, da Magnetisierungsdaten in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes und der Temperatur experimentell leicht zugänglich sind. Die Messung der Wärmekapazität für die Bestimmung von ΔT_{ad} gestaltet sich weitaus schwieriger, sodass häufig nur die Entropieänderung zur Bewertung eines Materials gezeigt wird. Dies reicht allerdings nicht aus, um das magnetokalorische Potential eines Materials vollständig zu beschreiben, da eine große Entropieänderung nicht gleichbedeutend mit einer großen adiabatischen Temperaturänderung ist. Vielmehr hängen beide Größen stark vom $S(T)$ -Verlauf ab (Abbildung II.1) und sollten somit gemeinsam angegeben werden.

Einige weitverbreitete Messverfahren zur direkten und indirekten Bestimmung der charakteristischen Größen des magnetokalorischen Effektes werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

II.2 Experimentelle Bestimmung des magnetokalorischen Effekts

Dieses Kapitel gibt eine Zusammenfassung der üblichen Verfahrensweisen zur Bestimmung der magnetokalorischen Größen. Es geht nicht auf konkrete Messmethoden ein, da sich diese vor allem bei der indirekten Charakterisierung als sehr vielfältig erweisen und eine nähere Betrachtung den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde. Einen umfassenden Überblick gibt die Monographie von Tishin & Spichkin [17]. Die Bandbreite zeigt auch, dass sich bisher noch keine Standardverfahren zur Bewertung des magnetokalorischen Potentials eines Materials etabliert haben. Insbesondere bei magnetokalorischen Materialien, die eine magnetostrukturelle Phasenumwandlung zeigen, sind Besonderheiten zu beachten. Diese werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandelt.

II.2.1 Indirekte Bestimmungen

Bestimmung über die Wärmekapazität

Die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} , sowie die isotherme Entropieänderung ΔS_{iso} lassen sich gleichermaßen aus temperaturabhängigen Daten der Wärmekapazität $C_p(T)$ (bei konstantem Magnetfeld) berechnen. Für ΔS_{iso} ergibt sich nach Gleichung II.6:

$$S(T)_{H=0} = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT + S_0$$

S_0 entspricht der Entropie am absoluten Nullpunkt und ist demzufolge $= 0$ [23]. Die Anfangstemperatur T_1 in einem Experiment liegt jedoch über $T = 0$ K. Die Gleichung für die Entropie S in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes und der Temperatur lautet für eine Anzahl n an Messpunkten zwischen T_1 und T_n [24]:

$$S(T_n, H) = 0,5 \left(C_p(T_1)_H + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\left(\frac{C_p(T_{i,H})}{T_i} + \frac{C_p(T_{i+1,H})}{T_{i+1}} \right) (T_{i+1} - T_i) \right) \right) \quad (\text{II.12})$$

Durch Bildung der Differenz der Funktionen $S(T, H_1)$ und $S(T, H_2)$ ergeben sich unter den entsprechenden Bedingungen die magnetfeldinduzierte Entropieänderung ΔS_{iso} bzw. die Temperaturänderung ΔT_{ad} [17, 24]:

$$\Delta S_{\text{iso}}(\Delta H, T) = S(H_2, T) - S(H_1, T) \quad (\text{II.13})$$

$$\Delta T_{\text{ad}}(\Delta H, T) = T(S, H_2) - T(S, H_1) \quad (\text{II.14})$$

Hier sind $T(S, H_1)$ und $T(S, H_2)$ die Temperaturen bei $H_1 < H_2$ bei $S = \text{konst.}$ (vgl. dazu Abb. II.1). Durch die Ermittlung von $C_p(T)_H$ kann der magnetokalorische Effekt des untersuchten Materials vollständig charakterisiert werden, da die Daten direkt Informationen zu $C_p(T, H)$, $\Delta S_{\text{iso}}(T, H)$, $\Delta T_{\text{ad}}(T, H)$ liefern und auch die Daten der Feldverschiebung der Umwandlungstemperatur $\frac{\Delta T_i}{\Delta H}$ zur Verfügung stehen. Der systematische Gesamtfehler wird mit ca. 5–10% angegeben und nimmt bei kleineren Feldern zu [19, 25]. Die häufig sehr zeitaufwendigen Experimente können

in Kalorimetern [26] oder im sogenannten PPMS (Physical Property Measurement System) erfolgen.

Bestimmung über Magnetisierungsdaten

Magnetometer stehen in den meisten Laboren zur Verfügung, demnach werden die charakteristischen Größen des magnetokalorischen Effektes häufig aus isothermen feldabhängigen Magnetisierungsmessungen bestimmt. Die Entropieänderung kann für ausreichend kleine Intervalle dH mit

$$\Delta S_{\text{iso}}(T_{\text{av}}, H_1 \rightarrow H_2) = \mu_0 \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \right) dH \quad (\text{II.15})$$

angenähert werden. T_{av} entspricht der gemittelten Temperatur $\frac{T_1+T_2}{2}$. Die Berechnung der Fläche zwischen den Isothermen kann dann von $H_1 \rightarrow H_2$ numerisch erfolgen.

Der systematische Fehler liegt in der Bestimmung von ΔS_{iso} bei ca. 3–15% [25, 27], allerdings kann es bei bestimmten Materialsystemen zu einer maßgeblichen Überschätzung kommen (siehe Abschnitt II.2.3).

Eine Bestimmung von ΔT_{ad} sollte nur mit Hilfe der Gleichungen II.12, II.15, II.13 und II.14 erfolgen [24]. Der Vorteil ist hier, dass die Entropiefunktion $S(T)_H$ für ein beliebiges äußeres Magnetfeld, auch für $\mu_0 H = 0$, aus Wärmekapazitätsmessungen erhalten werden kann (Gleichung II.12). Anschließend kann aus den Magnetisierungsdaten mit den Gleichungen II.15 und II.13 die Entropieänderungsfunktion $\Delta S_{\text{iso}}(T, H)$ bestimmt werden. Daraus ergibt sich dann mit Gleichung II.14 der temperaturabhängige Verlauf für $\Delta T_{\text{ad}}(T)$.

Die Bestimmung von ΔT_{ad} und ΔS_{iso} über temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen bei konstanten Magnetfeldern $M(T)_H$ ist weitgehend unüblich, da die Messung zeitintensiver ist. Des Weiteren kann es bei nahezu diskontinuierlichen Übergängen zu Problemen bei der Berechnung der Fläche zwischen den $\frac{dM}{dT}(T)$ -Kurven kommen.

II.2.2 Direktes Messen der adiabatischen Temperaturänderung

Die Auf- bzw. Entmagnetisierung eines Materials kann entweder durch das Anlegen eines Magnetfeldes mit einer bestimmten Rate (dazu zählen auch gepulste Felder) oder durch das Einbringen der Probe in ein statisches Magnetfeld geschehen. Die Differenz der Temperaturen vor und nach dem Magnetisierungsvorgang entspricht dann dem Magnetokalorischen Effekt des Materials unter Beachtung, dass Wirbelströme sowohl beim Auf- als auch beim Entmagnetisieren einen positiven Beitrag zur Temperaturänderung leisten. Der Messfehler ist stark abhängig von der Rate der Feldänderung [28, 29] und kann für beide Methoden bis zu 15 % betragen [30, 17]. Das entmagnetisierende Feld, um das das innere Feld der Probe gesenkt wird, bewirkt, dass die Temperaturänderung der Probe stets kleiner ist und somit ΔT_{ad} unterschätzt wird [31]. Allerdings ist der Einfluss im paramagnetischen Temperaturbereich aufgrund der geringeren Magnetisierung zu vernachlässigen.

Es wurde gezeigt, dass auch die Entropieänderung in Kalorimetern direkt gemessen werden kann. Voraussetzung dafür ist, dass das Magnetfeld bei konstant bleibender Temperatur geändert werden kann [32, 33].

II.2.3 Diskussion zur Anwendbarkeit der Maxwell-Beziehung

Der rein magnetische Phasenübergang eines Materials erfolgt kontinuierlich, das heißt die Änderung der Magnetisierung innerhalb eines Temperaturintervalls $\frac{\partial M}{\partial T}$ ist stetig. Dies ist das Kriterium für einen Phasenübergang 2. Ordnung. Unter dieser Bedingung kann die Maxwell-Beziehung II.4 zur Bestimmung der Entropieänderung herangezogen werden.

Ist der Übergang von einer zur anderen magnetischen Phase an einen strukturellen Übergang des Gitters gekoppelt, ändert sich die Magnetisierung nicht mehr kontinuierlich, sondern $\frac{\partial M}{\partial T}$ wird bei $T = T_t$ unstetig. Dieser magnetostrukturelle Phasenübergang wird von einer freiwerdenden latenten Wärme begleitet und ist somit ein Übergang 1. Ordnung. In diesem Fall ist $G(H, T)$ nicht differenzierbar (vgl. Gleichung II.3) und die Entropieänderung kann streng genommen nicht über die Maxwell-Beziehung bestimmt werden. Für reale Systeme mit Phasenübergang

1. Ordnung (d. h. es tritt latente Wärme auf) erfolgt die Änderung der Magnetisierung aufgrund chemischer Inhomogenitäten oder lokaler Defekte beim Übergang zwar abrupt, aber kontinuierlich. Die Maxwell-Beziehung kann demnach prinzipiell auch bei Übergängen 1. Ordnung genutzt werden. Dennoch kann es hier beim Bestimmen der Entropieänderung aus Magnetisierungsdaten zu einem ungewöhnlich hohen Wert (Spitze, spike) $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ nahe der Umwandlungstemperatur T_t kommen (Abbildung II.2b). Dieser ist jedoch ein Artefakt, das insbesondere bei Materialsystemen mit ausgeprägter thermischer und magnetischer Hysterese auftritt. Prototypisch dafür ist $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{As}$ [34]. Die Anwendbarkeit der Maxwell-Beziehung in solchen Systemen ist vieldiskutiert [35, 36, 37, 38]. Unter entsprechenden Bedingungen ist sie äquivalent zur Clausius-Clapeyron Gleichung [39] und liefert die gleichen Ergebnisse für die Entropieänderung [40, 41]. Letztendlich wurde jedoch gezeigt, dass der Spitzen-Effekt im Bereich der Umwandlung 1. Ordnung ein Artefakt ist: Im Gegensatz zu Übergängen 2. Ordnung, gibt es hier einen Bereich, indem die zwei Phasen, hier paramagnetisch (PM) und ferromagnetisch (FM), koexistieren und zu einem treppenartigen Verlauf der $M(H)$ -Kurven führen (Abbildung II.2a). Hier ist eine Beschreibung mit Hilfe der Maxwell-Beziehung nicht zulässig, sie gilt nur für vollständig reversible Umwandlungen (ebenso wie die von Clausius-Clapeyron) [42]. Die Probe muss also vor jeder $M(H)$ -Isothermen in einen einphasigen Zustand versetzt werden [43]. Dieser entspricht nach der Landau-Theorie dem Gleichgewichtszustand. Davon ausgehend konnten die Autoren Das et al. [44] sowie Amaral und Amaral [45] Daten, die im metastabilen Bereich aufgenommen wurden, korrigieren und die korrekten Entropieänderungen berechnen.

Der Bereich der Phasenkoexistenz ist im System $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ sehr schmal (Abschnitt II.3.3.2). Bei geeigneter Wahl des Temperaturintervalls, das größer sein sollte als das Hystereseintervall, ist davon auszugehen, dass sich die Probe zu Beginn der Messung im Nullfeld bei allen Temperaturen im einphasigen Zustand befindet. Damit kann die Entropieänderung ΔS_{iso} über die Maxwell-Gleichung bestimmt werden (Abschnitt III.2.3).

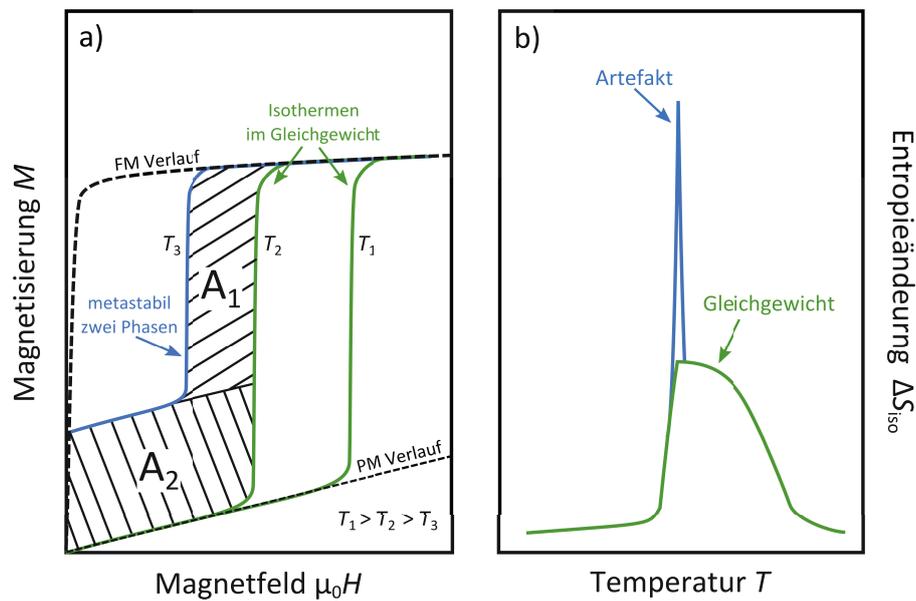


Abbildung II.2 – a) Idealisierter $M(H)$ -Verlauf für Temperaturen nahe T_t [42, 45]. Nur die Fläche A_1 trägt zum magnetokalorischen Effekt bei. Fläche A_2 verursacht die Überhöhung bei der Berechnung von ΔS_{iso} . b) Aufgrund der Phasenkoexistenz ($A_1 + A_2$) im metastabilen Bereich nahe T_t tritt ein Artefakt (Spitze) bei ΔS_{iso} auf. So liegt bei T_3 zu Beginn des Experiments bereits ein Teil FM-Phase vor.

II.3 Materialsysteme

Aus den Gleichungen II.9 und II.10 aus Kapitel II.1 ist zu erkennen, dass die charakteristischen Größen des magnetokalorischen Effektes, ΔT_{ad} und ΔS_{iso} , direkt mit der Änderung des äußeren Feldes ΔH und der Änderung der Magnetisierung des Materials zusammenhängen. Für eine große Änderung der Magnetisierung ist also ein großes magnetisches Gesamtmoment und ein entsprechender Phasenübergang zu einem möglichst kleinen magnetischen Gesamtmoment wichtig. Des Weiteren ist der Effekt größer je kleiner das Temperaturintervall dieser Magnetisierungsänderung ist. Besitzt ein Material eine große Wärmekapazität C_p wird eine entsprechend große Wärme aufgenommen, sodass ΔT_{ad} ebenfalls klein ist. Aus technischer und ökonomischer Sicht werden noch weitere Anforderungen an das magnetokalorische Material gestellt:

- (a) geringe thermische und magnetische Hysterese, um Verluste zu verringern;
- (b) hohe Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Fließrichtung des Wärmeübertragungsmediums, niedrige Wärmeleitfähigkeit parallel dazu;
- (c) hohe Zyklierbarkeit, d. h. mechanische Stabilität;
- (d) chemische Beständigkeit gegenüber dem Wärmeübertragungsmedium;
- (e) preiswerte Legierungsbestandteile;
- (f) Umweltverträglichkeit;
- (g) einfache und somit kostengünstige Herstellbarkeit.

Grundsätzlich lassen sich magnetokalorische Materialien nach verschiedenen Kriterien klassifizieren. Dazu zählen

- die Art des Effektes (invers oder konventionell),
- die Art der magnetischen Ordnung (ferromagnetisch, ferrimagnetisch, etc.)
- oder das Gefüge (kristallin, nanokristallin, amorph) einer Legierung.

Der Bereich des maximalen Effektes, d. h. dem der Umwandlungstemperatur, kann ebenfalls zur Einteilung herangezogen werden. Üblicherweise unterteilt man

vor allem nach Art der Ordnung der Phasenumwandlung eines Legierungssystemes, da sich hier wichtige Charakteristika ableiten lassen, wie schematisch in Abbildung II.3 dargestellt (Berechnung von Smith et al. [46]).

In Materialien mit Übergang 2. Ordnung, nimmt der Maximalwert von C_p im Bereich der Umwandlung mit steigender Größe eines äußeren Magnetfeldes ab. Darüber hinaus wird der Umwandlungsbereich vergrößert, d. h. die Kurve $C_p(T, H)$ verläuft bei höheren Magnetfeldern breiter. Für die isotherme Entropieänderung und die adiabatische Temperaturänderung folgen dann entsprechende Verläufe: Die Position der Maxima ändert sich mit steigender Temperatur kaum, allerdings nehmen Breite und Höhe unter größeren Magnetfeldern zu.

Anders ist dies bei Materialien mit Phasenübergängen 1. Ordnung. Hier wird die Phasenumwandlung mit steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschoben (konventioneller MCE), der Maximalwert von C_p allerdings bleibt nahezu konstant. Dementsprechend ändert sich der Maximalwert der isothermen Entropieänderung bzw. adiabatischen Temperaturänderung (bei **großen** Feldern) kaum, die Breite der Umwandlung nimmt jedoch mit steigendem Magnetfeld zu.

Die Unterscheidung der Materialien nach der Ordnung des Phasenüberganges ermöglicht eine grobe Abschätzung des zu erwartenden magnetokalorischen Verhaltens bzw. erlauben experimentell ermittelte Kurven Rückschlüsse auf die Natur des Phasenübergangs eines Materials. Da die Ordnung des Phasenübergangs innerhalb einer Materialklasse von der genauen Zusammensetzung abhängt, ist zunächst eine grobe Einteilung nach Art des Hauptlegierungselementes sinnvoll. Meist wird daher nach Seltenerd-Element-Legierungen (RE-basiert) und 3d-Element-basierten Legierungen (Hauptbestandteil ist ein Übergangsmetall der 4. Periode) unterschieden.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der magnetokalorische Effekt bei Materialien 2. Ordnung hauptsächlich durch den rein magnetischen Übergang bestimmt wird. Die Änderung der Gesamtentropie in Materialien mit Umwandlung 1. Ordnung, setzt sich neben dem magnetischen Beitrag zusätzlich aus dem strukturellen Beitrag zusammen. Der magnetokalorische Effekt ist bei diesen Materialien größer [47].

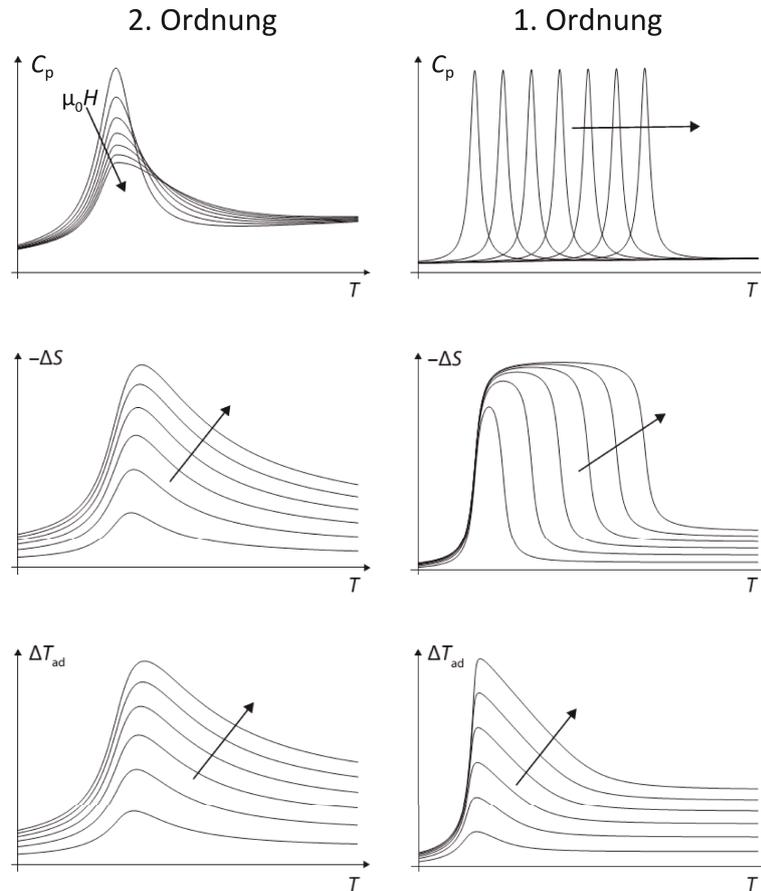


Abbildung II.3 – Charakteristische Verläufe der Wärmekapazität, der isothermen Entropieänderung, sowie der adiabatischen Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für Phasenübergänge 2. und 1. Ordnung nach [46]. Die Pfeile entsprechen einer zunehmenden Magnetfeldänderung.

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die wichtigsten anwendungsrelevanten Materialsysteme, die sich entweder durch einen großen magnetokalorischen Effekt (z. B. mit Phasenübergang 1. Ordnung) in technisch realisierbaren Magnetfeldern oder durch die Anpassbarkeit ihrer Umwandlung nahe Raumtemperatur oder durch beides auszeichnen.

II.3.1 Gadolinium und Gd-basierte Legierungen

Als einziges chemisches Element mit einer magnetischen Umwandlung bei Raumtemperatur, dient Gadolinium vor allem als Referenzmaterial zur Bewertung neu entwickelter magnetokalorischer Materialien. Es wird häufig in Prototypen und Demonstratoren eingesetzt, da es sich neben einer recht großen adiabatischen Temperaturänderung durch eine geringe Wärmekapazität und hohe thermische Leitfähigkeit auszeichnet. Allerdings werden sowohl die magnetischen, als auch die thermischen Eigenschaften (C_p , λ_{th}) stark von Gehalt und Art der Verunreinigungen beeinflusst [30]. Um die Arbeitsspanne zu erweitern, wurden Gd-Legierungen mit anderen Seltenerdelementen (Tb, Dy, Ho, etc.) untersucht. Diese zeigen einen vergleichbaren magnetokalorischen Effekt bei niedrigeren Umwandlungstemperaturen. Eine Übersicht über Gd-basierte und andere RE-Legierungen geben Gschneidner und Pecharsky [48].

Einen Schub erfuhr die Erforschung magnetokalorischer Materialien mit der Entdeckung des sogenannten „gigantischen“ (giant) magnetokalorischen Effektes, den die Verbindung $Gd_5Si_2Ge_2$ zeigt [6]. Die adiabatische Temperaturänderung ist zwar mit der des reinen Gadoliniums vergleichbar. Aufgrund der Kopplung einer strukturellen mit einer magnetischen Umwandlung wird in $Gd_5Si_2Ge_2$ die Entropieänderung von reinem Gadolinium übertroffen. Dies ist insbesondere deshalb von Vorteil, da ΔS proportional der zu transportierenden Wärmemenge pro Zyklus ist [49]. Im pseudobinären Phasendiagramm $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$, dessen reine Phasen eine orthorhombische Struktur besitzen, existiert im Bereich von $1,68 < x < 2,08$ eine monokline, paramagnetische Phase, die sich bei Abkühlung zu einer ferromagnetisch geordneten orthorhombischen Phase umwandelt. Mit steigendem Si-Gehalt können Umwandlungstemperaturen von ca. 300–336 K eingestellt werden [50]. Die Verbindungen des $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ -Systems zeigen darüber hinaus einige andere herausragende Eigenschaften, beispielsweise einen ungewöhnlich großen Magnetwiderstand bzw. eine große Magnetostriktion. Die Veröffentlichungen von Gschneidner et al. geben die Forschung an RE_5M_4 -Legierungen (RE = Seltenerdelement, M = Metall) ausführlich wieder [51, 52].

II.3.2 Mn-basierte Legierungen

Der hohe RE-Anteil in den oben beschriebenen Legierungen ist für den industriellen Einsatz solcher Materialien problematisch. Eine vielversprechende Alternative stellen Mn-basierte Legierungen dar [53]. Herauszuheben sind vor allem die intermetallischen Phasen $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$, die zwischen $0,15 < x < 0,66$ in der hexagonalen Struktur des Fe_2P -Strukturtyps kristallisieren. Im Vergleich zu $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ wird eine ähnlich starke Entropieänderung bei Anlegen eines externen Feldes beobachtet. Ursache hierfür ist die durch das externe Magnetfeld induzierte abrupte Änderung der Magnetisierung [54]. Die temperatur- bzw. magnetfeldinduzierte magnetische Phasenumwandlung geht mit einer diskontinuierlichen Änderung des c/a -Achsenverhältnisses der Einheitszelle einher und ist von 1. Ordnung. Über die Variation des P/As-Verhältnisses kann die magnetostrukturelle Umwandlungstemperatur über einen Bereich von 200–450 K eingestellt werden [55].

Es ist offensichtlich, dass der As-Gehalt die größte Hürde für die Anwendbarkeit darstellt, weshalb intensiv, vor allem von der Gruppe um Tegus und Brück, nach verwandten As-freien Legierungen gesucht wurde: $\text{MnFe}(\text{P},\text{Ge},\text{Si})$ zeigt einen vergleichbar großen magnetokalorischen Effekt [56] mit Umwandlungstemperaturen im Bereich 250–300 K. Allerdings tritt meist eine große thermische Hysterese auf. Diese kann in $(\text{Mn},\text{Fe})\text{PSi}$ über das Fe/Mn-Verhältnis auf nahezu vernachlässigbare Werte eingestellt werden. Wobei sich auch die Ordnung der Phasenumwandlung ändert [57, 58]. Die As-freien Legierungen mit Fe_2P -Struktur stellen momentan, neben $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$, die aussichtsreichsten Materialien mit großem magnetokalorischen Effekt dar [59]. Da sie ohne kostenintensive Elemente, wie (Ge,) Ga oder den Seltenerdenelementen auskommen und durch einfache Prozesse herstellbar sind.

II.3.3 La(Fe,Si)₁₃ und verwandte Legierungen

In der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich die Untersuchungen auf das System La(Fe,Si)₁₃ bzw. dessen quaternäre Derivate. Die bisherigen wissenschaftlichen Kenntnisse werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

II.3.3.1 Kristallstruktur und Phasenbildung

La-haltige ternäre Verbindungen vom NaZn₁₃-Strukturtyp wurden eingehend von Krypiakewytsch et al. untersucht [60]. Die einzigen stabilen binären LaM₁₃-Phasen sind die der Systeme La-Co und La-Zn. Durch Zugabe von Al oder Si können auch die pseudobinären La(M,M')₁₃ Verbindungen (M' = Si,Al) mit M = Fe oder Ni stabilisiert werden. In Abbildung II.4a ist die NaZn₁₃-Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}c$) dargestellt. Die Na-Atome besetzen die 8a Gitterplätze, für die Zn-Atome gibt es zwei mögliche Positionen: Zn(I) (8b Platz) und Zn(II) (96i Platz). Diese bilden zusammen einen atom-zentrierten Zn(I)Zn(II)₁₂-Ikosaeder (Abb. II.4b). Die benachbarten Ikosaeder sind zueinander um jeweils 90° gedreht. Die Gesamtstruktur kann also auch über ein kubisch primitives Gitter vom CsCl-Typ beschrieben werden, bei dem die Na-Atome die Cl-Positionen und die Zn(I)Zn(II)₁₂-Ikosaeder die Cs-Positionen einnehmen. Hilfreich ist dies insbesondere bei der Diskussion der magnetischen Ordnung, z. B. im System La(Fe,Al)₁₃ [61, 62].

In La(Fe,Si)₁₃ werden die Plätze 8a durch Lanthan, 8b durch Eisen und 96i statistisch entweder durch Eisen oder Silizium besetzt. Diese Besetzung wurde unter anderem durch Mössbauer-Messungen [63] und verschiedene Beugungsmethoden [64, 65, 66, 67] nachgewiesen. Anders lautende Ergebnisse die auch eine statistische Besetzung der 8b Positionen nahelegen (Neutronenbeugung in [68]), finden unterdessen keine Beachtung.

Obwohl die Packungsdichte der Gitterstruktur bereits sehr hoch ist (ca. 0,7) [69] können noch weitere sehr kleine Atome eingelagert werden. Dies spielt vor allem bei der Einstellung der magnetischen Umwandlungstemperatur eine Rolle (Abschnitt II.3.3.4). Solche Zwischengitteratome sind z. B. Wasserstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff. Sie besetzen die 24d Lage [66, 70, 71, 72, 73], wie in Abbildung II.4b gezeigt. Durch die Einlagerung nimmt im Allgemeinen der Gitterparameter zu. Bei Bor, das nur geringfügig größer ist als H, C oder N, gibt es eine Besonderheit:

Bei kleinen B-Gehalten ist der Gitterparameter zunächst geringer als bei der B-freien Legierung. Dies ist durch die bevorzugte Besetzung der 96i Plätze durch die B-Atome begründet. Mit steigendem B-Gehalt werden dann wieder die 24d Positionen besetzt und der Gitterparameter nimmt zu [74, 75].

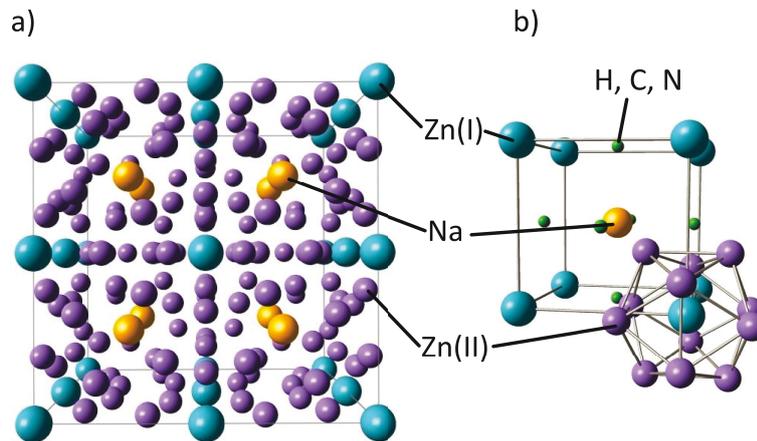


Abbildung II.4 – a) Gitteraufbau der NaZn₁₃-Struktur. Der 8a Platz wird durch Na besetzt, 8b und 96i jeweils durch Zn. Die Gesamtstruktur beinhaltet acht NaZn₁₃ Formeleinheiten (FE). b) Kubische Unterzelle der Struktur. Die Zn(II)-Atome bilden einen Ikosaeder mit Zn(I)-Atomen im Zentrum. (Die Atomradienverhältnisse sind nicht wirklichkeitsgetreu dargestellt.)

Im La-Fe-Si System ist die intermetallische LaFe_{13-x}Si_x-Phase mit kubischer Struktur im Bereich von ca. $1,12 < x < 2,7$ für die isothermen Schnitte bei 1173, 1373 und 1573 K stabil [76]. Mit steigendem Si-Gehalt geht aus der stark verzerrten kubischen Phase eine tetragonale Phase vom Strukturtyp Ce₂Ni₁₇Si₉ hervor [77, 65]. Der Koexistenzbereich der beiden Strukturen liegt zwischen $2,7 < x < 3,26$ [76]. Für die Magnetokalorik sind allerdings nur geringe Si-Gehalte relevant, wie in Abschnitt II.3.3.3 erklärt wird. Deshalb zeigt Abbildung II.5 einen Gehaltsschnitt für kleine Si-Gehalte von Fe₉₅Si₅ bis La_{33,3}Fe_{33,3}Si_{33,3} (at%).

Die kubische La(Fe,Si)₁₃-Phase (τ_1) wird durch die peritektische Phasenreaktion



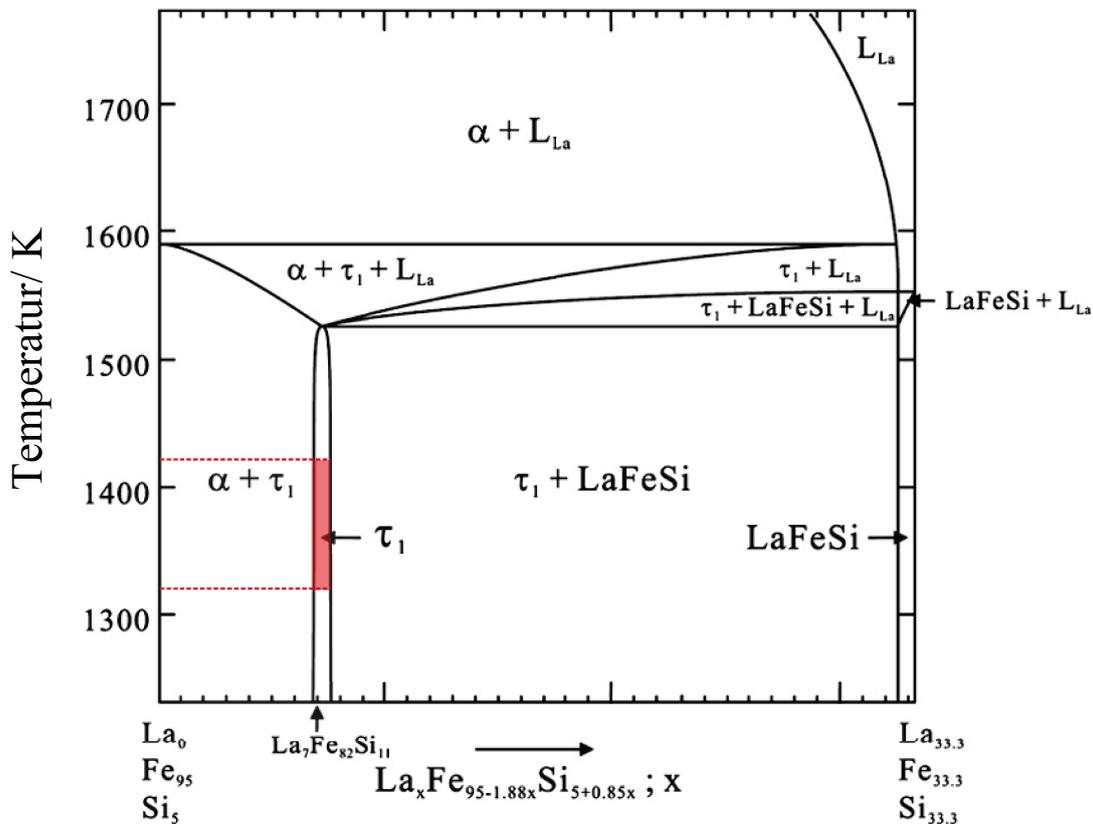


Abbildung II.5 – Vertikaler Schnitt [76, 78] durch das La-Fe-Si Phasendiagramm entlang der Verbindungslinie zwischen $\text{Fe}_{95}\text{Si}_5$ - $\text{La}_{33,3}\text{Fe}_{33,3}\text{Si}_{33,3}$ (at%). Der rote Bereich kennzeichnet die üblichen Homogenisierungstemperaturen.

gebildet [76]. Da die Soliduslinie der τ_1 -Phase stark abfällt, erstarren die meisten Legierungen in den Phasen α -Fe¹ und LaFeSi.

Des Weiteren ist die peritektische Reaktion diffusionsgetrieben, sodass für eine nahezu einphasige Legierung Homogenisierungsglühungen notwendig sind. Die optimalen Glühbedingungen wurden von verschiedenen Autoren untersucht [80, 81, 82, 83]. Die Glühzeit wird allerdings am drastischsten durch eine Verfeinerung des peritektischen Gefüges herab gesetzt [84]. Dies kann durch hohe Abkühlraten, wie sie z. B. beim Schmelzspinnen erreicht werden, realisiert werden [11, 85]. Im Gegensatz zu Glühdauern von mehreren Tagen, sind 1–2 h ausreichend für ein nahezu einpha-

¹Si schnürt das γ -Fe Gebiet bis auf 3,8 at% Si ein [79].

siges Gefüge. Eine weitere Möglichkeit hierzu bietet die Pulvermetallurgie [86, 87]. Eine Verkürzung der Homogenisierungsdauer konnten kürzlich auch Liu et al. erzielen. Die kugelförmigen La-Fe-Co-Si-Legierungen wurden aus einer unterkühlten Schmelze im Fallrohrverfahren (drop-tube solidification) hergestellt [91].

In Co-haltigen Legierungen wurde darüber hinaus ein eutektoider Zerfall der La(Fe,Si)_{13} -Phase (thermal decomposition reaction, TDR) bei Temperaturen unterhalb der typischen Homogenisierungstemperatur in Lamellen von ca. 10 nm Breite in die Ausgangsphasen α -Fe und LaFeSi festgestellt [88, 89]. Eine anschließende Wärmebehandlung zur Rekombination kann dadurch kürzer durchgeführt werden. Überdies können Werkstücke mit einem solchen Gefüge vor der Rekombinationsbehandlung spannd bearbeitet werden, da sie mechanisch stabiler sind als homogenisiertes Material. Dies ist vor allem bei Legierungen mit Zusammensetzungen für die Anwendung bei Raumtemperatur, d. h. mit einer Umwandlungstemperatur der homogenisierten La(Fe,Si)_{13} -Phase nahe 300 K, von Bedeutung: Bei der Formgebung tritt im homogenisierten Zustand die magnetostrukturelle Umwandlung und damit Rissbildung auf. Dies wird durch eine der Bearbeitung vorgelagerte Zersetzungsreaktion verhindert [90].

