GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Schlussbericht

Verbund: nein

Zuwendungsempfänger:	Technische Universität Ilmenau
Projektleitung:	Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Schaaf
E-Mail:	peter.schaaf@tu-ilmenau.de
Förderkennzeichen:	05K19SI1
Förderzeitraum:	01.07.2019 - 30.06.2022
Zuwendung:	599.635,42 €
Projektträger:	Projektträger DESY
Zusätzlicher Kontakt:	kirsti.schneider@tu-ilmenau.de
Zusätzlicher Name:	Kirsti Schneider

Genutzte Großgeräte:	Labor	Gerät	Experiment
	andere		

Diplomarbeiten:	0
Dissertationen:	1
Habilitationen:	0
Referierte Publikationen:	14
Andere Veröffentlichungen:	6
Patente:	0
Bachelorarbeiten:	0
Masterarbeiten:	0
Staatsexamen:	0

Dieser Bericht wurde beim Projektträger über einen individuellen Online-Zugang vom Projektleiter eingereicht und am 19.12.2022 11:22 für eine Veröffentlichung freigegeben.

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:	TU Ilmenau, Ilmenau
Projektleitung:	Prof. Dr. Peter Schaaf
Förderkennzeichen:	05K19SI1 - eMMA
Thema:	Entwicklung und Anwendung eines neuen in situ Emissions / online / offline Mössbauer Magnet Analysators an ISOLDE (CERN) für das Hysteresedesign in innovativen Magnetwerkstoffen für die Energiewende - eMMA

Zusammenfassung

Das Hauptziel des Projekts war der Aufbau einer verbesserten Infrastruktur bei ISOLDE/CERN für die Entwicklung und Verbesserung von Materialien für die Energiewende. Der Schwerpunkt liegt zunächst auf magnetischen Materialien, zum Beispiel für die Energieumwandlung. Die wissenschaftliche Fragestellung konzentriert sich auf neue Materialien, insbesondere aus der Nanotechnologie, für die Anwendung in der Energietechnik. Das technische Problem ist der Bau einer Mössbauer-Apparatur, die solche Untersuchungen mit den bei ISOLDE verfügbaren Sonden deutlich erweitert und verbessert.

Die Infrastruktur bei ISOLDE sollte um eine leistungsfähige Online-/Offline-Mössbauer-Apparatur erweitert werden, die es ermöglicht, eine möglichst breite Palette von Isotopen der Mössbauer-Spektroskopie für die direkte Erforschung von magnetischen Materialien für die Energietechnik mit zusätzlichen Optionen zur Verfügung zu stellen.

Die atomare und enorme Empfindlichkeit der Mössbauer-Spektroskopie in Bezug auf magnetische Eigenschaften macht sie zu einer sehr vielseitigen Methode, um die nanoskaligen Effekte auf magnetische Materialien zu verstehen, und so kann sie bei der Entwicklung der dringend benötigten neuartigen Magnete helfen. Derzeit sind solche magnetischen Messungen in höheren Feldern und in definierten Hysteresezuständen bei definierten Temperaturen nicht möglich. Der neue Aufbau wird einen probennahen Hochfeldmagneten mit schneller Feldvariation, einen Heizer und einen Probenmanipulator umfassen, der entscheidend dazu beitragen wird, die atomaren und nanoskaligen Effekte zu identifizieren, die die makroskopischen magnetischen Eigenschaften der neuartigen Magnete verursachen. Dieses ermöglichte dann die Entwicklung und Herstellung innovativer magnetischer Materialien, die für die Energiewende dringend benötigt werden.

Exemplarisch wird mit der neuen Instrumentierung für ISOLDE eine hochaktuelle wissenschaftliche Fragstellung aus dem Bereich der neuen Werkstoffe, einschließlich Nanowerkstoffe, und der Energie angegangen. Daraus ergeben sich aber direkt zahl-reiche nachfolgende Applikationen insbesondere aus den Bereichen Energieforschung und Materialwissenschaften.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens

In enger Abstimmung mit den Verbundpartnern, der ISOLDE Festkörpergruppe (SSP) und der Mössbauer-Nutzergruppe wurde die neue Apparatur geplant, konstruiert und an der TU Ilmenau aufgebaut und konfektioniert. Hierzu fanden zahlreiche Treffen der Verbundpartner in Ilmenau und an ISOLDE statt. Darüber hinaus gab es zahlreiche informelle Abstimmungstreffen (auch online) zwischen den Beteiligten.

Nach Beschaffung der benötigten Geräte und Teile erfolgte der mechanische Aufbau des Messsystems unter Zuhilfenahme von technischer Unterstützung und durch Unterstützung der mechanischen Werkstatt der TU Ilmenau und ISOLDE Werkstatt. Im Laufe des Fortschritts wurden Optimierungen am Aufbau vorgenommen. Schließlich wurden in Ilmenau erste Tests mit der aufgebauten Apparatur vorgenommen. Nach zufriedenstellenden Ergebnissen, wurde die Apparatur schließlich ans CERN transportiert und an den entsprechenden Strahllinien aufgebaut.

Durch den langen technischen Shutdown und die ungünstige Terminierung der Strahlzeiten durch die ISOLDE/CERN Administration können online-Studien erst im Jahr 2023 durchgeführt werden, wenn die nächste mögliche Strahlzeit durchgeführt wird.

Parallel zum Aufbau der Apparatur wurden Projekte und Strahlzeiten an ISOLDE beantragt und Experimente an ISOLDE durchgeführt. Zahlreiche Messkampagnen wurden vom und im Projekt unterstützt.

Die genehmigten Projekte IS670 mit dem Titel " Development of new rare-earth-free hard magnetic materials" und IS683 "Charge and spin states of Fe in binary compounds" wurden mit Messungen an verschiedenen MnGe-, MnAl- und MnBi-Materialien, die mit unterschiedlichen Verfahren und chemischen Verhältnissen hergestellt wurden, erfolgreich abgeschlossen.

Konkreter Nutzen sowie Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse

Eine erfolgreiche Umsetzung der geplanten Apparatur wird sowohl die Entwicklung als auch die Anpassung der zukünftigen magnetischen Materialien erheblich erleichtern. Diese Materialien werden das Innovationspotential in den industriellen Anwendungen erhöhen. Durch den Aufbau der Apparatur an ISOLDE/CERN, können nach Abschluss des Projektes viele deutsche Universitäten die Möglichkeit erhalten, Spitzenforschung über die zugrunde liegenden atomaren Effekte der Domäneneffekte in magnetischen Materialien durchzuführen. Darüber hinaus wird die Projektgruppe an der TU Ilmenau einzigartige Erfahrung sammeln, die für die weitere Entwicklung solcher einzigartigen Geräte genutzt werden soll.

Wir erwarten von diesem Projekt auch in technischer Hinsicht Entwicklungen, die dem Standort Deutschland erheblich nützen werden, ebenso im Hinblick auf die Entwicklung neuer Materialien für den Energiestandort Deutschland. Konkretere Benennungen sind jedoch erst im Anschluss an die Förderperiode möglich.

Die neue Apparatur kann nun von Wissenschaftlern an ISOLDE genutzt werden. Durch die enge Zusammenarbeit im Verbund und mit der Einrichtung einer Koordinationsstelle an ISOLDE wurden die Nutzungsmöglichkeiten für deutsche Forscher und auch für die Industrie an ISOLDE erheblich verbessert.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse zu den Werkstoffen und deren weitere Verwertung kann die Technologie zur Energiewende deutlich voranbringen und so auch die Wirtschaft und den Technologievorsprung in Deutschland stärken

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Bericht

I. Aufgabenstellung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In der heutigen Gesellschaft, in der die Minimierung der Kohlenstoffemissionen offensichtlich von größter Bedeutung ist, sind die Entwicklung neuer hocheffizienter autonomer Elektrofahrzeuge, Stromeinsparungen in der Elektronik, saubere Energieerzeugung und verschiedene andere Projekte erforderlich. In den meisten Anwendungen werden elektrische Mechanismen, Netzteile oder andere Geräte, die eine elektromagnetische Umwandlung erfordern, verwendet. Der Hauptanteil entfällt dabei auf Hartmagnete wie Nd2Fe14B, die eine große Hysterese und Sättigungsmagnetisierung aufweisen. Ein bedeutender Teil der Produktion von neuartiger Elektronik, selbstfahrenden Autos und Windkraftanlagen befindet sich in Deutschland und Europa. Daher ist die Entwicklung neuartiger magnetischer Materialien aufgrund der ständig wachsenden Nachfrage nach Seltenerdmetallen wie Nd und Dy, Tb dringend erforderlich. Solche RE-Metalle ermöglichen es, die magnetischen Eigenschaften bei Temperaturen von bis zu 150oC zu erhalten. Daher kann eine weitere Entwicklung kaum noch durchführbar sein, solange sowohl geeignete Materialien als auch neue Methoden zu deren Herstellung fehlen [NA18] [CU18]. Eine andere Möglichkeit, diese Notwendigkeit aufzuschieben, ist die Verringerung des RE-Anteils in den Magneten bei gleichbleibender oder höherer Koerzitivfeldstärke und Remanenz bis zu 200 °C.

Einerseits kann man durch die Verfeinerung der derzeitigen Magnete, die auf teures Dy und Tb verzichten, und durch die weitere Erforschung neu entwickelter Hartmagnete wie gestapelte FePt2MnGa2 [MA17] oder MnGa(Al, Bi) [CO14] Verbindungen einen vernünftigen, preiswerten Kompromiss zwischen Ferriten und NdFeB-Magneten finden, der die Nische von 50 bis 400 kJ m-1 ausfüllt. Allerdings könnten die kürzlich vorgeschlagenen MAX-Phasen diese Nische wahrscheinlich ausfüllen [IN16]. Insbesondere, wenn man die Möglichkeit in Betracht zieht, geschichtete MAX-Phasenstrukturen herzustellen (Abbildung 1c).

