

**Untersuchung der martensitischen
Umwandlung und der magnetischen
Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In-
und Ni-Mn-Sn- Heusler-Legierungen**

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation von

Thorsten Krenke

aus

Duisburg

Referent: Prof. Dr. em. Eberhard F. Wassermann

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Kleemann

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 2007

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl die martensitische Umwandlung als auch die magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ - und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen mit $5 \text{ at.-%} \leq x(y) \leq 25 \text{ at.-%}$ untersucht. Hierzu wurden Kalorimetrie-Messungen, Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente, Magnetisierungs- und Dehnungsmessungen an polykristallinen Proben durchgeführt. Es zeigt sich, dass Legierungen nahe den stöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ bzw. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ strukturell nicht umwandeln, während Legierungen mit $x \leq 15 \text{ at.-%}$ Zinn bzw. $y \leq 16 \text{ at.-%}$ Indium eine martensitische Umwandlung aufweisen. Die Umwandlungstemperaturen steigen dabei mit abnehmendem Zinn- (Indium-) Gehalt jeweils linear an. Als Tieftemperaturphasen treten sowohl modulierte als auch unmodulierte Kristallstrukturen auf.

In Legierungen nahe den stöchiometrischen Zusammensetzungen dominieren ferromagnetische Wechselwirkungen. Legierungen nahe der binären Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ordnen antiferromagnetisch. In einem schmalen Konzentrationsbereich zwischen $13 \text{ at.-%} \leq x \leq 15 \text{ at.-%}$ Zinn bzw. $15 \text{ at.-%} \leq x \leq 16 \text{ at.-%}$ Indium kommt es zur Koexistenz zwischen ferromagnetischer Ordnung und martensitischer Umwandlung. Dabei treten interessante magnetoelastische Effekte auf.

Die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ zeigt einen Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang, bei dem durch Anlegen eines externen Magnetfeldes im martensitischen Zustand der Austenit stabilisiert wird. Der Beweis für diesen strukturellen Phasenübergang wurde durch Neutronenbeugungsexperimente im Magnetfeld geführt. Die Umwandlungstemperaturen dieser Legierung zeigen große Magnetfeldabhängigkeiten. Mit Hilfe von DSC-Messungen, $M(T)$ -Untersuchungen und temperaturabhängigen Dehnungsmessungen wurden Änderungen der M_s -Temperatur bis zu -11 K/Tesla gemessen. Solche starken Temperaturabhängigkeiten, bei denen zudem die $L2_1$ -Phase stabilisiert wird, wurden bisher in keiner Heusler-Legierung beobachtet. Da während der Umwandlung eine Volumenänderung erfolgt, treten zudem reversible Magnetfeld-induzierte Dehnungen von 0.12% auf.

Des Weiteren wurden an den Legierungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ bemerkenswerte magnetokalorische Eigenschaften festgestellt. Diese Legierungen zeigen einen inversen magnetokalorischen Effekt, bei dem sich die Proben bei Anlegen eines Magnetfeldes unter adiabatischen Bedingungen abkühlen. Die Entropieänderungen ΔS sind, bedingt durch das Vorzeichen von $\partial M(T)/\partial T$, immer positiv und nehmen die bisher größten gemessenen Werte von bis zu $+23 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$) bei Raumtemperatur an.

Symmary

In the present work, the martensitic transition and the magnetic properties of Manganese rich $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ alloys with $5 \text{ at}\% \leq x(y) \leq 25 \text{ at}\%$ were investigated. Calorimetry, X-ray and neutron diffraction, magnetization, and strain measurements were performed on polycrystalline samples. It was shown that alloys close to the stoichiometric composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ do not exhibit a structural transition on lowering of the temperature, whereas alloys with $x \leq 15 \text{ at}\%$ Tin and $y \leq 16 \text{ at}\%$ Indium transform martensitically. The structural transition temperatures increase linearly with decreasing Tin or Indium content. The crystal structures of the low temperature martensite are modulated as well as unmodulated.