II.3.3.2 Magnetostrukturelle Phasenumwandlungen in kubischem La(Fe,Si)_{13}

Durch Einbringen von Silizium in das Kristallgitter werden die Fe-Atome auf den 96i-Plätzen durch Si-Atome substituiert. Während das magnetische Moment linear abnimmt [92, 93], wird der ferromagnetische Zustand mit steigendem Si-Gehalt stabilisiert, sodass die FM/PM-Umwandlung linear zu höheren Temperaturen verschoben wird [94, 95].

Wie bereits in Kapitel II.2.3 erwähnt, ist in La(Fe,Si)_{13} der magnetische Übergang mit einer Strukturänderung gekoppelt. Die Kristallstruktur bleibt zwar kubisch, allerdings unterscheiden sich die Gitterparameter der FM- und der PM-Phase, sodass beim Erwärmen auf die Umwandlungstemperatur T_t eine spontane Volumenmagnetostraktion auftritt [96, 97]. Diese isotrope Volumenänderung beträgt für $x = 1,2$ ca. 2,15 % [8] und liegt somit im Bereich der Invar-Legierung Fe-Ni [98]. Mit steigendem Si-Gehalt nimmt die Größe der Magnetostraktion ab. Dies hat

auch Auswirkungen auf die Änderung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur [8]. Je geringer die Magnetostraktion, desto kontinuierlicher verläuft die magnetische Phasenumwandlung, bzw. umgekehrt. Das lässt auf eine Änderung der Ordnung der Phasenumwandlung mit steigendem Si-Gehalt vom Typ 1. Ordnung hin zum Typ 2. Ordnung schließen. Durch die Korrelation thermischer Magnetisierungskurven konnte gezeigt werden, dass theoretisch bis zu einem Si-Gehalt von $x = 2,4$ Magnetostraktion auftreten kann [8], obwohl die Ordnung der Umwandlung bereits bei $x > 1,8$ von 2. Ordnung ist [4].

Bisher wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetostrukturellen Phasenumwandlung betrachtet. Der Übergang oberhalb von T_t von der PM- zur FM-Phase kann allerdings auch durch ein äußeres Magnetfeld induziert werden. Dieses metamagnetische Verhalten wird als „itinerant-electron metamagnetism“ (IEM) bezeichnet, da es mit magnetischer Hysterese verbunden ist und einen Übergang 1. Ordnung darstellt [99]. Auch hier tritt Magnetostraktion auf [100]. Die Bezeichnung „itinerant“ ist an dieser Stelle insofern irreführend, als dass hier kein Übergang von einem lokalisierten zu einem delokalisierten (oder umgekehrt) Elektronensystem stattfindet. Die Elektronen sind, wie auch beim thermischen Übergang, weiterhin delokalisiert („itinerant“). In $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ beträgt das kritische Feld nahe T_t ca. 0,5 – 1,0 T [101]. Das magnetische Phasendiagramm für $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ ist in Abbildung II.6 dargestellt [96]. Bei geringem Si-Gehalt ist die Phasenumwandlung bei T_t von 1. Ordnung und kann bis T_0 durch ein äußeres Magnetfeld induziert werden. Wie oben erwähnt, nimmt T_t mit steigendem Si-Gehalt zu und die Phasenumwandlung wird ab dem Tripelpunkt zum Übergang 2. Ordnung mit der kritischen Temperatur T_C .

Im Gegensatz zu den vorangestellten Legierungssystemen zeichnet sich das $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ System trotz Phasenumwandlung 1. Ordnung durch eine geringe magnetische und thermische Hysterese aus. Die Hysterese ist unmittelbar mit der Energie, die für einen Übergang aufgewendet werden muss, verbunden. Hier findet der FM/PM-Übergang über mehrere Teilübergänge statt, deren Minima durch geringe Energiebarrieren getrennt sind. Um den Phasenübergang zu initiieren, muss demnach wenig Energie aufgewendet werden und die Hysterese ist daher gering [9].

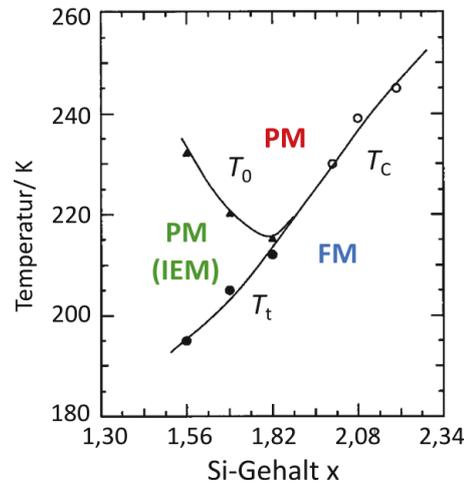


Abbildung II.6 – Magnetisches Phasendiagramm für La(Fe,Si)₁₃ [96].

II.3.3.3 Einfluss der Substitution auf den MCE

Substitution von Eisen

Wie oben ausgeführt, werden die magnetischen Eigenschaften durch die Substitution mit Silizium erheblich beeinflusst. Durch die Abnahme der Ordnung mit steigendem Si-Gehalt und der daraus resultierenden Abnahme der magnetostrukturellen Kopplung (auch die spontane Magnetostruktion wird kleiner), findet der Phasenübergang nahe T_t nicht mehr abrupt statt, sondern kontinuierlich. Demzufolge wird auch der magnetokalorische Effekt, der mit $\frac{dM}{dT}$ skaliert, geringer (Abbildung II.7) [102].

Die La(Fe,Al)₁₃-Legierungen zeigen in Abhängigkeit des Al-Gehalts verschiedene Änderungen ihrer magnetischen Ordnung [103]. Bei geringen Al-Gehalten ist der Grundzustand antiferromagnetisch. Nimmt der Al-Gehalt zu, sind die Fe-Momente ferromagnetisch geordnet. Durch den Zusatz von Co kann die antiferromagnetische Ordnung unterdrückt werden, sodass auch bei geringen Al-Gehalten Ferromagnetismus vorherrscht [7]. Der gleiche Effekt tritt auch bei hydriertem La(Fe,Al)₁₃H auf [104]. Der magnetokalorische Effekt der Al-haltigen Legierungen ist gegenüber La(Fe,Si)₁₃ allerdings deutlich geringer [105].

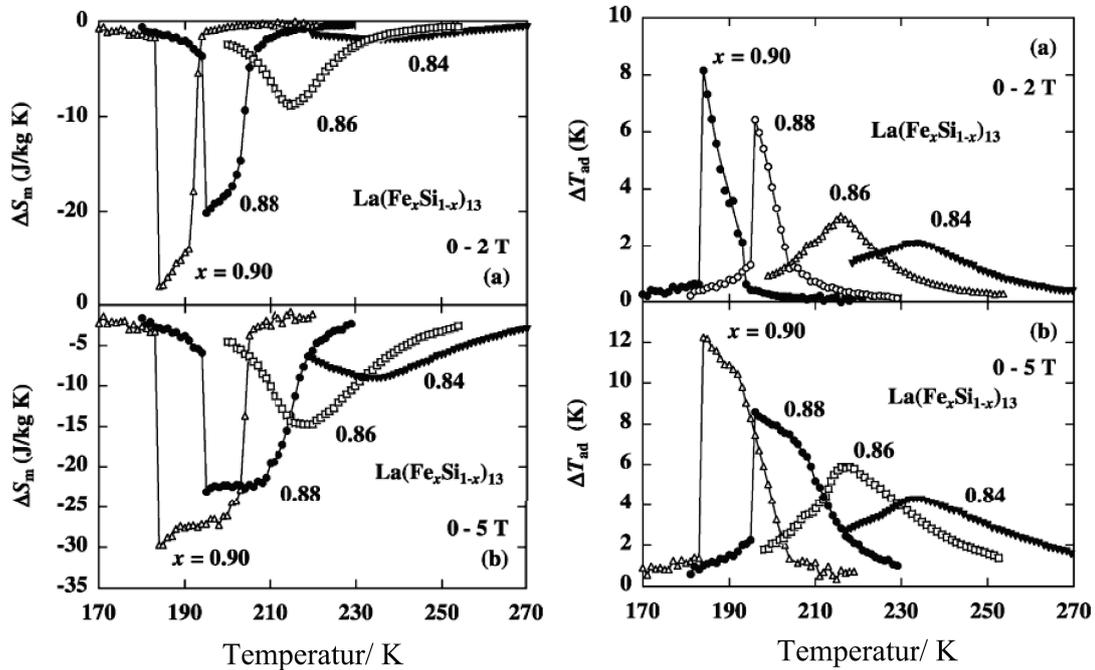


Abbildung II.7 – Einfluss des Si-Gehaltes in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ auf die isotherme Entropieänderung (links) und adiabatische Temperaturänderung (rechts) in verschiedenen Magnetfeldern [102].

Im Wesentlichen gibt es zu allen 3d-Elementen (außer Sc, Ti und Zn) Veröffentlichungen, in denen sie als Substitutionselement in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ für Fe dienen. Diese beschränken sich jedoch meist in der Zusammensetzung auf nur einen Si-Gehalt und auf die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften (Umwandlungstemperatur und Sättigungsmagnetisierung), bzw. der isothermen Entropieänderung.

Tendenziell wird T_t durch Elemente, die im Periodensystem rechts vom Eisen stehen (Co, Ni, Cu) erhöht. Die isotherme Entropieänderung (bzw. adiabatische Temperaturänderung) nimmt mit steigendem Gehalt dieser Elemente ab, da sich die Art der Umwandlung von 1. zu 2. Ordnung ändert [106, 107, 108, 109, 110]. Wird mit Co substituiert, ist zwar ein Anstieg des Gitterparameters zu konstatieren, das magnetische Moment nimmt mit zunehmendem Co-Gehalt jedoch ab [111, 112]. Linksstehende Elemente (Mn, Cr, V) senken die Umwandlungstemperatur T_t , und für Mn und Cr nimmt die Sättigungsmagnetisierung ab [110, 71]. Ähnlich wie bei Co und Ni, nimmt auch hier mit steigendem Ordnungsgrad der Umwandlung der

magnetokalorische Effekt ab [71, 107, 109]. Nach der Bethe-Slater Kurve koppeln die Elemente Mn und Cr antiferromagnetisch. Wird der Mn-Atomabstand erhöht, kann in Legierungen aus der antiferromagnetischen eine ferromagnetische Ordnung eingestellt werden [98]. Bei der Substitution von Fe in $\text{LaFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Si}_{1,4}$ wurde tatsächlich eine Änderung der ferromagnetischen Ordnung bei geringem Mn-Gehalt (großer Mn-Abstand) zu Spinglas-Verhalten ab $y = 0,6$ (geringer Mn-Abstand) festgestellt [113].

Substitution von Lanthan

Der Einfluss der Seltenerdelemente Ce, Nd und Pr [114, 115, 116, 117, 105] lässt sich folgendermaßen zusammenfassen [95]: Die Umwandlungstemperatur wird verringert, während der magnetokalorische Effekt erhöht wird. Durch die Substitution des unmagnetischen Elementes La mit Lanthanoiden, die ein magnetisches Moment tragen, wird die Magnetisierungsänderung nahe der Umwandlungstemperatur erhöht [114]. Darüber hinaus tritt neben der Fe-Fe Austauschwechselwirkung auch Austausch zwischen RE-Fe auf, der stark von der Art der RE abhängt und von Ce nach Nd zunimmt [117]. Demzufolge ist die Änderung der Umwandlungstemperatur bei Ce am geringsten und bei Nd am stärksten. Die Substitution von Y als RE-ähnliches Element in $\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,5}\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$ bewirkt eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur, wobei die ΔS_{iso} ähnlich der unsubstiierten Legierung ist. Im Gegensatz dazu verringert Gd die Entropieänderung und die Umwandlungstemperatur wird weniger stark erhöht [118].

II.3.3.4 Einfluss interstitieller Atome auf den MCE

Die Gitteraufweitung durch das interstitielle Einlagern kleiner Atome, wie C, N oder H hat einen Anstieg der Umwandlungstemperatur zur Folge, da die Fe-3d Orbitale weniger stark überlappen und der FM Austausch verstärkt wird [68]. Mit zunehmendem Gehalt der Zwischengitteratome C und N wird allerdings auch hier die Ordnung der Phasenumwandlung von 1. Art zu 2. Art geändert und der magnetokalorische Effekt wird geringer [119, 120, 121, 122]. Eine Ausnahme bildet jedoch der Wasserstoff. Durch Sättigung des Gitters mit Wasserstoff können Umwandlungstemperaturen weit über Raumtemperatur er-

reicht werden, während die Art der Ordnung unbeeinflusst bleibt. So nimmt die Entropieänderung in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ für $0 < z < 1,8$ von $-24,6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf $-20,5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$) nur geringfügig ab. Die Umwandlungstemperatur erhöht sich jedoch erheblich von 195 K auf 340 K [123]. Die H-Konzentration wird hierbei durch Desorption gesättigter Materialien unter Vakuumbedingungen variiert. Der H-Gehalt kann jedoch auch über die gezielte Einstellung der Absorptionsbedingungen erreicht werden [101]. Lyubina et al. [124] und Teixeira et al. [125] nutzten chemische Verfahren zur Hydrierung.

Druckexperimente in unhydriertem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ haben gezeigt, dass der Einfluss des Wasserstoffs auf die Umwandlungstemperatur mit einem umgekehrten (negativen) Druckeffekt verglichen werden kann: Die elektronische Struktur der Legierung bleibt durch äußeren Druck unverändert. Jedoch nimmt mit steigendem Druck der Gitterparameter isotrop ab, dadurch wird T_t verringert [126]. Der umgekehrte Effekt zeigt sich beim Einlagern von H. Hier steigt T_t unter isotroper Zunahme des Gitterparameters. Das heißt, dass der Wasserstoff nur geometrisch und nicht, wie vermutet werden könnte, durch ein zusätzliches Elektron im 3d-Fe-Band, Einfluss auf die Austauschwechselwirkung der Fe-Atome nimmt [8, 127]. Mössbauer-Messungen bestätigen diese Beobachtung. Der Elektronentransfer von H zu Fe ist gering und der Anstieg der Umwandlungstemperatur durch Hydrierung kann dem Volumeneffekt auf das Kristallgitter zugeordnet werden [128].

Ein Nachteil der teilhydrierten Materialien ist die zeitabhängige Entmischungsreaktion, die bei Lagerung nahe ihrer Umwandlungstemperatur (und diese ist ca. bei Raumtemperatur) stattfindet. Es treten zwei stabile Wasserstoffgehalte innerhalb der Legierung auf, sodass sie nach der Phasenseparation zwei Umwandlungstemperaturen T_{t1} und T_{t2} jeweils unterhalb bzw. oberhalb der ursprünglichen (bei homogener H-Verteilung) T_t besitzt [129, 130]. In Kapitel V.2.2 wird dieser Vorgang erläutert. Dieses Problem kann durch Kombination der H-Sättigung und des Effektes von Mn [131] behoben werden. $\text{LaFe}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$ und deren gesättigte Hydride werden in Kapitel VI.2 systematisch untersucht. Obwohl in der Anwendung noch nicht als klares Problem definiert, kann die vergleichsweise geringe Desorptionstemperatur (ca. 150°C) von H durch teilweise Substitution von C leicht angehoben werden [122].

II.3.3.5 Weitere Eigenschaften

Neben den zahlreichen Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften wurden vereinzelt auch andere Eigenschaften, wie Bearbeitbarkeit und Korrosionsbeständigkeit der $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -Legierungen untersucht. Letztere wurde in verschiedenen Kühlmedien analysiert [132, 133, 134]. Generell muss $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ vor Korrosion in wässrigen Medien geschützt werden, z. B. durch Polymerbeschichtung [135]. Intermetallische Phasen sind im Allgemeinen sehr spröde und daher für umformende Fertigungsverfahren ungeeignet. Für den Einsatz in einem Kühllbett wurde unabhängig von der geometrischen Anordnung eine ideale Querschnittslänge (Durchmesser oder Kantenlänge des quadratischen Querschnitts) von $1\ \mu\text{m}$ ermittelt, wobei die optimale Gesamtlänge $1\ \text{cm}$ betragen soll [136]. Die Umsetzung der Anforderung an die Querschnittslänge bereitet besondere Probleme. Großtechnisch können die geforderten Dimensionen bisher nur annähernd durch Sintern geeigneter Pulver erfüllt werden [88]. Das Selektive Laserschmelzen bietet eine pulvermetallurgische Variante zur endkonturnahen Herstellung eines ganzen Kühlblöckes mit den genannten optimalen Geometrien [137]. Allerdings sind die Prozessparameter nur bedingt standardisierbar. Vorstellbar ist daher auch die Extrusion von Kompositen mit duktiler Komponente. Die Sprödigkeit hat auch zur Folge, dass Massivmaterial nur geringen Zyklenzahlen der Magnetisierung bzw. Entmagnetisierung standhält. Aufgrund der magnetfeldinduzierten Magnetostriktion expandiert und kontrahiert das Material in jedem Zyklus, sodass Risswachstum und -ausbreitung schließlich zum mechanischen Versagen führen. Dieser Effekt ist in heißgepressten porösen Materialien geringer [138]. Neben der mechanischen Stabilität konnte in $\text{Cu}/\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ Kompositen, die durch elektrochemische Abscheidung hergestellt wurden, die thermische Leitfähigkeit verbessert werden [139].

II.4 Grundlagen der magnetischen Kühlung

Prinzip der Magnetischen Kühlung

Das Prinzip der magnetischen Kühlung basiert auf der adiabatischen Entmagnetisierung eines Materials und wurde zeitgleich Mitte der 1920er Jahre von Debye und Giauque vorgeschlagen [1, 2]. Ein paar Jahre später führten Giauque und MacDougall erfolgreiche Experimente mit Gadoliniumsulfat durch [3]. So konnte in einem Feld von 0,8 T eine Abkühlung des He-Bades von vormals 1,5 K auf nun 0,25 K erreicht werden.

Abbildung II.8 zeigt das Prinzip der magnetischen Kühlung: Ein magnetokalorisches Material wird magnetisiert. Infolgedessen nimmt die Entropie aufgrund der Ausrichtung der magnetischen Momente ab. Es wird die Wärme $T\Delta S$ frei, die durch thermischen Kontakt mit der Umgebung abgeführt wird. Der Kontakt wird nun getrennt, sodass das System thermisch isoliert ist und kein Wärmeaustausch stattfinden kann. Unter diesen Bedingungen wird das Magnetfeld abgeschaltet, d. h. das Material wird „adiabatisch entmagnetisiert“, sodass die magnetischen Momente statistisch ungeordnet sind. Da unter adiabatischen Bedingungen $dS = 0$ gilt, muss die Erhöhung der magnetischen Unordnung (S_{mag}) durch die Abnahme der Gitterschwingungen (S_{lat}) kompensiert werden. Dies entspricht einer Abnahme der Temperatur um ΔT_{ad} . Diese Vorgänge können beliebig oft wiederholt werden, wodurch die Temperatur der Substanz schrittweise abnimmt (aber nicht beliebig klein wird).

Technische Umsetzung

Dieses Prinzip kann durch viele thermodynamische Kreisprozesse technisch umgesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist vor allem der von Barclay und Steyert entwickelte AMR-Prozess (active magnetic regenerator process), da hier größere Temperaturspannen als die vom Material gezeigte adiabatische Temperaturänderung erreicht werden können [140]. Dies gelingt durch die Nutzung des magnetokalorischen Materials als aktive magnetische Komponente (für ΔT_{ad}) und gleichzeitig als Regenerator, der als Wärmezwischenspeicher dient. In einem solchen Prozess wird das magnetokalorische Material von einem Wärmeübertragungsmedium

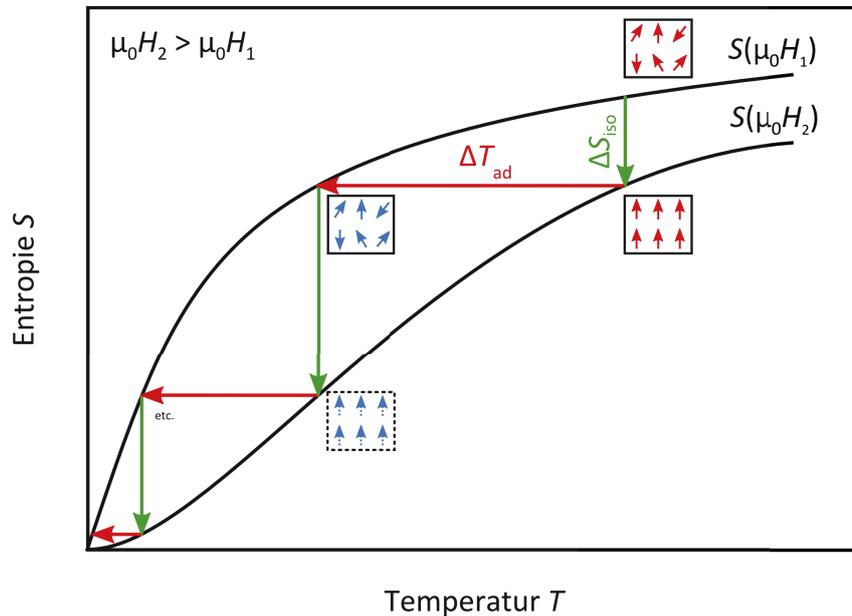


Abbildung II.8 – Prinzip der magnetischen Kühlung mittels adiabatischer Entmagnetisierung eines magnetokalorischen Materials.

durchströmt, das zwischen einem Wärme- bzw. Kältebad hin und her gepumpt wird. Die Prozessschritte sind in Abbildung II.9 veranschaulicht. Beim adiabatischen Magnetisieren (1) erwärmt sich das magnetokalorische Material. Nun wird das Wärmeübertragungsmedium von der Wärmesenke auf der einen Seite durch das magnetokalorische Bett auf die andere Seite, d. h. zur Wärmequelle gepumpt. Dies bewirkt eine Abkühlung des magnetokalorischen Materials und das Medium wird erwärmt. Das Magnetfeld liegt bei diesem Pumpschritt immer noch an (2). Beim Ausschalten des Feldes im nächsten Schritt (3), bewirkt der MCE, dass sich das Material abkühlt. Aus dem Wärmereservoir wird das Medium nun erneut durch das Bett gepumpt, wobei es sich abkühlt und das magnetokalorische Material Wärme aufnimmt. Das Wichtige bei diesem Prozess ist, dass ständig ein Temperaturgradient im magnetokalorischen Bett vorherrscht, da sich beim Pumpen die geförderte Masse des Übertragungsmediums beim Überspülen des magnetokalorischen Materials weiter erwärmt bzw. abkühlt. Somit vollzieht jeder Teilbereich (z. B. I-III) des magnetokalorischen Blocks einen eigenen thermodynamischen Zyklus (bei verschiedenen Temperaturen, in Abhängigkeit vom Ort des Teilbereichs). Die Addition ergibt dann die Temperaturspanne T_{span} , die größer als ΔT_{ad} des Materials

ist. Abb. II.9 zeigt idealisierte $S(T, H)$ -Verläufe, weshalb ΔT_{ad} hier unabhängig von der Temperatur ist. In realen Systemen, sind die Kurvenanstiege und -verläufe unterschiedlich, d. h. auch die Fläche zwischen den Kurven ist für die Teilbereiche verschieden.

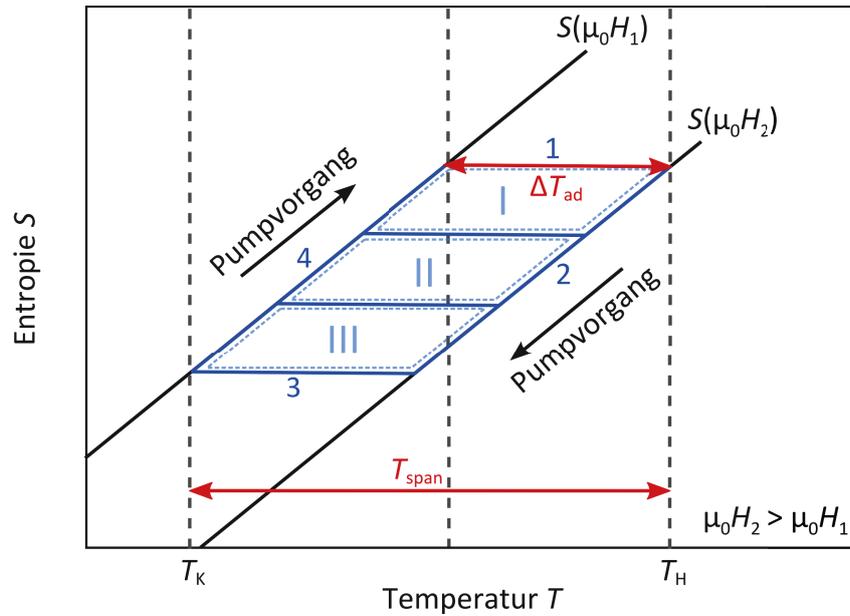


Abbildung II.9 – $S(T)$ -Diagramm eines AMR-Prozesses für ein ideales magnetokalorisches Material.

III Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel fasst die Herstellung der Materialien, deren einzelne Prozessierungsschritte, sowie die verschiedenen Charakterisierungsverfahren zusammen. Zur Werkstoffherstellung zählen das Gießen von Massivmaterial und das Schmelzspinnen als Methode der Rascherstarrung. Die nach den hier dargestellten Verfahren hergestellten Proben wurden im Anschluss wärmebehandelt und in einigen Fällen auch hydriert. Eine Übersicht der einzelnen Schritte gibt Abbildung III.1.

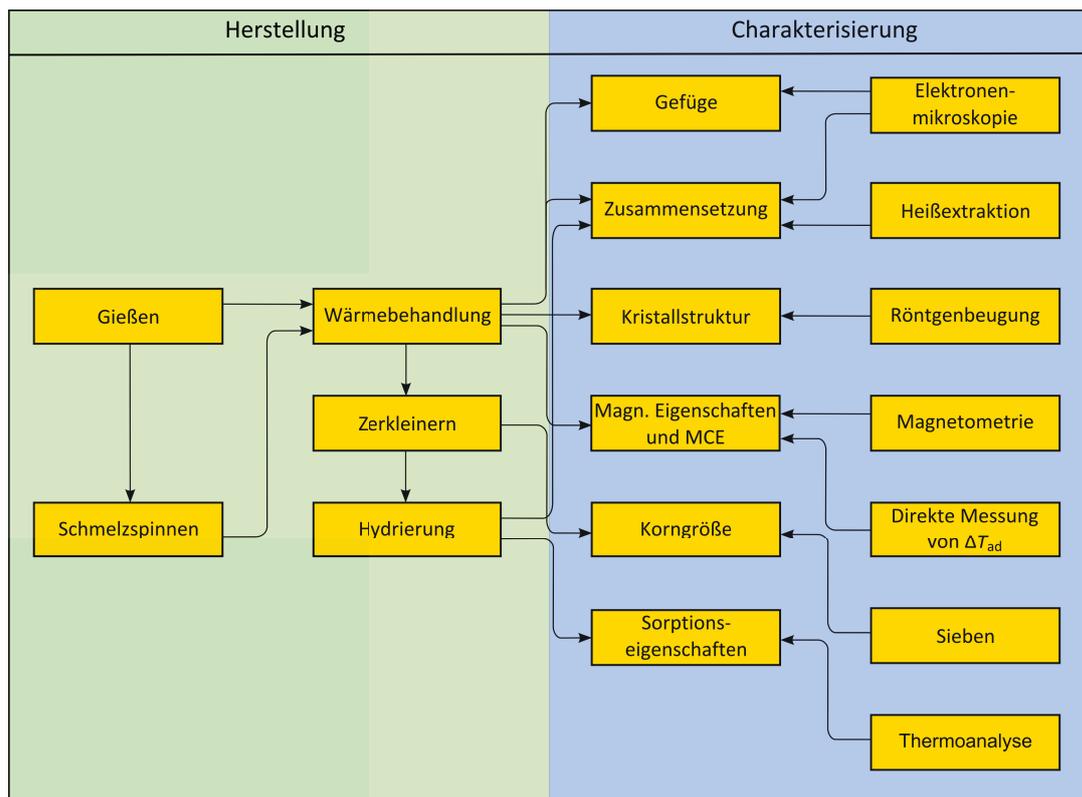


Abbildung III.1 – Übersicht über die einzelnen Prozessschritte: Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von magnetokalorischen Legierungen des NaZn_{13} -Strukturtyps.

III.1 Werkstoffherstellung

III.1.1 Gießen der Ausgangslegierungen

Für die Herstellung der Ausgangslegierungen kamen verschiedene Schmelzverfahren zum Einsatz. Für Massen bis zu 30 g wurde ein Lichtbogenofen der Fa. Pink Vakuumtechnik verwendet. Sofern nicht anders vermerkt (IV.2), wurden die Legierungselemente stöchiometrisch eingewogen und unter Ar-Atmosphäre gleichzeitig zu einem Schmelzknopf in einer Cu-Schmelzplatine geschmolzen (Durchführung B. Gebel).

Große Massen bis zu 300 g, die vor allem als Ausgangslegierung für das Schmelzspinnen dienten, wurden mit Hilfe eines Induktionsofens der Fa. Balzers geschmolzen (Durchführung M. Frey). Hierbei wurde zuerst das Lanthan und ein Teil des Eisens im Lichtbogenofen zu einer Vorlegierung geschmolzen, um das Lanthan bereits chemisch zu binden. Da die eigentliche Basislegierung im Induktionsofen in einem Al_2O_3 -Tiegel erschmolzen wird, wird somit zum einen eine Reaktion des reinen Lanthans mit dem Sauerstoff des Tiegelmateriale verhindert. Zum anderen kann dadurch weniger Lanthan abdampfen und die stöchiometrische Zusammensetzung sowie die Homogenität der Legierung bleiben weitgehend unverändert. Für die Legierung mit der endgültigen stöchiometrischen Zusammensetzung wird die Vorlegierung zusammen mit dem entsprechenden Anteil Silizium und dem verbleibenden Eisen erschmolzen und in eine Cu-Kokille abgegossen.

Die Ausgangslegierungen wurden stichprobenartig hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy), untersucht (Durchführung A. Voß). Es ergaben sich elementabhängige Abweichungen von der nominellen Zusammensetzung, die allerdings 5 % nicht überschritten und im Rahmen der Herstellung liegen. Da sich hier nur eine Aussage über die Gesamtzusammensetzung treffen lässt, wurde die Zusammensetzung der vorliegenden Phasen entsprechend mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt.

III.1.2 Schmelzspinnen rasch erstarrter Bänder

Rasch erstarrte Bänder zur Untersuchung der Phasenbildung von ternärem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ wurden in einer Schmelzspinnanlage der Fa. Edmund Bühler hergestellt. Hierbei wurden maximal 7 g einer Ausgangslegierung in einer Quarzglasröhre mit Innendurchmesser 12 mm und einer Düsenöffnung von 0,7 mm in 100 mbar Ar-Atmosphäre induktiv verflüssigt. Mit einem Druckunterschied von 300 mbar wurde die Schmelze auf ein Cu-Rad mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 30 ms^{-1} ausgeblasen. Eine Aufzeichnung der Generatorleistung bzw. der Schmelztemperatur konnte bei diesem Gerät nicht erfolgen. Um den Prozess reproduzierbar zu gestalten, wurde die Generatorleistung mit einem Pedal möglichst gleichmäßig erhöht und das Aufschmelzen des Materials visuell verfolgt. 1 – 2 s nach der Bildung eines Schmelzkegels wurde die Schmelze auf das rotierende Rad ausgeblasen. Die Bandqualität (Zusammensetzung, Anlauffarben, etc.) hängt stark vom Zeitpunkt des Ausblasens ab. Bänder, die einer visuellen Kontrolle nicht standhielten, wurden für weitere Untersuchungen nicht verwendet. Es sind teilweise jedoch Abweichungen in der Zusammensetzung der Bänder zu verzeichnen, die an entsprechender Stelle (Hauptkapitel IV) diskutiert werden.

III.1.3 Wärmebehandlung

Nachdem die Legierungen schmelzmetallurgisch als Massivmaterial oder über Schmelzspinnen als Bänder hergestellt wurden, war eine Homogenisierungsglühung zur Einstellung der magnetokalorisch relevanten $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -Phase notwendig. In geschlossenen Quarzglasampullen mit 500 mbar Ar-Atmosphäre, wurden die in Ta-Folie eingewickelten Massivproben für sieben Tage in einem Ofen (Fa. Lenton) geglüht. Die Glühtemperatur ergab sich in Abhängigkeit vom Si-Gehalt der nominalen Zusammensetzung nach Untersuchungen von Liu et al. [83]. Das Bandmaterial wurde in Ta-Behälter gefüllt und ebenfalls bei verschiedenen Temperaturen², jedoch für nur zwei Stunden unter 500 mbar Ar-Atmosphäre in Quarzglasampullen geglüht. Die Ta-Folie dient neben der räumlichen Trennung der Proben

²Der Einfluss der Glühtemperatur auf die Phasenbildung in rasch erstarrten Bändern wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

auch als Gettermaterial, das den Restsauerstoff adsorbiert. Tabelle III.1 fasst die Glühtemperaturen für das Massiv- und Bandmaterial zusammen.

Tabelle III.1 – Übersicht über die Glühtemperaturen der hier vorgestellten Legierungen.

	nominelle Zusammensetzung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	T / K	Bemerkung
Bänder	$\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$	400 – 1300	673 – 1573	in 50 K Schritten
	$\text{La}_{1+x}\text{Fe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$	1050	1323	
Massivmaterial	$\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$	1100	1373	nach [83]
	$\text{LaFe}_{11,8-x}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_x$	1100	1373	nach [83]
	$\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$	1050	1323	nach [83]
	$\text{LaFe}_{11,6-x}\text{Si}_{1,4}\text{Mn}_x$	1050	1323	nach [83]
	$\text{LaFe}_{11,4}\text{Si}_{1,6}$	1050	1323	
	$\text{LaFe}_{11,2}\text{Si}_{1,8}$	1050	1323	

III.1.4 Hydrierung

In Kapitel II.3 wurde bereits erwähnt, dass die Einlagerung von Wasserstoff in das NaZn_{13} Kristallgitter eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur zur Folge hat. Um den Einfluß der Wasserstoffkonzentration auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen wurde pulverförmiges Material in einem Ofen (Fa. Carbolite) bei 450°C mit einer Haltezeit von 60 min unter 0,9 bar H_2 -Atmosphäre hydriert. Das Pulver wurde aus Massiv- bzw. Bandmaterial hergestellt, indem es in einem Stahlmörser bis zu Partikelgrößen $< 100 \mu\text{m}$ gemörsert wurde. In Vorversuchen mit größeren und kleineren Partikeln wurde festgestellt, dass bei Partikelgrößen unter $100 \mu\text{m}$ der H-Gehalt für eine entsprechende Zusammensetzung den Literaturwerten entspricht. Da die magnetostrukturelle Umwandlung bei einer Temperatur T_t stattfand, wird hier von einer homogenen Hydrierung innerhalb eines Partikels ausgegangen.

Die Desorption zur Einstellung der Umwandlungstemperatur fand bei 200°C für verschiedene Haltezeiten unter 500 mbar Ar-Atmosphäre statt. Die Desorption unter Ar-Fluss bzw. Vakuumbedingungen erschien hier ungeeignet, da die Wasserstoffabgabe über die Haltezeit dann nur unzureichend reguliert werden kann.

III.2 Charakterisierung

Nach dem Schmelzen liegt ein inhomogener Gusszustand vor, der durch die anschließende Wärmebehandlung zum Teil beseitigt werden kann. Allerdings sind auch hier, vor allem am oberen und unteren Rand des wärmebehandelten Gussstücks, Phasenverteilungen zu beobachten, die von der Gesamtheit abweichen (siehe Abbildung III.2). Repräsentativ für die Legierung ist jedoch nur der mittlere Bereich. Aus diesem Grund wurden die Gussstücke vor jeglicher Weiterverarbeitung mit grobem Schleifpapier auf einer Schleiftopfmaschine bearbeitet und die inhomogenen Bereiche am Rand weitgehend abgetragen.