Andererseits könnten vielversprechende Kandidaten für den Ersatz von Dauermagneten ohne Seltene Erden Hochentropie-Legierungen (HEA) sein, die in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, da es sich bei HEAs um neuartige Materialien handelt, die noch wenig untersucht sind [YE16] [VR18]. Es ist jedoch wichtig, darauf hinzuweisen, dass weichmagnetische Werkstoffe mit hervorragenden Eigenschaften [ZH13] und halbharte Magnete wie FeSiBAlNi [SH16] bereits entwickelt wurden. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der HEA-Struktur, die aus einer komplexen Mischung von Elementen besteht. Diese Unordnung ist hauptsächlich auf die Mischungsenthalpie zurückzuführen, die eine einfache feste Lösung erzeugt. In mehreren Fällen konnte jedoch das Vorhandensein von mehreren Phasen beobachtet werden, die sich positiv auf die magnetischen Eigenschaften auswirken. Diese Phasen wurden unter verschiedenen Umständen in verschiedenen Systemen erhalten. Im Fall von FeSiBAlNiX (Co, Ag) war die Bildung von FeB und FeSi und die Entfernung der amorphen Komponenten von Vorteil, während sie sich bei FeCoNiSiBP negativ auswirkte. Eine weitere Beobachtung ist, dass die Zugabe von 0,001 Atom-% C oder Ga zum gegenwärtigen Äquiatomverhältnis die Eigenschaften drastisch verändern kann [WE17].

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

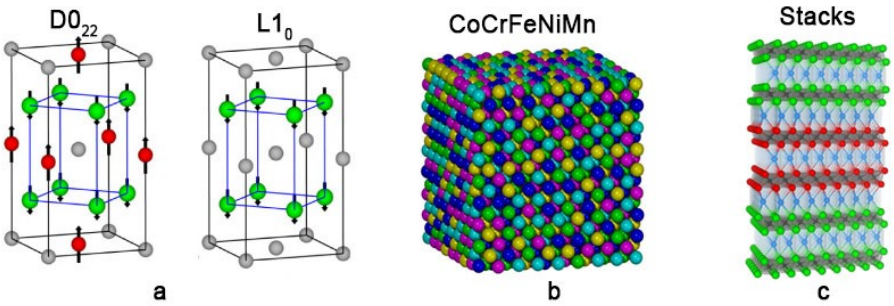

Abbildung 1: Schematische Darstellung von L10- oder D022-Mn-basierten Magnetgittern, typischen HEAs-Systemen und Stapeln verschiedener MAX-Phasen [IN16]. Bei HEAs ist es offensichtlich, dass die Struktur aus verschiedenen Atomen besteht, die in einem einphasigen Mischkristall zusammengefügt sind [WA13] [CO14].

Die Implantationsschäden, die durch die Bestrahlung mit Atomen (z. B. Pt, Au, Pd, Rh, Ni, Cu, Ag, Zn, Fe usw.) verursacht werden, haben sich als sehr nützlich für die Zersetzung einzelner Mischkristalle und die Bildung von Korngrenzenseigerungen erwiesen. Dies kann für die Mössbauer-Emissionsspektroskopie sehr vielversprechend sein, da der Effekt der Bildung neuer Phasen (z. B. magnetischer Phasen) direkt mit den Kernsonden beobachtet werden kann. Es müssen also neue Materialien ohne Verwendung von RE-Metallen entwickelt und ihre Struktur verfeinert werden. Die Implantation feiner Mengen von Seltenerd-Isotopen wie Dy wird jedoch hilfreich sein. Gleichzeitig könnten wir endlich beantworten, ob die Ionenimplantation HEAs anders beeinflusst als herkömmliche Legierungen.

Ein vielversprechender Ansatzpunkt könnte z.B. das FeSiBAlNi-System sein, bei dem Mehrphasenbildungen beobachtet wurden, das Prinzip des Magnetismus aber nicht verstanden wurde. Die Mössbauer-Apparatur von ISOLDE soll dies ermöglichen und gewinnbringend für die Untersuchung und Weiterentwicklung von magnetischen Werkstoffen eingesetzt werden.

Die Materialien für solche magnetischen Anwendungen müssen entwickelt und optimiert werden. Die grundlegenden Mechanismen, die in den entsprechenden Materialien ablaufen, sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Die Mössbauer-Apparatur für ISOLDE soll dies ermöglichen und gewinnbringend für die Erforschung und Weiterentwicklung magnetischer Werkstoffe eingesetzt werden.

Entwicklung einer Erweiterung für magnetische Messungen (eMMA) an der bestehenden Mössbauer-Apparatur (eMIL)

Voraussetzung für das Erreichen der wissenschaftlichen Ziele ist das technische Ziel, die bestehende Infrastruktur bei ISOLDE, hier die vorhandene Mössbauer-Anlage, um eine leistungsfähige Option für magnetische Messungen zu erweitern, die es ermöglicht, eine große Anzahl von Isotopen für die Mössbauer-Spektroskopie zugänglich zu machen.

Die AG Schaaf am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau verfügt über langjährige Erfahrung in der Entwicklung und im Bau von Mössbauer-Geräten. Mit den bereits vorhandenen, kommerziell erhältlichen Mössbauer-Quellen 57Fe kann eine Kammer direkt vor Ort aufgebaut und getestet werden, bevor sie dann zur weiteren Prüfung und endgültigen Inbetriebnahme bei ISOLDE installiert wird. Die Erweiterung "Apparatur" fügt sich nahtlos in die in der Förderperiode 07/2016 - 06/2018 entwickelte modulare Mössbauer-Ausstattung der AG Schaaf ein und kann direkt in diese neue Infrastruktur integriert werden.

Mit dem Bau der Erweiterung der Mössbauer-Apparatur an der TU Ilmenau werden folgende technische und methodische Arbeitsziele verfolgt:

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

In-situ magnetische Umgebung

Um Kandidaten für neuartige magnetische Materialien zu untersuchen, müssen hohe angelegte Magnetfelder eingesetzt werden. Die Proben in der Experimentierkammer (Zelle), die von hochfesten Magneten umgeben ist, werden magnetisch beeinflusst und können die Aufspaltung von Energieniveaus auslösen. Durch die Verwendung eines abstimmbaren Feldes mit variabler Frequenz kann man die Größe des internen Feldes abschätzen. Darüber hinaus hängt das Intensitätsverhältnis in einem magnetisch aufgespaltenen Spektrum bekanntermaßen vom Winkel der Gamma-Richtung ab, und durch die Rotation der Probe in der Zelle können Änderungen der Anisotropieenergie beobachtet werden. Normalerweise kann die Verwendung von Offline-Anlagen unter hohen Magnetfeldern mehrere Tage in Anspruch nehmen, um ausreichende statistische Daten zu sammeln. Mit den ISOLDE-Anlagen kann jedoch ein gewünschtes Spektrum innerhalb von 20 Minuten erstellt werden.

Schneller Probenwechsel

Online-Messungen an ISOLDE stellen hohe Anforderungen an das Probenwechselsystem, so dass der Isotopen-Separator optimal ausgenutzt und die Leistungsfähigkeit der Mössbauer-Spektroskopie-Methode im Rahmen einer Online-Messung deutlich gesteigert werden kann.

Der Ansatz ist, durch die Mössbauer-Spektroskopie und die hier verwendeten Atomsonden zur Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen beizutragen. Insbesondere kann das Magnetfeld an der Probe und damit am Sondenort während der Messung durch variable externe Magnetfelder variiert werden. Eine solche Online-Messung ist bei ISOLDE ideal realisierbar. Die neue Mössbauer-Apparatur an ISOLDE wird damit um eine leistungsfähige Komponente für magnetische Messungen erweitert, die es ermöglicht, eine große Anzahl von Isotopen mit magnetischem Dipolmoment für die Mössbauer-Spektroskopie zugänglich zu machen. Es ist daher notwendig, eine Teilapparatur zu entwickeln und zu bauen, die diese Möglichkeiten bietet. Ein wesentlicher Bestandteil ist die Installation eines Magneten.

Für die genannten Punkte sind entsprechende Entwicklungen notwendig, die in Absprache mit ISOLDE die bestmögliche Nutzung des Gerätes ermöglichen. Eine einfache schematische Übersicht ist in Abbildung 2 dargestellt. Die konstruktive Umsetzung und mögliche Verknüpfung mit den anderen Teilprojekten dieses Verbundprojektes erfolgt in der ersten Phase der Förderung.

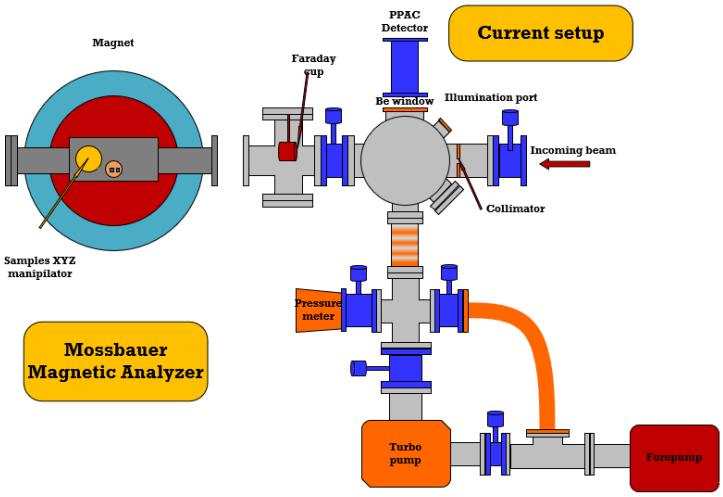

Abbildung 2. Das derzeitige Mössbauer-System mit einer Erweiterung für magnetische Untersuchungen auf der linken Seite.