Alloys with compositions close to stoichiometry are dominated by ferromagnetic interactions, whereas those close to the binary composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ order antiferromagnetically. Ferromagnetic order and structural instability coexist in a narrow composition range between $13 \text{ at}\% \leq x \leq 15 \text{ at}\%$ and $15 \text{ at}\% \leq x \leq 16 \text{ at}\%$ for $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ respectively. As a consequence, interesting magnetoelastic effects are observed.

The $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ alloy shows a magnetic field-induced structural transition, whereby application of an external magnetic field in the martensitic state stabilizes the high temperature L2_1 structure. Evidence for this was given by neutron diffraction experiments in external magnetic fields. Moreover, the structural transition temperatures of this alloy show large magnetic field dependencies. By use of calorimetry, $M(T)$, and strain measurements, changes in M_s up to -11 K/Tesla are observed. Such large values have, until now, not been observed in Heusler alloys. Since during transformation the volume changes reversibly, magnetic field-induced strains of about 0.12% appear.

Additionally, the alloys $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$, and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ show remarkable magnetocaloric properties. The entropy change ΔS , which is determined by the sign of $\partial M(T)/\partial T$, is positive in all cases. The absolute values of ΔS reach up to $+23 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$) at room temperature, which are, up to now, the largest values ever obtained in Heusler type alloys. This means that these alloys exhibit an inverse magnetocaloric effect, whereby the samples cool by adiabatic application of an external magnetic field.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Auswahl der Legierungssysteme und Konzentrationsreihen	4
3. Grundlagen	12
3.1 Die martensitische Umwandlung	12
3.2 Strukturelle und magnetische Eigenschaften Nickel-Mangan-basierender Heusler-Legierungen	18
3.3 Der magnetische Formgedächtnis-Effekt	25
3.4 Der magnetokalorische Effekt	27
4. Experimentelles	38
4.1 Probenherstellung	38
4.2 Röntgenbeugung und Gefügeabbildungen	38
4.3 Elastische Neutronenstreuung	40
4.4 Kalorimetrische Untersuchungen	41
4.5 Magnetisierungsmessungen	42
4.6 Dehnungsmessungen	42
5. Ergebnisse	45
5.1 Strukturelle Eigenschaften	45
5.1.1 Gefügeabbildungen	45
5.1.2 Röntgendiffraktometrie	48
5.2 Kalorimetrische Untersuchungen	54
5.3 Magnetisierungsmessungen	60
5.4 Neutronenstreuexperimente	79
5.5 Dehnungsmessungen	95
5.6 Magnetokalorische Eigenschaften	104
6. Diskussion	111
6.1 Phasendiagramme, Magnetismus	111
6.2 Struktur, Stabilität	114
6.3 Magnetfeld-induzierte Dehnungen, Bedeutung des kritischen Feldes . . .	119
6.4 Magnetokalorische Eigenschaften	128
7. Zusammenfassung	132
Literaturverzeichnis	142

1. Einleitung

Der martensitischen Umwandlung kommt seit der Antike eine zentrale Rolle zu. Sie ist maßgeblich für die Härtung von Stählen verantwortlich und ist daher nicht nur aus wissenschaftlicher sondern auch aus wirtschaftlicher Sicht von großem Interesse. Unter einer martensitischen Umwandlung versteht man einen fest-fest-Phasenübergang erster Ordnung, bei dem durch Abkühlung der Hochtemperatur-Phase eine neue Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen generiert wird. Die Umwandlung läuft im Gegensatz zu manchen anderen strukturellen Phasenumwandlungen diffusionslos ab. Da die Umwandlung erster Ordnung ist, wird sie durch Keimbildung, thermische Hysterese und Unterkühlung bzw. Überhitzung begleitet. Dabei treten große Gitterverzerrungen und Spannungen auf, die an der Oberfläche ein charakteristisches Relief erzeugen. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen am Gefüge martensitischer Stähle wurden gegen Ende des 19. Jahrhunderts durch Adolf Martens vorgenommen. Ihm zu Ehren wurde das spezielle Gefüge der untersuchten Stähle als *Martensit* und die Umwandlung als *martensitisch* bezeichnet. Die Namensgebung wurde bis zum heutigen Tage beibehalten und charakterisiert Material-unabhängig die Tieftemperaturphase einer martensitischen Umwandlung. Die Hochtemperaturphase wird nach dem Metallurgen Sir William Chandler Roberts-Austen als Austenit bezeichnet.