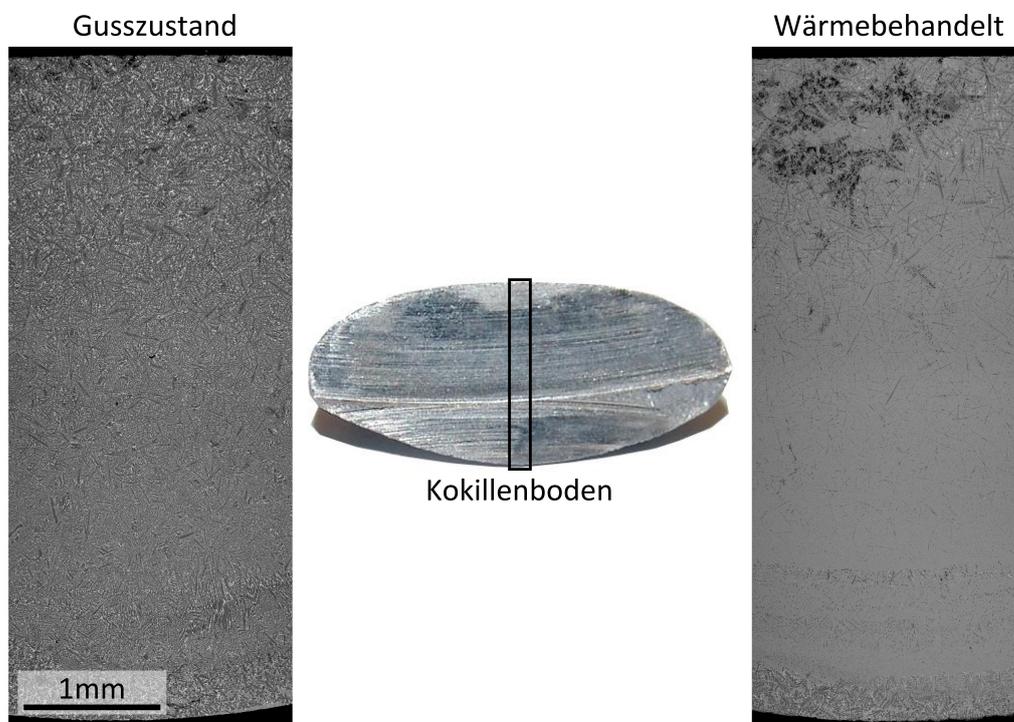


Abbildung III.2 – Phasenverteilung in einem Schmelzknopf vor und nach dem Homogenisierungsglühen.

III.2.1 Gefüge und Zusammensetzung

Für die Untersuchung des Gefüges im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden zunächst metallografische Schliffe präpariert. Alle Proben wurden kalt mit SpeziFix (Fa. Struers) eingebettet. Bei den Massivproben wurde Graphitpulver im Verhältnis 2:1 (Einbettmittel : Graphit) beigemischt, um einer elektrostatischen Aufladung der Oberfläche durch den Elektronenstrahl vorzubeugen. Eine Beimischung von Graphit war bei dem Bandmaterial nicht sinnvoll, da vor allem bei den Längsschliffen der Abtrag nach jedem Schritt visuell kontrolliert werden musste. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden diese Proben entsprechend nach der Präparation für 5 s mit Kohlenstoff bedampft. Damit wurde eine Schichtdicke von unter 10 nm gewährleistet. Des Weiteren wurden diese Proben zuerst von Hand mittels eines Accustops³ auf SiC-Papier verschiedener Körnung geschliffen. Hierfür stand eine Handschleifmaschine Phoenix Beta (Fa. Jean-Wirtz) zur Verfügung. Poliert wurde dann halbautomatisch an einer RotoPol 35 (Fa. Struers) mit Einzelandruck. Die leitfähig eingebetteten Massivproben wurden von Beginn an mit dieser Maschine geschliffen und poliert. Eine detaillierte Auskunft gibt Tabelle A.1 im Anhang.

Die so präparierten Probenoberflächen wurden an einem REM des Typs LEO Gemini 1530 mit Feldemissionskathode untersucht. Mit einer Beschleunigungsspannung von 10 – 20 kV und unter Nutzung der Sekundär (secondary electrons, SE)- bzw. Rückstreuelektronen (back scattered electrons, BSE) wurden kontrastreiche Aufnahmen erzeugt. Da mit zunehmender Ordnungszahl die Primärelektronen stärker am Atomkern gebeugt werden, konnten die verschiedenen Phasen bereits anhand ihres Kontrastes mit dem Rückstreuelektronendetektor unterschieden werden. Eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der sich abgrenzenden Gebiete erfolgte über EDX mit Hilfe eines fensterlosen Silicon Drift Detectors. Diese Methode ist für die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes allerdings ungeeignet, da die Ausbeute der emittierten Röntgenstrahlung äußerst gering ist. Deshalb kam hierfür ein Elementanalysator EGMA-621 (Fa. JY Horiba) zum Einsatz (Durchführung K. Hennig). Durch einen Stromimpuls wird die Probe unter Ar-Atmosphäre aufgeschmolzen und der Wasserstoff verlässt die Probe gasförmig.

³Die Probe wird darin eingespannt, messschraubenbasiert in wählbaren Schritten zugestellt und auf der Stirnseite plan geschliffen. So erreicht man einen definierten Abtrag des Materials.

Die Veränderung der Leitfähigkeit des Trägergases gibt dann Aufschluß über die extrahierte Wasserstoffkonzentration.

III.2.2 Kristallstruktur

Die Mehrphasigkeit eines Werkstoffes kann auch über Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Da jede Kristallstruktur ein spezifisches Beugungsbild (Diffraktogramm) erzeugt, können die enthaltenen Phasen mit Hilfe von Diffraktogrammen ähnlicher Materialien, z. B. aus einer Datenbank, indiziert werden. Eine quantitative Aussage über die Phasenanteile kann mit einer Rietveld-Analyse getroffen werden. Sie basiert auf der Anpassung eines modellierten Diffraktogrammes an ein gemessenes nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. In Anhang A.2 werden einige Details dazu erläutert.

Messungen um die Phasenanteile zu ermitteln wurden standardmäßig bei Raumtemperatur an einem Diffraktometer (Fa. Philips) in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit der Software Philips X'pert+ ausgewertet. Des Weiteren konnten an einem Stadi P Diffraktometer mit Debye-Scherrer-Geometrie (Fa. STOE) Daten unterhalb von 300 K aufgenommen werden. Die Probe wird hierfür während der Messung in einem N₂-Strom gekühlt und die Temperatur über die Stärke des Stromes eingestellt (Fa. Oxford Cryosystems). Die Messparameter für die verschiedenen Geräte sind in Tabelle III.2 einzusehen.

Bei beiden Geräten wurden pulverförmige Proben verwendet. Hierzu wurde das Material in einem Achatmörser zerkleinert und gesiebt, sodass die Partikelgröße maximal 100 µm betrug. Für die Messung am Philips X'Pert wurden die Partikel auf einen mit doppelseitigem Klebeband versehenen Glasträger gestreut und festgedrückt. Beim STOE Stadi P wurde das Pulver in Glaskapillaren Nr. 4007402 (Fa. Hilgenberg) mit einem Durchmesser von 0,2 mm gefüllt. Zur Auswertung und Rietveld-Analyse wurde der FULLPROF Code verwendet [141].

Tabelle III.2 – Parameter zur Messung von Diffraktogrammen.

Diffraktometer	Philips X'Pert	STOE STADI P
Modus	Reflexion	Transmission
Strahlungsart	Co-K $_{\alpha}$	Mo-K $_{\alpha 1}$
Wellenlänge (gemittelt)	1,79091 Å	0,7093 Å
Monochromator	nein	Ge(111)
Fokuseometrie	Bragg-Brentano	Debye-Scherrer
Winkelbereich	20 – 130 °	5 – 55 °
Schrittweite	0,05 °	0,01 °
Messzeit pro Winkel	7 – 10 s	20 s
Probenrotation	ja	ja
Divergenzblende	0,25°	—
Aperturblende	2°	—
Detektorblende	0,5 mm	—
Generator	40 kV, 40 mA	50 kV, 30 mA

III.2.3 Magnetische Eigenschaften

Die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur sowie vom äußeren Feld wurde in einem SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) des Typs MPMS-5S (Fa. Quantum Design) gemessen. Anhand von temperaturabhängigen Messungen in konstantem Feld $M(T)_H$ kann die Umwandlungstemperatur T_t bestimmt werden. T_t ist in La(Fe,Si) $_{13}$ stark feldabhängig. Daher wurde als Umwandlungstemperatur der Wendepunkt der $M(T)$ -Kurve, bzw. das Minimum der Ableitung $\frac{dM}{dT}$ festgelegt. Da hier die Änderung der Magnetisierung am größten ist, entspricht dieser Wert der Lage des maximalen magnetokalorischen Effektes. Des Weiteren können so Proben besser miteinander verglichen werden, deren Übergänge sich jeweils über unterschiedlich große Bereiche erstrecken. Isotherme Messungen in verschiedenen Magnetfeldern $M(H)_T$ wurden vorgenommen, um mit Hilfe der Maxwell-Beziehung II.4 die isotherme Entropieänderung ΔS_{iso} zu berechnen.

Die beim thermischen oder magnetfeldinduzierten Phasenübergang frei werdende Wärme $dQ = TdS$ beeinflusst die $M(H)$ -Kurvenform maßgeblich. Hieraus ergeben sich nicht nur abweichende Werte bei der Bestimmung von ΔS_{iso} , auch eine Diskussion zur Ausprägung der thermischen Hysterese wird erschwert. Um zu gewährleisten, dass diese Wärme vor dem nächsten Messpunkt vollständig abgeleitet

wurde, sind geeignete Messparameter und eine entsprechende Probengeometrie zu wählen. Um Massiv- und Pulverproben der gleichen nominellen Zusammensetzung vergleichen zu können, wurden daher nadelförmige Stücke mit praktisch gleichen Abmessungen präpariert. Durch die Nadelform der Proben wird der Einfluss des entmagnetisierenden Feldes minimiert. Durch die gleichen Abmessungen wird probenseitig für gleiche Bedingungen bei der Wärmeabfuhr gesorgt.

Die Massivproben wurden dafür mit einer Topfschleifmaschine mit der Körnung P600 an allen langen Seiten auf die Maße von ca. $(6 \times 0,5 \times 0,5)$ mm geschliffen.

Um das Pulver charakterisieren zu können wurden zunächst ca. 500 mg in einem Presswerkzeug mit rechteckigem Querschnitt von (10×5) mm unter 5 t Belastung kompaktiert. Anschließend wurde mit einem Dremel[®] ein ca. 1 mm dickes Stück abgeschnitten. Das Reststück wurde für die Bestimmung der Temperaturänderung ΔT_{ad} genutzt.

Bei rasch erstarrten Bändern ist das Problem der Wärmeabführung aufgrund der geringen Dicke zu vernachlässigen. Dennoch wurden für die Messungen alle Proben mit Silberleitlack auf ein Aluminiumstück geklebt, das anschließend in einen perforierten Kunststoffhalter eingeführt wurde. Mit dieser Präparation soll der Wärmeaustausch optimiert werden.

Temperaturabhängige Messungen zur Bestimmung von T_t wurden im “settle mode” durchgeführt. Hier wird die Temperatur angesteuert und vor jedem Messpunkt stabilisiert. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug dabei üblicherweise 1 Kmin^{-1} im Bereich der Phasenumwandlung. Ein Überschreiten der Temperatur wird bei dieser Methode verhindert und somit können thermische Hysterese und Umwandlungstemperatur genauer bestimmt werden als im “sweep mode”.

Eine weitaus größere Rolle spielen die Parameter bei isothermen feldabhängigen Messungen (siehe Abschnitt II.2.3). Die gewählten Temperaturintervalle sollten stets größer sein als die thermische Hysterese, um einen Zweiphasenzustand der Probe vor Beginn der $M(H)_T$ -Messung auszuschließen. Das Hystereseverhalten ist u. a. abhängig von der Zusammensetzung. Für die hier untersuchten Proben betrug sie maximal ca. 2 K. Für die isothermen Magnetisierungsmessungen wurde daher als Intervall 3 K gewählt. Die Proben wurden mit ihrer längsten Achse in Feldrichtung eingebaut, das entmagnetisierende Feld ist in dieser Richtung am kleinsten. Allerdings konnte auch unter Annahme des größten Entmagnetisierungs-

faktors nahezu keine Änderung des Magnetisierungsverlaufes festgestellt werden. Es erfolgte daher keine Korrektur des äußeren Magnetfeldes zur Berechnung der Entropieänderung ΔS_{iso} . Diese Berechnung wurde mit Hilfe eines Programms (J.D. Moore) für OriginLab 8.1 durchgeführt (vgl. Kapitel II.2).

Trotz gleicher Messparameter und entsprechender Präparation ergeben sich Unterschiede zwischen den einzelnen Probenotypen, wie Abbildung III.3 verdeutlicht. Dort sind die Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur und vom äußeren Feld sowie der daraus resultierende Verlauf der Entropieänderung $\Delta S(T)_{\text{iso}}$ dargestellt. Alle Proben haben die nominelle Zusammensetzung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ mit einer Umwandlungstemperatur bei ca. $T_t = 198 \text{ K}$. Bei der Pulverprobe handelt es sich um kompaktiertes Material (s. o.). Es ist bereits zu erkennen, dass die thermische Hysterese mit 2 K in einem Feld von 0,01 T im Massivmaterial größer ist als bei den anderen beiden Proben. Darüber hinaus findet der Übergang in einem geringeren Temperaturintervall statt, wie bei einer Umwandlung 1. Ordnung zu erwarten. Deutlich wird der Unterschied der Probenotypen besonders bei den Auf- bzw. Entmagnetisierungskurven nahe der Übergangstemperatur $M(H)_{T=200\text{K}}$.

Der metamagnetische Übergang setzt zwar sowohl für das Pulver-, als auch für das Massivmaterial bei dem nahezu gleichen kritischen Feld ein, da sich das Pulver aber leichter magnetisieren lässt, ist die Änderung der Magnetisierung durch die metamagnetische Phasenumwandlung geringer. Diese Umwandlung ist beim Band kaum noch zu erkennen.

Da aus den isothermen Magnetisierungskurven die Entropieänderung bestimmt wird, hat der $M(H)_T$ -Verlauf direkte Folgen für $\Delta S(T)_{\text{iso}}$. So kann der Kurvenverlauf der Massivprobe mit der Pulverprobe reproduziert werden, allerdings ist der maximale Wert von ΔS_{iso} hier deutlich kleiner. Dies hängt unter anderem mit dem reduzierten metamagnetischen Phasenübergang zusammen. Der Vergleich der Probenotypen in Abbildung III.3 stellt dar, dass die Einflussfaktoren auf die Messung vielfältig sind. Sie reichen von der Beeinflussung der Partikel untereinander in Abhängigkeit ihrer Größe über den Einfluss chemischer Inhomogenität bis zur verringerten Wärmeleitfähigkeit in Pulvern und sind vielfach aber nicht abschließend diskutiert worden. Es wird davon ausgegangen, dass in einem vollkommen dichten Material die magnetische Umwandlung in einem Korn die Umwandlung eines

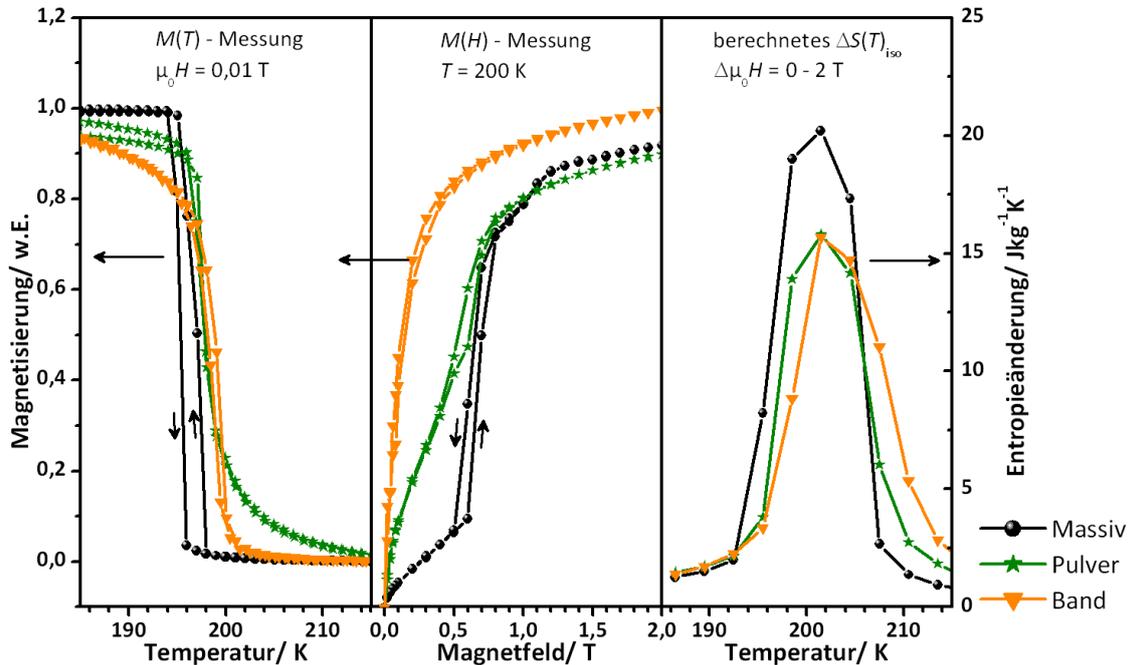


Abbildung III.3 – Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur und des Feldes für verschiedene Probenarten und aus den unterschiedlichen $M(H)$ -Verläufen resultierende Entropieänderung.

Nachbarkorns auslösen kann, da sie mit einer erheblichen Volumenvergrößerung verbunden ist [142, 143]. Sowohl in losem, als auch, wie in diesem Fall, kompaktierten Pulver⁴ sind die Körner durch Poren und Risse teilweise voneinander getrennt und werden entsprechend erst bei ihrer individuellen, von der chemischen Zusammensetzung abhängigen Temperatur umwandeln. Das hat zur Folge, dass die Umwandlung in einem größeren Temperaturintervall verläuft als beim Massivmaterial, da hier ein Großteil der Körner bereits bei einer bestimmten Temperatur anspricht. Diesen Faktor kann man auch dem Verlauf der Bandprobe zuschreiben. Hierbei handelt es sich zwar um dichtes, also massives Material, allerdings befinden sich hier nur wenige Körner im Querschnitt. Die uniforme Vergrößerung der Körner bewirkt hier nur in Längsrichtung ein Anstoßen der Umwandlung des Nachbarkorns, quer dazu jedoch nicht.

⁴Der Zusammenhang zwischen Druck und Ordnung des magnetischen Überganges ist noch nicht abschließend geklärt.

Inwieweit der Einfluss der Körner aufeinander dem magnetokalorischen Effekt zuträglich ist, ist noch nicht geklärt worden. Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Standardisierung von Messprotokollen und der Probenpräparation zur Bestimmung der magnetokalorischen Schlüsselparameter (M , C_p , ΔS_{iso} und ΔT_{ad}) auseinandersetzen [144]. Eine Fortführung dieser Arbeiten würde erheblich zu einer verbesserten Bewertbarkeit der bisher und der künftig entwickelten Materialien beitragen.

III.2.4 Direkte Messung der adiabatischen Temperaturänderung

Eine große Entropieänderung unter isothermen Bedingungen bedeutet nicht zwangsläufig auch eine große adiabatische Temperaturänderung bei gleich großer Änderung des Magnetfeldes. Zur Beschreibung des magnetokalorischen Potentials eines Materials müssen beide Größen, ΔS_{iso} und ΔT_{ad} , herangezogen werden (siehe Kapitel II.2). Für die direkte Bestimmung von ΔT_{ad} wurde am IFW Dresden maßgeblich von K. Skokov eine spezielle Anlage entwickelt, deren Aufbau in Abbildung III.4 dargestellt ist.

Der Probenhalter befindet sich in einer Kammer unter Hochvakuumbedingungen, die von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kryostaten umgeben ist. Beide sind von einer zylindrischen Halbach-Anordnung umgeben, mit der Feldstärken bis zu maximal 2 T kontinuierlich angefahren werden können. Ein Magnetisierungs/-Entmagnetisierungszyklus von $0 \rightarrow 2 \text{ T} \rightarrow -2 \text{ T} \rightarrow 0$ erfolgte standardmäßig mit einer Rate von $0,45 \text{ Ts}^{-1}$. Die Erwärmung durch Wirbelströme ist bei dieser Rate vernachlässigbar. Eine Hall-Sonde dient zur Messung der Feldstärke während des Experimentes.

Zur Temperaturregelung befinden sich zwei Thermoelemente in Probennähe an der Innenseite des Probenhalters, der mit zwei Heizern ausgestattet ist. Ein weiteres Thermoelement befindet sich an der Probe, um deren feldinduzierte Temperaturänderung zu bestimmen. Hierfür wurde ein Cu-Konstantan-Thermoelement mit Ag-Epoxyd-Kleber zwischen zwei quaderförmige [ca. $(5 \times 4 \times 1) \text{ mm}$] Probenstücke gebracht. Dieser Kleber weist eine sehr gute thermische Leitfähigkeit auf, sodass die gemessene Temperatur hinreichend genau der tatsächlichen Temperatur der Probe

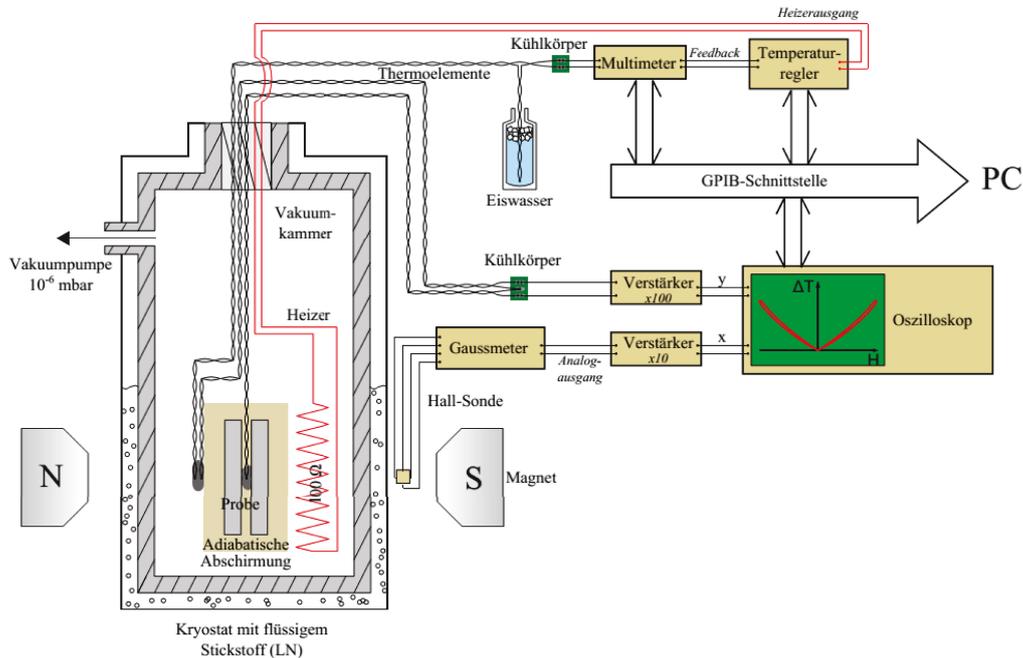


Abbildung III.4 – Schema des Messaufbaus zur direkten Bestimmung der adiabatischen Temperaturänderung im Magnetfeld [145].

entspricht. Die so präparierten Proben wurden anschließend zum Aushärten des Klebers für einige Stunden bei 150°C wärmebehandelt.

Bei hydrierten Proben erfolgte das Aushärten für eine Woche bei Raumtemperatur. Alle Messungen wurden kontinuierlich, d.h. mit einer konstanten Heiz- bzw. Kühlrate von $0,2 \text{ Kmin}^{-1}$ durchgeführt. Die damit einhergehende Temperaturänderung während der Messung ist aufgrund der kurzen Messzeit (ein Magnetisierungszyklus) äußerst gering und im Vergleich zum magnetokalorischen Effekt vernachlässigbar.

Des Weiteren wurde keine Korrektur hinsichtlich des entmagnetisierenden Feldes vorgenommen. Aus Voruntersuchungen ging hervor, dass für die hier verwendeten Abmessungen das entmagnetisierende Feld mit ca. 0,1 T angenommen werden kann. Demzufolge beträgt der Fehler für eine maximale Feldänderung von 2 T 5%. Der Fehler nimmt jedoch mit Annäherung an die magnetische Umwandlungstemperatur ab und das ist bei der Abschätzung von $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{max}}$ nahe T_t vernachlässigbar. Die Anlage wurde erst während der Arbeiten zu den rasch erstarrten Bändern aufgebaut

und weiterentwickelt. Aus diesem Grund wurden an ihnen keine systematischen Messungen von ΔT_{ad} durchgeführt.

III.2.5 Sorptionseigenschaften

Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, auch DDK) können Reaktionen in Festkörpern zeit- und temperaturabhängig beobachtet werden. Zur Untersuchung der Sorptionseigenschaften und Phasenübergänge wurde die Sensys evo DSC (Fa. Setaram) im TG-DSC-Modus verwendet. Die thermogravimetrische Messung zeichnet simultan das Probengewicht auf. Optional konnte auch ein Massenspektrometer (MS), Omnistar (Fa. Pfeiffer Vakuum), zugeschaltet werden. Die Sensys evo DSC befindet sich in einer Handschuhbox mit Ar-Atmosphäre, die ein Beladen unter O₂-Abschluss ermöglicht. Messungen zur H-Aufnahme bzw. -abgabe wurden bei 1 bar H₂- bzw. 1 bar Ar-Fluss durchgeführt.

An einem weiteren Kalorimeter, dem Pyris 1 (Fa. Perkin Elmer Instruments) wurden Messungen zur Zyklrierbarkeit bereits hydrierter Proben unter Ar-Fluss durchgeführt. Die Beladung des Messzylinders erfolgte hier an Luft. Umwandlungstemperaturen konnten in einem Bereich von -50 – 700 °C gemessen werden, da dieses Gerät mit einer N₂-Kühlung ausgestattet ist. Die Heizrate betrug in beiden Geräten stets 5 Kmin⁻¹. In dieser Arbeit werden immer die Anfangstemperaturen (Onset-Temperatur) der Phasenreaktionen angeben.

IV Schmelzspinnen der ternären Legierung $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

Da das gegossene Massivmaterial einer zeit- und kostenintensiven Homogenisierungsglühung bedarf, bietet sich als alternative Herstellungsmethode das Schmelzspinnen an. Durch die hohe Abkühlrate entsteht ein Gefüge mit fein verteilten Hochtemperaturphasen. Dadurch sind die Diffusionswege beim Homogenisieren geringer als beim Massivmaterial und die Glühzeiten entsprechend reduziert.

Ein weiterer Vorteil gegenüber Massivmaterial ist die geringere magnetische und thermische Hysterese der Bänder [11] während der magnetokalorische Effekt vergleichbar groß bleibt [146]. Wie in Massivmaterial ändert sich auch bei schmelzgesponnenen Bändern die Umwandlungstemperatur T_t in Abhängigkeit vom Si-Gehalt linear.

Da das Phasendiagramm für Temperaturen $< 900^\circ\text{C}$ weitgehend unbekannt ist und an Co-haltigen Legierungen eine Entmischung der τ_1 -Phase im Bereich $700 - 900^\circ\text{C}$ festgestellt wurde, widmet sich das folgende Kapitel der Phasenbildung in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ für verschiedene Si-Gehalte und in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur.

IV.1 Phasenzusammensetzung und Gefügeentwicklung

IV.1.1 Ergebnisse der Rietveld-Analyse

Abbildung IV.1 zeigt die Ergebnisse der Rietveld-Analyse für die Legierung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ für Glüh Temperaturen von $400 - 1300^\circ\text{C}$ in 50 K-Schritten. Den Reflexen der einzelnen Diffraktogramme (nicht gezeigt) konnten die Strukturen der

drei Phasen $\alpha\text{-Fe}$, LaFeSi und $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ zugeordnet werden. Es ist daher davon auszugehen, dass andere La-reiche Phasen nur geringfügig und insgesamt mit einem Anteil von $< 1\text{ m}\%$ im Gefüge vorhanden sind.

Der Fehler des durch Rietveld-Analyse ermittelten Phasenanteils wird gemeinhin, unter Beachtung der Messbedingungen (Gerätefehler, Probenpräparation) und der Qualität der Anpassung bei der Rietveld-Analyse selbst, mit ca. $3 - 5\text{ m}\%$ angenommen. Die Messungen fanden alle an demselben Gerät statt und bei der Präparation wurde auf Reproduzierbarkeit geachtet. Der Fehler ist daher für die Glühserien als konstant anzunehmen, sodass sich Tendenzen diskutieren lassen.

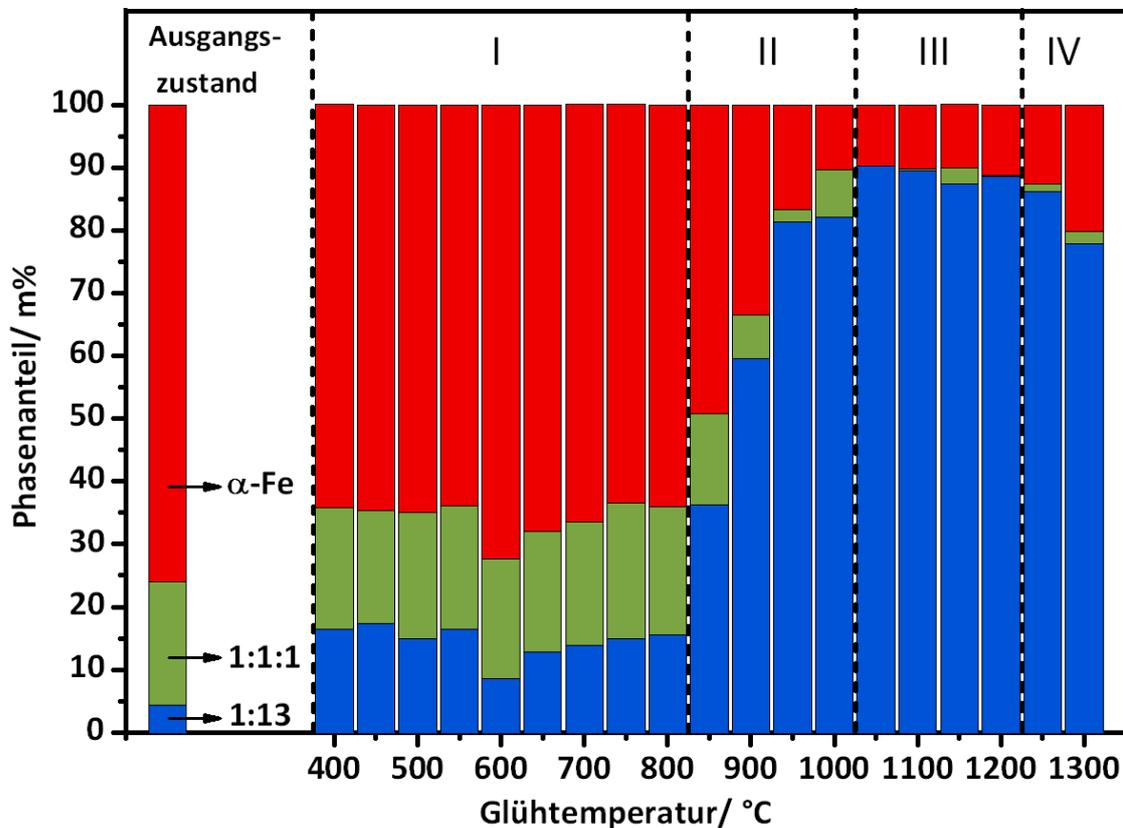


Abbildung IV.1 – Anteile der Phasen $\alpha\text{-Fe}$ (rot), 1:1:1 (grün) und 1:13 (blau) in schmelzgesponnenen Bändern der Legierung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (2h). Die Anteile wurden über die Rietveld-Analyse ermittelt.

Nach dem Schmelzspinnen (Ausgangszustand) liegt $\alpha\text{-Fe}$ mit ca. $76\text{ m}\%$ als Hauptphase vor. Neben der LaFeSi -Phase (1:1:1) mit $20\text{ m}\%$ wurde auch ein ge-

ringer Anteil von 5 m% an La(Fe,Si)_{13} -Phase (1:13) gebildet. Bei einer Glüh-temperatur von 400 °C ist bereits ein Teil des α -Fe und der 1:1:1-Phase zur 1:13-Phase umgesetzt, die nun einen Anteil von ca. 16 m% hat. Mit zunehmender Glüh-temperatur bis zu 800 °C (Bereich I) bleibt dieser Wert nahezu konstant. Im Bereich von 850 – 1000 °C steigt der Phasenanteil der 1:13-Phase stark an auf bis zu 82 m% (Bereich II). Bei 1050 °C ist die 1:1:1-Phase vollständig umgesetzt, es ist allerdings noch α -Fe vorhanden. Da die Einwaage stöchiometrisch erfolgte, ist zu vermuten, dass sich ein Defizit an den Elementen Silizium und Lanthan eingestellt hat. Die EDX-Messungen ergaben für die innerhalb des Temperaturbereiches III geglühten Proben keine eindeutigen Ergebnisse, da die Ausdehnung der Fe-reichen Phase zu gering ist. Allerdings können bis zu 15 m% Silizium in α -Fe gelöst werden [79], das dann für die Bildung der 1:13-Phase nicht oder nur zum Teil zur Verfügung steht. Lanthan weist einen höheren Dampfdruck auf als die anderen Elemente und neigt daher zum Abdampfen aus der Schmelze. Beim Aufschmelzen in der Quarzglas-ampulle kann daher ein Teil Lanthan abgedampft sein. Tatsächlich kondensierte nach dem Abkühlen ein schwarzer Schleier an der Ampullenwand. Darüber hinaus kann vermutet werden, dass Lanthan mit dem Quarzglas zu La-Oxid reagierte. Während des Schmelzspinnens ging demnach ein Teil Lanthan verloren, der bei der Homoge-nisierung zur 1:13-Phasenbildung fehlt.

Bei 1050 °C wird ein Maximum des 1:13-Gehaltes erreicht, der bis zu einer Glüh-temperatur von 1200 °C weitgehend konstant bleibt. Gemäß des Phasendia-gramms liegen die Temperaturen 1250 °C und 1300 °C in einem Gebiet, in dem die Phasen α -Fe, La-reiche Schmelze und 1:13-Phase im Gleichgewicht stehen. Nach dem Schwerpunktgesetz liegen jedoch vor allem α -Fe (ca. 80 m%) und La-reiche Phasen (nahezu 20 m%) vor. Die 1:13-Phase ist demzufolge hier nicht begünstigt und der Gehalt nimmt gegenüber niedrigeren Glüh-temperaturen ab (Bereich IV). Daher ist für die Legierung mit der nominellen Zusammensetzung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ der Temperaturbereich III bei zwei Stunden Haltedauer hinsichtlich eines maximalen 1:13-Phasenanteils optimal.

Bemerkung: In Bereich I, ist der Anteil der 1:13-Phase zwar weitgehend konstant, bei genauerer Betrachtung ist jedoch ein Abfall des 1:13-Phasenanteils bei 600 °C zu erkennen, der dann mit steigender Temperatur bis 800 °C kontinuierlich zunimmt. Möglicherweise findet hier eine Zersetzungsreaktion der 1:13-Phase in die Ausgangs-

phasen ähnlich den Co-haltigen Legierungen statt (siehe Abschnitt II.3.3.1). Dieses Phänomen wurde hier nicht genauer untersucht.

IV.1.2 Gefüge nach dem Schmelzspinnen

Einen Längsschliff des schmelzgesponnenen Bandes zeigt Abbildung IV.2a. Der Rückstreuелектроненконтраст (BSE-Kontrast) erlaubt einen qualitativen Rückschluss auf die chemische Zusammensetzung einzelner Phasen, da die Rückstreuungintensität mit steigender mittlerer Ordnungszahl zunimmt. In Körnern von bis zu $2\ \mu\text{m}$ liegen im Ausgangszustand Fe- und La-reiche Phasen fein verteilt nebeneinander vor. Gemäß den Ergebnissen aus dem Diffraktogramm handelt es sich dabei hauptsächlich um α -Fe bzw. um die 1:1:1-Phase. Im Querschliff IV.2b ist zu erkennen, dass die Körner am unteren Bandrand eher globular vorliegen und von dort ausgehend stengelartig wachsen. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich beim unteren Bandrand um die dem Rad zugewandte Seite handelt, wo die Schmelze zuerst erstarrt und die Körner in die verbleibende Schmelze hineinwachsen (ausgebauchte Korngrenzen).