II. Stand der Wissenschaft und Technik; bisherige Arbeiten

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit Mössbauer-Untersuchungen von Stählen und Legierungen befassen, aber nur wenige sind der Untersuchung von HEAs gewidmet [NA16, PE17], und darüber hinaus gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit dem Magnetismus in HEAs mit Mössbauer befassen [SC17C]. Dies hängt nicht nur mit der Neuartigkeit der Materialien zusammen, sondern auch mit den erforderlichen Einrichtungen und der Zusammensetzung der Legierungen. Im Falle von Strukturen wie MAX-

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Phasen gibt es Mössbauer-Studien, die auf hauptsächlich Fe-haltigen Systemen basieren [HA17]. Für vielversprechende Systeme wie Mn2GaC [DA16] fehlen jedoch jegliche Daten. Darüber hinaus gibt es keine Experimente zur Untersuchung der direkten und inversen Zweige des Hystereseeffektes im Bereich des Übergangs vom gesättigten zum ungesättigten Zustand sowohl für Frequenzfeld- als auch für statische Hystereseschleifen mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie [PR11]. Für dynamische Hysteresemessungen nach Mössbauer sind weder Messungen durchgeführt worden noch gibt es entsprechende Geräte. Daher ist die Durchführung von Mössbauer-Experimenten an magnetischen Materialien, insbesondere an letzteren, unter Beobachtung der magnetischen Dynamik eine einzigartige Gelegenheit, die dissipative Spinumkehr in Materialien zu untersuchen.

Tabelle 1: Mössbauer isotopes with low g energies (measurement possible at room temperature and above) and usable for magnetic measurements (data from [IS15A] and [IS15B]).

Element	Isotop	γ-Energie [keV]	Mutterisotop	Yield (Target)	Lebensdauer	Offline/Online
Fe	57Fe	14.4	57Mn	1.5E08 (UC_x)	85.4 s	Online
Sn	119Sn	23.87	119mSn		50 d	Offline
Sm	149Sm	22.5	149Eu		106 d	Offline
Eu	151Eu	21.6	151Gd		120 d	Offline
Dy	161Dy	25.65	161Tb		6.9 d	Offline
			161Ho		2.48 h	Online/Offline
Tm	169Tm	8.4	169Er		6.9 d	Offline
			169Yb		32.0 d	Offline

Mössbauer Spektroskopie und magnetische Messungen

Es gibt viele Arbeiten, die sich mit der Untersuchung von magnetischen Materialien befassen, die unter hohen externen Feldern hergestellt wurden. Die ersten Arbeiten stammen aus den 60er Jahren, als das Vorzeichen des Hyperfeinfeldes bestimmt wurde. Im Laufe der Jahrzehnte wurden so viele verschiedene Experimente mit externen Magnetfeldern durchgeführt, dass es fast unmöglich ist, den gesamten Bereich zu analysieren. Auch wenn die meisten dieser Experimente an Materialien durchgeführt wurden, die Mössbauer-Isotope (wie Sn oder Fe) tragen, schränkt diese Tatsache den möglichen Untersuchungsbereich erheblich ein. Typischerweise wird ein Aufbau für solche Messungen auf der Grundlage eines supraleitenden oder konventionellen Magneten mit einer Probe und oft mit einem darin eingeschlossenen Absorber vorgenommen.

Die Möglichkeit, die Hysterese bei verschiedenen Frequenzen zu verfolgen, wurde bisher noch nicht umgesetzt.

Mössbauer-Spectrometer

Herkömmliche magnetische Mössbauer-Spektrometer sind in der Regel mit geeigneten Quellen für den Laborbetrieb ausgestattet. Typische Aufbauten sind in Abbildung 3 dargestellt.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

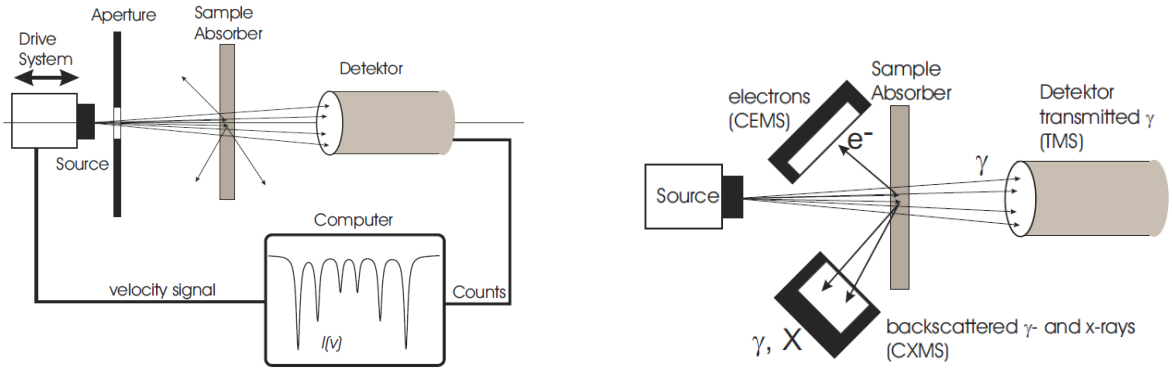

Abbildung 3: Typischer Aufbau eines Mössbauer-Geräts im Labor. Rechts sind die Rückstreugeometrien von CEMS und CXMS abgebildet [SC05].

Normalerweise enthält die Probe das Mössbauer-Isotop (57Fe) und die Quelle das Mutterisotop (57Co). Das radioaktive Mutterisotop kann aber auch in die eigentliche Probe eingebracht werden (ISOLDE). Im Aufbau wird dann die Quelle durch einen geeigneten Absorber (57Fe-Folie) ersetzt. Für viele Fragestellungen ist es sinnvoll, variable externe Magnetfelder für die Messung zur Verfügung zu haben.

Mössbauer Spektroskopie

Die Antragsteller verfügen über langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Mössbauer-Spektroskopie. Diese reichen von der Entwicklung von Detektoren [SC90] über den Bau von Apparaturen [SC94] und neuen Methoden [SC91A] [GO91] bis hin zur Anwendung der Mössbauer-Spektroskopie auf spezifische Fragestellungen in der Lasermaterialbearbeitung [SC91B, SC02A], Beschichtungsherstellung [SC91B, NE96, RI99, CA02, SC02B, DH02, SC03A, GU02, SC03B, ZH04, GU03, ZH04B, BI05, BI06], sowie neuen Materialien [CU07A, CU07B, SC07, CU09, SC09] und Kristallsystemen [SH17, WO13] Einige der Arbeiten wurden bereits in II. 1 .

Für magnetische Materialien wurde auch die MOMS-Methode entwickelt, die in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist und mit der die Spinorientierungsverteilung in magnetischen Schichten gemessen werden kann [MU03].

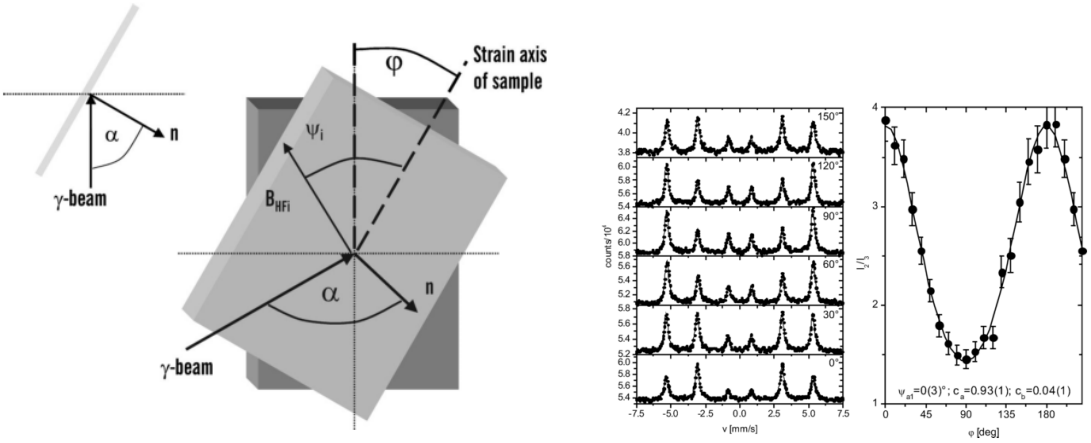

Abbildung 4: Schematisches Diagramm für MOMS und Ergebnis für die Spinverteilung in einer dünnen Eisenschicht.

Entwicklung einer neuen Mössbauer-Apparatur für magnetische online-Spektroskopie an ISOLDE

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Im Projekt der letzten Förderperiode, welches diesem Antrag vorausging, hatte unsere Gruppe ein Mössbauer-Spektrometer zur Anpassung an die Beamline bei ISOLDE aufgebaut. In diesem Zusammenhang wurden eine Reihe von wissenschaftlichen Beiträgen [ZY18A, ZY18B, SC18, ZY18C, QI19, SC17A. SC17B] veröffentlicht. Die Apparatur war modular aufgebaut, so dass die Vakuumerzeugungseinheit von der Hauptmesskammer getrennt ist. Dadurch konnten Vibrationen der Pumpstation an der Kammer vermieden werden, und die Pumpstation selbst ist so wenig wie möglich Verunreinigungen ausgesetzt. Dadurch kann der Pumpstand für dieses Projekt vollständig wiederverwendet werden, und es entfällt die Notwendigkeit einer Neuinvestition in eine Vakuumeinheit.