Neben der Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften von Stählen findet die martensitische Umwandlung Anwendung bei den so genannten Formgedächtnis-Legierungen (FGL). Unter dem Formgedächtnis-Effekt (FGE), der erstmals in den 1930er beobachtet wurde, versteht man die Fähigkeit von Legierungen, sich nach einer Verformung mit großen Dehnungen an die ursprünglich Form ohne dauerhafte plastische Verformung zu erinnern. Dabei unterscheidet man den Einweg-Effekt, die Superelastizität, das gummiartige Verhalten sowie den Zweiweg-Effekt, je nachdem welche thermomechanische Behandlung vorangegangen ist und bei welcher Temperatur die Legierung verformt wird. Heutzutage werden diese so genannten *smart materials* in den verschiedensten Bereichen z.B. in Brillengestellen, Mobilfunk-Antennen, Kupplungen, Endoskopen, usw. kommerziell genutzt [1]. Bei den kommerziell verwendeten Materialien handelt es sich um nicht-magnetische Kupfer-Mangan-basierende Heusler-Systeme und Nickel-Titan-Legierungen [2].

Unter einer Heusler-Legierung versteht man eine ternäre Verbindung, die eine Cu_2MnAl -Struktur besitzt. Der Name dieser auch als L_{21} bekannten Kristallstruktur geht auf ihren Entdecker Friedrich Heusler zurück. Friedrich Heusler aber auch sein

Sohn, Otto Heusler, untersuchten neben den strukturellen Eigenschaften auch die magnetischen Eigenschaften von Cu-Mn-Al-Legierungen. Es zeigte sich, dass in einem weiten Konzentrationsbereich - einschließlich der stöchiometrischen Zusammensetzung Cu_2MnAl - ferromagnetische Ordnung auftritt, obwohl keines der Legierungselemente ferromagnetisch ist [3]. In den nachfolgenden Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von ternären Mangan-Legierungen gefunden, die eine Heusler-Struktur aufweisen und zudem ferromagnetisch (FM) oder antiferromagnetisch (AF) ordnen. Im Jahre 1984 wurde in der Heusler-Verbindung Ni_2MnGa erstmals eine martensitische Umwandlung beobachtet [4].

Neue Beachtung erlangten die Heusler-Legierungen jedoch erst Anfang der 1990er Jahre als Ullakko die Bedeutung von koexistierender ferromagnetischer Ordnung und martensitischer Umwandlung erkannte und die Kontrolle des Formgedächtnis-Effektes mit Hilfe von externen Magnetfeldern postulierte [5]. Ein Jahr später berichtete er über riesige reversible Magnetfeld-induzierte Dehnungen von ca. 0.2% in Ni_2MnGa [6]. In nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Ga-Legierungen wurden Dehnungen von bis zu 11% beobachtet, die um Größenordnungen jene in magnetostriktiven (0.24%) oder piezoelektrischen (0.1%) Elementen übertreffen [7–9]. Damit bilden die magnetischen Formgedächtnis-Legierungen (MFGL) eine neue Klasse von Aktuatoren und Sensoren, die sich gegenüber den thermischen FGL durch ihre schnelle Reaktionszeit auszeichnen. Die bis heute bekannten Legierungen mit magnetischem FGE sind - bis auf einige wenige Ausnahmen wie Fe_3Pt oder Fe_3Pd - auf die Klasse der Heusler-Verbindungen beschränkt. Zu ihnen gehören Legierungssysteme wie Ni-Mn-Al, Ni-Co-Al, Ni-Co-Ga oder Ni-Fe-Ga [10–14].