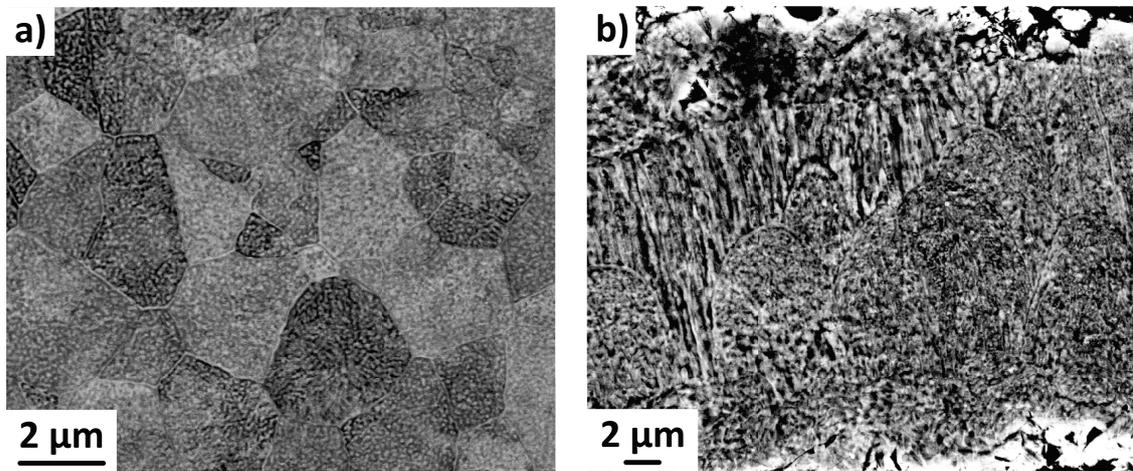


Abbildung IV.2 – Gefügestand nach dem Schmelzspinnen (BSE-Kontrast). a) Längsschliff parallel zur Bandoberfläche. Die Korngröße beträgt bis zu $2\ \mu\text{m}$. Innerhalb der Körner liegen Fe-reiche und La-reiche Phasen fein verteilt nebeneinander vor. b) Querschliff senkrecht zur Bandoberfläche. Die Schmelze erstarrt am unteren Bandrand zu globularen Körnern.

Der linke Teil von Abbildung IV.3 zeigt einen vergrößerten Bereich im BSE-Kontrast am oberen Bandrand. Auch hier sind die La- und Fe-reichen Phasen innerhalb der Körner zu erkennen. Im rechten Teil von Abb. IV.3 ist der gleiche Probenbereich im Sekundärelektronen-Kontrast (SE-Kontrast, hier mittels InLens-Detektor) gezeigt, der Aufschluss über die Oberflächentopographie gibt. Es ist zu erkennen, dass die dunkle Fe-reiche Phase (aus BSE-Kontrast) langgezogen, dendritenähnlich erstarrt und von der helleren Phase netzwerkartig umschlossen ist. Beide Phasen haben eine Dicke von einigen 100 nm. Aufgrund des Arbeitsabstandes und der hier verwendeten Beschleunigungsspannung von 10 – 20 kV konnten keine zuverlässigen EDX-Analysen der einzelnen Phasen durchgeführt werden. Zur qualitativen Unterscheidung einzelner Phasen bleibt daher nur der Bildgrauwert. Während im SE-Kontrast eindeutig zwei Phasen unterscheidbar sind, ist im BSE-Kontrast eine Schattierung der Phasen sichtbar, die auf chemische Differenzen hinweisen. Die Existenz der 1:13-Phase nach dem Schmelzspinnen wurde durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen, allerdings ist eine eindeutige Zuordnung dieser Phase bei den REM-Aufnahmen durch die genannte Auflösungsgrenze nicht möglich. Es ist jedoch anzunehmen, dass die 1:13-Phase fein verteilt in dem Phasennetzwerk vorliegt (z. B. dunklere Bereiche in der La-reichen oder hellere Bereich in der Fe-reichen Phase). Darüber hinaus ist an einigen Stellen nahe der Bandoberfläche ein Gefüge sichtbar, das sowohl von der Topographie, also auch vom Grauwert einer Phase zuzuordnen ist (umrahmter Bereich in Abb. IV.3). Durch die sehr feine Elementverteilung ist es möglich, dass bereits ohne Homogenisierungsglühung ein Teil 1:13-Phase gebildet wird. Dies wurde auch in einer Co-haltigen Legierung festgestellt, in der mit steigender Radgeschwindigkeit (von der die erreichbare Abkühlrate abhängt) der 1:13-Phasenanteil zunimmt [147]. Die Abkühlgeschwindigkeit nimmt über den Bandquerschnitt von der radzugewandten Seite zur -abgewandten Seite ab. Geht man davon aus, dass auf der radzugewandten Seite mehr Störstellen (z. B. Korn- und Phasengrenzen) vorhanden sind, ist auf dieser Seite die Diffusion der Atome erleichtert. Auf der dem Rad abgewandten ist über einen längeren Zeitraum Schmelze vorhanden und die Diffusion aufgrund der längeren erhöhten Temperatur möglich. In beiden Fällen kann sich im Randbereich bereits 1:13-Phase bilden, bzw. kann die Phasenbildung bei anschließender Homogenisierung in diesen Bereichen erleichtert sein.

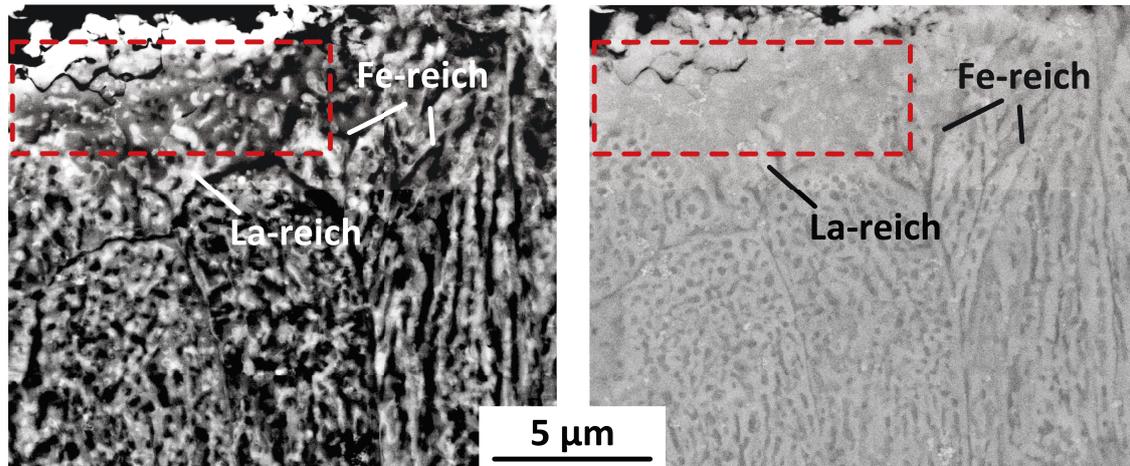


Abbildung IV.3 – Gefügestand nahe des oberen Bandrandes. Links: BSE-Kontrast und Ausschnitt nahe der Oberfläche. Helle Bereiche enthalten mehr La, dunkle Bereiche sind Fe-reich. Rechts: SE-Kontrast der gleichen Probenstelle, auch hier sind dunkle Bereiche Fe-reich, da sie vom Poliermittel stärker angegriffen wurden und damit tiefer liegen.

In Abbildung IV.4 ist das Gefüge der Bänder für ausgewählte Glühtemperaturen gezeigt. Bei 800°C ist noch das Gefüge des Ausgangszustandes sichtbar, allerdings unterscheiden sich die Kontraste der Phasen nicht mehr so deutlich. Es hat also Diffusion zwischen diesen Phasen stattgefunden. Darüber hinaus ist im Randbereich ein homogener Kontrast sichtbar, der auf die Bildung der 1:13-Phase schließen lässt (vergrößerter Ausschnitt in Abb. IV.4a). Die fortschreitende Homogenisierung zur 1:13-Phase wird in Abb. IV.4b (950°C) deutlich. Der Anteil der grauen Phase, die der 1:13-Phase entspricht, ist hier erheblich angestiegen. Die Bildung der 1:13-Phase vollzieht sich ausgehend von den Bandrändern. Sie kann entweder ausgehend von bereits bestehender 1:13-Phase nach dem Schmelzspinnen wachsen oder ihre Bildung erfolgt durch die begünstigte Diffusion im gestörten Randbereich des Bandes. Es sind jedoch bereits innerhalb der 1:13-Phase α -Fe Inseln zu erkennen, die aufgrund mangelnder La-reicher Phase nicht zur 1:13-Phase umgesetzt werden konnten. Mit fortschreitender Diffusion bei 1100°C (Abb. IV.4c) existiert die 1:13-Phase über den gesamten Bandquerschnitt und der maximale 1:13-Phasenanteil ist erreicht. Auch hier sind feinverteilte Fe-Inseln in der 1:13-Matrix vorhanden. Da die Bänder hier für 2 h geglüht wurden, ist davon auszugehen, dass bei längerer Glühdauer auch das Material, das bei 950°C geglüht wurde, vollständig homogenisiert

werden kann. Ab Temperaturen $> 1250^\circ\text{C}$ liegen laut Phasendiagramm (Abb. II.5) 1:13-Phase, α -Fe und La-reiche Schmelze nebeneinander vor. Wird bei diesen Temperaturen geglüht, kann der atomare Austausch über die flüssige Phase erfolgen, darüber hinaus ist Korngrenzenbewegung begünstigt. Wie in Abb. IV.4d gezeigt, führt dieses zu einem Gefüge, in dem die Korngrenzen der ehemals stengelförmigen bzw. globularen Körner des Ausgangsgefüges, eine stabile Lage erreicht haben und nahezu hexagonal sind. Die fein verteilte Fe-reiche Phase des Ausgangszustandes ist zu Bereichen von bis zu $20\ \mu\text{m}$ koaliert.

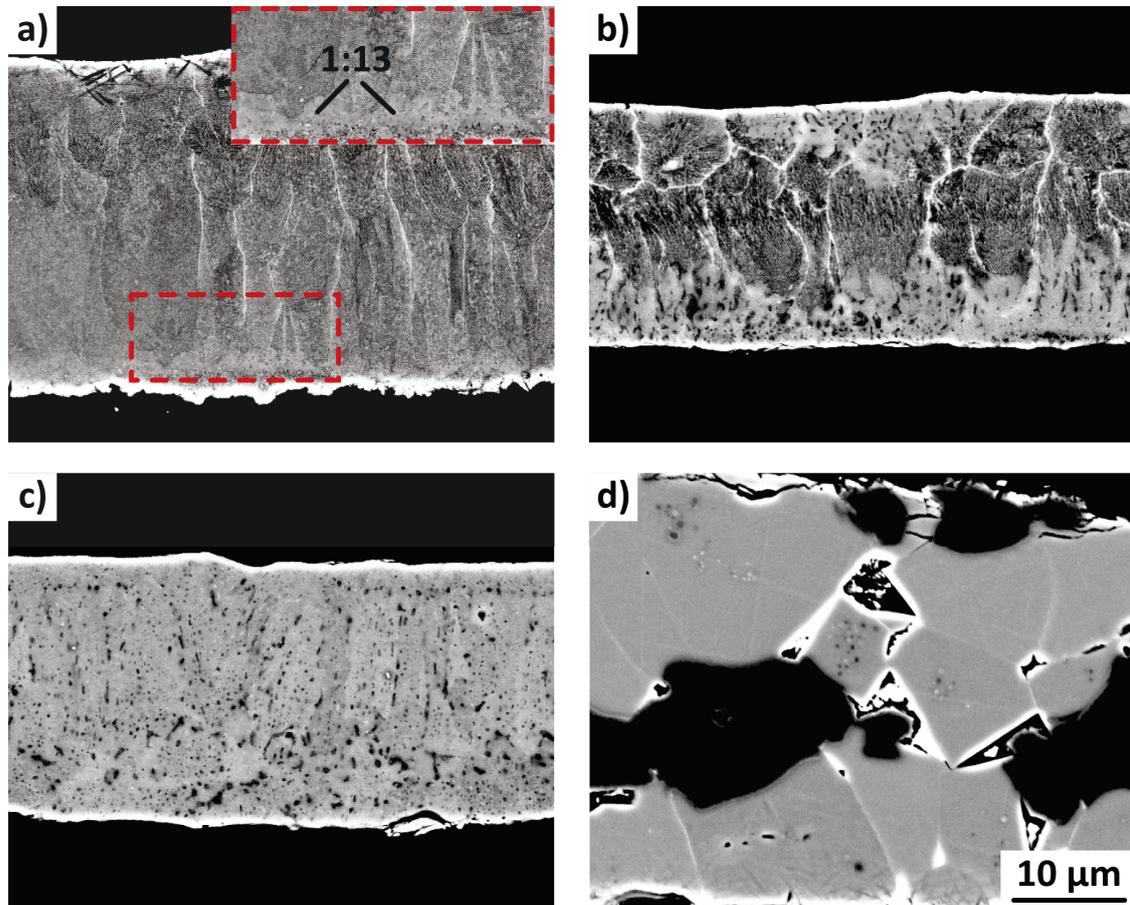


Abbildung IV.4 – Gefügestand in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur (BSE-Kontrast). a) 800 °C, b) 950 °C, c) 1100 °C, d) 1300 °C.

IV.2 Optimierung der Ausgangszusammensetzung

Die Glühserien zeigten, dass über den gesamten Homogenisierungsbereich stets ein Rest α -Fe vorhanden ist, während die 1:1:1-Phase bereits vollständig umgesetzt wurde. Geht Lanthan während des Schmelzspinnens oder vorher verloren, so muss dieses durch zusätzliches Lanthan bei der Einwaage kompensiert werden. Da der genaue La-Verlust schwer zu quantifizieren ist, wurde eine Reihe mit verschiedenen La-Zusätzen untersucht. Hierzu wurde der nominellen $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ -Legierung entweder 3 m%, 6 m% bzw. 19 m% Lanthan zu gesetzt. Anschließend wurden die schmelzgesponnenen Bänder für 2 h bei 1050 °C geglüht. Die Abbildung IV.5a zeigt

die Diffraktogramme der homogenisierten Proben. Die Intensität des Hauptreflexes des α -Fe und damit dessen Gehalt, nimmt mit zunehmendem La-Überschuss ab. Beim La-Zusatz von 19 m% sind Reflexe der 1:1:1-Phase sichtbar.

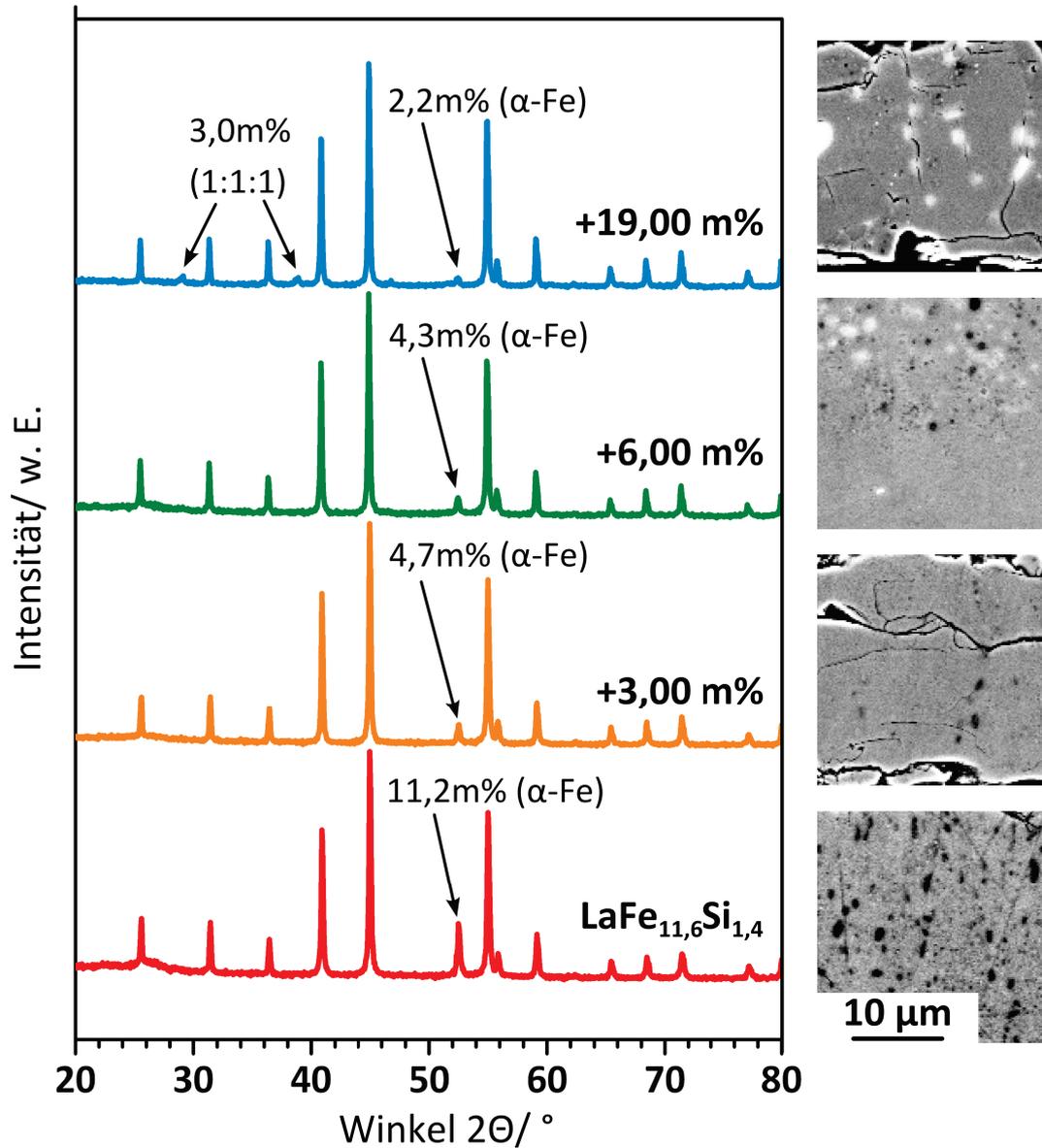


Abbildung IV.5 – Links: Diffraktogramme von Ausgangslegierungen mit unterschiedlichen La-Zuschüssen 0 m% (rot), 3 m% (orange), 6 m% (grün), 19 m% (blau). Rechts: Gefügeaufnahmen im BSE-Kontrast.

Beim Vergleich mit der Gefügeaufnahme (BSE-Kontrast) ist zu erkennen, dass das Eisen nahezu vollständig umgesetzt wurde, nun aber das überschüssige Lanthan in La-reichen Phasen vorliegt. La-reiche Phasen sind auch im BSE-Bild der Probe mit 6 m% La-Überschuss zu beobachten⁵. Sie liegen in Nähe des α -Fe vor. Das heißt, der Fremdphasengehalt dieser Probe könnte über eine längere Wärmebehandlung möglicherweise weiter herabgesetzt werden.

Die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur der Legierungen mit und ohne La-Überschuss ist in Abbildung IV.6a dargestellt. Die Umwandlungstemperatur liegt für diese Proben in einem Bereich von 192 – 197 K. Da nur geringfügige (mit EDX nicht nachweisbar) Änderungen des Si-Gehaltes, bedingt durch den Herstellungsprozess, große Auswirkung auf die Umwandlungstemperatur haben [92, 95], wird der Si-Gehalt für die folgende Diskussion als nahezu konstant aufgefasst.

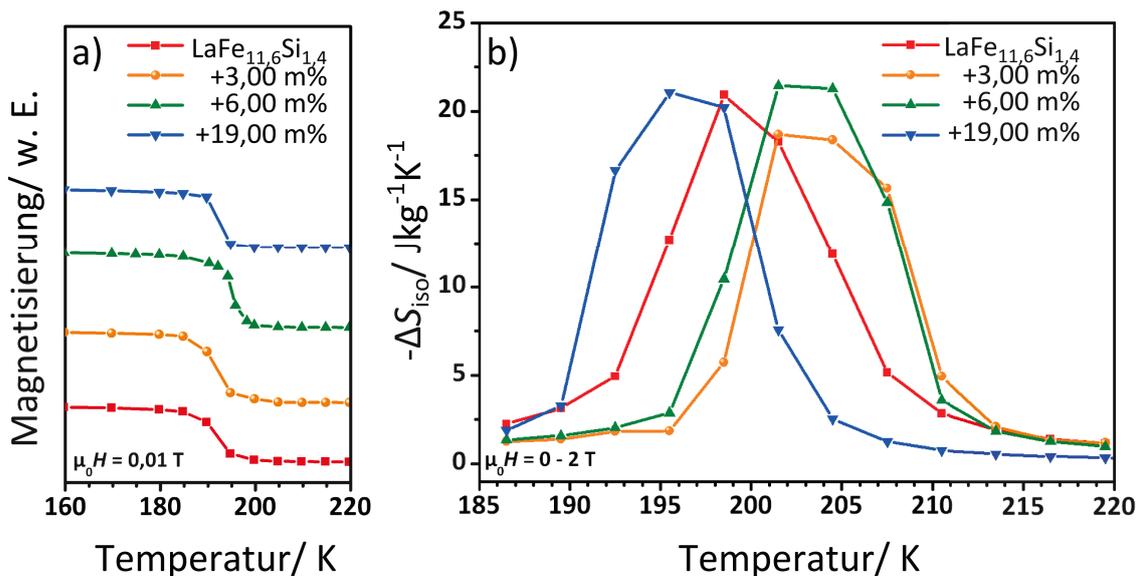


Abbildung IV.6 – Magnetische Eigenschaften für 0 m% (rot), 3 m% (orange), 6 m% (grün), 19 m% (blau) La-Überschuss. a) Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur. b) Entropieänderung aus $M(H)$ -Messungen.

⁵Da die Intensitäten der Reflexe der 1:1:1-Phase im Vergleich zum Hauptreflex der 1:13-Phase und dem des α -Fe gering sind, ist die 1:1:1-Phase im Diffraktogramm dieser Probe nicht nachweisbar.

Zur Berechnung von ΔS_{iso} wurde die Magnetisierung auf die Gesamtmasse der Probe bezogen. Trotz des niedrigeren Fremdphasengehaltes in den Proben mit La-Überschuss ist die maximale Entropieänderung nahezu unverändert und liegt im Bereich von ca. -18 bis $-20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Abb. IV.6b). Der Verdünnungseffekt der Fremdphasen auf $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ spielt bei einem Anteil von $< 11 \text{ m}\%$ demnach eine untergeordnete Rolle. Das nächste Kapitel versucht daher zu klären, ab welchem Fremdphasenanteil die Entropieänderung erheblich gesenkt wird.

IV.3 Einfluss des Fremdphasengehaltes

In den homogenisierten Proben haben die 1:1:1-Phase und das α -Fe den größten Beitrag zum Fremdphasenanteil. Die 1:1:1-Phase ist (Pauli-)paramagnetisch, somit ist ihr Beitrag zum magnetokalorischen Effekt vernachlässigbar [148]. Dies gilt ebenfalls für α -Fe, da die magnetische Umwandlung, selbst bei maximalem Si-Gehalt in Lösung, weit oberhalb des hier untersuchten Temperaturbereiches liegt [149]. Demzufolge wird der MCE, unter Voraussetzung eines konstanten Si-Gehaltes, durch den Anteil der 1:13-Phase bestimmt. Diese Voraussetzung ist nicht zwangsläufig erfüllt, denn die Bildung der 1:13-Phase ist diffusionsgesteuert. Si- und La-Atome bewegen sich aus der La-reichen Phase zum α -Fe(Si) und zwischen diesen beiden entsteht die 1:13-Phase [150]. Es ist vorstellbar, dass die 1:13-Phase zuerst mit dem niedrigsten Si-Gehalt stabilisiert wird und abhängig von den Glühbedingungen, d. h. von der Diffusion, der stöchiometrische Si-Gehalt eingestellt wird. Dies hätte zur Folge, dass sich die unterschiedlich geglühten Proben in ihrer Umwandlungstemperatur T_t unterscheiden müssten. In Abbildung IV.7 sind für $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ die Kurven der thermomagnetischen Messung $M(T)$ (a) und $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}(T)$ aus magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen (b) dargestellt. Es wurden drei Glühtemperaturen, 500°C , 900°C und 1050°C ausgewählt, die je einen unterschiedlichen Fremdphasenanteil zur Folge haben: $75 \text{ m}\%$, $40 \text{ m}\%$ und $10 \text{ m}\%$. Aus der thermomagnetischen Messung geht hervor, dass alle Proben bei nahezu der gleichen Temperatur umwandeln, das heißt, der Si-Gehalt in der 1:13-Phase ist für alle Proben nahezu gleich. Daraus ist zu schließen, dass der magnetokalorische Effekt tatsächlich nur vom Phasengehalt und nicht vom Si-Gehalt abhängt. Das Ergebnis bedeutet demnach

auch, dass während der fortschreitenden Diffusion (steigende Glüh­temperatur) der Si-Gehalt nicht geändert, sondern direkt bei der Bildung der 1:13-Phase eingestellt wird.

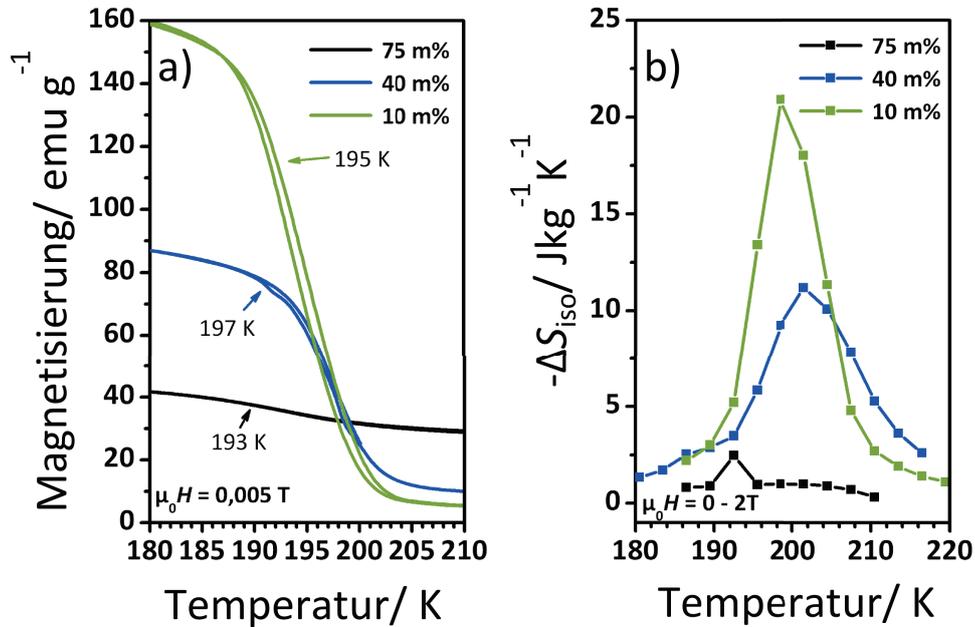


Abbildung IV.7 – Einfluss des Fremdphasengehaltes auf die magnetischen Eigenschaften und $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$. Der Fremdphasengehalt nimmt mit steigender Glüh­temperatur von 75 m% (schwarz) auf 40 m% (grün) bzw. 10 m% (blau) ab.

Der abnehmende Anteil an α -Fe mit steigender Glüh­temperatur ist auch aus der paramagnetischen Restmagnetisierung zu erkennen. Da die Magnetisierungs­änderung beim FM/PM-Übergang mit sinkendem Fremdphasengehalt zunimmt, ist auch hier die größte Entropieänderung zu erwarten. Dies wird in Abb. IV.7b bestätigt. $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ nimmt mit sinkendem Fremdphasengehalt von $-1 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ auf $-11 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zu und bleibt dann allerdings konstant bei $-21 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Ver­ringerung des Fremdphasenanteils von 75 m% auf 40 m% hat demnach stärkeren Einfluss auf $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ als die Änderung von 11 m% auf 2 m%, wie im Material mit La-Überschuss. Mit ΔS_{iso} ist der magnetokalorische Effekt jedoch noch nicht aus­reichend charakterisiert. Möglicherweise ist der Fremdphaseneinfluss auf die adiabatische Temperaturänderung deutlich größer, denn hier spielt der Wärmeaustausch zwischen den Phasen eine prägende Rolle. Unabhängig davon, ob Band- oder Mas-

sivmaterial untersucht wurde, der Einfluss der Fremdphasen auf ΔT_{ad} und andere Größen, wie mechanische Stabilität, ist weitgehend unbekannt. Künftig sind solche Untersuchungen für Proben, die eine optimierte Entropieänderung aufweisen, erstrebenswert.

V Einlagerung von Wasserstoff in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

V.1 Hydridbildung und Sorptionsverhalten

Die Wasserstoffabsorption von $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$ Pulver ($< 250 \mu\text{m}$) in 5 bar H_2 -Atmosphäre zeigt Abbildung V.1a. Hier entspricht ΔT der Temperaturdifferenz zwischen Heizer und Probe während des Aufheizens. Bei 430 K und bei 1073 K ist ein Temperaturanstieg um 2 K bzw. 2,5 K zu verzeichnen, da dort exotherme Reaktionen stattfinden. Bei höherer Temperatur ist sie etwas stärker ausgeprägt als bei 430 K. Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden Proben nach der Messung bis 723 K bzw. 1173 K entnommen und geröntgt (Abb. V.1b).

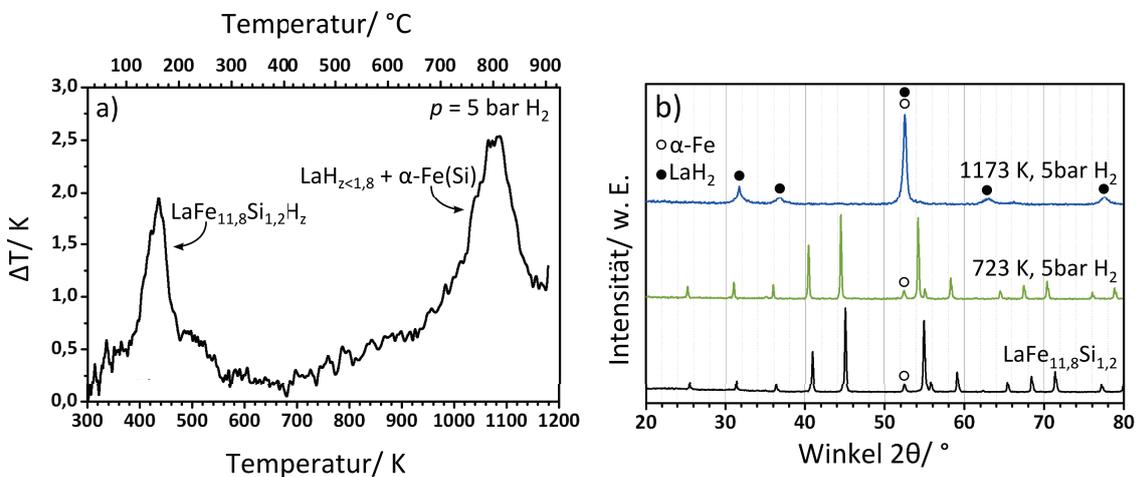
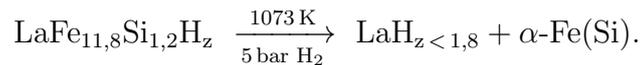


Abbildung V.1 – a) Temperaturdifferenz zwischen Heizer und $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$ -Pulver beim Heizen in H_2 -Atmosphäre bis 1173 K. b) Difraktogramme vor (schwarz) bzw. nach der Wasserstoffabsorption bis 723 K (grün) und 1173 K (blau).

Die LaZn_{13} -Struktur bleibt bis 723 K in H_2 -Atmosphäre erhalten. Allerdings sind die Reflexe zu kleineren Winkeln verschoben, demzufolge ist der Gitterparameter

größer als beim Ausgangsmaterial. Dies ist durch die Einlagerung des Wasserstoffs zu erklären, der die 24d Gitterplätze besetzt. Wasserstoff ist unter diesen experimentellen Bedingungen nahezu unlöslich in Eisen, deshalb ändern sich die Reflexpositionen des α -Fe nicht [151]. Das Diffraktogramm des Materials, das bis 1173 K erwärmt wurde, zeigt Reflexe des α -Fe und des kubisch flächenzentrierten LaH_z . Der ermittelte Gitterparameter der vorliegenden LaH_z -Phase beträgt $a = 0,568(6)$ nm. Nach Daten von Müller et al. ist hier deshalb ein H-Gehalt mit $z < 1,8$ anzunehmen [152]. Die Phasenverteilung laut Rietveld-Analyse beträgt 84 m% α -Fe und 16 m% LaH_z . Dies stimmt mit den Masseanteilen der nominellen Zusammensetzung $\text{La}_{16,7}(\text{Fe,Si})_{83,3}$ gut überein. Bei 1073 K erfolgt eine Zersetzung der 1:13-Phase mit der nominellen Zusammensetzung $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}\text{H}_z$ nach der Gleichung



Das oben untersuchte Pulver wurde für diesen Versuch unter Ar-Atmosphäre gemörsert, um Oxidation zu vermeiden. Im Folgenden wird auf den Einfluss der Probenpräparation auf die Wasserstoffabsorption eingegangen. Hierzu wurde Massivmaterial mit der nominellen Zusammensetzung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ und einem Fremdphasengehalt von ca. 5 – 7 m% nach dem Homogenisieren zu Partikeln $< 100 \mu\text{m}$ gemörsert. Das Mörsern und jede weitere Präparation fanden für einen Teil des Pulvers unter O_2 -Ausschluß in Ar-Atmosphäre und für den anderen Teil an Luft statt. Abbildung V.2 zeigt die Ergebnisse der simultanen TG-DSC-Messung in 1 bar H_2 . Die Wasserstoffabsorption findet exotherm statt und ist mit einer Massenzunahme verbunden (TG-Messung). Die Anfangstemperatur der Absorption liegt für die an Luft behandelte Probe bei 425 K und ist damit höher als für die in Argon behandelte Probe, die bereits bei 395 K absorbiert⁶. Darüber hinaus findet die Absorption bei der an Luft behandelten Probe über einen größeren Temperaturbereich statt. Die Reaktion ist bei der in Argon behandelten Probe bereits bei 440 K abgeschlossen, bei der an Luft behandelten Probe wird bis zu 600 K weiterhin Wärme frei. Dies wird

⁶Unterschiede zu den in Abb. V.1 gezeigten Absorptionstemperaturen liegen vor allem in der Art der Messmethode und möglicherweise in der unterschiedlichen (Phasen-)zusammensetzung des Probenmaterials begründet.

auch durch die TG-Messung bestätigt, da hier für die an Luft behandelte Probe eine konstante Massenänderung, d. h. Wasserstoffaufnahme, bis 600 K erfolgt. Dieses unterschiedliche Absorptionsverhalten ist auf die Oxidation des Lanthans an den Partikeloberflächen der an Luft behandelten Probe zurückzuführen. In diesem Fall ist die Diffusion des Wasserstoffs gehemmt, sodass er schwerer in das Gitter eindringen kann. Somit ist die Absorption zu höheren Temperaturen verschoben.

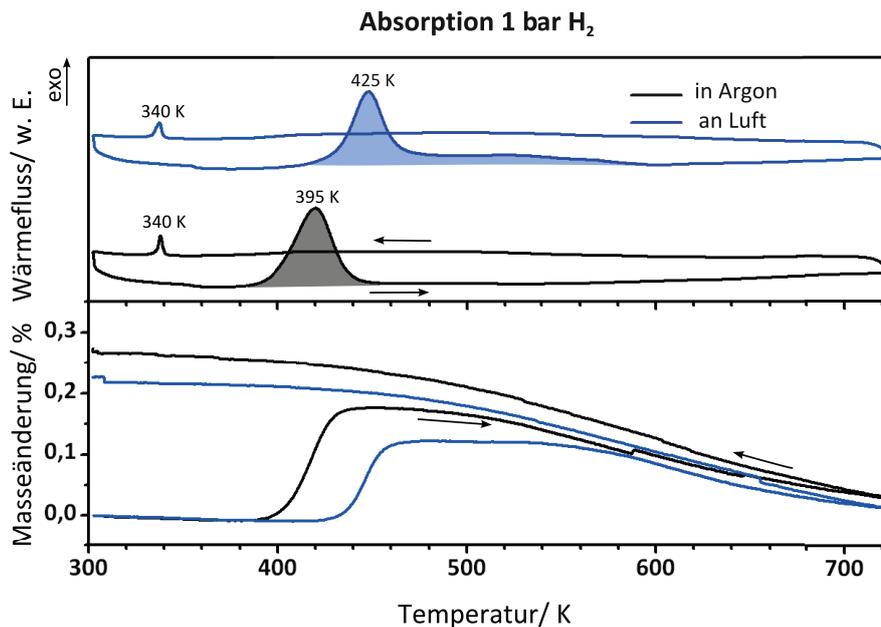


Abbildung V.2 – DSC-Messung (oben) und simultane TG-Messung (unten) in 1 bar H₂ für in Argon bzw. an Luft behandeltes LaFe_{11,6}Si_{1,4} Pulver.