Magnetische Werkstoffe

Auf dem Gebiet der Entwicklung und Untersuchung von magnetischen Eigenschaften und magnetischen Materialien hat die Arbeitsgruppe zahlreiche Arbeiten durchgeführt. Zu den jüngsten gehören TiN [QI19], ZnxMg1-xFe2o4 [SH18] MgFe2O4 [SH17] und ZnO/ZnS Core/Shell Nanotube Arrays [TA15] (10.1021/jp510835n). Es ist jedoch wichtig, darauf hinzuweisen, dass die Gruppe verschiedene MAX-Phasen entwickelt und eingehend untersucht hat.

MAX Phasen

Die AG Schaaf am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau verfügt über langjährige und fundierte Erfahrungen im Umgang mit neuartigen Materialien und deren Charakterisierung. Zu diesen Materialien gehören plasmonische Nanoschwämme, durch Festkörperentwässerung gewonnene Partikel und MAX-Phasen. Einer der jüngsten Schwerpunkte liegt auf MAX-Phasen [GR14, GR17], die durch verschiedene Verfahren wie Magnetronsputtern, elektrochemische Abscheidung und andere hergestellt werden. Was letztere betrifft, so gibt es eine Gruppe von Verbindungen auf der Basis von Cr2AlC, die ein hohes Potenzial für die Anwendung bei erhöhten Temperaturen hat, wo es kürzlich möglich war, den ferromagnetischen Zustand zu stabilisieren, allerdings unter bestimmten Bedingungen [LA12]. Durch Stapeln könnte es möglich sein, sie mit anderen Phasen wie Mn2GaC zu kombinieren und so die ferromagnetische Ordnung zu verbessern. Mit zusätzlichen Anpassungen könnte es möglich sein, den gewünschten magnetischen Zustand zu stabilisieren. Das für Cr2AlC entwickelte Design ist in Abbildung 5 dargestellt [GR14].

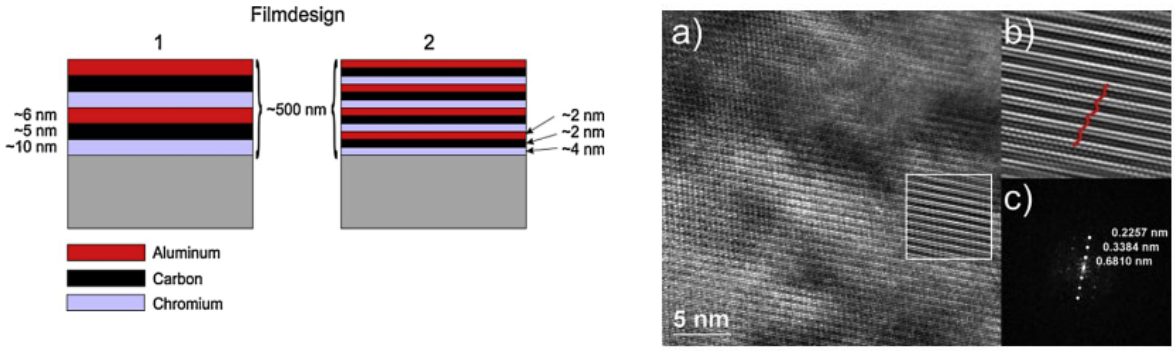

Abbildung 5. Schematische Darstellung möglicher Formen von Cr2AlC-MAX-Phasen; a-c - typische Schichtstruktur für MAX-Phasen vom Typ 211 [GR14].

Da feine Änderungen in der Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften haben können, benötigt man ein empfindliches Gerät, mit dem man Hyperfeinveränderungen in der Struktur untersuchen kann. Darüber hinaus spielen Defekte eine zusätzliche Rolle. Defekte wie Leerstellen können einen alternativen Weg zur Abstimmung bieten, der eine signifikante Änderung der entsprechenden Karbideigenschaften aufgrund von Variationen in ihrer Stöchiometrie anzeigt [BU05]. Ein großer Vorteil dieser Stapel ist, dass die Materialien ihre eigenen Phasen beibehalten, was es ermöglicht, sie unterschiedlich in Stapeln zu kombinieren, um die gewünschten Eigenschaften zu verstärken. Daher erwarten wir, dass die Kernsonden bei ISOLDE diese heiklen Prozesse entdecken und verstehen werden.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Dies würde dann die Möglichkeit eröffnen, neue magnetische Materialien speziell für ihren Verwendungszweck zu entwickeln und zu gestalten.

Referenzen:

[BI05] H. Binczycka, M. Uhrmacher, M. L. Elidrissi-Moubtassim, J.-C. Jumas, and P. Schaaf, “Hyperfine interactions and site occupancy in Sn-doped In2O3 (ITO),” Phys. Status Solidi, vol. 242, pp. 1100–1107, 2005.

[BI06] H. Binczycka, M. Kahle, S. Cusenza, E. Carpene, and P. Schaaf, “Interstitial ordering of nitrogen and carbon in laser nitrided and laser carburized austenitic stainless steel,” J. Physics-Condensed Matter, vol. 18, pp. 10561–10570, 2006.

[BU05] R. Burriel, L. Tocado, E. Palacios, T. Tohei and H. Wada, “Square-shape magnetocaloric effect in Mn3GaC” J. Magn. Magn. Mater, vol. 290-291, pp. 715–718, 2005.

[CA02] E. Carpene and P. Schaaf, “Formation of Fe3C surface layers by laser plasma cementation,” Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 5, pp. 891–893, 2002.

[CO14] J. M. D. Coey, “New permanent magnets; manganese compounds”, J. Phys. Condens. Matter, vol. 26 (6), pp. 064211, 2014.

[CU07A] S. Cusenza, M. Seibt, and P. Schaaf, “Deposition and properties of high-carbon iron films,” Appl. Surf. Sci., vol. 254, pp. 955–960, 2007.

[CU07B] S. Cusenza, C. Borchers, E. Carpene, and P. Schaaf, “The Gibbs–Thomson effect in magnetron-sputtered austenitic stainless-steel films,” J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, p. 106211, 2007.

[CU09] S. Cusenza and P. Schaaf, “Amorphous stainless-steel coatings prepared by reactive magnetron-sputtering from austenitic stainless-steel targets,” Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., vol. 94, pp. 139–154, 2009.

[CU18] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Hadjipanayis, B. Balasubramanian, and D. Sellmyer, “Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets”, Ac-ta Mater., vol. 158, pp. 118–137, 2018.

[DA16] M. Dahlqvist, A. S. Ingason, B. Alling, F. Magnus, A. Thore, A. Petruhins and J. Rosen, “Magnetically driven anisotropic structural changes in the atomic laminate Mn2GaC”, Phys. Rev. B, vol. 93, 2016

[DH02] S. Dhar, P. Schaaf, K. P. Lieb, N. Bibic, M. Milosavljevic, T. Sajavaara, J. Keinonen, and A. Traverse, “Ion beam mixing in Fe/Si and Ta/Si bilayers: Possible effects of ion charges,” Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. with Mater. Atoms, vol. 205, pp. 741–745, 2003.

[GO91] U. Gonser, P. Schaaf, and F. Aubertin, “Simultaneous Triple Radiation Mossbauer Spectroscopy (STRMS),” Hyperfine Interact., vol. 66, pp. 95–100, 1991.

[GU02] R. Gupta, M. Weisheit, H. U. Krebs et al., “Interface structure of Fe/Ag multilayers prepared by pulsed laser deposition,” Phys. Rev. B, vol. 67, 2003.

[GU03] R. Gupta, P. Schaaf, M. Uhrmacher, and K. P. Lieb, “MOMS and PAC Studies of Ion-Irradiated Ferromagnetic Films,” Hyperfine Interact., vol. 151/152, pp. 223–244, 2003.

[GR14] R. Grieseler, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld and P. Schaaf, “Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr2AlC MAX phase thin films”, Appl. Surf. Sci., vol. 292, pp.997–1001, 2014.

[GR17] R. Grieseler, M. K. Camargo, M. Hopfeld, U. Schmidt, A. Bund, and P. Schaaf, “Copper-MAX-phase composite coatings obtained by electro-co-deposition: A promising material for electrical contacts”, Surf. Coat. Technol., vol.321, pp.219–228, 2017.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

[HA17] C. M. Hamm, J. D. Bocarsly, G. Seward, U. I. Kramm, & C. S. Birkel, “Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases (Cr/Mn)2AlC and (Cr/Fe)2AlC” J. Mater. Chem. C, vol. 5, pp. 5700–5708, 2017.

[IN16] A. S. Ingason, M. Dahlqvist, & J. Rosen, “Magnetic MAX phases from theory and experi-ments; a review”, J. Phys. Condens. Matter, vol. 28, pp. 433003, 2016.

[IS15A] ISOLDE, “ISOLDE Yields online,” 2015. [Online]. Available: https://test-isolde-yields.web.cern.ch/test-isolde-yields/query_tgt.htm. [Accessed: 10-Oct-2015].

[IS15B] MEDC, “Mössbauer effect data center online resources,” 2015. [Online]. Available: http://www.medc.dicp.ac.cn/Resources.php. [Accessed: 10-Oct-2015].

[LA12] C. Lange, M. Hopfeld, M. Wilke, J. Schawohl, T. Kups, M. W. Barsoum, & P. Schaaf, “Pulsed laser deposition from a pre-synthesized Cr2AlC MAX phase target with and without ion-beam assistance”. Phys. Status Solidi A, vol. 209, pp. 545–552, 2012

[MA17] Y. Matsushita, G. Madjarova, J. A. Flores-Livas, J. K. Dewhurst, C. Felser, S. Sharma, & E. K. U. Gross, “L10 Stacked Binaries as Candidates for Hard-Magnets: FePt, MnAl and MnGa”, Annalen Der Physik, vol. 529, pp. 1600412,2017.

[MU03] G. Müller, R. Gupta, K. P. Lieb, and P. Schaaf, “Determination of spin distributions in ion-beam magnetic textured iron films by magnetic orientation Mössbauer spectroscopy,” Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 1, pp. 73–75, 2003.

[NA16] V. M. Nadutov, A.V. Proshak, S.Y. Makarenko, V.Y. Panarin, & M. Y. Svavil’nyj, “Creation and Mössbauer studies of high-entropy physical vapor deposition by cathode arc evaporation (PVD CAE) coating AlFeCoNiCuCr”, Mat. -wiss. u. Werkstofftech, vol 47: pp. 272-277, 2016

[NA18] H. Nakamura, “The current and future status of rare earth permanent magnets”, Scr. Mater, vol. 154, pp. 273–276, 2018.

[NE96] M. Neubauer, K. P. Lieb, P. Schaaf, and M. Uhrmacher, “PAC and CEMS study of ion-irradiated Ag/Fe and In/Fe layers,” Thin Solid Films, vol. 275, no. 1–2, pp. 69–72, 1996.

[PE17] A. Perrin, M. Sorescu, M.-T. Burton, D. E. Laughlin, & M. McHenry, “The Role of Compositional Tuning of the Distributed Exchange on Magnetocaloric Properties of High-Entropy Alloys”, JOM, vol. 69, pp. 2125–2129, 2017.

[PR11] M. Prester, I. Živković, D. Drobac, V. Šurija, D. Pajić, & H. Berger, “Slow magnetic dynam-ics and hysteresis loops of the bulk ferromagnet Co7(TeO3)4Br6”, Phys. Rev. B, vol. 84, 2011.

[QI19] B. Qia, H.P. Gunnlaugsson, A. Mokhles Gerami, H.P. Gislason, S. Ólafsson, F. Magnus, T.E. Mølholt, H. Masenda, A. Tarazaga Martín-Lueugo, A. Bonanni, P.B. Krastev, V. Ma-sondo, I. Unzueta, K. Bharuth-Ram, K. Johnston, D. Naidoo, J. Schell, P. Schaaf, and the ISOLDE collaboration, “57Fe Mössbauer study of epitaxial TiN thin film grown on MgO (1 0 0) by magnetron sputtering”. Appl. Surf. Sci 464 (2019) 682-691.

[RI99] L. Rissanen, P. Schaaf, M. Neubauer, K. P. Lieb, J. Keinonen, and T. Sajavaara, “The production of the new cubic FeN phase by reactive magnetron sputtering,” Appl. Surf. Sci., vol. 138, pp. 261–265, 1999.

[SC05] P. Schaaf, “Mössbauer Spectroscopy,” Encyclopedia of Condensed Matter Physics, vol. 4. Elsevier, pp. 20–31, 2005.

[SC07] P. Schaaf, R. Serna, J. G. Lunney, and E. Fogarassy, “Laser Synthesis and Processing of Advanced Materials,” Appl. Surf. Sci., vol. 254, p. 789, 2007.

[SC17A] J. Schell, P. Schaaf, D. Lupascu, “Perturbed Angular Correlations at ISOLDE: a 40 years y-oung technique". AIP Advances 7 (2017) 105017.

[SC17B] J. Schell, P. Schaaf, U. Vetter, D.C. Lupascu. “TDPAC study of Fe-implanted titanium dioxide thin films”. AIP Advances 7 (2017) 095010

[SC17C] O. Schneeweiss, M. Friák, M. Dudová, D. Holec, M. Šob, D. Kriegner, V. Holý, P. Beran, E. P. George, J. Neugebauer, and A. Dlouhý, Phys. Rev. B vol. 96, pp. 014437, 2017.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

[SC18] J. Schell, P. Schaaf, H.-C- Hofsäss, D.C. Lupascu, „40 years of material science at ISOLDE-CERN using TDPAC and MS.“ - In: Joint Meeting of the DPG and EPS Condensed Matter Divisions together with the Statistical and Nonlinear Physics Division of the EPS and the Working Groups: Equal Opportunities, Industry and Business, Young DPG, Philosophy of Physics, (all DPG) EPS Young Minds, EPS History of Physics Group - Bad Honnef : Deutsche Physikalische Gesellschaft, (2018), MM 75.2

[SC90] P. Schaaf, L. Blaes, and H. Jacoby, “Experience with a toroidal proportional detector,” Hyperfine Interact., vol. 58, pp. 2541–2545, 1990.

[SC91A] P. Schaaf, A. Krämer, L. Blaes, G. Wagner, F. Aubertin, and U. Gonser, “Simultaneous conversion electron, conversion X-ray and transmission Mössbauer spectroscopy,” Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. with Mater. Atoms, vol. 53, pp. 184–186, 1991.

[SC91B] P. Schaaf, F. Landry, M. Neubauer, and K. P. Lieb, “Laser nitriding investigated with Mossbauer spectroscopy,” Hyperfine Interact., vol. 113, pp. 429–434, 1998.

[SC94] P. Schaaf, T. Wenzel, K. Schemmerling, and et al., “a simple 6-input multichannel system for mossbauer-spectroscopy,” in international conference on the applications of the mossbauer effect (icame 93), 1994, vol. 92, pp. 1189–1193.

[SC02A] P. Schaaf, “Laser nitriding of metals,” Prog. Mater. Sci., vol. 47, pp. 1–161, 2002.

[SC02B] P. Schaaf, M. Han, K. P. Lieb, and E. Carpene, “Laser nitriding of iron with laser pulses from femtosecond to nanosecond pulse duration,” Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 6, pp. 1091–1093, 2002.

[SC03A] P. Schaaf, “Laser nitriding and laser carburizing of surfaces,” Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., vol. 5147, pp. 404–415, 2003.

[SC03B] P. Schaaf, A. Müller, and E. Carpene, “Thin Films Made Fast and Modified Fast,” Hyperfine Interact., pp. 129–139, 2003.

[SC09] P. Schaaf, H. Binczycka, M. Kahle, S. Cusenza, and E. Carpene, “Transformation of expanded austenite to an amorphous ferromagnetic surface layer during laser carburization of austenitic stainless steel,” J. Heat Treatm. Mat., vol. 64, pp. 242–248, 2009.

[SH17] S. E. Shabrawy, C. Bocker, M. Miglierini, P. Schaaf, D. Tzankov, M. Georgieva, C. Rüssel, “Mössbauer study and magnetic properties of MgFe2O4 crystallized from the glass system B2O3/K2O/P2O5/MgO/Fe2O3”, J. Magn. Magn. Mater, vol. 421, pp. 306–315, 2017.

[TA15] S. Tarish, Z. Wang, A. Al-Haddad, C. Wang, A. Ispas, H. Romanus, Y. Lei, “Synchronous Formation of ZnO/ZnS Core/Shell Nanotube Arrays with Removal of Template for Meliorating Photoelectronic Performance”, J. Phys. Chem. C, vol.119, pp. 1575–1582, 2015.

[VR18] S. Vrtnik, S. Guo, S. Sheikh, A. Jelen, P. Koželj, J. Luzar, A. Kocjan, Z. Jagličić, A. Meden, H. Guim, H.J. Kim, J. Dolinšek, “Magnetism of CoCrFeNiZrx eutectic high-entropy alloys”, Intermetallics, vol. 93, pp. 122-133, 2018.

[WA13] S. Wang, “Atomic Structure Modelling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy”. Entropy, vol. 15, pp. 5536–5548, 2013.

[WE17] R. Wei, H. Sun, C. Chen, Z. Han, F. Li, “Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of Fe26.7Co28.5Ni28.5Si4.6B8.7P3 high entropy alloy”, J. Magn. Magn. Mater. vol. 435, pp. 184-186, 2017.

[WO13] C. Worsch, M. Büttner, P. Schaaf, R. Harizanova, C. Rüssel, F. Schmidl, P. Seidel, “Magnetic properties of multicore magnetite nanoparticles prepared by glass crystallisation“.Journal of Materials Science vol. 48, pp. 2299-2307, 2013.

[SH16] J. Xu, C. Shang, W. Ge, H. Jia, P. K. Liaw, Y. Wang, “Effects of elemental addition on the microstructure, thermal stability and magnetic properties of the mechanically alloyed FeSiBAlNi high entropy alloys”, Advanced Powder Technology, vol. 27, pp. 1418-1426, 2016.

[YE16] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, “High-entropy alloy: challenges and prospects”, Materials Today, vol. 19, pp. 349-362, 2016.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

[ZH04A] K. Zhang, K. P. Lieb, G. A. Muller, and et al., “Magnetic texturing of xenon-ion irradiated nickel films,” Eur. Phys. J. B, vol. 42, pp. 193–204, 2004.

[ZH04B] K. Zhang, R. Gupta, K. P. Lieb, Y. Luo, G. A. Muller, P. Schaaf, and M. Uhrmacher, “Ion-induced phase transition in thin Co films,” J. Magn. Magn. Mater., vol. 272, pp. 1162–1163, 2004.