Nach der abgeschlossenen Absorption ist in beiden Materialien eine Abnahme der Masseänderung mit steigender Temperatur zu verzeichnen, sodass bei der maximalen Messtemperatur von 723 K nahezu die Ausgangsmasse (vor der Desorption) erreicht ist. Mit steigender Temperatur desorbiert der Wasserstoff wieder aus dem Material. Dies ist dadurch zu erklären, dass die treibende Kraft zur Hydridbildung bei höheren Temperaturen herabgesetzt ist, da das chemische Gleichgewicht auf die Seite des unhydrierten Materials verschoben wird. Beim Abkühlen nimmt die Masse wieder zu, d. h. mit abnehmender Temperatur wird wieder Wasserstoff absorbiert. Insgesamt werden in der in Argon behandelten Probe ca. 0,273 m% und in der an Luft behandelten Probe ca. 0,226 m% Wasserstoff aufgenommen. Eine quantitati-

ve Interpretation dieses Unterschiedes ist schwierig, da zum einen die TG-Messung aufgrund des Auftriebs bei den hier auftretenden geringen Masseänderungen fehlerbehaftet ist. Zum anderen sind weder der genaue Fremdphasengehalt, noch die reale, lokale Zusammensetzung der Pulver bekannt. Darüber hinaus sind beide Proben möglicherweise noch nicht komplett mit Wasserstoff gesättigt. Denn die Besetzung aller 24d Gitterplätze entspräche einem H-Gehalt von 0,365 m% in der vorliegenden nominellen Zusammensetzung. Qualitativ ist festzuhalten, dass ein geringerer H-Gehalt eine niedrigere Umwandlungstemperatur des magnetostrukturellen Phasenübergangs zur Folge hat. Die Temperatur bei Beginn des Übergangs (Onset) stimmt mit 340 K jedoch bei beiden Proben nach der Hydrierung (vgl. Abkühlkurve) überein. Somit ist der etwas geringere H-Gehalt der an Luft gemörserten Probe auf die oberflächliche Oxidation zurückzuführen. Die magnetostrukturelle Umwandlung ist für die unhydrierten Proben (vgl. Heizkurve) nicht zu sehen, da sie bei ca. 200 K und damit außerhalb des Messbereiches liegt.

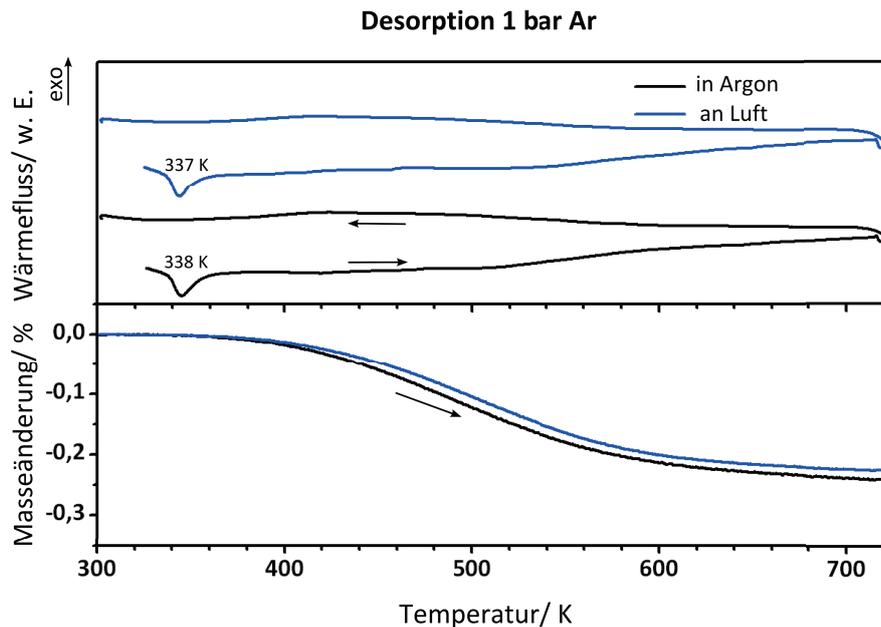


Abbildung V.3 – DSC-Messung (oben) und simultane TG-Messung (unten) in 1 bar Argon für in Argon bzw. an Luft behandeltes $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ Pulver nach der Hydrierung.

In Abbildung V.3 ist die TG-DSC-Messung in 1 bar Argon nach der Hydrierung gezeigt. Die endotherme Reaktion in der Heizkurve bei 337 K bzw. 338 K entspricht der magnetostrukturellen Umwandlung der Pulver. Aus der TG-Messung ist ersichtlich, dass mit steigender Temperatur zwar ein kontinuierlicher Masseverlust aufgrund der Desorption von Wasserstoff auftritt. Verglichen mit der Absorption ist hier jedoch keine deutliche Spitze im DSC-Signal zu erkennen. Die Desorption ist demnach kinetisch gehemmt und findet über einen weiten Temperaturbereich statt. Unter thermodynamischen Gesichtspunkten ist dieses Verhalten insofern nahe liegend, als dass für die Desorption Energie aufgewendet werden muss, da sie endotherm vonstatten geht. Die Rekombination der H-Atome an der Probenoberfläche ist hier möglicherweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [153]. Ist der Gleichgewichtsdruck der Hydridphase gering, ist eine vollständige Desorption nur bei höheren Temperaturen bzw. unter Vakuumbedingungen ($p \approx 0$) möglich [154].

V.2 Teilhydriertes $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$

Zur Einstellung verschiedener magnetostruktureller Umwandlungstemperaturen T_t nahe Raumtemperatur wurden in Pulverproben der Legierung $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ unterschiedliche H-Gehalte durch Desorption in Ar-Atmosphäre eingestellt. Im ersten Hauptabschnitt werden die magnetischen und magnetokalorischen Eigenschaften von Pulver aus rasch erstarrtem Bandmaterial diskutiert und im darauf folgenden wird auf das Phänomen der Entmischung bei Lagerung nahe T_t eingegangen. Im letzten Kapitel wird die Einstellbarkeit der Umwandlungstemperatur durch Variation des Si-Gehaltes von mit Wasserstoff gesättigten Proben untersucht und der Zusammenhang mit den Gitterabständen in der Kristallstruktur betrachtet.

V.2.1 Magnetische und magnetokalorische Eigenschaften

Abbildung V.4a zeigt die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen $M(T)$ für Proben mit verschiedenen H-Gehalten. Ausgehend von einer Umwandlungstemperatur $T_t = 195$ K des unhydrierten Pulvers wird mit steigendem H-Gehalt T_t bis auf 335 K erhöht. Der Temperaturbereich der Umwandlung ist bei den hydrierten Proben breiter als bei der unhydrierten Probe. Der Phasenübergang ist jedoch auch in

den hydrierten Proben von 1. Ordnung, denn der metamagnetische Übergang ist weiterhin vorhanden. Das zeigen die Arrott-Diagramme aus den $M(H)$ -Messungen in Anhang A.3. Trotz der weitaus höheren Umwandlungstemperatur ist die Sättigungsmagnetisierung in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{H}_z$ gegenüber unhydriertem Material nahezu gleich [128]. Die maximale Entropieänderung $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ wird durch die Hydrierung daher kaum beeinflusst, wie in Abbildung V.4 zu erkennen ist.

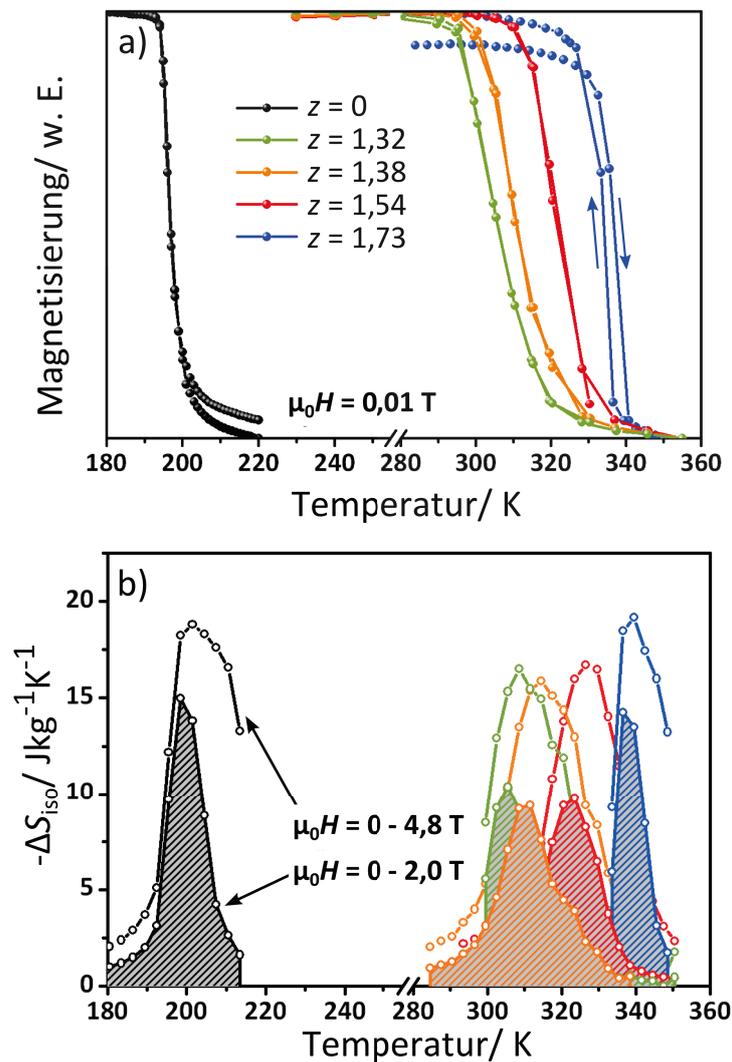


Abbildung V.4 – Magnetisierung (a) und Entropieänderung (b) in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_z$ mit verschiedenen H-Gehalten. Die Messungen fanden an kompaktiertem Pulver aus rasch erstarrten Bändern statt.

V.2.2 Stabilität des hydrierten Materials

Durch verschiedene Wasserstoffgehalte können, wie erwähnt, unterschiedliche magnetostrukturelle Umwandlungstemperaturen im Raumtemperaturbereich erzielt werden. In Abbildung V.5a ist die $M(T)$ -Abhängigkeit einer mit Wasserstoff gesättigten ($z = 1,75$) und einer teilhydrierten Probe mit $z = 1,33$ (60 min bei 200°C) dargestellt. Beide Proben wurden aus pulverisiertem Massivmaterial hergestellt und vor der Messung mehrere Wochen bei Raumtemperatur (Standardbedingungen) gelagert. Im Vergleich zur gesättigten Probe, bei der die Magnetisierung bei 335 K stark abfällt, sind bei der teilhydrierten Probe zwei Übergänge bei 290 K und 307 K zu beobachten. Dieses Material besteht aus zwei chemisch verschiedenen Phasen. Abbildung V.5b zeigt das Diffraktogramm des ausgelagerten, teilhydrierten Materials bei Raumtemperatur. Ein Teil der Probe ist hier ferro-, der andere paramagnetisch. Der Volumenunterschied der beiden magnetischen Gitter erlaubt eine Anpassung des Diffraktogramms zweier 1:13-Phasen mit verschiedenen Gitterparametern (Abb. V.5b). Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse und der magnetischen Messung sind in Tabelle V.1 zusammengefasst. Nach dem Auslagern besteht das Material hauptsächlich aus zwei verschiedenen Phasen mit NaZn_{13} -Struktur, die zu nahezu gleichen Anteilen vorliegen. Die 1:13-Phase mit dem größeren Gitterparameter von $a = 11,583(1) \text{ \AA}$ entspricht dem ferromagnetischen Teil der Probe. Die 1:13-Phase mit $a = 11,553(1) \text{ \AA}$ ist bei Raumtemperatur paramagnetisch. Sowohl Silizium als auch Wasserstoff erhöhen die Umwandlungstemperatur. Allerdings ist die Mobilität des Wasserstoffs als interstitielles Element im Gitter wesentlich größer, daher ist anzunehmen, dass die beiden Phasen sich vor allem in ihren H-Gehalten unterscheiden.

Tabelle V.1 – Anteile der Phasen und deren Gitterparameter in ausgelagertem teilhydrierten $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$. Die Messung fand bei Raumtemperatur statt. Der größte Gitterparameter entspricht dem Teil 1:13-Phase mit dem höchsten H-Gehalt.

Phase	Phasenanteil/ m%	Gitterparameter/ \AA	T_t / K
1:13 (i)	47,68	11,553(1)	290
1:13 (i)	48,05	11,583(1)	307
α -Fe (i)	4,27	2,867(0)	n.b.

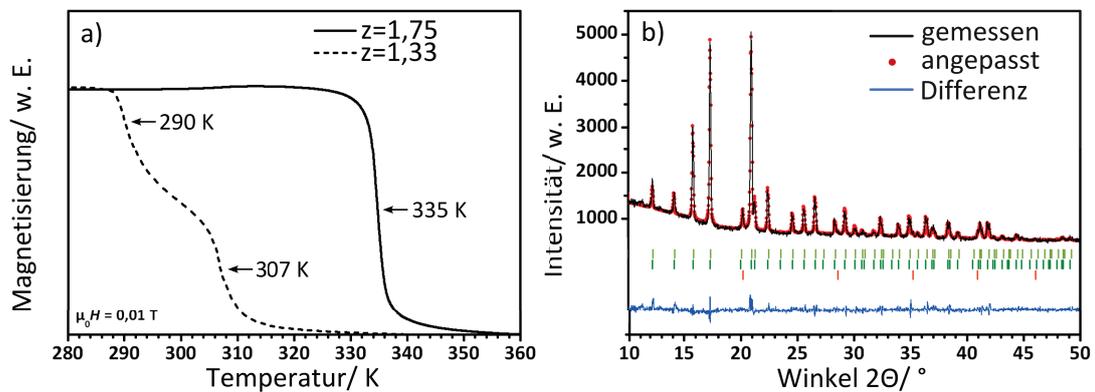


Abbildung V.5 – a) $M(T)$ -Kurven von ausgelagertem vollhydrierten (durchgezogen) bzw. teilhydrierten (gestrichelt) Material. b) Diffraktogramm des teilhydrierten Materials bei Raumtemperatur. Es können zwei 1:13-Phasen (hell- bzw. dunkelgrün) angepasst werden. Als Sekundärphase ist α -Fe (orange) vorhanden.

Abbildung V.6a zeigt die Phasenübergänge im entmischten Material, das in der DSC bis 200°C thermisch zyklert wurde (①-⑤). Beim ersten Aufheizen sind zwei getrennte Phasenübergänge zu erkennen. Ihre Anfangstemperaturen stimmen mit denen aus der magnetischen Messung überein. Da mit steigender Zyklenzahl die Übergänge breiter werden, sind in Abb. V.6 die Maximallagen der Übergänge mit Pfeilen gekennzeichnet. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Zyklierung die Übergänge kontinuierlich zusammengeführt werden, bis schließlich nur ein (breiter) Übergang zu erkennen ist. Der Wasserstoff ist nach dem Zyklieren homogener in der Probe verteilt. Der Vorgang der Rekombination und Entmischung in verschiedene H-Gehalte ist reversibel, wie Abb. V.6b darstellt. Die zyklerte Probe ⑤ zeigt nach 60 Tagen Auslagerung bei Raumtemperatur erneut zwei getrennte Phasenübergänge. Die Übergangstemperaturen liegen nahe bei denen der entmischten, unzyklerten Probe. Wird teilhydriertes Material bei Raumtemperatur gelagert, sind zwei bestimmte H-Konzentrationen stabil, sodass es zur Entmischung kommt. Aus den Versuchen in Hauptabschnitt V.2.1 ist bekannt, dass die Umwandlungstemperatur für die teilhydrierte Probe mit $z = 1,32$ bei 302 K liegt. Dies stimmt auch mit der Peak-Temperatur der Umwandlung nach der 5. Zyklierung in der hier untersuchten Probe ($z = 1,33$) überein. Bei Annahme einer linearen Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur T_t vom H-Gehalt [155] ergibt sich für die Phase mit $T_{t1} = 290\text{ K}$

ein H-Gehalt von ca. $z_1 \approx 1,2$ und für die Phase mit $T_{t1} = 307 \text{ K}$ ein H-Gehalt von ca. $z_2 \approx 1,4$. Eine genauere Bestimmung der lokalen H-Konzentration über Röntgenbeugung unter Ausschluss des Einflusses des magnetischen Zustandes (z. B. bei tiefen Temperaturen, wenn beide Phasen ferromagnetisch sind) konnte nicht erfolgen, da die Reflexpositionen der beiden 1:13-Phasen nicht unterschieden werden konnten. Allerdings ergibt sich aus der Summe der Teilgehalte z_1 und z_2 der beiden 1:13-Phasen (sie liegen zu gleichen Teilen vor) ein Gesamtwasserstoffgehalt von $z \approx 1,3$. Dieser stimmt gut mit dem über Heißextraktion ermittelten Gesamtgehalt von $z = 1,33$ überein.

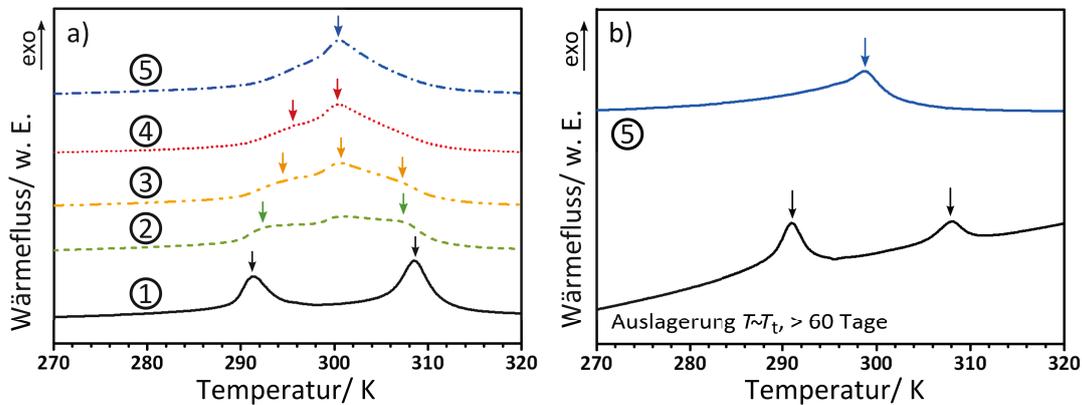


Abbildung V.6 – a) DSC-Zyklen des entmischten Materials bis jeweils 200°C . b) DSC-Messung der rekombinierten (schwarz) und erneut ausgelagerten Probe (blau). Zur besseren Übersicht sind nur Heizkurven dargestellt.

Die Entmischung in zwei stabile H-Konzentrationen findet bei Temperaturen nahe der magnetostrukturellen Umwandlungstemperatur des teilhydrierten Materials statt. Hier liegen ferro- und paramagnetische Phase nebeneinander vor, d. h. Phasen mit verschiedenen Volumina der kubischen Einheitszelle. Diese Koexistenz kann die Diffusion des Wasserstoffes, die zur Entmischung führt, begünstigen. Der Zusammenhang ist in Abbildung V.7 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$, direkt nach der Teilhydrierung im Ofen, zeigt das Material eine Umwandlung bei T_{t0} und der Wasserstoff mit der Konzentration z_0 ist gleichmäßig verteilt. Wird bei T_{t0} ausgelagert ($t \gg 0$) kann der Wasserstoff von der kleineren Einheitszelle der paramagnetischen Phase zur größeren der ferromagnetischen Phase diffundieren und unbesetzte Gitterplätze auffüllen. Gleichzeitig werden dadurch die beiden magnetischen Pha-

sen stabilisiert, wodurch wiederum die Diffusion des Wasserstoffs von der PM zur FM Phase begünstigt wird. Dieser Vorgang geschieht solange, bis sich zwei stabile H-Konzentrationen z_1 und z_2 mit jeweils entsprechendem T_{t1} bzw. T_{t2} eingestellt haben (rechte Seite in Abb. V.7). Die Rekombination zu einer Übergangstemperatur bzw. zur Homogenisierung der H-Konzentration über die gesamte Probe, kann durch thermisches Zyklieren initiiert werden. Die Mobilität des Wasserstoffs wird erhöht ($t > 0$), sodass er sich umverteilt bis wieder die Anfangskonzentration z_0 erreicht ist.

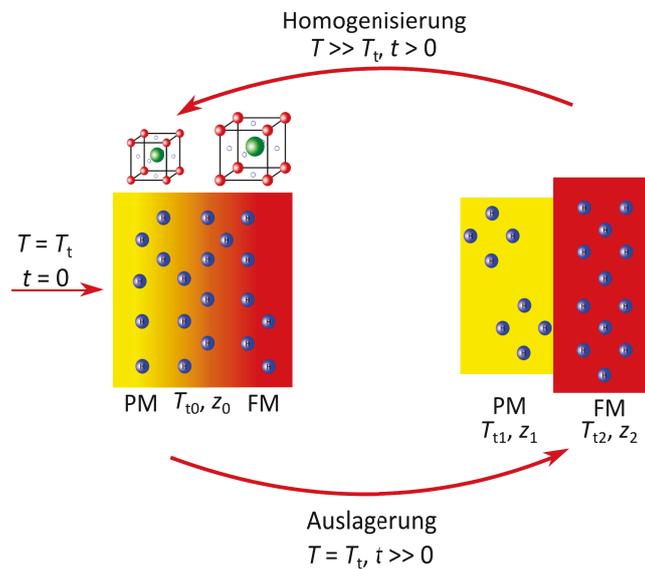


Abbildung V.7 – Schema des Entmischungsvorganges bei Lagerung nahe der Umwandlungstemperatur.

Die Betrachtungen an unhydriertem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ von Kuz'min und Richter stellen einen Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter und der Gesamtenergie des Systems her [9]. Mit steigendem Volumen der Einheitszelle verschiebt sich das globale Minimum der Gesamtenergie zu niedrigeren Energiewerten und zu höheren Werten der Magnetisierung. Unter der Annahme, dass diese Abhängigkeit auch für hydriertes Material gilt, ist die Ursache der Entmischung in zwei verschiedene Wasserstoffgehalte möglicherweise auch thermodynamisch begründet: Da das globale Minimum der FM Phase (große Magnetisierung, großer Gitterparameter) niedriger liegt, als das der PM Phase, ist die Diffusion der H-Atome von der PM zur FM Phase bevorzugt. Je mehr H-Atome aus der PM Phase diffundieren, desto geringer

wird deren Volumen, ihre Magnetisierung und ihre Umwandlungstemperatur. Umgekehrt gilt dies für die FM Phase. Der Energiedifferenz der Minima beider Phasen kann daher die Entmischung begünstigen [166].

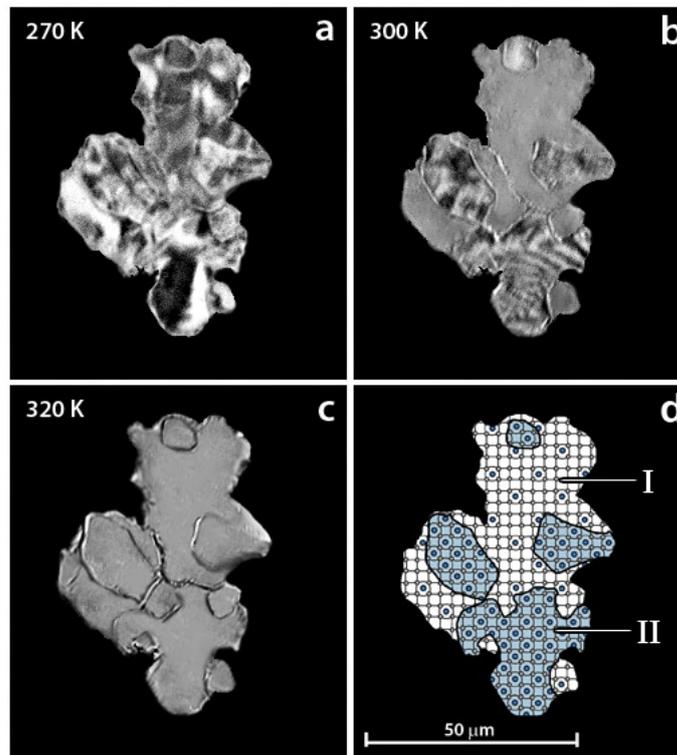


Abbildung V.8 – Magneto-optische Kerr-Aufnahmen des entmischten Materials. Die Wasserstoffverteilung in den Phasen I und II bei 300 K ist schematisch mit blauen Punkten in d) dargestellt.

Die Ausprägung der Gebiete mit verschiedenen H-Gehalten wurde mittels Kerr-Mikroskopie untersucht. Dazu wurden Bilder der Pulverpartikel bei drei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Abbildung V.8 zeigt ein Pulverfragment bei a) $T < T_{t1}$ (270 K), b) $T_{t1} < T < T_{t2}$ (300 K) und c) $T > T_{t2}$ (320 K). Anhand der unterschiedlichen Grauwerte, sind bei 270 K Domänen zu erkennen, die sich über einzelne Körner erstrecken. Jedes Korn ist ferromagnetisch. Bei 300 K, d. h. oberhalb der Umwandlungstemperatur T_{t1} , zeigen nur noch einzelne Körner einen Domänenkontrast. Die anderen haben einen einheitlichen Grauwert und sind somit paramagnetisch. Wird bei 320 K auch T_{t2} überschritten, sind auch die ferromagnetischen Körner aus Abb. V.8b paramagnetisch und es ist kein Domä-

nenkontrast sichtbar. Schematisch können die einzelnen Körner den Phasen mit verschiedenen H-Gehalten zugeordnet werden (Abb. V.8d). Körner der 1:13-Phase I mit niedrigem H-Gehalt ($z \approx 1,2$) wandeln bei 290 K um, und Körner der 1:13-Phase II mit $z \approx 1,4$ bei 307 K. Die Bereiche mit homogenem H-Gehalt sind durch Korngrenzen getrennt und liegen in der Größenordnung von 25 – 30 μm .

Abschließend ist festzustellen, dass teilhydriertes Material für die Anwendung ungeeignet ist. Der Betrieb einer Kühleinheit findet nahe T_t statt, weshalb zwangsläufig ferro- und paramagnetische Phase nebeneinander vorliegen. Die Existenz von unbesetzten Gitterplätzen fördert darüber hinaus die Entmischung, sodass eine ausreichende Langzeitstabilität von teilhydriertem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ nicht gegeben ist. In vollhydriertem (mit Wasserstoff gesättigtem) Material sind zwar ebenfalls Vakanzen vorhanden, die auf geometrische bzw. elektronische Randbedingungen zurückzuführen sind, die Triebkraft zur Entmischung scheint hier jedoch nicht ausreichend zu sein. Dies wurde an mit Wasserstoff gesättigtem, Mn-haltigem Material gezeigt. Mangan wurde genutzt, um T_t soweit abzusenken, dass eine anschließende Vollhydrierung zu T_t nahe Raumtemperatur führt. Dieses Material zeigte über einen längeren Zeitraum eine homogene Wasserstoffverteilung [131].

V.3 Einfluss der Hydrierung auf das Kristallgitter

In den vorhergehenden Hauptabschnitten wurde der Einfluss des Wasserstoffs auf Ausgangsmaterial mit konstantem Si-Gehalt betrachtet. Abbildung V.9 zeigt die Ableitung der $M(T)$ -Messungen zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur von H-gesättigtem $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_z$ ($x = 1,2; 1,4$ und $1,8$). Zum Vergleich sind auch die Kurven des unhydrierten Ausgangsmaterials gezeigt, bei denen T_t mit steigendem Si-Gehalt zunimmt. Die Umwandlungstemperatur des hydrierten Materials steigt jedoch nicht im gleichen Maße. So liegt T_t der hydrierten Probe mit $x = 1,2$ bei 343 K und ist damit höher als für die Gehalte $x = 1,4$ und $1,8$ deren Umwandlung bei nahezu gleicher Temperatur stattfindet (Tabelle V.2).

Da weniger Wasserstoff absorbiert wird, nimmt die Temperaturdifferenz zwischen den Umwandlungstemperaturen des hydrierten bzw. des Ausgangsmaterials mit steigendem Si-Gehalt ab.

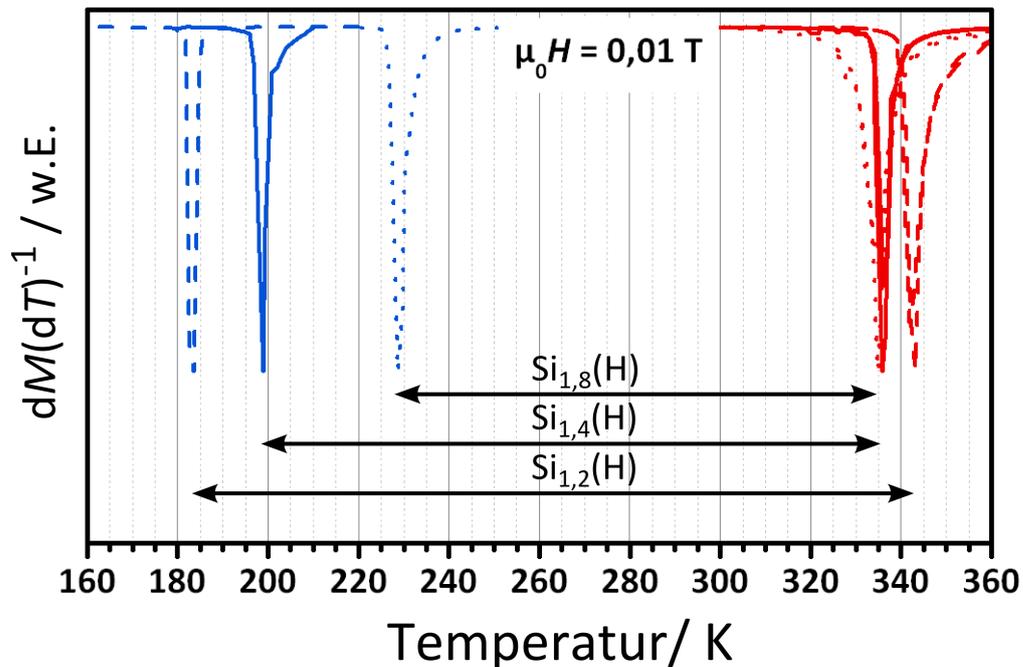


Abbildung V.9 – Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur für $LaFe_{13-x}Si_x$ Ausgangsmaterial (blau) und dessen Hydride (rot).

Aus Tabelle V.2 ist auch der Gitterparameter des Ausgangsmaterials bzw. des hydrierten Materials ersichtlich. Erwartungsgemäß nimmt der Gitterparameter im unhydrierten Material mit steigendem Si-Gehalt ab, während T_t steigt. Die hydrierten Proben zeigen einen umgekehrten Trend. Hier ist der Gitterparameter in der Probe mit dem geringsten Si-Gehalt am größten, mit der Folge, dass sie auch die höchste Umwandlungstemperatur zeigt. Die Aufweitung des Gitters durch die Wasserstoffabsorption ist daher für kleine Si-Gehalte am größten. Dadurch ist auch die Änderung der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Fe-Atomen stärker, sodass H-gesättigtes $La(Fe,Si)_{13}H_z$ mit niedrigerem Si-Gehalt bei höheren Temperaturen umwandelt.

Tabelle V.2 – Umwandlungstemperaturen T_t und Gitterparameter a des Ausgangsmaterials $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$, sowie H-Gehalt des hydrierten Materials.

Si-Gehalt/ FE	T_t / K	T_t (hydriert)/ K	Differenz/ K	H-Gehalt/ ppm	a / Å	a (hydriert)/ Å
1,2	193	343	150	$2320,2 \pm 15,9$	11,535(6)	11,617(5)
1,4	198	336	138	$2041,3 \pm 1,9$	11,511(5)	11,598(2)
1,8	229	335	106	$1917,2 \pm 10,1$	11,495(3)	11,562(3)

Da die Wechselwirkung zwischen den Fe-Atomen in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich ist, ist es sinnvoll die Änderung der Fe-Fe Abstände zu betrachten. Aus dem Gitterparameter können diese bei Kenntnis der Fe-Positionen mit der Rietveld-Analyse bestimmt werden. Das $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -Gitter kann durch ein CsCl-Gitter beschrieben werden, auf dessen Cs-Positionen die Fe(I)-Atome sitzen, die von einem Ikosaeder aus Fe(II)-Atomen umgeben sind (siehe Abschnitt II.3.3.1). Durch diese Anordnung ergeben sich fünf charakteristische Fe-Fe Abstände [65], die in Abbildung V.10a dargestellt sind. Bei den Abständen A und D handelt es sich um "inter-cluster" Abstände, da es sich um Abstände zwischen zwei benachbarten Ikosaedern handelt. Als "intra-cluster" Abstände werden die Kantenlängen B und C des (irregulären) Ikosaeders bezeichnet. Abbildung V.10b zeigt die Fe-Fe Abstände für das hydrierte bzw. unhydrierte Material mit verschiedenen Si-Gehalten. Dabei wird deutlich, dass sich die kürzesten Fe(II)-Fe(II) Abstände zwischen benachbarten Ikosaedern befinden. Darüber hinaus sind auch die Fe(I)-Fe(II) Abstände geringer als die Kantenlängen B und C (intra-cluster Abstände) eines Ikosaeders. Durch Hydrierung werden die inter-cluster Abstände aufgeweitet. Da sich zwischen vier A Abständen die vom Wasserstoff besetzte 24d Position befindet, ist für den Abstand A diese Aufweitung am größten. Darüber hinaus verkürzt sich die Kantenlänge B, während C und der Abstand Fe(I)-Fe(II) nahezu unbeeinflusst bleiben. Aus der Anzahl der verschiedenen Fe-Fe Abstände kann ein mittlerer Abstand d_{Fe} gebildet werden.

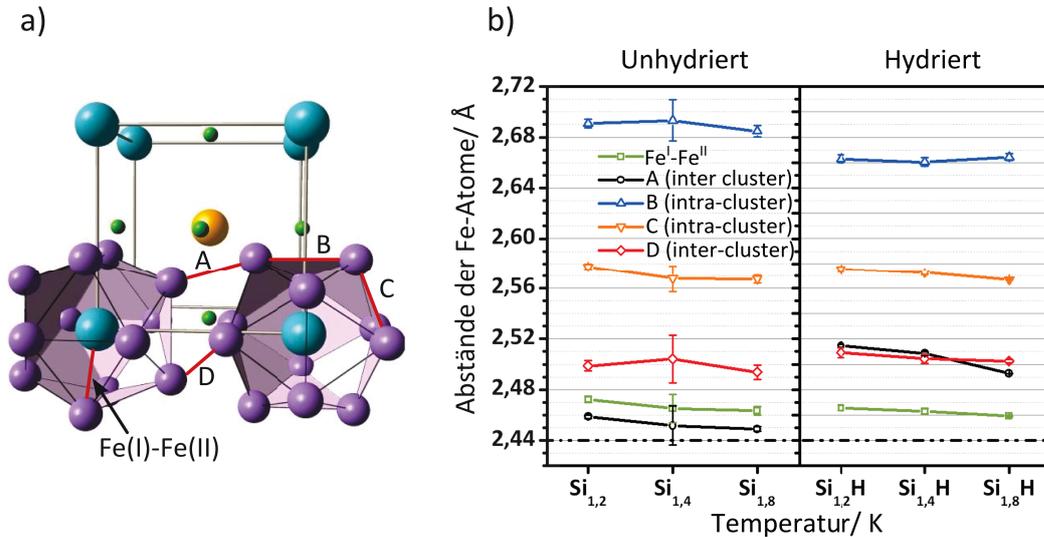


Abbildung V.10 – a) Kubische Unterzelle der Kristallstruktur der 1:13-Phase. Die Fe(II)-Fe(II) Abstände sind mit A, B, C, D gekennzeichnet. b) Fe-Fe Abstände in hydriertem und unhydriertem Material mit verschiedenen Si-Gehalten. Abstände unterhalb von 2,44 Å zeigen antiferromagnetische Austauschwechselwirkung [156].