[ZH13]. Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng, P.K. Liaw, “High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability”, Scientific Reports, vol.3, 2013.

[ZY18A] D. Zyabkin, J. Schell, U. Vetter, R. Santos, S. Robinson, P. Schaaf, „Perturbed angular correlation studies of H2 plasma treated rutile“ - In: Joint Meeting of the DPG and EPS Condensed Matter Divisions together with the Statistical and Nonlinear Physics Division of the EPS and the Working Groups: Equal Opportunities, Industry and Business, Young DPG, Philosophy of Physics, (all DPG) EPS Young Minds, EPS History of Physics Group - Bad Honnef : Deutsche Physikalische Gesellschaft, (2018), DS 31.17

[ZY18B] D. Zyabkin, J. Schell, U. Vetter, H.P. Gunnlaugsson, H. Masenda, P. Schaaf, „Defects investigation in black anatase.“ - In: Joint Meeting of the DPG and EPS Condensed Matter Divisions together with the Statistical and Nonlinear Physics Division of the EPS and the Working Groups: Equal Opportunities, Industry and Business, Young DPG, Philosophy of Physics, (all DPG) EPS Young Minds, EPS History of Physics Group - Bad Honnef : Deutsche Physikalische Gesellschaft, (2018), DS 7.8

[ZY18C] D. Zyabkin, U. Vetter, P. Schaaf, „Renovation of the emission Mössbauer spectroscopy setup“, ISOLDE Newsletter, April 2018

III. Planung und Ablauf des Vorhabens sowie Kooperation mit Dritten

In enger Abstimmung mit den Verbundpartnern, der ISOLDE Festkörpergruppe (SSP) und der Mössbauer-Nutzergruppe wurde die neue Apparatur geplant, konstruiert und an der TU Ilmenau aufgebaut und konfektioniert. Hierzu fanden zahlreiche Treffen der Verbundpartner in Ilmenau und an ISOLDE. Darüber hinaus gab es zahlreiche informelle Abstimmungstreffen zwischen den Beteiligten.

Ergebnisse der bisherigen Forschungsförderung wurden 2020 für das INTC Komitee zweimal präsentiert. Die beantragte Strahlzeit für neuartige magnetische Proben wurde bewilligt. (IS670 "Development of new rare-earth-free hard magnetic materials" und IS683 "Charge and spin states of Fe in binary compounds").

In COMSOL wurden Simulationen der Ionenstrahldivergenz im angelegten Magnetfeld durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Studien mit unterschiedlichen Elementen, Beschleunigungsspannung und Strahlfleck durchgeführt. Basierend auf den Studien wurde der Schluss gezogen, dass ein direkt vor den Kegeln installierter Kollimator ausreicht ist und keine Ionenoptik für den Aufbau benötigt wird.

Es wurde ein spezielles Design für das magnetische Joch und den Probenhalter entwickelt, um den Anforderungen der kompakten Implantationskammer und des Detektorsystems gerecht zu werden. Großes Augenmerk wurde darauf gelegt, die Anlage nicht nur "online", sondern auch auf andere Weise (offline) zu implementieren, und zwar auf der Grundlage einer mittlerweile erfolgten speziellen Umgestaltung der ISOLDE/CERN-Halle und der jüngsten Sicherheitspolitik am CERN, mit umfangreichen Auswirkungen auf das Projekt.

Die benötigten Teile und Geräte wurden bestellt (Kammerbauteile inklusive Pumpen, Mössbauer Antrieb, Elektronik, Gestell, etc.) und nach Lieferung in Ilmenau zusammengebaut. Einige Elektronikteile hatten Lieferzeiten von 10-11 Monaten, daher konnten während dieser Zeit nicht alle Teile vollständig zusammengebaut werden. Nach Beschaffung der benötigten Geräte und Teile erfolgte der mechani-

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

sche Aufbau des Messsystems unter Zuhilfenahme von technischer Unterstützung und durch Unterstützung der mechanischen Werkstatt der TU Ilmenau und ISOLDE Werkstatt. Im Laufe des Fortschritts wurden Optimierungen am Aufbau vorgenommen. Schließlich wurden in Ilmenau erste Tests mit der aufgebauten Apparatur vorgenommen. Nach zufriedenstellenden Ergebnissen, wurde die Apparatur schließlich ans CERN transportiert und an den entsprechenden Strahllinien aufgebaut (mit dem stabilen Strahl).

Die Apparatur wurde mittels kommerziellen 57Co-Mössbauerquelle getestet. Für den Betrieb wurde die erforderlichen Steuerungen entwickelt und eingebaut. Software wurde entsprechend implementiert.

Wegen der langen Umbauphase am CERN können Online-Studien leider erst im Jahr 2023 durchgeführt werden, wenn die nächste mögliche Strahlzeit stattfindet. Diese Strahlzeit wurde beantragt und auch bewilligt. Die genehmigten Projekte IS670 mit dem Titel " Development of new rare-earth-free hard magnetic materials" und IS683 "Charge and spin states of Fe in binary compounds" wurden mit Messungen an verschiedenen MnGe-, MnAl- und MnBi-Materialien, die mit unterschiedlichen Verfahren und chemischen Verhältnissen hergestellt wurden, abgeschlossen.

Proben wurden hergestellt und konventionell vermessen. Online-Messungen an eMMA stehen mit der nächsten Strahlzeit an. Die Projekte dazu wurden beantragt und bewilligt. (IS670 "Development of new rare-earth-free hard magnetic materials" und IS683 "Charge and spin states of Fe in binary compounds"). Nächster möglicher Strahlzeitpunkt ist für nächstes Jahr (2023) geplant. Aber mehrere Veröffentlichungen sind in Vorbereitung mit Ergebnissen, die während dieser Förderperiode erzielt wurden.

Parallel zum Aufbau der Apparatur wurden Projekte und Strahlzeiten an ISOLDE beantragt und Experimente an ISOLDE durchgeführt. Zahlreiche Messkampagnen wurden im Projekt hier unterstützt.

IV. Verwendung der Zuwendung (wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises, z. B. Investitionen, Personalmittel)

Personal:

Ein wichtiger Teil der Zuwendung wurde für die Beschäftigung von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern aufgewendet. Der größte Teil davon für einen wissenschaftlichen Mitarbeiter, der die wesentlichen Arbeiten für Entwicklung, Aufbau und Anwendung der Apparatur geleistet hat. Die Arbeiten sind in eine Dissertation eingeflossen und dienen damit auch der Sicherung des wissenschaftlichen Nachwuchses. Kleinere Anteile wurden benötigt für die technische Mitarbeiterin beim technischen und mechanischen Aufbau der Apparatur. Studentische Hilfskräfte wurden zur Unterstützung herangezogen.

Reisen:

Es erfolgten die meisten Reisen für Arbeiten an ISOLDE/CERN nach Genf. Einige Messreisen und Reisen für die Abstimmung und Präsentation der Ergebnisse und für Projekt-Workshops kommen hinzu.

Verbrauchsmittel:

Für den Messbetrieb und Experimente waren in geringem Umfang Verbrauchsmittel erforderlich (Gase, radioaktive Quellen, Probenmaterial, Substrate, Targets für Probenherstellung, Kleinteile, etc.).

Investitionen:

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Die Investitionen zum Aufbau der Apparatur verursachten einen weiteren Großteil der Ausgaben. Die Magnetapparatur, die mechanischen Aufbauten und Zubehörteile, sowie elektronischen Geräten, sowie die Kammer und Pumpen, machen die wichtigsten Bausteine dabei aus.

V. Erzielte Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vereinbarten Ziele

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens sind in zahlreichen Vorträgen, Veröffentlichungen und weiteren Projektanträgen eingeflossen und werden so nachhaltig genutzt. Die Ziele wurden weitestgehend erreicht. Leider hatten einige Lieferanten sehr starke Lieferverzögerungen und auch Preissteigerungen, so dass es zu Verzögerungen im Projektablauf kann und der Kryostat wegen der knapp kalkulierten Finanzmittel nicht mehr beschafft werden konnte. Jedoch konnte bis auf die Tieftemperaturoption alle Ziele erreicht werden.

Während dieser Zeit wurde die Kammer im Vakuum mit Probenhaltern und Faraday-Cup zwischen den Magnetkegeln des VSM-Systems der TU Ilmenau getestet. Ventile, Messgeräte, Thermoelemente wurden mit von eMIL geliehenen Relais- und SPS-Modulen (BMBF #05K16SI1) getestet und werden vor den Feldtests zusammen mit den neuen Geräten zurückgeschickt. Das Softwarekonzept wurde aufgrund neuer Strahlenschutzrichtlinien noch einmal geändert. Daher wurde es teilweise für eine Zusammenführung und modulare Strukturierung vorbereitet. Darüber hinaus wurde beschlossen, dass eMMA nicht mehr stationär, sondern tragbar sein wird. Die Nutzung der eMMA muss sowohl mit als auch ohne eMIL möglich sein, vor allem aufgrund der begrenzten Platzverhältnisse im GLM-Implantationsbereich. Der Bereich wurde in diesem Jahr zusätzlich umgebaut, um die Strahlenschutzrichtlinien zu erfüllen.

Offline-Feldtests der Kammer, der Vakuumabdichtungen und des Einflusses der Krümmer auf die Gesamtluftevakuierung wurden bewertet, während sie direkt an eMIL bei ISOLDE/CERN angeschlossen wurden. Verschiedene Modifikationen und Verbesserungen des Pumpschemas wurden entwickelt und werden nach der Fertigung in der Werkstatt der TU Ilmenau umgesetzt.

MnX(X=Al, Bi)-Verbindungen wurden berechnet, entworfen und gegossen, Offline-VSM-Daten dieser Proben wurden gesammelt. Die Sinterung der MnX-Dünnschichten ist noch im Gange und soll laut Plan im Juni 2022 zur ersten Strahlzeit seit 2018 an ISOLDE gebracht werden. Die Anforderung eines stabilen Strahls für eMMA war für Mai 2022 kann aber wahrscheinlich erst im Frühjahr 2023 von ISOLDE realisiert werden.

Die Apparatur wurde auf **eMMA** (emission Mössbauer Magnet Analyzer) getauft und die Abbildung 6 zeigt die Apparatur in der ISOLDE Halle am CERN.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

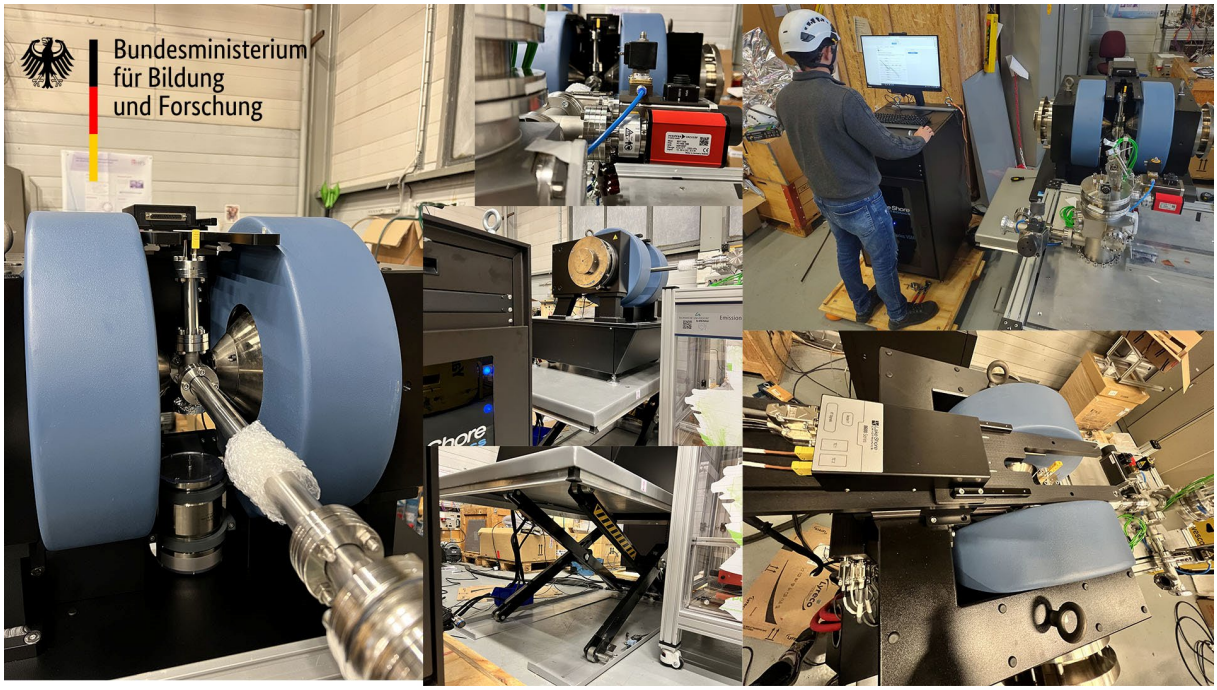

Abbildung 6: eMMA in der ISOLDE-Halle.

VI. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Projekt zielte auf eine deutliche Verbesserung der Instrumentierung an ISOLDE/CERN und eröffnet nun allen Nutzern des Isotopenseparators ISOLDE eine wesentliche Verbesserung bei der Untersuchung von Werkstoffen, insbesondere auch photokatalytischen Werkstoffen. Dies erlaubt nun eine atomar aufgelöste Untersuchung der Vorgänge in den Werkstoffen, da die Mössbauer Spektroskopie bisher nicht einsetzbar war, da keine Standardquellen für die vielen verschiedenen Materialien zur Verfügung stehen. Ein weiterer Pluspunkt ist die Erweiterung der Möglichkeiten zur Untersuchung von Nanowerkstoffen, die bisher auch nicht für die Mössbauer Spektroskopie zugänglich sind. Es wurden erste herausragende Ergebnisse durch das Projekt erzielt und veröffentlich.

Ohne die freundliche Unterstützung durch das BMBF hätte dies nicht durchgeführt werden können. Die Aufwendungen für dieses Vorhaben hätten nicht aus den regulären Haushalten des Antragstellers bzw. aus DFG-Mitteln bestritten werden können. Das BMBF hat somit eine deutlich bessere Nutzung des Großgerätes ISOLDE, auch insbesondere durch deutsche Nutzer, ermöglicht.

VII. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es handelt sich hier um ein Projekt der Grundlagenforschung. Die im Rahmen des Projekts erfolgte Entwicklung eines Magnet-Analysators eMMA an der online Mössbauer Apparatur eMIL an ISOLDE wird grundlegende Mechanismen und neuartige Ansätze für dringend benötigte magnetische Werkstoffe liefern. Ergebnis-se aus diesem Grundlagenprojekt werden sicher auf lange Sicht auch das Innovationspotential für industrielle Anwendungen erheblich steigern. Die grundlegenden Erkenntnisse und Werkstoffentwicklungen werden so sicher auch zu entsprechenden Patenten führen.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Es sollte einen großen Schub an Erkenntnisgewinn in diesem Feld durch die neue Apparatur geben. Somit sind die wissenschaftlichen und technischen Erfolgsaussichten des Projekts hervorragend. Auch gibt es viele Anknüpfungspunkte auch der internationalen Partner zu dem neuen Gerät. Dies könnte das Nutzungsinteresse an ISOLDE deutlich steigern.

Aufgrund der gegenwärtigen Verlagerung hin zu Elektroautos und der vollständigen Automatisierung der meisten deutschen Automobilhersteller ist es für die automatisierte Industrie von Vorteil, wenn gegenseitige Kooperationen eingegangen werden. Dies kann durch die Entwicklung und Erprobung neuer magnetischer Werkstoffe und das Vorhandensein solcher Versuchsaufbauten und -einrichtungen realisiert werden. Dank der Erfahrungen, die während der Arbeit an diesem Projekt gesammelt wurden, können solche Materialien zum gegenseitigen Vorteil an der TU Ilmenau hergestellt und analysiert werden. Außerdem können vielversprechende Kandidaten für eine neue Generation von Hartmagneten bei ISOLDE/CERN getestet und untersucht werden.

Die nationale Kooperation und die Nutzung des Großgerätes ISOLDE hat sich erheblich verstärkt.

VIII. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordenen Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die von den Projektbeteiligten und von den Kooperationspartnern erhaltenen Ergebnisse zu den Hyperfein-Untersuchungen an magnetischen und photokatalytischen Werkstoffen sind weltweit beachtet. Weitere Ergebnisse andernorts sind hier nicht bekannt.

Die Apparatur eMMA zu Untersuchung magnetischer Werkstoffe in Konbination mit eMIL zur online Emissions-Mössbauer Spectroscopy ist weltweit einzigartig und wird von vielen Gruppen weltweit genutzt werden.

IX. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Referierte Publikationen (z. B. in Fachzeitschriften oder -büchern und referierte Konferenzproceedings)

1. T.T. Dang, J. Schell, A.G. Boa, D. Lewin, G. Marschick, A. Dubey, M. Escobar-Castillo, C. Noll, R. Beck, D. V. Zyabkin, K. Glukhov, K. I.C.J. Yap, A. M. Gerami, D.C. Lupascu.
   “Temperature dependence of the local electromagnetic field at the Fe site in multiferroic bismuth ferrite”.
   Phys. Rev. B 106, 5, 054416 (2022). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.054416

2. H. Haas H, D. Zyabkin, J. Schell, T.T. Dang, I.C.J. Yap, I. Michelon, D. Gaertner, A.M. Gerami, C. Noll, R. Beck.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

"Confirming the Unusual Temperature Dependence of the Electric-Field Gradient in Zn".
Crystals 12(8):1064 (2022). https://doi.org/10.3390/cryst12081064

3. J. Schell, D. Zyabkin, K. Bharuth-Ram, J.N. Gonçalves, C. Díaz-Guerra, H.P. Gunnlaugsson, A.T. Martín-Luengo, P. Schaaf, A. Bonanni, H. Masenda, T.T. Dang, T.E. Mølholt, S. Ólafsson, I. Unzueta, R. Mantovan, K. Johnston, H.P. Gíslason, P. Krastev, D. Naidoo, B. Qi.
"Anisotropy of the Electric Field Gradient in Two-Dimensional α-MoO3 Investigated by 57Mn(57Fe) Emission Mössbauer Spectroscopy".
Crystals 12(7):942 (2022). https://doi.org/10.3390/cryst12070942

4. D.V. Zyabkin, J. Schell, J.G.M. Correia, U. Vetter, P. Schaaf.
Perturbed Angular Correlation Technique at ISOLDE/CERN Applied for Studies of Hydrogenated Titanium Dioxide (TiO2): Observation of Cd-H Pairs.
Crystals 12(6):756 (2022). https://doi.org/10.3390/cryst12060756