Abbildung V.11 zeigt, dass die Erhöhung der Umwandlungstemperatur auf einen größeren mittleren Fe-Fe Abstand im Material mit geringerem Si-Gehalt zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu nimmt d_{Fe} im unhydrierten Material mit steigendem Si-Gehalt ab. Die Aufweitung von d_{Fe} durch die H-Einlagerung ist allerdings in allen Proben nahezu gleich. Die Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch die Substitution des Eisens durch Silizium liegt daher nicht in der reinen Änderung der Austauschwechselwirkung durch Änderung der Fe-Fe Abstände begründet. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Betrachtungen von Liu et al. [157], in denen die Änderung des Fe(I)-Fe(II) Abstandes den mittleren Fe-Fe Abstand dominiert. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Abhängigkeit des Fe(I)-Fe(II) Abstandes vom Si-Gehalt stimmt jedoch mit Veröffentlichungen von Han et al. [65], sowie Wang et al. [158] überein. Diese bestätigen die hier getroffenen Aussagen. Bisher gibt es keine Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen zur Betrachtung der Wasserstoffabsorption in $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ mit verschiedenen Si-Gehalten. Die hier gezeigten Ergebnisse des Einflusses des Wasserstoffs auf den mittleren Fe-Fe Abstand für einen konstanten Si-Gehalt können jedoch aus den Publikationen von Jia et al. [155] und Rosca et al. [67] nachvollzogen werden.

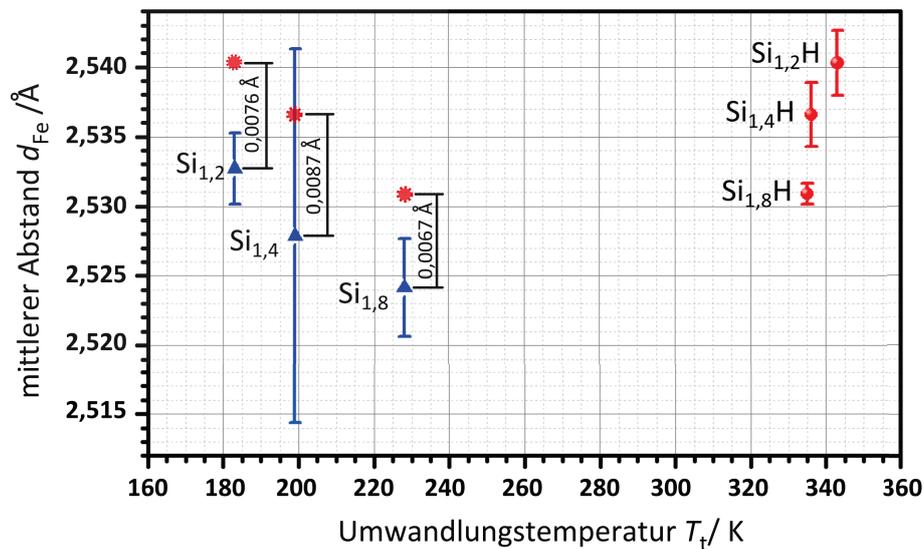


Abbildung V.11 – Mittlerer Fe-Fe Abstand in Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur für $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ (blau) und deren Hydride (rot). Nach der Hydrierung zeigt das Material mit höherem Si-Gehalt eine geringere Umwandlungstemperatur als das mit geringerem Si-Gehalt. Die Aufweitung des Gitterabstandes durch Wasserstoff ist jedoch in allen Proben nahezu gleich.

Die Betrachtungen in Kapitel V.2 zeigen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Umwandlungstemperatur und H-Gehalt für Proben mit konstantem Si-Gehalt besteht. Diese Änderung von T_t ist jedoch für unterschiedliche Si-Gehalte verschieden, obwohl die Einlagerung des Wasserstoffs im Gitter eine ähnlich große Aufweitung des mittleren Fe-Abstandes verursacht. Das Material mit geringstem Si-Gehalt und damit geringstem T_t zeigt nach der Hydrierung die höchste Umwandlungstemperatur. Damit ist die gezielte Einstellung der Umwandlungstemperatur durch Variation des Si-Gehaltes und anschließender H-Sättigung auf diesen Temperaturbereich eingeschränkt.

VI Quaternäre Legierungen mit Mangan

Das vorhergehende Hauptkapitel hat gezeigt, dass die Einsatztemperatur in ternärem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ durch Hydrierung zwar nahe an Raumtemperatur gebracht werden kann, allerdings sind zumindest teilhydrierte Legierungen nicht langzeitstabil. Eine mögliche Lösung ist die Kombination der Substitution von Eisen mit anderen 3d-Elementen und anschließender Sättigung des Gitters mit Wasserstoff. Es werden in diesem Hauptkapitel Ergebnisse zu den magnetokalorischen Eigenschaften von quaternärem $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{Mn})_{13}$ und dessen Hydriden vorgestellt.

Dafür wurden zwei Serien $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$ mit $x = 1,2$ bzw. $1,4$ und $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ und $0,4$ als Massivmaterial hergestellt. Im Folgenden wird auf den Einfluss des zusätzlichen Elementes Mangan auf die Bildung der 1:13-Phase, sowie auf die Einstellbarkeit der Umwandlungstemperatur und die magnetokalorischen Größen eingegangen.

VI.1 Einfluss auf die Phasenbildung

Abbildung VI.1 (unten) zeigt den Verlauf der Phasenanteile mit zunehmendem Mn-Gehalt in $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$, die mittels Rietveld-Analyse bestimmt wurden. Der Anteil der 1:13-Phase wird mit zunehmender Substitution durch Mangan geringer und sinkt von ca. 91 m% auf 83 m% kontinuierlich ab. In gleichem Maße steigt der Anteil von α -Fe, in dem sowohl Silizium, als auch Mangan gelöst sind (aus EDX-Analyse). In den Gefügeaufnahmen sind zwar La-reiche Phasen augenfällig, die mittels EDX als 1:1:1-Phase oder La(Si)-Phasen identifiziert wurden. Insgesamt ist der Anteil La-reicher Phasen jedoch so gering, dass diese durch Röntgendiffraktion nicht nachzuweisen waren.

Der Sekundärphasenanteil ist im Vergleich dazu in $\text{LaFe}_{11,6-y}\text{Si}_{1,4}\text{Mn}_y$ für alle Proben geringer, da durch den erhöhten Si-Gehalt die Bildung der 1:13-Phase generell

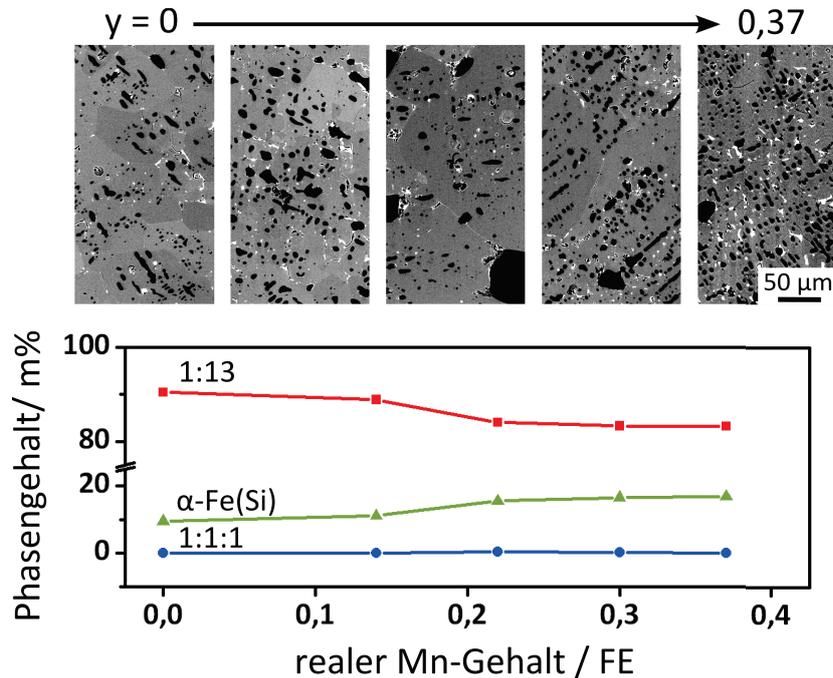


Abbildung VI.1 – Ergebnisse der Rietveld-Analyse aus Diffraktogrammen und Gefügaufnahmen im BSE-Kontrast von $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$. Die Sekundärphasen erscheinen in weiß (La-reich) bzw. schwarz (α -Fe), die 1:13-Phase in grau.

begünstigt ist. Dies wird in Abbildung VI.2 deutlich. Somit ist auch der Einfluss des Mangans auf die Phasenbildung geringer und der Anteil der 1:13-Phase nimmt mit steigendem Mn-Gehalt weniger stark ab als für die Serie mit $x = 1,2$ (von ca. 96 m% auf 91 m%). Der unterschiedliche Einfluss von Mangan bzw. Silizium kann anhand der Tendenz zur Phasenbildung erklärt werden. Das Phasendiagramm La-Si weist verschiedene Verbindungen auf, so ist beispielsweise auch die Bildungsenthalpie der äquiatomaren LaSi-Phase negativ [159]. In den Phasendiagrammen La-Fe und La-Mn existieren hingegen keine intermetallischen Phasen [160, 161]. Die Bildungsenthalpie der äquiatomaren Verbindungen ist hier positiv [154]. Die Legierungsbildung zwischen Eisen und Mangan dagegen ist begünstigt. In $\alpha\text{-Fe}^7$ können bis zu 3 m% Mangan gelöst werden, also mehr, als in der nominellen Zusammensetzung mit $y =$

⁷Mangan erweitert den Stabilitätsbereich des kubisch flächenzentrierten Eisens ($\gamma\text{-Fe}$) bis zu tiefen Temperaturen, dieses konnte jedoch in Diffraktionsexperimenten nicht nachgewiesen werden.

0,4 (entspricht ca. 2,6 m%) vorhanden ist [162]. Dass dennoch nahezu der nominelle Mn-Gehalt in die 1:13-Phase eingebaut wird, ist aus Abbildung VI.3 ersichtlich.

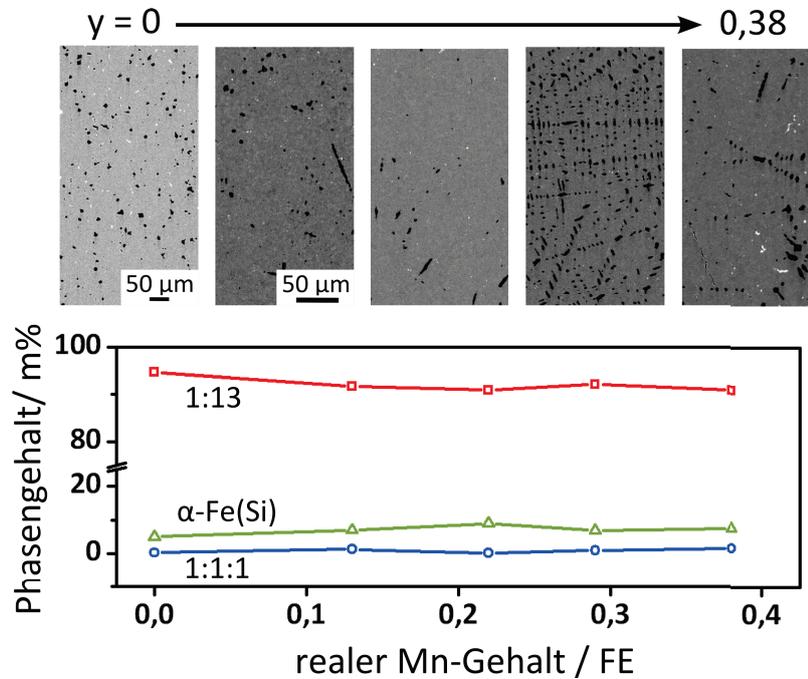


Abbildung VI.2 – Ergebnisse der Rietveld-Analyse aus Diffraktogrammen und Gefügaufnahmen im BSE-Kontrast von $\text{LaFe}_{11,6-y}\text{Si}_{1,4}\text{Mn}_y$. Die Sekundärphasen erscheinen in weiß (La-reich) bzw. schwarz (α -Fe), die 1:13-Phase in grau.

Zwar wird im α -Fe mehr Mangan gelöst, allerdings nimmt der reale Mn-Gehalt in der 1:13-Phase mit nominellem Mn-Gehalt weiter linear zu. Dies gilt im Übrigen für beide Probenreihen. Dies ist insofern interessant, da durch die Affinität zwischen Mangan und Eisen ein konstanter Mn-Gehalt im α -Fe zu erwarten wäre. In diesem Falle würde sich dann ein entsprechend niedrigerer (in Abhängigkeit vom α -Fe Anteil nach der Homogenisierung) Mn-Gehalt in der 1:13-Phase im Vergleich zur nominellen Einwaage einstellen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Abb. VI.3 zeigt. Eine Untersuchung der Diffusionswege des Mangans während der Homogenisierung wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

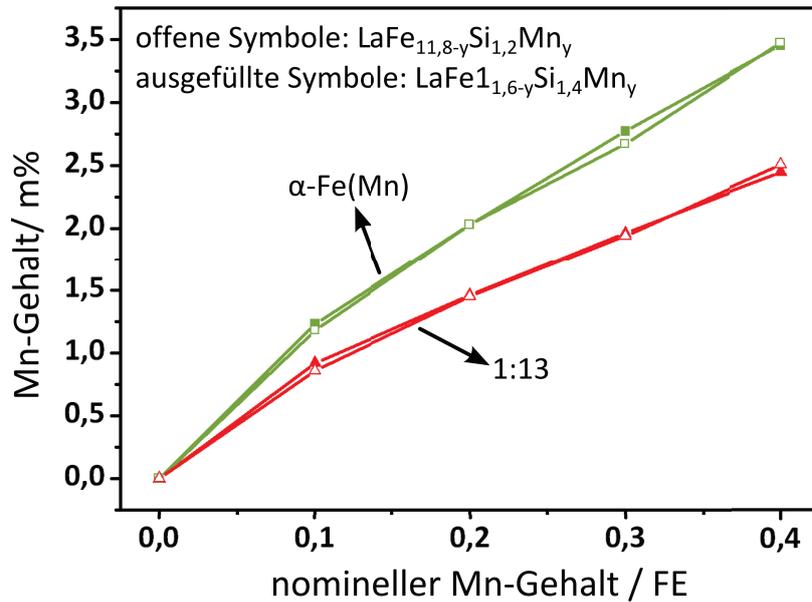


Abbildung VI.3 – Vergleich zwischen der Löslichkeit von Mangan in der 1:13-Phase und in der Sekundärphase α -Fe. Die Mn-Gehalte wurden durch EDX bestimmt.

VI.2 Einfluss auf den magnetokalorischen Effekt

Die aus Magnetisierungsmessungen ermittelte Entropieänderung $\Delta S_{\text{iso}}(T)$ ist in Abbildung VI.4 für die unhydrierten (a) und die hydrierten (b) Proben beider Serien bei den Si-Gehalten $x = 1,2$ und $1,4$ dargestellt. Ein solches Diagramm kann auch für die adiabatische Temperaturänderung $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ aufgestellt werden, die im Folgenden diskutierten Tendenzen des $\Delta S_{\text{iso}}(T)$ -Verlaufs gelten für $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ ebenfalls. Unabhängig davon, ob es sich um hydriertes oder unhydriertes Material handelt, wird die Entropieänderung durch die Art und den Anteil der Substitutionselemente, d. h. sowohl durch den Si-, als auch durch den Mn-Gehalt, beeinflusst. Es wird deutlich, dass mit steigendem Mn-Gehalt, die maximale Lage von $\Delta S_{\text{iso}}(T)$ zu geringeren Temperaturen verschoben wird. Diese Temperatur, T_{max} , entspricht in erster Näherung der magnetostrukturellen Umwandlungstemperatur T_t , da das Magnetfeld während der $M(H)$ -Messung kontinuierlich erhöht wird. Die Einführung dieser Größe ist dennoch geeignet, denn sie verknüpft den größten Wert $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ eines Materials mit dessen Arbeitstemperatur. Neben T_{max} verringert sich auch der magnetokalorische Effekt mit zunehmendem Mn-Gehalt. Mangan ändert, ähnlich wie Silizium, die

Ordnung des Phasenüberganges der 1:13-Phase, sodass die Umwandlung für höhere Mn-Gehalte kontinuierlich verläuft und die Magnetisierungsänderung innerhalb eines Temperaturintervalls $\frac{dM}{dT}$ geringer ist.

Aus diesem Grund liegen auch die Werte von ΔS_{iso} bzw. ΔT_{ad} für alle Proben mit dem niedrigeren Si-Gehalt $x = 1,2$ über denen der Serie mit $x = 1,4$.

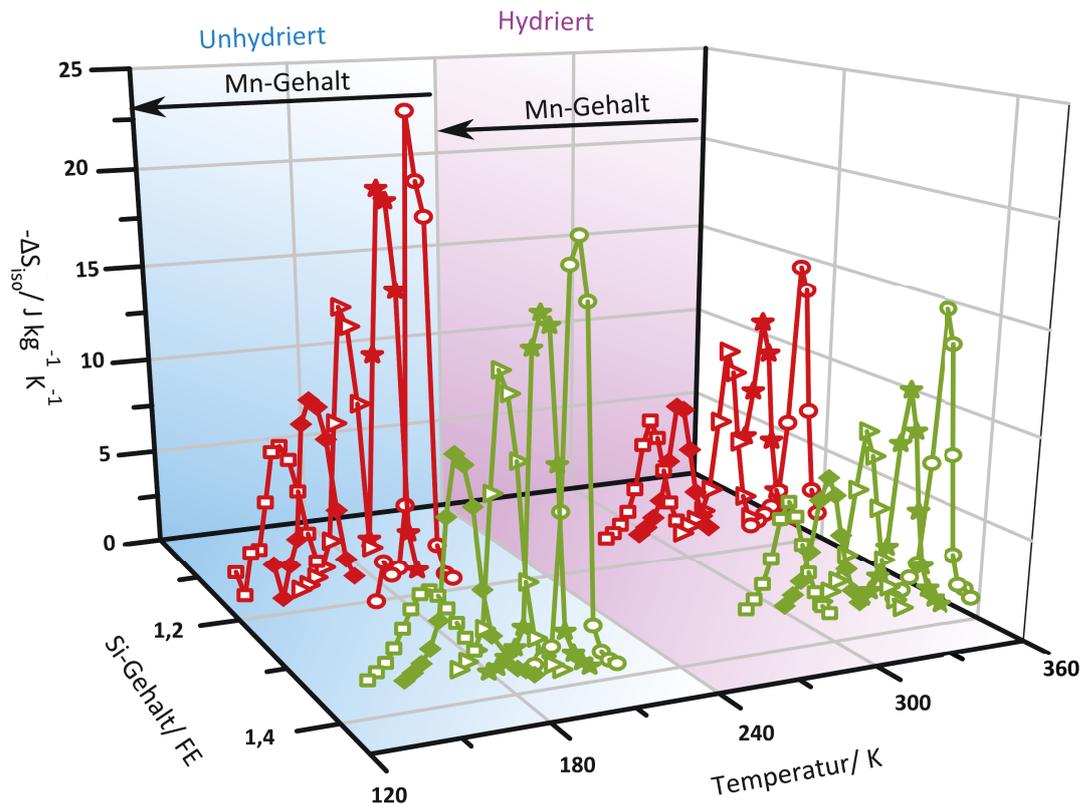


Abbildung VI.4 – Entropieänderung ΔS_{iso} in Abhängigkeit von der Temperatur in $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$ bei $x = 1,2$ (rot) bzw. $1,4$ (grün) und deren Hydriden. Die Mn-Gehalte $y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ und $0,4$ werden durch Kreis, Stern, Dreieck, Raute und Quadrat symbolisiert.

Dies ist auch der zweidimensionalen Projektion entlang der Si-Gehalt-Achse zu entnehmen (Abbildung VI.5a). In Abbildung VI.5b sind auch die Ergebnisse der direkt bestimmten adiabatischen Temperaturänderung gezeigt.

Im Übrigen spielt der erhöhte Fremdphasenanteil in den Proben mit höherem Mn-Gehalt innerhalb einer Serie in Hinblick auf die Höhe der Entropieänderung eine un-

tergeordnete Rolle. Dies kann aus dem Vergleich der $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{max}}$ bezogen auf die Gesamtprobenmasse, bzw. auf die Masse der 1:13-Phase für die Reihe $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$ in Anhang A.4 gefolgert werden.

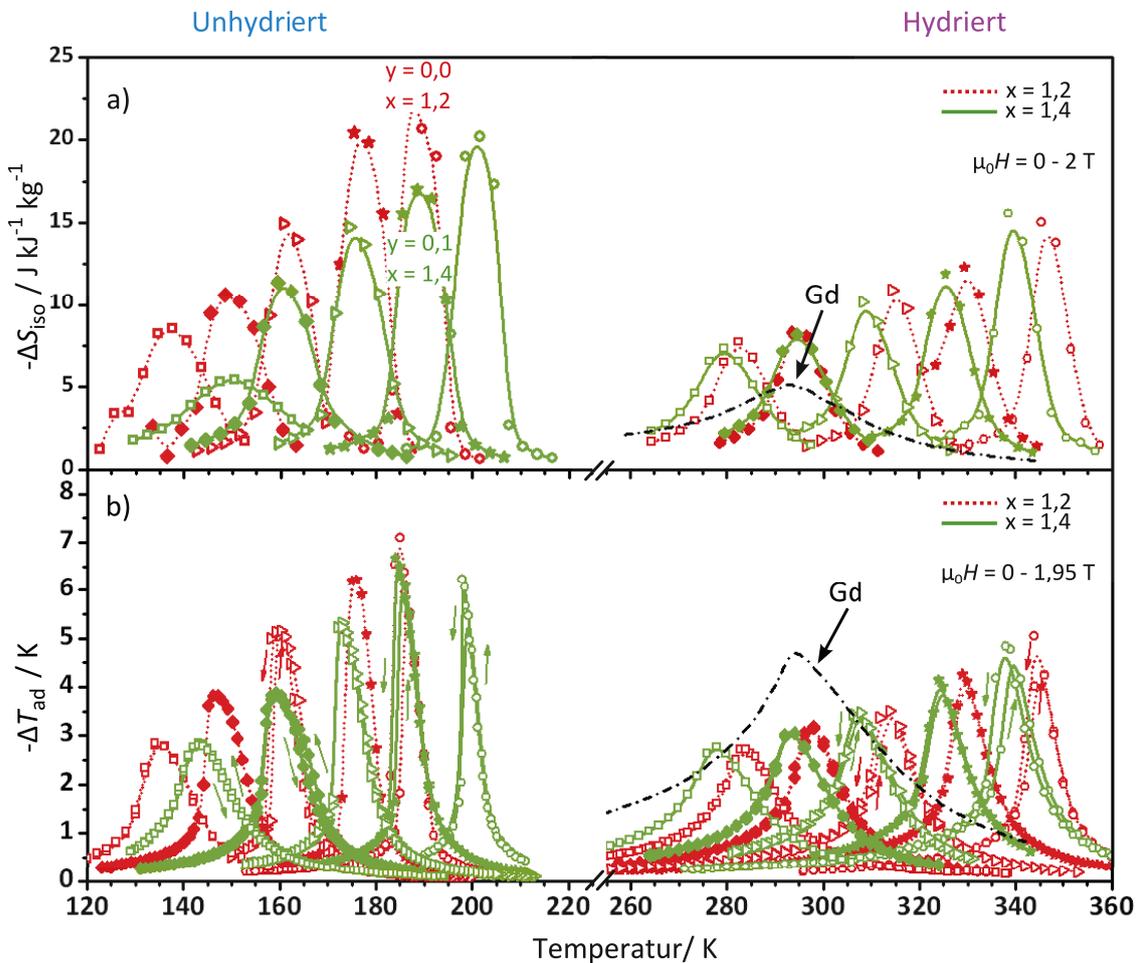


Abbildung VI.5 – a) Zweidimensionale Darstellung der Abb. VI.4 mit Blickrichtung entlang der Si-Gehalt-Achse. Die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} ist ebenfalls dargestellt (b). Zum Vergleich mit dem hydrierten Material ist auch der magnetokalorische Effekt von Gadolinium (Daten von K. Skokov) nahe Raumtemperatur gezeigt.

Zunächst sollen die Unterschiede der Serien untereinander an unhydriertem Material diskutiert werden: Wie bereits festgestellt, liegen bei gleichem Mn-Gehalt y die T_{max} der Serie mit $x = 1,2$ bei niedrigeren Temperaturen als für die Serie mit $x = 1,4$. Bei genauer Betrachtung der Serien untereinander ist zu erkennen, dass

genau die T_{\max} der Proben aus den Serien zusammenfallen, deren Mn-Gehalt sich um $\Delta y = 0,1$ unterscheidet. Das heißt, T_{\max} der Probe mit $y = 0,0$ der Serie mit Si-Gehalt $x = 1,2$ entspricht mit 188 K nahezu der T_{\max} der Probe mit $y = 0,1$ und $x = 1,4$. Die Probe mit $y = 0,1$ und $x = 1,2$ hat die gleiche Maximallage von ΔS_{iso} wie die Probe aus der Serie mit $x = 1,4$ und einem Mn-Gehalt von $y = 0,2$ usw. Dies gilt auch für die Lage der Maxima der adiabatischen Temperaturänderung (Abb. VI.5b).

Im Vergleich zum unhydrierten Material sind die Umwandlung bzw. T_{\max} bei den hydrierten Proben zu höheren Temperaturen verschoben. Die Tendenz zur Abnahme des magnetokalorischen Effektes mit steigendem Mn-Gehalt bleibt jedoch erhalten. Der Vergleich mit dem magnetokalorischen Effekt von Gadolinium zeigt zum einen, dass die Legierungen $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y\text{H}_z$ bis zu einem Mn-Gehalt von $y = 0,4$ eine höhere Entropieänderung zeigen. Zum anderen, wird deutlich, dass durch die graduelle Abstufung des Verhältnisses an 3d-Metallen in der 1:13-Phase eine ähnlich große adiabatische Temperaturänderung wie bei Gadolinium, allerdings in einem größeren Temperaturbereich, erreicht werden kann. Die Maxima von $\Delta S_{\text{iso}}(T)$ und $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ der Proben aus der Serie mit $x = 1,2$ fallen nicht, wie beim unhydrierten Material, mit den um $\Delta y = 0,1$ verschiedenen Proben der Serie mit $x = 1,4$ zusammen, sondern liegen dazwischen.

Hinsichtlich der Verschiebung der Umwandlungstemperatur bzw. der Maximallage des magnetokalorischen Effektes T_{\max} mit zunehmendem Mn-Gehalt ist zunächst sowohl für das hydrierte, als auch für das unhydrierte Material ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Dieser ist in Abbildung VI.6 dargestellt. Der Anstieg $\frac{-\Delta T_{\max}}{\Delta y}$ ist im unhydrierten Material für beide Serien gleich und damit unabhängig vom Si-Gehalt. Da ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen der Umwandlungstemperatur und dem Si-Gehalt besteht (siehe Abschnitt II.3.3.2), liegen erwartungsgemäß alle T_{\max} der Proben aus der Serie mit geringerem Si-Gehalt unter denen der Proben aus der Serie mit $x = 1,4$.

Dies trifft auf das hydrierte Material nicht zu. Hier liegen die T_{\max} der Proben aus der Legierung mit geringerem Si-Gehalt, über denen der Legierung mit $x = 1,4$. Die eingefügten Graphen zeigen die aus den $M(T)$ -Messungen ermittelten Umwandlungstemperaturen T_t . Hier ist die gleiche Tendenz zu verzeichnen. Ein solches Verhalten der Umwandlungstemperatur $T_t(x,z)$ wurde auch in den hydrierten ter-

nären Legierungen aus Hauptkapitel V beobachtet. Nach der Hydrierung liegen auch dort die Umwandlungstemperaturen derjenigen Proben mit geringerem Si-Gehalt über denen mit höherem Si-Gehalt. Dies konnte auf die verringerte H-Konzentration aufgrund des niedrigeren Gitterparameters in den Proben mit höherem Si-Gehalt zurückgeführt werden. Eine solche Analyse ist für die vorliegenden quaternären Proben jedoch schwierig. In Abbildung VI.6b sind die H-Gehalte pro Formeleinheit an den zugehörigen Datenpunkten vermerkt. Ein direkter Zusammenhang zwischen Mn- bzw. Si-Gehalt und eingelagertem Wasserstoff ist jedoch nicht zu erkennen.

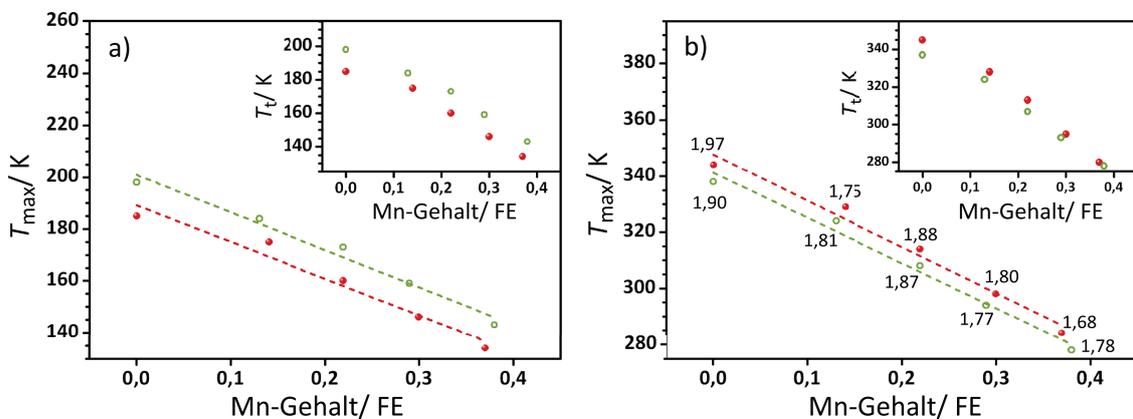


Abbildung VI.6 – Zusammenhang zwischen dem Mn-Gehalt y und T_{\max} für a) $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$ (ausgefüllte Symbole) und $\text{LaFe}_{11,6-y}\text{Si}_{1,4}\text{Mn}_y$ (offene Symbole) und b) deren Hydride. Der H-Gehalt (in FE) ist an den entsprechenden Datenpunkten vermerkt. Der aufgetragene Mn-Gehalt wurde über EDX ermittelt. Zur Information ist auch die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur T_t vom Mn-Gehalt bei $\mu_0 H = 0,01$ T dargestellt.

Ebenso konnte mittels Röntgenbeugung keine Abhängigkeit des Gitterparameters vom Mn-Gehalt festgestellt werden. Rückschlüsse auf die Platzverhältnisse im Gitter und damit auf die Möglichkeit zur H-Einlagerung können daher nicht gezogen werden. Darüber hinaus ist der Einfluss von Wasserstoff auf die Bandstruktur gering, während sich durch die Substitution von Eisen durch Mangan weniger Elektronen im 3d-Band befinden. Dieser Einfluss auf die Zustandsdichte kann nicht unabhängig vom Einfluss des Mangans auf die Fe-Fe Abstände betrachtet werden.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass durch die Variation des Gehaltes an 3d-Metallen in der 1:13-Phase durch Mangan und die anschließende Hydrierung ein

weiter Temperaturbereich abgedeckt werden kann, der den MCE von Gadolinium übersteigt.

VI.3 Evaluation der magnetokalorischen Eigenschaften

Zur Beurteilung des Potentials magnetokalorischer Legierungen müssen sowohl die Entropieänderung, als auch die adiabatische Temperaturänderung herangezogen werden. Die Entropieänderung bestimmt, wieviel Wärme $Q_C = T |\Delta S(T)|$ bei einer bestimmten Temperatur T während eines Zyklus vom magnetokalorischen Material an die Umgebung abgegeben werden kann [49]. Die maximal erreichbare Kühlleistung P_{\max} in einem Carnot-Prozess kann für 1 kg Material mit $P_{\max} = Q_C \cdot f$ abgeschätzt werden, wobei f die Betriebsfrequenz des Kühlsystems darstellt. So ist beispielsweise für das Material $\text{La}_{\text{Fe}11,7}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_{0,1}$ mit der Arbeitstemperatur 170 K und für $f = 1$ Hz die untere Grenze der maximalen Kühlleistung beschränkt auf 3,4 kW. Durch die Hydrierung wird die Arbeitstemperatur auf 340 K verschoben und die maximal erreichbare Kühlleistung beträgt $P_{\max} \approx 4,0$ kW. Die Größen Q_C , $\Delta S_{\text{iso}}^{\max}$ und ΔT_{ad} für eine Feldänderung von $\mu_0 H = 0 - 2$ T sind in Abbildung VI.7 zusammengefasst.

Bei Materialien mit Phasenübergang 1. Ordnung sättigen die magnetokalorischen Größen ab einem bestimmten Magnetfeld. So nehmen ΔT_{ad} und ΔS_{iso} zuerst mit steigendem Magnetfeld zu und erreichen dann einen maximalen Wert bei einem Feld von $\mu_0 H_{\text{opt}}$. Erst bei diesem Feld ist die Phasenumwandlung ferro- zu paramagnetisch vollständig [163]. Nach Skokov et al. [164] (siehe auch [165]) kann für ein Material mit Phasenübergang 1. Ordnung aus den Größen $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}}$, $\Delta S_{\text{iso}}^{\max}$ und der feldunabhängigen Wärmekapazität C_0 die optimale Höhe eines äußeren Magnetfeldes für die entsprechende Legierung angegeben werden. Dieses Feld ist gerade groß genug, um eine vollständige Phasenumwandlung im Material zu initiieren und berechnet sich aus:

$$\mu_0 H_{\text{opt}} = \frac{(\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}})^2 C_0}{\Delta S \cdot T_t \cdot m} \quad (\text{VI.1})$$

Die Größe m beschreibt die Verschiebung der Umwandlungstemperatur durch ein äußeres Magnetfeld. Bei vollständiger Umwandlung wird die größtmögliche adiabatische Temperaturänderung $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}}$ erreicht, die berechnet werden kann mit:

$$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}} = \frac{T_t \cdot \Delta M}{C_0 \cdot m} \quad (\text{VI.2})$$

ΔM stellt die Differenz der Magnetisierung des paramagnetischen und des ferromagnetischen Zustandes dar und kann durch thermomagnetische Messungen bestimmt werden. Aus diesen ergibt sich für verschiedene Magnetfelder auch m , das für die untersuchten Legierungen ca. 3 K T^{-1} beträgt.

Nach Gleichung VI.2 folgt für $\text{La}_{\text{Fe}11,7}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_{0,1}$ ($C_0 = 480 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ein $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}}$ von 9,1 K und für dessen Hydrid $\text{La}_{\text{Fe}11,7}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_{0,1}\text{H}_{1,75}$ ($C_0 = 530 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ergibt sich ein ähnlicher Wert von $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}} = 9,6 \text{ K}$.

Es ist davon auszugehen, dass der Fehler bei der Bestimmung von ΔM , sowie von T_t den größten Einfluss auf $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}}$ hat. Wird T_t durch die Ableitung $\frac{dM}{dT}$ bestimmt, ist dieses T_t tendenziell niedriger als die Temperatur, bei der die Magnetisierung tatsächlich verschwindet. ΔM wird aus dem Linienschnitt der Magnetisierung der para- bzw. ferromagnetischen Phase bestimmt und liegt ebenso tendenziell unter dem tatsächlichen Wert. Der Wert von $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{full}}$ wird daher durch diese Fehler unterschätzt. Dies gilt auch für den Wert des optimalen Magnetfeldes nach Gleichung VI.1, da hier $T_{\text{ad}}^{\text{full}}$ quadratisch eingeht. Dieses beträgt für die Legierung $\text{La}_{\text{Fe}11,7}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_{0,1}$ 2,5 T bzw. 3,3 T für das Hydrid. Die Werte der adiabatischen Temperaturänderung und der Entropieänderung in Abb. VI.7 wurden in geringeren Feldern bestimmt. Die untersuchten Proben mit Phasenumwandlung 1. Ordnung besitzen daher einen größeren magnetokalorischen Effekt, der unter den gegebenen Messbedingungen nicht ausgeschöpft wurde.