5. I. Unzueta, H.P. Gunnlaugsson, T. E. Mølholt, H. Masenda, A. Mokhles Gerami, P. Krastev, D.V. Zyabkin, K. Bharuth-Ram, D. Naidoo, S. Ólafsson, F. Plazaola, J. Schell, B. Qi, X. Zhao, J. Xiao, J. Zhao, R. Mantovan.
"Compositional Dependence of Epitaxial L10-MnxGa Magnetic Properties as Probed by 57Mn/Fe and 119In/Sn Emission Mössbauer Spectroscopy".
Phys. Status Solidi B, 259: 2200121. (2022). https://doi.org/10.1002/pssb.202200121

6. D. V. Zyabkin, U. Vetter, F. M.A. Linderhof, H. P. Gunnlaugsson, P. Schaaf.
„eMIL: Advanced emission Mössbauer spectrometer for measurements in versatile conditions".
Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A 968, 163973 (2020).
https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.163973

7. J. Schell, T.T. Dang, D.V. Zyabkin, R.D. Mansano, D. Gaertner, A.W. Carbonari.
„Investigation of the local environment of SnO2 in an applied magnetic field".
Physica B: Condensed Matter 968, 163973 (2020). https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412120

8. D. V. Zyabkin, H. P. Gunnlaugsson, J. N. Gonçalves, K. Bharuth-Ram, B. Qi, I. Unzueta, D. Naidoo, R. Mantovan, H. Masenda, S. Ólafsson, G. Peters, J. Schell, U. Vetter, A. Dimitrova, S. Krischok, and P. Schaaf.
„Experimental and Theoretical Study of Electronic and Hyperfine Properties of Hydrogenated Anatase (TiO2): Defect Interplay and Thermal Stability".
The Journal of Physical Chemistry C 124 (13), 7511-7522 (2020).
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00085

9. H. P. Gunnlaugsson, A. Mokhles Gerami, H. Masenda, S. Olafsson, R. Adhikari, K. Johnston, K. Naicker, G. Peters, J. Schell, D. Zyabkin, K. Bharuth-Ram, P. Krastev, R. Mantovan, D. Naidoo, I. Unzueta, and the ISOLDE Collaboration.
"Charge and spin state of dilute Fe in NaCl and LiF".
Phys. Rev. B 106, 174108 (2022). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.174108

Weitere referierte Publikationen aus dem Projekt sind eingereicht, bzw. in Vorbereitung.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Andere Veröffentlichungen (Konferenzbeiträge, unreferierte Proceedings, Conference Notes)

1) Dmitry Zyabkin, Juliana Schell and Peter Schaaf. „ eMIL meets eMMA soon: Mössbauer set-up for magnetic measurements “. ISOLDE Newsletter 2022.
2) P. Schaaf & D.Zyabkin. “Mössbauer Spectroscopy”. Chapter in Encyclopedia of Condensed Matter Physics, 2e (in press 2023).
3) H. P. Gunnlaugsson, A. Mokhles Gerami, H. Masenda, S. Olafsson, R. Adhikari, K. Johnston, K. Naicker, G. Peters, J. Schell, D. Zyabkin, K. Bharuth-Ram, P. Krastev, R. Mantovan, D. Naidoo, I. Unzueta. “Charge and spin state of dilute Fe in NaCl and LiF”. Phys. Rev. B (in press 2022).
4) Dmitry Zyabkin, H.P. Gunnlaugsson, Peter Schaaf and the ISOLDE Collaboration,“Hydrogenated anatase annealing with eMS”,WEMS 2019, (2019)
5) Dmitry Zyabkin, Ulrich Vetter and Peter Schaaf,“eMIL: advanced emission Mössbauer spectrometer ”,WEMS 2019, (2019)
6) Dmitry Zyabkin, Ulrich Vetter, Fredericus Linderhof and Peter Schaaf,“eMIL: advanced emission Mössbauer Spectrometer”, Deutsche Physikalische Gesellschaft, Spring Meeting, O 48.9 (2020)

Abschlussarbeiten (Bachelor, Master, Diplom, Staatsexamen, Promotion, Habilitation)

Dissertation:

Während dieser Förderphase hat Herr Dr. Dmitry Zyabkin seine **Dissertation** abgeschlossen. Er hat diese 2020 an der TU Ilmenau eingereicht und anschließend verteidigt. Mittlerweile arbeitet Herr Dr. Zyabkin bei einer renommierten großen Firma in Deutschland.

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt beim Autor.

Kurzbericht

- öffentlich -

Zuwendungsempfänger:	TU Ilmenau, Ilmenau
Projektleitung:	Prof. Dr. Peter Schaaf
Förderkennzeichen:	05K19SI1 - eMMA
Thema:	Entwicklung einer online/offline Mössbauer Apparatur am Online-Isotopen-Separator ISOLDE (CERN) zur Untersuchung magnetischer Werkstoffe - eMMA

1. Ziel und Inhalt des Projektes

Das Projekt zielte auf die Entwicklung einer neuen Mössbauer-Kammer ab, in der die Mössbauer-Spektroskopie in situ zur Untersuchung innovativer magnetischer Materialien statisch an jedem Punkt der Hystereseschleife und dynamisch beim Durchlaufen der Hystereseschleife bei verschiedenen Frequenzen angewendet werden kann. Ein solches System ist von großer Bedeutung, um Einblicke in die zugrunde liegenden atomaren Effekte der Domäneneffekte in magnetischen Materialien zu erhalten.

Ziel des Projektes ist somit letztlich die Entwicklung einer verbesserten Infrastruktur zur Entwicklung und Verbesserung von Werkstoffen für die Energiewende. Die wissenschaftliche Fragestellung fokussiert auf neue Werkstoffe, insbesondere auch aus der Nanotechnologie, für die Anwendung in der Energietechnik. Als Kandidaten wurden magnetische Materialien ausgewählt. Diese Materialien können in zahlreichen Folgeanwendungen (Motoren, Generatoren, Windkraft, E-Mobilität usw.) mit einer großen Hystereseschleife und hoher Sättigungsmagnetisierung und in weichmagnetischen Materialien (Transformatoren, Sensorik, E-Mobilität) mit einer sehr kleinen Hystereseflächе eingesetzt werden. Die technische Fragestellung ist der Aufbau einer Mössbauer Apparatur, die solche Untersuchungen mit den an ISOLDE zur Verfügung stehenden Sonden deutlich erweitert und verbessert.

Das vorgeschlagene Projekt zielt darauf ab, eine innovative und vielseitige Instrumentierung für die angewandte interdisziplinäre Forschung am Online-Isotopentrenner ISOLDE (CERN) zu entwickeln. Die im Projekt beschriebene Instrumentierung erweitert die Nutzungsmöglichkeiten an ISOLDE, insbesondere durch die Möglichkeit, Messungen direkt unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes durchzuführen.

Exemplarisch wird mit der neuen Instrumentierung für ISOLDE eine hochaktuelle wissenschaftliche Fragstellung aus dem Bereich der neuen Werkstoffe, einschließlich Nanowerkstoffe, und der Energie angegangen. Daraus ergeben sich aber direkt zahl-reiche nachfolgende Applikationen insbesondere aus den Bereichen Energieforschung und Materialwissenschaften.

2. Ablauf und Ergebnisse des Vorhabens

In enger Abstimmung mit den Verbundpartnern, der ISOLDE Festkörpergruppe (SSP) und der Mössbauer-Nutzergruppe wurde die neue Apparatur geplant, konstruiert und an der TU Ilmenau aufgebaut und konfektioniert. Hierzu fanden zahlreiche Treffen der Verbundpartner in Ilmenau und an ISOLDE. Darüber hinaus gab es zahlreiche informelle Abstimmungstreffen zwischen den Beteiligten.

Nach Beschaffung der benötigten Geräte und Teile erfolgte der mechanische Aufbau des Messsystems unter zuhilfenahme von technischer Unterstützung und durch Unterstützung der mechanischen Werkstatt der TU Ilmenau und ISOLDE Werkstatt. Im Laufe des Fortschritts wurden Optimierungen am Aufbau vorgenommen. Schließlich wurden in Ilmenau erste Tests mit der aufgebauten Apparatur vorgenommen. Nach zufriedenstellenden Ergebnissen, wurde die Apparatur schließlich ans CERN transportiert und an den entsprechenden Strahllinien aufgebaut (mit dem stabilen Strahl).

Wegen der langen Umbauphase am CERN können Online-Studien leider erst im Jahr 2023 durchgeführt werden, wenn die nächste mögliche Strahlzeit stattfindet. Diese Strahlzeit wurde beantragt und auch bewilligt. Die genehmigten Projekte IS670 mit dem Titel " Development of new rare-earth-free hard magnetic materials" und IS683 "Charge and spin states of Fe in binary compounds" wurden mit Messungen an verschiedenen MnGe-, MnAl- und MnBi-Materialien, die mit unterschiedlichen Verfahren und chemischen Verhältnissen hergestellt wurden, abgeschlossen.

Parallel zum Aufbau der Apparatur wurden Projekte und Strahlzeiten an ISOLDE beantragt und Experimente an ISOLDE durchgeführt. Zahlreiche Messkampagnen wurden im Projekt unterstützt und die Ergebnisse publiziert.

3. Konkreter Nutzen sowie Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse

Die neue Apparatur kann nun von Wissenschaftlern an ISOLDE genutzt werden. Durch die enge Zusammenarbeit im Verbund und mit der Einrichtung einer Koordinationsstelle an ISOLDE wurden die Nutzungsmöglichkeiten für deutsche Forscher und auch für die Industrie an ISOLDE erheblich verbessert.

Die wissenschaftlichen Ergebnisse zu den Werkstoffen und deren weitere Verwertung kann die Technologie zur Energiewende deutlich voranbringen und so auch die Wirtschaft und den Technologievorsprung in Deutschland stärken