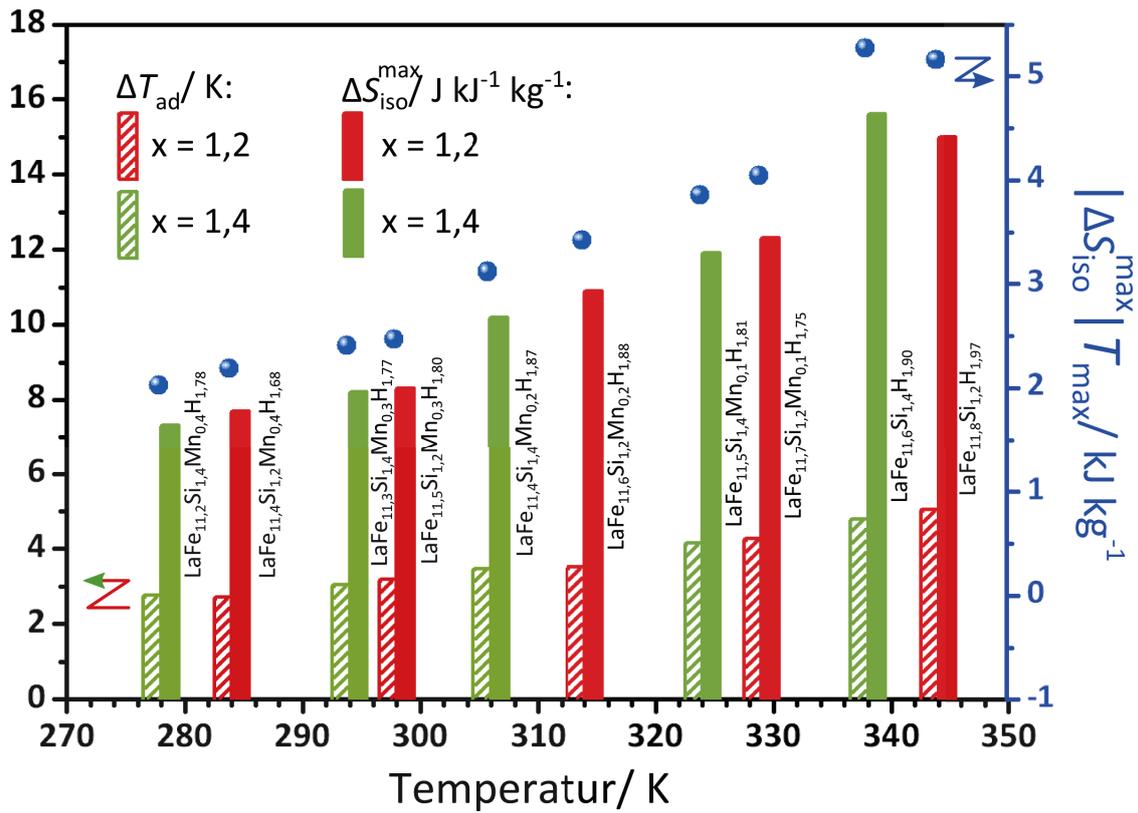


Abbildung VI.7 – Zusammenfassung der magnetokalorischen Größen ΔS_{iso}^{max} und ΔT_{ad} in einem äußeren Magnetfeld von $\mu_0 H < \mu_0 H_{opt}$. Die maximale Kühlleistung kann aus dem Produkt $|\Delta S_{iso}^{max}| \cdot T_{max}$ ermittelt werden ($f = 1 \text{ Hz}$).

VII Zusammenfassung und Ausblick

Die eisenbasierten $\text{La}(\text{Fe},\text{Si},\text{M})_{13}$ Legierungen mit NaZn_{13} -Kristallstruktur sind im Hinblick auf die Verwendung als Festkörperkühlmittel bei Raumtemperatur eine vielversprechende Alternative zum Vergleichsmaterial Gadolinium.

Aufgrund des peritektischen Phasenbildungsmechanismus ist die Herstellung einphasiger Materialien insbesondere für geringe Si-Gehalte kompliziert. Daher wurde in dieser Arbeit eine systematische Untersuchung des Einflusses der Glühtemperatur auf die Phasenbildung in schmelzgesponnenen Bändern mit Si-Gehalt $x = 1,4$ durchgeführt. Im Gegensatz zum Gussgefüge von Massivmaterial, kann das Gefüge nach dem Schmelzspinnen innerhalb weniger Stunden bei geeigneter Temperatur nahezu einphasig eingestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Homogenisierung in zwei Temperaturintervallen unterschiedlich verläuft. Ab einer Glühtemperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ bleibt der 1:13-Phasenanteil bis zu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ weitgehend konstant bei ca. 15 m%. Ein Anstieg des 1:13-Anteils erfolgt dann für das Temperaturintervall $850 - 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei dem eine maximale Umsetzung von α -Fe und der La-reichen Phasen zu 90 m% 1:13-Phase erreicht wird. Auf Grundlage dieser und der von Liu et al. veröffentlichten Ergebnisse zur Homogenisierung von Massivmaterial, konnten die optimalen Glühbedingungen für Materialien mit verschiedenen Si-Gehalten ausgewählt werden [83].

Im Vergleich zum Guss oder auch zu pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren, führt der Schmelzspinnprozess zu teilweise großen Abweichungen der realen von der nominellen Zusammensetzung. Aus technologischer Sicht ist es daher sinnvoll an der Optimierung der Prozessparameter, insbesondere jedoch erst einmal an der Überwachung dieser, zu arbeiten. Systematische Untersuchungen insbesondere zur Einstellung der Abspinntemperatur und des Ausblasdruckes, bzw. der -atmosphäre könnten zudem zu einer besseren Reproduzierbarkeit beitragen. So können die Vorteile des Schmelzspinnprozesses gegenüber dem Gießen genutzt werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Einstellung des Phasenüberganges nahe Raumtemperatur über die Einlagerung von Wasserstoff im 1:13-Gitter. Hierzu wurden grundlegende Sorptionsuntersuchungen durchgeführt, um geeignete Parameter für die Hydrierung zu finden. Es wurden Unterschiede im Sorptionsverhalten von an Luft bzw. unter Luftabschluss (in Argon) behandeltem Pulver festgestellt. Die Absorptionstemperatur des in Argon behandelten Pulvers ist bei 1 bar Wasserstoff um 30 K niedriger als diejenige des an Luft behandelten Pulvers, was auf Oberflächenoxidation zurück zu führen ist. Die maximal absorbierte H-Konzentration konnte über TG-Messungen in unoxidiertem $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}$ zu 0,273 m% bestimmt werden. Sie liegt damit unter der theoretischen Konzentration von 0,365 m% bei vollständiger Besetzung der 24d-Gitterplätze. Eine vollständige Besetzung aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung der H-Atome ist ab einer bestimmten Konzentration nicht zu erwarten. Es ist allerdings denkbar, dass der maximal absorbierbare H-Gehalt von der realen Zusammensetzung der 1:13-Phase und damit von der Größe des Gitterparameters abhängt.

Interessant ist diese Vermutung auch unter Berücksichtigung der auftretenden Entmischungsreaktion in zwei stabile H-Gehalte. Diese wird durch Vakanzen, die sich durch die unvollständige Besetzung der Gitterplätze ergeben, hervorgerufen. Ausschlaggebend scheint jedoch die Koexistenz einer ferromagnetischen Phase mit großer Einheitszelle und einer paramagnetischen Phase mit kleiner Einheitszelle nahe der Umwandlung zu sein. Bei Lagerung von (teil-)hydriertem Material mit T_t bei Raumtemperatur konnte diese Entmischung gezeigt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass aufgrund der Vakanzen eine Entmischung stets, d. h. auch in gesättigtem Material, mit höherer Phasenübergangstemperatur stattfindet.

Baumfeld et al. [166] haben hierzu weitere Untersuchungen durchgeführt, die die Entmischung generell auf die Differenz der freien Energie zwischen dem ferro- bzw. paramagnetischen Zustand zurückführen. Die kernmikroskopischen Aufnahmen in der vorliegenden Arbeit konnten erstmals zeigen, dass sich die entmischten Bereiche unterschiedlicher H-Konzentration in der Größenordnung der Kristallite befinden.

Um die Entmischungsreaktion grundlegend aufzuklären sollte die Besetzung der Gitterplätze in entmischten und nichtentmischten Proben miteinander verglichen werden. Mit Hilfe von Phononenspektroskopie werden Spektren aufgenommen, deren Merkmale auf die Schwingung bestimmter Atome in der 1:13-Phase (auch der

der H-Atome) zurück geführt werden können. Diese Auswertung erfordert ein Strukturmodell, das mit Hilfe der Dichtefunktionalrechnung auf die Phononenspektren angewendet wird. Solche Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Gercsi (Trinity College Dublin) angestoßen, aber noch nicht zum Abschluss geführt.

Von technologischer und grundlegender Bedeutung ist auch die Bestimmung eines $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}\text{-H}$ Phasendiagramms aus sogenannten pcT -Kurven. Diese stellen den Zusammenhang von Druck (p), Konzentration (c) und Temperatur (T) her. Aufgrund der geringen H-Aufnahme ist die Interpretation der Ergebnisse solcher Experimente komplex.

Da teilhydriertes Material entmischt und damit für die Anwendung ungeeignet ist, führt eine Kombination aus weiterer Substitution des Eisens der 1:13-Phase und anschließender H-Sättigung zu langzeitstabilen magnetokalorischen Eigenschaften nahe Raumtemperatur. Mangan wurde in zwei Serien zur Substitution von Eisen ($\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Si}_x\text{Mn}_y$ mit $x = 1,2$ bzw. $1,4$ und $y = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ und $0,4$) eingesetzt, um die Umwandlungstemperatur T_t soweit abzusenken, dass nach anschließender Wasserstoffabsorption Umwandlungstemperaturen im Raumtemperaturbereich eingestellt werden konnten. Zunächst wurde anhand von Rietveld-Analyse und Gefügeuntersuchungen festgestellt, dass Mangan destabilisierend auf die Bildung der 1:13-Phase wirkt. Des Weiteren nimmt der MCE aufgrund der Änderung der Ordnung der Phasenumwandlung von 1. zu 2. Art mit steigendem Mn-Gehalt ab. Verglichen mit Gadolinium können jedoch größere MCE in den Mn-haltigen hydrierten Materialien erreicht werden. Neben den Materialien mit Struktur des Typs Fe_2P ist das $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ -System damit ein aussichtsreicher Kandidat für den Einsatz als Kühlmittel bei Raumtemperatur.

Auch wenn die Umwandlungstemperatur durch die Substitution von Eisen bzw. Hydrierung erreicht werden kann, ist die Ursache hierfür weitgehend ungeklärt. Theoretische Berechnungen des Einflusses der Substitutionselemente auf die Bandstruktur könnten zur systematischen Erschließung der Abhängigkeit von T_t (M-Gehalt) führen. Danach könnten geeignete Legierungen hergestellt werden.

Abschließend ist hervorzuheben, dass die Familie der Fe-basierten intermetallischen Phasen mit NaZn_{13} -Struktur gute magnetokalorische Eigenschaften aufweist, die darüber hinaus über einen weiten Temperaturbereich einstellbar sind. Allerdings ist die Einstellung der geforderten Legierungseigenschaften, wie ein maximaler, über

große Temperaturbereiche konstanter magnetokalorischer Effekt, sowie eine geringe thermische und magnetische Hysterese als Optimierungsaufgabe zu verstehen: Hierfür sollen die Materialien eine Umwandlung von **nahezu** 1. Ordnung aufweisen. Der MCE ist hier noch sehr groß, aber die Hysterese bereits drastisch reduziert. Ein großer Temperaturbereich kann nur mit Hilfe einer Kaskade solcher optimierter Materialien eingestellt werden. Der Einfluss der Substitutionselemente, sowie interstitieller Atome auf die Umwandlungstemperatur ist jedoch offensichtlich nicht nur durch eine einfache Systematik abzuwägen. Insbesondere die Variation des 3d-Elementgehaltes in Kombination mit einer interstitiellen Gittermodifikation (wie hier durch Wasserstoff) führt nicht zwangsläufig zur gewünschten Umwandlungstemperatur unter Beibehaltung eines großen MCE. Dieser letzte Aspekt wurde erst in der vorliegenden Arbeit herausgehoben. Neben den genannten, stellen die mechanischen Eigenschaften für die technischen Anforderungen, wie Zyklrierbarkeit und Bearbeitbarkeit eine große Herausforderung dar. An Kompositwerkstoffen mit duktiler Matrix, in die 1:13-Partikel eingebettet sind, wird bereits vielfach geforscht. Jedoch ist das Matrixmaterial meist magnetokalorisch inaktiv und der MCE des Komposits um den Matrixanteil reduziert. Optimierte Materialkombinationen und -mischungsverhältnisse müssen noch gefunden werden.

Ein weiterer Aspekt mit erheblichem Forschungsbedarf ist die Implementierung des magnetokalorischen Kühlmittels in Prototypen. Zwar sind die magnetokalorischen Eigenschaften von $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$ zufriedenstellend, allerdings sind technologische Anforderungen, wie die Formgebung zu einer geeigneten Geometrie, sowie das Verhalten in Kombination mit Wärmetauschermedien bisher nur unzureichend untersucht worden.

Unbeachtet ist bisher zum Beispiel auch das Korrosionsverhalten bei Betrieb in magnetischen Wechselfeldern, wie sie beim Ent- bzw. Magnetisierungszyklus auftreten. Wenn die magnetische Kühlung tatsächlich einmal konventionelle Kühlgeräte ersetzen soll, ist eine gesamtheitliche und damit umfassende Betrachtung von Kühlmaterial und Kühlsystem unerlässlich.

Literaturverzeichnis

- [1] DEBYE, P.: Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur. In: *Annalen der Physik* 386 (1926), Nr. 25, S. 1154–1160
- [2] GIAUQUE, W.F.: A Thermodynamic Treatment of Certain Magnetic Effects. A Proposed Method of Producing Temperatures Considerably Below 1° Absolute. In: *Journal of the American Chemical Society* 49 (1927), Nr. 8, S. 1864–1870
- [3] GIAUQUE, W.F.; MACDOUGALL, D.P.: Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In: *Physical Review* 43 (1933), S. 768. – ISSN 00458732
- [4] SUN, J.R.; SHEN, B.G.; HU, F.X.: Magnetocaloric Effect and Materials. In: LIU, J.P.; FULLERTON, E.; GUTFLEISCH, O.; SELLMYER, D.S. (Hrsg.): *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Dordrecht : Springer, 2009, S. 441–482
- [5] BROWN, G.V.: Magnetic Heat Pumping Near Room Temperature. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), Nr. 8, S. 3673–3680. – ISSN 00218979
- [6] PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$. In: *Physical Review Letters* 78 (1997), Nr. 23, S. 4494–4497. – ISSN 0031–9007
- [7] HU, F.X.; SHEN, B.G.; SUN, J.R.; ZHANG, X.X.: Great Magnetic Entropy Change in $\text{La}(\text{Fe}, \text{M})_{13}$ (M = Si, Al) with Co Doping. In: *Chinese Physics* 9 (2000), Nr. 7, S. 550 – 554

- [8] JIA, L.; SUN, J.R.; ZHANG, H.W.; HU, F.X.; DONG, C.; SHEN, B.G.: Magnetovolume Effect in Intermetallics $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006), Nr. 44, S. 9999–10007. – ISSN 0953–8984
- [9] KUZ'MIN, M.D.; RICHTER, M.: Mechanism of the Strong Magnetic Refrigerant Performance of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 9, S. 092401(4). – ISSN 1098–0121
- [10] LYUBINA, J.; NENKOV, K.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Multiple Metamagnetic Transitions in the Magnetic Refrigerant $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_x$. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), Nr. 17, S. 177203(4). – ISSN 0031–9007
- [11] YAN, A.; MÜLLER, K.-H.; GUTFLEISCH, O.: Structure and Magnetic Entropy Change of Melt-Spun $\text{LaFe}_{11.57}\text{Si}_{1.43}$ ribbons. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 3, S. 036102(3). – ISSN 00218979
- [12] BITTER, F.: Magnetization and the Magneto-Caloric Effect. In: *Physical Review* 38 (1931), S. 528–548
- [13] WEISS, P.; PICCARD, A.: Le Phénomène Magnétocalorique. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 7 (1917), S. 103–109.
- [14] WEISS, P.; FORRER, R.: Aimantation et Phénomène Magnétocalorique du Nickel. In: *Annales de Physique* 5 (1926), S. 153–213.
- [15] STANLEY, H.E.: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford : Clarendon Press, 1971. – 308 S. – ISBN 0–19–505316–8
- [16] SWALIN, R.A.: *Thermodynamics of Solids*. 2. Aufl. New York : John Wiley & Sons, 1972. – 387 S. – ISBN 0–471–83854–3
- [17] TISHIN, A.M.; SPICHKIN, Y.I.: The Magnetocaloric Effect and its Applications. In: COEY, J.M.D.; TILLEY, D.R.; VIJ, D.R. (Hrsg.): *Series in Condensed Matter Physics*. Bristol : Institute of Physics, 2003. – 489 S. – ISBN 0–7503–0922–9
- [18] TISHIN, A.M.: Magnetic Refrigeration in the Low-Temperature Range. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 12, S. 6480–6484. – ISSN 00218979

- [19] PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1999), Nr. 1-3, S. 44–56. – ISSN 0304–8853
- [20] OESTERREICHER, H.; PARKER, F.T.: Magnetic Cooling Near Curie Temperatures Above 300 K. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), Nr. 12, S. 4334–4338. – ISSN 00218979
- [21] LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K.P.; MOORE, J.D.; GUTFLEISCH, O.: Giant Magnetocaloric Effect Driven by Structural Transitions. In: *Nature Materials* 11 (2012), Nr. 7, S. 620–626. – ISSN 1476–1122
- [22] GIGUÈRE, A.; FÖLDEÀKI, M.; RAVI GOPAL, B.; CHAHINE, R.; BOSE, T.K.; FRYDMAN, A.; BARCLAY, J.: Direct Measurement of the “Giant” Adiabatic Temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), Nr. 11, S. 2262–2265. – ISSN 0031–9007
- [23] FÖLDEÀKI, M.; SCHNELLE, W.; GMELIN, E.; BENARD, P.; KOSZEGI, B.; GIGUÈRE, A.; CHAHINE, R.; BOSE, T.K.: Comparison of Magnetocaloric Properties from Magnetic and Thermal Measurements. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 1, S. 309–316. – ISSN 00218979
- [24] PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Magnetocaloric Effect from Indirect Measurements: Magnetization and Heat Capacity. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 1, S. 565–575. – ISSN 00218979
- [25] FÖLDEÀKI, M.; CHAHINE, R.; BOSE, T.K.: Magnetic Measurements: A Powerful Tool in Magnetic Refrigerator Design. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), Nr. 7, S. 3528–3537. – ISSN 00218979
- [26] PECHARSKY, V.K.; MOORMAN, J.O.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: A 3–350 K Fast Automatic Small Sample Calorimeter. In: *Review of Scientific Instruments* 68 (1997), Nr. 11, S. 4196–4207. – ISSN 00346748
- [27] KAŠTIL, J.; JAVORSKÝ, P.; KAMARÁD, J.; ŠANTAVÁ, E.: Magnetocaloric Effect of Gd-Tb Alloys: Influence of the Sample Shape Anisotropy. In: *Applied Physics A* 104 (2010), Nr. 1, S. 205–209. ISSN 0947–8396

- [28] MOORE, J.D.; MORRISON, K.; SANDEMAN, K.G.; KATTER, M.; COHEN, L.F.: Reducing Extrinsic Hysteresis in First-Order La(Fe, Co, Si)₁₃ Magnetocaloric Systems. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 25, S. 252504(3). – ISSN 00036951
- [29] ROTSTEIN HABARNAU, Y.; BERGAMASCO, P.; SACANELL, J.; LEYVA, G.; ALBORNOZ, C.; QUINTERO, M.: Direct Observation of Magnetocaloric Effect by Differential Thermal Analysis: Influence of Experimental Parameters. In: *Physica B: Condensed Matter* 407 (2012), Nr. 16, S. 3305–3307. – ISSN 09214526
- [30] DAN'KOV, S.Y.; TISHIN, A.M.; PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Magnetic Phase Transitions and the Magnetothermal Properties of Gadolinium. In: *Physical Review B* 57 (1998), Nr. 6, S. 3478–3490. – ISSN 0163–1829
- [31] KUZ'MIN, M.D.; SKOKOV, K.P.; KARPENKOV, D.Y.; MOORE, J.D.; RICHTER, M.; GUTFLEISCH, O.: Magnetic Field Dependence of the Maximum Adiabatic Temperature Change. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), Nr. 1, S. 012501(3). – ISSN 00036951
- [32] MARCOS, J.; CASANOVA, F.; BATLLE, X.; LABARTA, A.; PLANES, A.; MAÑOSA, L.: A High-Sensitivity Differential Scanning Calorimeter with Magnetic Field for Magnetostructural Transitions. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), Nr. 11, S. 4768–4771. – ISSN 00346748
- [33] BASSO, V.; KÜPFERLING, M.; SASSO, C.P.; GIUDICI, L.: A Peltier Cell Calorimeter for the Direct Measurement of the Isothermal Entropy Change in Magnetic Materials. In: *The Review of scientific instruments* 79 (2008), Nr. 6, S. 063907(10). – ISSN 0034–6748
- [34] DE CAMPOS, A.; ROCCO, D.L.; CARVALHO, A.M.G.; CARON, L.; COELHO, A.A.; GAMA, S.; SILVA, L.M.; GANDRA, F.C.G.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; RANKE, P.J.; OLIVEIRA, N.A.: Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect Tuned by Composition in Mn_{1-x}Fe_xAs. In: *Nature Materials* 5 (2006), Nr. 10, S. 802–804. – ISSN 1476–1122

- [35] WADA, H.; TANABE, Y.: Giant Magnetocaloric Effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 20, S. 3302–3304. – ISSN 00036951
- [36] GSCHNEIDNER JR., K.A.: Comment on “Direct measurement of the ‘Giant’ Adiabatic Temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ”. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 19, S. 4190. – ISSN 0031–9007
- [37] FÖLDEÀKI, M.; CHAHINE, R.; BOSE, T.K.; BARCLAY, J.A.: Reply to Comment on “Direct Measurement of the Giant Adiabatic Temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ”. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 19, S. 4192
- [38] MAÑOSA, L.; PLANES, A.; MOYA, X.: Comment on “The Magnetocaloric Effect of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$, $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$, and $\text{Ni}_{43}\text{Mn}_{46}\text{Sn}_{11}$ Compounds in the Vicinity of the First-Order Phase Transition”. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 37, S. 693–696. – ISSN 09359648
- [39] SUN, J.R.; HU, F.X.; SHEN, B.G.: Comment on “Direct measurement of the ‘Giant’ Adiabatic temperature Change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ”. In: *Physical review letters* 85 (2000), November, Nr. 19, S. 4191–4192. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11056659>. – – ISSN 0031–9007
- [40] CASANOVA, F.; BATLLE, X.; LABARTA, A.; MARCOS, J.; MAÑOSA, L.; PLANES, A.: Entropy Change and Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 10, S. 100401(4). – ISSN 0163–1829
- [41] CASANOVA, F.; LABARTA, A.; BATLLE, X.; MARCOS, J.; MAÑOSA, L.; PLANES, A.; DE BRION, S.: Effect of a Magnetic Field on the Magnetostructural Phase Transition in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 10, S. 104416(7). – ISSN 1098–0121
- [42] LIU, G.J.; SUN, J.R.; SHEN, J.; GAO, B.; ZHANG, H.W.; HU, F.X.; SHEN, B.G.: Determination of the Entropy Changes in the Compounds with a First-Order Magnetic Transition. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 3, S. 032507(3). – ISSN 00036951

- [43] CARON, L.; OU, Z.Q.; NGUYEN, T.T.; CAM THANH, D.T.; TEGUS, O.; BRÜCK, E.: On the Determination of the Magnetic Entropy Change in Materials with First-Order Transitions. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), November, Nr. 21, S. 3559–3566. – ISSN 03048853
- [44] DAS, S; AMARAL, J.S.; AMARAL, V.S.: Handling Mixed-State Magnetization Data for Magnetocaloric Studies – A Solution to Achieve Realistic Entropy Behaviour. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010), Nr. 15, S. 152002(4). – ISSN 0022–3727
- [45] AMARAL, J.S.; AMARAL, V.S.: On Estimating the Magnetocaloric Effect from Magnetization Measurements. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 9-12, S. 1552–1557. – ISSN 03048853
- [46] SMITH, A.; BAHL, Ch.R.; BJØRK, R.; ENGELBRECHT, K.; NIELSEN, K.K.; PRYDS, N.: Materials Challenges for High Performance Magnetocaloric Refrigeration Devices. In: *Advanced Energy Materials* 2 (2012), Nr. 11, S. 1288–1318. – ISSN 16146832
- [47] PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Magnetocaloric Effect Associated with Magnetostructural Transitions. In: PLANES, A.; MAÑOSA, L.; SAXENA, A. (Hrsg.): *Magnetism and Structure in Functional Materials*. Berlin : Springer, 2005, S. 199–220. – ISBN 978–3–540–31631–2
- [48] GSCHNEIDNER, K.A.; PECHARSKY, V.K.: Magnetocaloric Materials. In: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), Nr. 1, S. 387–429. – ISSN 0084–6600
- [49] SKOKOV, K.P.; KARPENKOV, A.Y.; KARPENKOV, D.Y.; GUTFLEISCH, O.: The Maximal Cooling Power of Magnetic and Thermoelectric Refrigerators with $\text{La}(\text{FeCoSi})_{13}$ Alloys. In: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), Nr. 17, S. 17A945(3). – ISSN 00218979
- [50] PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$: An Extremum Material. In: *Advanced Materials* 13 (2001), Nr. 9, S. 683–686. – ISSN 09359648

- [51] GSCHNEIDNER JR., K.A.; PECHARSKY, V.K.; TSOKOL, A.O.: Recent Developments in Magnetocaloric Materials. In: *Reports on Progress in Physics* 68 (2005), Nr. 6, S. 1479–1539. – ISSN 0034–4885
- [52] GSCHNEIDNER, K.A.: The Magnetocaloric Effect, Magnetic Refrigeration and Ductile Intermetallic Compounds. In: *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 1, S. 18–28. – ISSN 13596454
- [53] BRÜCK, E.; TEGUS, O.; CAM THANH, D.T.; TRUNG, N.T.; BUSCHOW, K.H.J.: A Review on Mn based Materials for Magnetic Refrigeration: Structure and Properties. In: *International Journal of Refrigeration* 31 (2008), Nr. 5, 763–770. – ISSN 01407007
- [54] TEGUS, O.; BRÜCK, E.; BUSCHOW, K.H.J.; DE BOER, F.R.: Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications. In: *Nature* 415 (2002), Nr. 6868, S. 150–152. – ISSN 0028–0836
- [55] BRÜCK, E.: Magnetocaloric Refrigeration at Ambient Temperature. In: BUSCHOW, K.H.J. (Hrsg.): *Handbook of Magnetic Materials*. Band 17. Amsterdam : North-Holland, 2008, S. 235–291.
- [56] CAM THANH, D.T.; BRÜCK, E.; TEGUS, O.; KLAASSE, J.C.P.; GORTENMULDER, T.J.; BUSCHOW, K.H.J.: Magnetocaloric Effect in MnFe(P, Si, Ge) Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), Nr. 8, S. 08Q107(3). – ISSN 00218979
- [57] DUNG, N.H.; OU, Z.Q.; CARON, L.; ZHANG, L.; CAM THANH, D.T.; WIJS, G.A.; GROOT, R.A.; BUSCHOW, K.H.J.; BRÜCK, E.: Mixed Magnetism for Refrigeration and Energy Conversion. In: *Advanced Energy Materials* 1 (2011), Nr. 6, S. 1215–1219. – ISSN 16146832
- [58] DUNG, N.H.; ZHANG, L.; OU, Z.Q.; BRÜCK, E.: From First-Order Magneto-Elastic to Magneto-Structural Transition in $(\text{Mn, Fe})_{1.95}\text{P}_{0.50}\text{Si}_{0.50}$ Compounds. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), Nr. 9, S. 092511(3). – ISSN 00036951

- [59] BRÜCK, E.; TRUNG, N.T.; OU, Z.Q.; BUSCHOW, K.H.J.: Enhanced Magneto-caloric Effects and Tunable Thermal Hysteresis in Transition Metal Pnictides. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 6, S. 590–593. – ISSN 13596462
- [60] KRYPIAKEWYTSCH, P.I.; ZARETSCHNIUK, O.S.; HLADYSCHESKYJ, E.I.; BODAK, O.I.: Ternäre Verbindungen vom NaZn₁₃-Typ. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 358 (1968), Nr. 1-2, S. 90–96. – ISSN 0044–2313
- [61] HELMHOLDT, R.B.; PALSTRA, T.T.M.; NIEUWENHUYS, G.J.; MYDOSH, J.A.; VAN DER KRAAN, A.M.; BUSCHOW, K.H.J.: Magnetic Properties of La(Fe_xAl_{1-x})₁₃ Determined via Neutron Scattering and Mössbauer Spectroscopy. In: *Physical Review B* 34 (1986), Nr. 1, S. 1–5.
- [62] PALSTRA, T.T.M.; NIEUWENHUYS, G.J.; MYDOSH, J.A.; BUSCHOW, K.H.J.: Mictomagnetic, Ferromagnetic, and Antiferromagnetic Transitions in La(Fe_xAl_{1-x})₁₃ Intermetallic Compounds. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), Nr. 7, S. 4622–4632.
- [63] HAMDEH, H: Mössbauer Spectroscopic Evaluation of Chemical and Electronic Distributions in La(Fe_{0.81}Si_{0.19})₁₃. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 269 (2004), Nr. 3, S. 404–409. – ISSN 03048853
- [64] ZHAO, Y.; LIANG, J.; RAO, G.; TANG, W.: Structure and Magnetic Properties of La_{1-x}Ce_xFe_{10.4}Si_{2.6} Compounds. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), S. 7469–7468
- [65] HAN, M.K.; MILLER, G.J.: An Application of the “Coloring Problem”: Structure-Composition-Bonding Relationships in the Magnetocaloric Materials LaFe_{13-x}Si_x. In: *Inorganic Chemistry* 47 (2008), Nr. 2, S. 515–28. – ISSN 0020–1669
- [66] FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; YAMAGUCHI, Y.; OHOYAMA, K.: Neutron Diffraction and Isotropic Volume Expansion Caused by Deuterium Absorption into La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 77 (2008), Nr. 7, S. 074722(8). – ISSN 0031–9015

- [67] ROSCA, M.; BALLI, M.; FRUCHART, D.; GIGNOUX, D.; HLIL, E.K.; MIRAGLIA, S.; OULADDIAF, B.; WOLFERS, P.: Neutron Diffraction Study of $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}$ and $\text{LaFe}_{11.31}\text{Si}_{1.69}\text{H}_{1.45}$ Compounds. In: *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010), Nr. 1-2, S. 50–55. – ISSN 09258388
- [68] WANG, F.; WANG, G.J.; HU, F.X.; KURBAKOV, A.; SHEN, B.G.; CHENG, Z.H.: Strong Interplay Between Structure and Magnetism in the Giant Magnetocaloric Intermetallic Compound $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$: A Neutron Diffraction Study. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 30, S. 5269–5278. – ISSN 0953–8984
- [69] HUDSON, T.S.: Dense Sphere Packing in the NaZn_{13} Structure Type. In: *Journal of Physics and Chemistry* 114 (2010), Nr. 33, S. 14013–14017
- [70] IRISAWA, K.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; YAMAZAKI, Y.; IJIMA, Y.; MATSUBARA, E.: Change in the Magnetic State of Antiferromagnetic $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}$ by Hydrogenation. In: *Journal of Alloys and Compounds* 316 (2001), S. 70–74
- [71] WANG, F.; CHEN, Y.F.; WANG, G.J.; SHEN, B.G.: The Effect of Mn substitution in $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ Compound on the Magnetic Properties and Magnetic Entropy Changes. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003), S. 1–3
- [72] LIU, X.B.; ALTOUNIAN, Z.; BEATH, A.D.: Structure and Magnetic Properties of $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Al}_{0.12})_{13}\text{C}_x$ Interstitial Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 11, S. 7067–7069. – ISSN 00218979
- [73] MOZE, O.; KOCKELMANN, W.; LIU, J.P.; DE BOER, F.R.; BUSCHOW, K.H.J.: Magnetic Structure of $\text{LaFe}_{10.8}\text{Al}_{2.2}$ and $\text{LaFe}_{10.8}\text{Al}_{2.2}\text{N}_3$ Cluster Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 9, S. 5284–5286
- [74] XIE, S.H.; LI, J.Q.; ZHUANG, Y.H.: Influence of Boron on the Giant Magnetocaloric Effect of $\text{La}(\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{0.1})_{13}$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007), Nr. 2, S. 589–593. – ISSN 03048853

- [75] LIN, Z.; LI, S.; LIU, M.M.; TSAI, S.Y.; DUH, J.G.; HU, F.X.: The Magnetic Entropy Change in $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Fe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}\text{B}_x$ Compounds Prepared by Copper-Mold Casting. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011), Nr. 13, S. 1741–1744. – ISSN 03048853
- [76] NIITSU, K.; KAINUMA, R.: Phase Equilibria in the Fe-La-Si Ternary System. In: *Intermetallics* 20 (2012), Nr. 1, S. 160–169. – ISSN 09669795
- [77] TANG, W.H.; LIANG, J.K.; CHEN, X.L.; RAO, G.H.: Structure of LaFe_9Si_4 Intermetallic Compound. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 7, S. 4095–4098. – ISSN 00218979
- [78] RAGHAVAN, V.: Fe-La-Si (Iron-Lanthanum-Silicon). In: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 33 (2012) Nr. 5, S. 400–403. – ISSN 1547–7037
- [79] MASSALSKI, T.B. (Haupthrsg.); Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kacprzak, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Band. Ohio : William W. Scott, Jr., 1992 – S. 1772 – ISBN 0-87170-403-6
- [80] LIU, T.; CHEN, Y.; TANG, Y.; XIAO, S.; ZHANG, E.; WANG, J.: Structure and Magnetic Properties of Shortly High Temperature Annealing $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ Compound. In: *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009), Nr. 1-2, S. 672–675. – ISSN 0925–8388
- [81] BAO, B.; LONG, Y.; FU, B.; WANG, C.; YE, R.; CHANG, Y.; ZHAO, J.; SHEN, J.: The Study on the Microstructure and The Magnetocaloric Effects in $\text{LaFe}_{10.8}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.5}\text{C}_{0.2}$ Compound at Different Annealing Times. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 9, S. 09A905(3). – ISSN 00218979
- [82] CHEN, X.; CHEN, Y.; TANG, Y.: Influence of Iron on Phase and Magnetic Property of the $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ Compound. In: *Journal of Rare Earths* 29 (2011), Nr. 4, S. 354–358. – ISSN 10020721
- [83] LIU, J.; KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.P.; WOODCOCK, T.G.; GUTFLEISCH, O.: Systematic Study of the Microstructure, Entropy Change and Adiabatic Temperature Change in Optimized La-Fe-Si Alloys. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 9, S. 3602–3611. – ISSN 13596454

- [84] FUJITA, A.; YAKO, H.: Stability of Metallic, Magnetic and Electronic States in NaZn₁₃-Type La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ Magnetocaloric Compounds. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 6, S. 578–583. – ISSN 13596462
- [85] LIU, X.B.; LIU, X.D.; ALTOUNIAN, Z.: Phase Formation and Magnetocaloric Effect in Rapidly Quenched La(Fe_{1-x}Co_x)_{11.4}Si_{1.6}. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 11, S. 113904(4). – ISSN 00218979
- [86] TEIXEIRA, C.S.; KOSTOW, M.P.; LOZANO, J.A.; WENDHAUSEN, P.A.P.: Room Temperature Magnetocaloric Effect in LaFe_{13-x}Si_x Compounds Synthesized by Calciothermic Reduction-Diffusion. In: *Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 2010*. – Vortrag
- [87] KATTER, M.; ZELLMANN, V.; REPPPEL, G.W.; UESTUENER, K.: Magnetocaloric and Mechanical Properties of Reactively Sintered La(Fe, Co, Si)₁₃. In: *Thermag III, Des Moines, 2009*. – Vortrag
- [88] KATTER, M.; ZELLMANN, V.; BARCZA, A.: Sintering Behaviour and Thermally Induced Decomposition and Recombination (TDR) Process of LaFe_{13-x-y}Co_xSi_y Alloys. In: *Fourth IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature, 2010*. – Vortrag
- [89] LÖWE, K.; LIU, J.; SKOKOV, K.P.; MOORE, J.D.; SEPEHRI-AMIN, H.; HONO, K.; KATTER, M.; GUTFLEISCH, O.: The Effect of the Thermal Decomposition Reaction on the Mechanical and Magnetocaloric Properties of La(Fe, Si, Co)₁₃. In: *Acta Materialia* 60 (2012), Nr. 10, S. 4268–4276. – ISSN 13596454
- [90] VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG.: Gegenstand zum Verwenden im magnetischen Wärmeaustausch, Zwischenprodukt und Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes zur Verwendung im magnetischen Wärmeaustausch. Erfinder: Dr. M. Katter, V. Zellmann. 08.04.2010. Patentschrift DE 11 2008 003 967 T5 2011.06.09

- [91] LIU, J.; ZHANG, P.; DAI, F.; YAN, A.: A New Approach to Prepare Spherical La-Fe-Si-Co Magnetocaloric Refrigerant Particles. In: *Scripta Materialia* 69 (2013), Nr. 6, S. 485–488. – ISSN 13596462
- [92] PALSTRA, T: Study of the Critical Behaviour of the Magnetization and Electrical Resistivity in Cubic La(Fe, Si)₁₃ Compounds. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 36 (1983), Nr. 3, S. 290–296. – ISSN 03048853
- [93] WANG, G.J.; WANG, F.; DI, N.L.; SHEN, B.G.; CHENG, Z.H.: Hyperfine Interactions and Band Structures of LaFe_{13-x}Si_x Intermetallic Compounds with Large Magnetic Entropy Changes. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 303 (2006), Nr. 1, S. 84–91. – ISSN 03048853
- [94] FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K.: Itinerant Electron Metamagnetic Transition in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ Intermetallic Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 8, S. 4756–4758. – ISSN 00218979
- [95] SHEN, B.G.; SUN, J.R.; HU, F.X.; ZHANG, H.W.; CHENG, Z.H.; SUN, J.R.: Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 45, S. 4545–4564. – ISSN 09359648
- [96] FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K.; MITAMURA, H.; GOTO, T.: Itinerant-Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetovolume Effects in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ Compounds. In: *Physical Review B* 65 (2001), Nr. 1, S. 1–6. – ISSN 0163–1829
- [97] HU, F.X.; SHEN, B.G.; SUN, J.R.; CHENG, Z.H.; RAO, G.H.; ZHANG, X.X.: Influence of Negative Lattice Expansion and Metamagnetic Transition on Magnetic Entropy Change in the Compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 23, S. 3675–3677. – ISSN 00036951
- [98] PEPPERHOFF, W.; ACET, M.: *Konstitution und Magnetismus des Eisens und seiner Legierungen*. Berlin : Springer, 2000. – 231 S. – ISBN 3–540–67218–4
- [99] YAMADA, H.; FUKAMICHI, K.; GOTO, T.: Recent Advances of Itinerant-Electron Metamagnetism and Related Properties of Intermetallic Com-

- pounds. In: *Physica B: Condensed Matter* 327 (2003), Nr. 2–4, S. 148–154. – ISSN 09214526
- [100] FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; KOYAMA, K.; WATANABE, K.: X-Ray Diffraction Study in High Magnetic Fields of Magnetovolume Effect in Itinerant-Electron Metamagnetic $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ Compound. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 11, S. 6687–6689. – ISSN 00218979
- [101] FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; HASEGAWA, Y.; FUKAMICHI, K.: Itinerant-Electron Metamagnetic Transition and Large Magnetocaloric Effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Compounds and their Hydrides. In: *Physical Review B* 67 (2003), Nr. 10, 104416(12). – ISSN 0163–1829
- [102] FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.: Large Magnetocaloric Effects in NaZn_{13} -Type $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Compounds and their Hydrides Composed of Icosahedral Clusters. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 4 (2003), Nr. 4, S. 339–346. – ISSN 1468–6996
- [103] PALSTRA, T.T.M.; NIEUWENHUYS, G.J.; MYDOSH, J.A.; BUSCHOW, K.H.J.: Magnetic Properties of Cubic $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_{13}$ Intermetallic Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 55 (1984), Nr. 6, S. 2367–2369. – ISSN 00218979
- [104] BARCZA, A.; ZELLMANN, V.; ZAPF, M.; ELWERT, T.; SOMMER, P.; KATTER, M.: Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{LaFe}_{13-x}(\text{Si}_{1-w}\text{Al}_w)$ Alloys and their Hydrides. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 48 (2012), Nr. 11, S. 4066–4069
- [105] KUMAR, P.; LYUBINA, J.; GUTFLEISCH, O.: Magnetic and Magnetocaloric Effect in Melt Spun $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{13-y}\text{Al}_y\text{C}_z$ (R = Pr and Nd) Compounds. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Nr. 20, 205003(6). – ISSN 0022–3727
- [106] HU, F.X.; GAO, J.; QIAN, X.L.; ILYN, M.; TISHIN, A.M.; SUN, J.R.; SHEN, B.G.: Magnetocaloric Effect in Itinerant Electron Metamagnetic Systems $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 10, 10M303(3). – ISSN 00218979

- [107] FUJIEDA, S.; KAWAMOTO, N.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.: Control of Working Temperature of Large Isothermal Magnetic Entropy Change in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{TM}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$ (TM = Cr, Mn, Ni) and $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Si}_{1-x-y})_{13}$. In: *Materials Transactions* 47 (2006), Nr. 3, S. 482–485
- [108] PASSAMANI, E.C.; LARICA, C.; PROVETI, J.R.; TAKEUCHI A.Y.; GOMES A.M.; GHIVELDER, L.: Magnetic and Magnetocaloric Properties of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co})_{11.4}\text{SP}_{1.6}$ Compounds (SP = Al or Si). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 312 (2007), Nr. 1, S. 65–71. – ISSN 03048853
- [109] PATHAK, A.K.; BASNYAT, P.; DUBENKO, I.; STADLER, S.; ALI, N.: Influence of the Small Substitution of Z = Ni, Cu, Cr, V for Fe on the Magnetic, Magnetocaloric, and Magnetoelastic Properties of $\text{LaFe}_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 6, S. 692–697. – ISSN 03048853
- [110] HU, Y.; SONG, L.; WANG, G.; LI, F.; TEGUS, O.: Influence of Cr, Mn, Co, Ni Substitution on Magnetic Properties and Magnetocaloric Effect in $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$. In: *Chinese Journal of Rare Earths* 35 (2011), Nr. 6, S. 877–882
- [111] LIU, X.; ALTOUNIAN, Z.: Effect of Co Content on Magnetic Entropy Change and Structure of $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 264 (2003), Nr. 2-3, S. 209–213. – ISSN 03048853
- [112] ROSENDAHL HANSEN, B.; THEIL KUHN, L.; BAHL, C.R.H.; LUNDBERG, M.; ANCONA-TORRES, C.; KATTER, M.: Properties of Magnetocaloric $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ Produced by Powder Metallurgy. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), Nr. 21, S. 3447–3454. – ISSN 03048853
- [113] WANG, F.; ZHANG, J.; CHEN, Y.F.; WANG, G.J.; SUN, J.R.; ZHANG, S.Y.; SHEN, B.G.: Spin-Glass Behavior in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ Compounds. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 9, 094424(5). – ISSN 1098–0121
- [114] FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; HIRANO, N.; NAGAYA, S.: Large Magnetocaloric Effects Enhanced by Partial Substitution of Ce for La in

- La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ Compound. In: *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 (2006), S. 1165–1168. – ISSN 09258388
- [115] ZOU, J.D.; SHEN, B.G.; GAO, B.; SHEN, J.; SUN, J.R.: The Magnetocaloric Effect of LaFe_{11.6}Si_{1.4}, La_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{11.5}Si_{1.5}, and Ni₄₃Mn₄₆Sn₁₁ Compounds in the Vicinity of the First-Order Phase Transition. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 6, S. 693–696. – ISSN 09359648
- [116] DING, M.Z.; LIU, Z.; CHEN, R.J.; YAN, A.: Magnetocaloric Effect in NaZn₁₃-Type La_{1-x}Pr_xFe_{11.4}Si_{1.56} Melt-Spun Ribbons. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 9, S. 09A952(3). – ISSN 00218979
- [117] JIA, L.; SUN, J.R.; SHEN, J.; DONG, Q.Y.; HU, F.X.; ZHAO, T.Y.; SHEN, B.G.: Magnetic Coupling Between Rare-Earth and Iron Atoms in the La_{1-x}R_xFe_{11.5}Si_{1.5} (R = Ce, Pr, and Nd) Intermetallics. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 18, S. 182503(4). – ISSN 00036951
- [118] PASSAMANI, E.C.; TAKEUCHI, A.Y.; ALVES, A.L.; DEMUNER, A.S.; FAVRE-NICOLIN, E.; LARICA, C.; PROVETI, J.R.; GOMES, A.M.: Magnetocaloric Properties of (La, RE)Fe_{11.4}Si_{1.6} Compounds (RE = Y, Gd). In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), Nr. 9, S. 093906(4). – ISSN 00218979
- [119] FUJIEDA, S.; FUJITA, A.; FUKAMICHI, K.; YAMAZAKI, Y.; IIJIMA, Y.: Giant Isotropic Magnetostriction of Itinerant-Electron Metamagnetic La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃H_y Compounds. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 5, S. 653–655. – ISSN 00036951
- [120] CHEN, Y.F.; WANG, F.; SHEN, B.G.; WANG, G.J.; SUN, J.R.: Magnetism and Magnetic Entropy Change of LaFe_{11.6}Si_{1.4}C_x (x=0-0.6) Interstitial Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 2, S. 1323–1325.
- [121] LIN, Z.; LI, S.; LIU, M.; DUH, J.-G.; PENG, K.; MAO, X.: Magnetocaloric Effect of La_{0.8}Ce_{0.2}Fe_{11.4-x}Mn_xSi_{1.6} Compounds. In: *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010), Nr. 1, S. 1–3. – ISSN 09258388

- [122] TEIXEIRA, C.S.; KRAUTZ, M.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; LIU, J.; WENDHAUSEN, P.A.P.; GUTFLEISCH, O.: Effect of Carbon on Magnetocaloric Effect of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ Compounds and on the Thermal Stability of its Hydrides. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), S. 07A927(3)
- [123] CHEN, Y.F.; WANG, F.; SHEN, B.G.; HU, F.X.; SUN, J.R.; WANG, G.J.; CHENG, Z.H.: Magnetic Properties and Magnetic Entropy Change of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}\text{H}_y$ Interstitial Compounds. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 7, L161–L167. – ISSN 0953–8984
- [124] LYUBINA, J.; HANNEMANN, U.; RYAN, M.P.; COHEN, L.F.: Electrolytic Hydrogenation of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ Alloys for Energy Efficient Magnetic Cooling. In: *Advanced Materials* 24 (2012), Nr. 15, 2042–2046. – ISSN 1521–4095
- [125] TEIXEIRA, C.S.; CARON, L.; ANASTASOPOL, A.; EIJT, S.W.H.; LOZANO, J.A.; BRÜCK, E.; WENDHAUSEN, P.A.P.: A New Feature of the Reduction-Diffusion Process Applied for the Synthesis of Magnetocaloric $\text{La}_{13-x}\text{Si}_x$ Compounds. In: *Journal of Alloys and Compounds* 541 (2012), S. 84–87. – ISSN 09258388
- [126] JIA, L.; SUN, J.R.; SHEN, B.G.; LI, D.X.; NIMORI, S.: Effect of High Pressure on the Magnetocaloric Property of $\text{LaFe}_{11.5}\text{Si}_{1.5}$. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 10, S. 106108(3). – ISSN 00218979
- [127] JIA, L.; SUN, J.R.; WANG, F.W.; ZHAO, T.Y.; ZHANG, H.W.; SHEN, B.G.; LI, D.X.; NIMORI, S.; REN, Y.; ZENG, Q.S.: Volume Dependence of the Magnetic Coupling in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ Based Compounds. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 10, S. 101904(4). – ISSN 00036951
- [128] FUJITA, A.; FUJIEDA, S.; FUKAMICHI, K.: Influence of Hydrogenation on the Electronic Structure and the Itinerant-Electron Metamagnetic Transition in Strong Magnetocaloric Compound $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), Nr. 21, S. 3553–3558. – ISSN 0304–8853

- [129] KRAUTZ, M.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; LIU, J.; TEIXEIRA, C.S.; SCHÄFER, R.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Reversible Solid-State Hydrogen-Pump Driven by Magnetostructural Transformation in the Prototype System $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}\text{H}_y$. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), Nr. 8, S. 083918(7). – ISSN 00218979
- [130] ZIMM, C.B.; JACOBS, S.A.: Age Splitting of the $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ First Order Magnetocaloric Transition and its Thermal Restoration. In: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), Nr. 17, S. 17A908(4). – ISSN 00218979
- [131] BARCZA, A.; KATTER, M.; ZELLMANN, V.; RUSSEK, S.; JACOBS, S.; ZIMM, C.: Stability and Magnetocaloric Properties of Sintered $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si})_{13}\text{H}_z$ Alloys. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 47 (2011), Nr. 10, S. 3391–3394. – ISSN 0018–9464
- [132] ZHANG, E.Y.; CHEN, Y.G.; TANG, Y.B.: Investigation on Corrosion and Galvanic Corrosion in $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ Alloy. In: *Materials Chemistry and Physics* 127 (2011), Nr. 1-2, S. 1–6. – ISSN 02540584
- [133] ZHANG, M.; YE, R.; LONG, Y.; CHANG, Y.: Inhibition of La-Fe-Co-Si Compound Corrosion in Distilled Water by Sodium Molybdate and Disodium Hydrogen Phosphate. In: *Journal of Rare Earths* 29 (2011), Nr. 2, S. 138–142. – ISSN 10020721
- [134] BALLI, M.; SARI, O.; ZAMNI, L.; ROBERT, A.; FORCHELET, J.; FRUCHART, D.: Bulk Transition Elements Based Materials for Magnetic Cooling Application. In: *Solid State Phenomena* 170 (2011), S. 248–252. – ISSN 1662–9779
- [135] ENGELBRECHT, K.; BAHL, C.R.H.; NIELSEN, K.K.: Experimental results for a Magnetic Refrigerator using three different types of Magnetocaloric material regenerators. In: *International Journal of Refrigeration* 34 (2011), Nr. 4, S. 1132–1140. – ISSN 01407007
- [136] KUZ'MIN, M.D.: Factors Limiting the Operation Frequency of Magnetic Refrigerators. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 25, S. 251916(3). – ISSN 00036951

- [137] MOORE, J.D.; KLEMM, D.; LINDACKERS, D.; GRASEMANN, S.; TRÄGER, R.; ECKERT, J.; LÖBER, L.; SCUDINO, S.; KATTER, M.; BARCZA, A.; SKOKOV, K.P.; GUTFLEISCH, O.: Selective Laser Melting of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ Geometries for Magnetic Refrigeration. In: *Journal of Applied Physics* 114 (2013), Nr. 4, 043907(9). – ISSN 00218979
- [138] LYUBINA, J.; SCHÄFER, R.; MARTIN, N.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Novel Design of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ Alloys Towards High Magnetic Refrigeration Performance. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 33, S. 3735–3739. – ISSN 1521–4095
- [139] LYUBINA, J.; HANNEMANN, U.; COHEN, L.F.; RYAN, M.P.: Novel $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}/\text{Cu}$ Composites for Magnetic Cooling. In: *Advanced Energy Materials* 2 (2012), Nr. 11, S. 1323–1327. – ISSN 16146832
- [140] UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY: Active Magnetic Regenerator. Erfinder: J.A. Barclay, W.A. Steyert. 01.06.1982. Patentschrift US19810228836 19810127
- [141] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.: FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In: *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, 1990, S. 127
- [142] MOORE, J.D.; PERKINS, G.K.; BUGOSLAVSKY, Y.; CHATTOPADHYAY, M.K.; ROY, S.B.; CHADDAH, P.; PECHARSKY, V.K.; GSCHNEIDNER, K.A.; COHEN, L.F.: Reducing the Operational Magnetic Field in the Prototype Magnetocaloric System Gd_5Ge_4 by Approaching the Single Cluster Size Limit. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 7, S. 072501(4). – ISSN 00036951
- [143] LYUBINA, J.; KUZ'MIN, M.D.; NENKOV, K.; GUTFLEISCH, O.; RICHTER, M.; SCHLAGEL, D.; LOGRASSO, T.; GSCHNEIDNER JR., K.A.: Magnetic Field Dependence of the Maximum Magnetic Entropy Change. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 1, S. 012403(4). – ISSN 1098–0121
- [144] MORRISON, K.; SANDEMAN, K.G.; COHEN, L.F.; SASSO, C.P.; BASSO, V.; BARCZA, A.; KATTER, M.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; GUTFLEISCH, O.:

- Evaluation of the Reliability of the Measurement of Key Magnetocaloric Properties: A Round Robin Study of La(Fe, Si, Mn)H_δ Conducted by the SSEEC Consortium of European Laboratories. In: *International Journal of Refrigeration* 35 (2012), Nr. 6, S. 1528–1536. – ISSN 01407007
- [145] GOTTSCHALL, T.: *Untersuchung des magnetokalorischen Effektes in Ni-Mn basierten Heusler-Legierungen*. Dresden, Technische Universität, Fachrichtung Physik, Diplomarbeit, 2012
- [146] LYUBINA, J.; GUTFLEISCH, O.; KUZ'MIN, M.D.; RICHTER, M.: La(Fe, Si)₁₃-Based Magnetic Refrigerants Obtained by Novel Processing Routes. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008), Nr. 18, S. 2252–2258. – ISSN 03048853
- [147] LIU, X.D.; LIU, X.B.; ALTOUNIAN, Z.; TU, G.H.: Microstructures of (Fe_{0.88}Co_{0.12})₈2La₇Si₁₁ Prepared by Arc-Melting/Melt Spinning and Subsequent Annealing. In: *Applied Physics A* 82 (2006), Nr. 2, S. 339–343. – ISSN 0947–8396
- [148] WELTER, R.; VENTURINI, G.; MALAMAN, B.: Magnetic Properties of RFeSi (R = La–Sm, Gd–Dy) from Susceptibility Measurements and Neutron Diffraction Studies. In: *Journal of Alloys and Compounds* 189 (1992), S. 49–58
- [149] FALLOT, M.: Ferromagnétisme des Alliages de Fer. In: *Annales de Physique* 6 (1936), Nr. 30, S. 305–387
- [150] FU, S.; LONG, Y.; WANG, C.; ZHANG, M.; OHNUKI, S.; HU, F.X.: Formation of 1:13 Phase in La(Fe, Si)-Based Compounds by Diffusion of LaFe, Si/ α -Fe(Si)couple. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 48 (2012), Nr. 11, S. 3757–3759
- [151] ANTONOV, V.E.; BELASH, I.T.; PONYATOVSKY, E.G.: T-P Phase Diagram of the Fe-H System at Temperatures to 450 °C and Pressures to 6.7 GPa. In: *Scripta Metallurgica* 16 (1982), Nr. 2, S. 203–208

- [152] MÜLLER, H.; KNAPPE, P.; GREIS, O.: Lattice Parameters of Hydrides and Deuterides of La, Pr, and Nd. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 114 (1979), Nr. 114, S. 45-50
- [153] ALEFELD, Georg; BARANOWSKI, B.; BRODOWSKY, H.; SCHÖBER, T.; STRITZKER, B.; WENZL, H.; WERT, Ch.A.; WICKE, E.; WIPF, H.; WISWALL, R.; WÜHL, H.: In: ALEFELD, G.; VÖLKL, J. (Hrsg.): *Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties*. Berlin : Springer, 1978, oder XX387 S. – ISBN
- [154] BUSCHOW, K.H.J.: Intermetallic Compounds of Rare-Earth and 3d Elements. In: *Reports on Progress in Physics* 40 (1977), Nr. 10, S. 1179–1256
- [155] JIA, L.; SUN, J.R.; SHEN, J.; GAO, B.; ZHAO, T.Y.; ZHANG, H.W.; HU, F.X.; SHEN, B.G.: Influence of Interstitial and Substitutional Atoms on the Crystal Structure of $\text{La}(\text{FeSi})_{13}$. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), Nr. 19, S. 5804–5809. – ISSN 09258388
- [156] GIVORD, D.; LEMAIRE, R.: Magnetic Transition and Anomalous Thermal Expansion in R_zFe_{17} Compounds. In: *IEEE Transactions on Magnetics* MAG-10 (1974), Nr. 2, S. 109–113
- [157] LIU, X.B.; ALTOUNIAN, Z.; RYAN, D.H.: Structure and Magnetic Transition of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. 7385–7394
- [158] WANG, G.J.; HU, F.X.; WANG, F.; SHEN, B.G.: Effects of Fe-Fe Bond Length Change in NaZn_{13} -type Intermetallic Compounds on Magnetic Properties and Magnetic Entropy Change. In: *Chinese Physics* 13 (2004), Nr. 4, S. 546–551
- [159] MIEDEMA, A.R.: On the Heat of Formation of Solid Alloys II. In: *Journal of Less Common Metals* 46 (1976), S. 67–83
- [160] MASSALSKI, T.B. (Haupt Hrsg.); Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kacprzak, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Band. Ohio : William W. Scott, Jr., 1992 – S. 1719 – ISBN 0-87170-403-6

- [161] ROLLA, L.; IANDELLI, A.: Beiträge zur Kenntnis der Metalle der Seltenen Erden und ihrer Legierungen. Die Legierungen des Lanthans mit Mangan. In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 75 (1942), Nr. 12, S. 2091–2095.
- [162] MASSALSKI, T.B. (Haupthrsg.); Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kacprzak, L. (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2. Band. Ohio : William W. Scott, Jr., 1992 – S. 1725 – ISBN 0–87170–403–6
- [163] SKOKOV, K.P.; KHOVAYLO, V.V.; MÜLLER, K.-H.; MOORE, J.D.; LIU, J.; GUTFLEISCH, O.: Magnetocaloric Materials with First-Order Phase Transition: Thermal and Magnetic Hysteresis in $\text{LaFe}_{11.8}\text{Si}_{1.2}$ and $\text{Ni}_{22.1}\text{Mn}_{0.77}\text{Ga}_{1.02}$ (invited). In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), Nr. 7, S. 07A910(7). – ISSN 00218979
- [164] SKOKOV, K.P.; MÜLLER, K.-H.; MOORE, J.D.; LIU, J.; KARPENKOV, A.Y.; KRAUTZ, M.; GUTFLEISCH, O.: Influence of Thermal Hysteresis and Field Cycling on the Magnetocaloric Effect in $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$. In: *Journal of Alloys and Compounds* 552 (2013), S. 310–317. – ISSN 09258388
- [165] KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; GOTTSCHALL, T.; TEIXEIRA, C.S.; WASKE, A.; LIU, J.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Systematic Investigation of Mn Substituted $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ Alloys and their Hydrides for Room-Temperature Magnetocaloric Application. In: *Journal of Alloys and Compounds* 598 (2014), S. 27–32. – ISSN 09258388
- [166] BAUMFELD, O.L.; GERCSI, Z.; KRAUTZ, M.; GUTFLEISCH, O.; SANDEMAN, K.G.: The Dynamics of Spontaneous Hydrogen Segregation in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), S. 203905(4). – arXiv:1403.1808v1
- [167] MCCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P.: Rietveld Refinement Guidelines. In: *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999), Nr. 1, S. 36–50. – ISSN 00218898

- [168] TOBY, B.H.: R factors in Rietveld Analysis: How Good is Good Enough? In: *Powder Diffraction* 21 (2006), Nr. 1, S. 67–70. – ISSN 0885–7156
- [169] FUJITA, A.; AKAMATSU, Y.; FUKAMICHI, K.: Itinerant Electron Metamagnetic Transition in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ Intermetallic Compounds. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 8, S. 4756–4758.
- [170] YAMADA, H: Metamagnetic Transition and Susceptibility Maximum in an Itinerant-Electron System. In: *Physical Review Letters B* 47 (1993), Nr. 17, S. 11211–11219.

Eigene Publikationen zur Magnetokalorik

- [1] LIU, J.; KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.P.; WOODCOCK, T.G.; GUTFLEISCH, O.: Systematic Study of the Microstructure, Entropy Change and Adiabatic Temperature Change in Optimized La-Fe-Si Alloys. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 9, S. 3602–3611. – ISSN 13596454
- [2] KRAUTZ, M.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; LIU, J.; TEIXEIRA, C.S.; SCHÄFER, R.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Reversible Solid-State Hydrogen-Pump Driven by Magnetostructural Transformation in the Prototype System La(Fe, Si)₁₃H_y. In: *Journal of Applied Physics* 112 (2012), Nr. 8, S. 083918(7). – ISSN 00218979
- [3] TEIXEIRA, C.S.; KRAUTZ, M.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; LIU, J.; WENDHAUSEN, P.A.P.; GUTFLEISCH, O.: Effect of Carbon on Magnetocaloric Effect of LaFe_{11.6}Si_{1.4} Compounds and on the Thermal Stability of its Hydrides. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), S. 07A927(3)
- [4] LIU, J.; MOORE, J.D.; SKOKOV, K.P.; KRAUTZ, M.; LÖWE, K.; BARCZA, A.; KATTER, M.; GUTFLEISCH, O.: Exploring La(Fe,Si)₁₃-Based Magnetic Refrigerants Towards Application. In: *Scripta Materialia* 67 (2012), Nr. 6, S. 584–589. – ISSN 13596462
- [5] SKOKOV, K.P.; MÜLLER, K.-H.; MOORE, J.D.; LIU, J.; KARPENKOV, A.Y.; KRAUTZ, M.; GUTFLEISCH, O.: Influence of Thermal Hysteresis and Field Cycling on the Magnetocaloric Effect in LaFe_{11.6}Si_{1.4}. In: *Journal of Alloys and Compounds* 552 (2013), S. 310–317. – ISSN 09258388
- [6] KRAUTZ, M.; HOSKO, J.; SKOKOV, K.P.; SVEC, P.; STOICA, M.; SCHULTZ, L.; ECKERT, J.; GUTFLEISCH, O.; WASKE, A.: Pathways for Novel Magnetocaloric

Materials: A Processing Prospect. In: *Physica Status Solidi (C)* 11 (2014), Nr. 5–6, S. 1039–1042. – ISSN 18626351

- [7] KRAUTZ, M.; SKOKOV, K.; GOTTSCHALL, T.; TEIXEIRA, C.S.; WASKE, A.; LIU, J.; SCHULTZ, L.; GUTFLEISCH, O.: Systematic Investigation of Mn Substituted $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ Alloys and their Hydrides for Room-Temperature Magnetocaloric Application. In: *Journal of Alloys and Compounds* 598 (2014), S. 27–32. – ISSN 09258388
- [8] BAUMFELD, O.L.; GERCSI, Z.; KRAUTZ, M.; GUTFLEISCH, O.; SANDEMAN, K.G.: The Dynamics of Spontaneous Hydrogen Segregation in $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x\text{H}_y$. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), S. 203905(4). – arXiv:1403.1808v1
- [9] KRAUTZ, M.; FUNK, A.; SKOKOV, K.; GOTTSCHALL, T.; ECKERT, J.; GUTFLEISCH, O.; WASKE, A.: A New Type of $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ -Based Magnetocaloric Composites with Amorphous Metallic Matrix. In: *Scripta Materialia* 95 (2015), S. 50–53.
- [10] GRUNER, M.; KEUNE, W.; ROLDAN CUENYA, B.; WEIS, C.; LANDERS, J.; MAKAROV, S.I.; KLAR, D.; HU M.Y., ALP, E.E.; ZHAO, J.; KRAUTZ M., GUTFLEISCH, O.; WENDE, H.: Element-Resolved Thermodynamics of Magnetocaloric $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$. In: *Physical Review Letters* 114 (2015), S. 057202(6).

Anhang

A.1 Übersicht der metallografischen Schritte

Tabelle A.1 – Präparationsparameter für das Polieren geschliffener Proben. Der Umlaufsinn kennzeichnet die Drehrichtung von Probenhalter und Polierteller. Es werden die üblichen Bezeichnungen der Fa. Struers verwendet.

	Schleifen	Diamantpolieren		Oxid- polieren	Spülen
Unterlage	Schleifpapier	Mol	Mol	Chem	Chem
Abrasivmittel	SiC	Diamant	Diamant	SiO ₂	—
Körnung (FEPA P)	P800 P1200 P2500 P4000	3 µm	1 µm	0,02 µm	
Schmiermittel	Wasser	ethanolbasiert DP-gelb	ethanolbasiert DP-gelb	OP-AN	Ethanol
Drehzahl/ Umin ⁻¹	300	150	150	150	150
Anpressraft/ N	per Hand	5	5	5	5
Umlaufsinn	—	»	»	»	»
Dauer/ min	2 (bis plan)	10	10	2	2

A.2 Rietveld-Analyse

Die Analyse eines gemessenen Diffraktogramms nach der Methode von Hugo Rietveld gibt neben Informationen zur Kristallstruktur (Gitterparameter, Atombesetzung, etc.) der enthaltenen Phasen auch die Möglichkeit Aussagen zur quantitativen Phasenzusammensetzung, zur Korngröße und zu auftretenden Spannungen bzw. Dehnungen innerhalb der Kristallite zu treffen. Dabei ist es unerheblich mit welcher Strahlungsart die Diffraktogramme erzeugt werden, anhand von Neutronendaten können beispielsweise auch magnetische Reflexe modelliert werden.

Bei der Rietveld-Analyse wird also ein gemessenes Diffraktogramm durch ein mathematisches Modell, das sogenannte Strukturmodell beschrieben. Dessen Funktion erfasst Parameter, die eine Veränderung der Form und Position eines Beugungsreflexes sowohl durch die Kristallstruktur als auch durch gerätespezifische Parameter hervorrufen. Diese Ausgangsparameter werden über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Intensitäten des gemessenen Diffraktogramms angepasst bzw. verfeinert.

Als wichtigstes Kriterium für die Qualität einer solchen Verfeinerung gilt zwar das Differenzdiagramm, d. h. der Unterschied zwischen dem Modell und dem gemessenen Diffraktogramm. Es werden aber auch numerische Übereinstimmungskriterien (sog. "Residuals" oder R-Werte) herangezogen [167]:

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum_i w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (\text{A.1})$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i^N w_i y_i(\text{obs})^2}} \quad (\text{A.2})$$

R_{wp} ist der gewichtete R-Wert des Profils mit den gemessenen $y_i(\text{obs})$ bzw. berechneten $y_i(\text{calc})$ Intensitäten und der Wichtigkeit $w_i = 1/y_i(\text{obs})$. In den theoretischen Erwartungswert R_{exp} geht die Anzahl der Datenpunkte N und die Anzahl der verfeinerten Parameter P ein (Freiheitsgrade = $N-P$). Ein Vergleich dieser bei-

den Werte liefert eine Abschätzung der Qualität einer Verfeinerung (goodness of fit oder GOF) χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{A.3})$$

Bei vollständiger Übereinstimmung des Modells mit dem gemessenen Profil ist $\chi^2 = 1$. Wie erwähnt, reicht es nicht aus, nur die R-Werte oder χ^2 anzugeben, da diese auch stark von der Anpassung der Hintergrundintensitäten beeinflusst werden und auch bei einem unzulässigen (im Sinne von unzuweckmäßigem) Strukturmodell kleine Werte annehmen können [168]. In dieser Arbeit wird daher gegebenenfalls das Differenzdiagramm gezeigt, das den direkten Vergleich zwischen Modellprofil und Messung zeigt.

A.3 Arrott-Diagramme von $\text{LaFe}_{11,6}\text{Si}_{1,4}\text{H}_z$

A.4 Vergleich der berechneten Entropieänderungen für $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$

Die Abbildung vergleicht die maximale Entropieänderung, ermittelt aus den Magnetisierungsdaten bezogen auf die Gesamtmasse der Probe (gestrichelt) und bezogen auf die Masse der 1:13-Phase (durchgezogen) in den Proben. Die korrigierte Masse an 1:13-Phase wurde mit Hilfe der Phasenverhältnisse aus der Rietveld-Analyse berechnet. Somit liegen die korrigierten ΔS_{iso} -Werte naturgemäß über denen, die mit der Gesamtprobenmasse berechnet wurden.

Aussagen zum Einfluss des Mn-Gehaltes, und damit der Änderung der Ordnung des Phasenübergangs, sind streng genommen nur aus letztgenannter Kurve zu treffen. Bei den Daten aus der Gesamtmasse kann der erhöhte Fremdphasenanteil mit zunehmendem Mn-Gehalt ebenfalls eine Verringerung von ΔS_{iso} bewirken. Da beide Kurven jedoch in gleichem Maße mit steigendem Mn-Gehalt sinken, ist der Einfluss der Fremdphasen auf die Entropieänderung gering. Die Entropieänderung der Proben wird dominiert durch die Ordnung ihres Phasenüberganges und dieser ändert sich mit steigendem Mn-Gehalt von 1. zu 2. Ordnung.

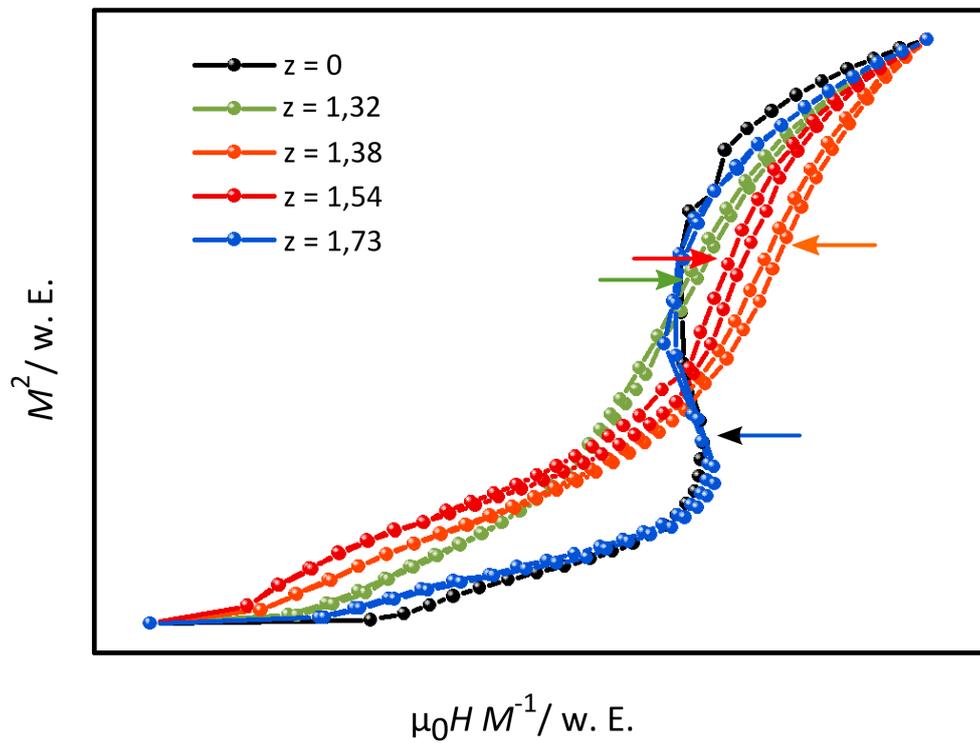


Abbildung A.1 – Vollhydriertes und unhydriertes Material zeigt negative Anstiege der Kurven. In den Kurven des teilhydrierten Materials stellen die Wendepunkte ebenfalls ein Indiz für einen metamagnetischen Phasenübergang dar [169, 170].

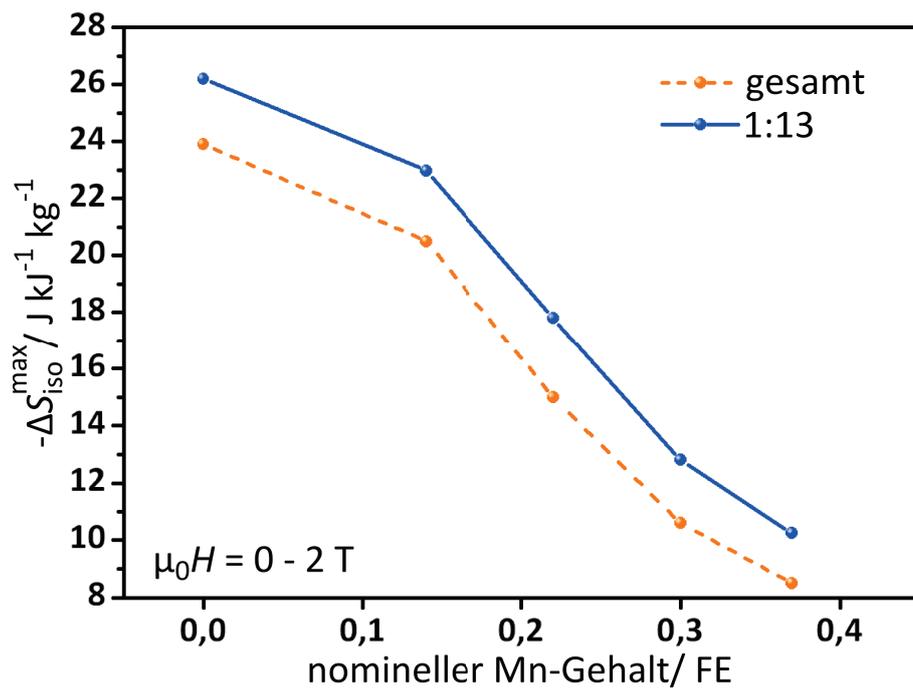


Abbildung A.2 – Exemplarische Berechnung der Entropieänderung bezogen auf die Gesamtmasse der Probe (gestrichelt) bzw. auf die Masse der 1:13-Phase in den Proben (durchgehend) für $\text{LaFe}_{11,8-y}\text{Si}_{1,2}\text{Mn}_y$. Der Einfluss auf ΔS_{iso} durch die Änderung der Ordnung der Phasenumwandlung durch Mangan kann streng genommen nur anhand dieser Kurve diskutiert werden.