Ferromagnetische Heusler-Legierungen werden weiterhin als potentielle Kandidaten sowohl für die Spinelektronik als auch für die magnetische Kühlung bei Raumtemperatur betrachtet. NiMnSb , Ni_2MnSb aber auch Co_2MnSi besitzen halbmetallische Eigenschaften, d.h. es existiert für die Minoritätselektronen eine Bandlücke an der Fermikante entlang spezieller kristallographischer Richtungen [15,16]. Ein elektrischer Strom wird also von einer Sorte Spins getragen. Daher sind diese Legierungen für den Einsatz als Spininjektionsquelle in Spin-sensitiven elektronischen Bauelementen von besonderem Interesse. Ni-Mn-Ga-Legierungen zeigen neben dem MFGE auch bemerkenswerte magnetokalorische Eigenschaften. Unter dem magnetokalorischen Effekt (MKE) versteht man eine Erwärmung oder Abkühlung eines Materials bei Ein- oder Ausschalten eines Magnetfeldes. Der Effekt hängt mit einer Änderung der magnetischen Entropie ΔS_m zusammen und wird im Bereich der magnetischen Umwandlungstemperatur T_C besonders

groß, da hier ein Magnetfeld den größten Einfluss auf die Spinkonfiguration und somit auf die magnetische Konfigurationsentropie hat. Tritt zusätzlich eine strukturelle Phasenumwandlung wie z.B. ein martensitischer Übergang nahe T_C auf, so kann ΔS_m aber auch ΔS_{lat} durch externe Variablen wie z.B. ein Magnetfeld stark variiert werden. Daher zeigen Ni-Mn-Ga-Legierungen wie die riesen-magnetokalorischen Materialien, z.B. $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ - oder MnAs-Legierungen, vergleichbar große magnetokalorische Effekte [17].

Aufgrund der schlechten Werkstoffeigenschaften ist der Einsatz von Heusler-Legierungen in der Praxis oft schwierig. Bis auf wenige Ausnahmen wie den Ni-Co-basierenden Systemen sind die Heusler-Legierungen spröde und die Bearbeitung zu einem fertigen Bauelement äußerst kompliziert. Ziel dieser Arbeit war es daher, neue ferromagnetische Heusler-Systeme zu finden, die eine martensitische Gitterinstabilität aufweisen. Dazu haben wir anhand der bekannten Heusler-Systeme eine eigene Suchstrategie entwickelt, die im anschließenden Kapitel eingehend erläutert wird. Aus einer Reihe möglicher Legierungssysteme haben wir uns letztendlich für die Systeme Ni-Mn-In und Ni-Mn-Sn entschieden und diese bezüglich der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften untersucht. Die strukturellen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Gefügeabbildungen, Röntgendiffraktometrie und elastischer Neutronenstreuung bestimmt. Differentielle Kalorimetrie (DSC) und Magnetisierungsmessungen dienen zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen. Die magnetostriktiven Eigenschaften der bezüglich des MFG Effektes interessanten Legierungen wurden mit Hilfe von Dehnungsmessstreifen bestimmt. Die magnetokalorischen Eigenschaften wurden durch Magnetisierungsmessungen $M(H)$ ermittelt.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im anschließenden Kapitel wird die Auswahl der Legierungssysteme und Konzentrationsreihen begründet. In Kapitel 3 werden die physikalischen Grundlagen zur martensitischen Umwandlung, den Formgedächtnis-Effekten, den strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Ni-Mn-basierenden Heusler-Legierungen sowie des magnetokalorischen Effektes dargestellt. Die experimentellen Details werden in Kapitel 4 beschrieben. Die Präsentation der Ergebnisse und deren Diskussion erfolgt in Kapitel 5 bevor in Kapitel 6 die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst werden.

2. Auswahl der Legierungssysteme und Konzentrationsreihen

Unter einer Heusler-Legierung versteht man eine ternäre Legierung mit einer Cu_2MnAl -Struktur ($L2_1$) wie sie in Abbildung 2.1a dargestellt ist. Die Struktur setzt sich aus vier ineinander geschachtelten kubisch-flächenzentrierten Untergittern zusammen, die um jeweils $\frac{1}{4}$ entlang der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Bei der Zusammensetzung X_2YZ sind die Untergitter $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ mit X -Atomen besetzt, während die Y - und Z -Atome auf den Untergittern $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ bzw. $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ sitzen. Tritt eine Unordnung von Y - und Z -Atomen auf, so geht die $L2_1$ -Überstruktur verloren. An deren Stelle erhält man eine $B2$ -Überstruktur, wie sie in Abbildung 2.1b dargestellt ist. Diese auch als CsCl -Gitter bekannte Überstruktur kann ebenso durch den Austausch von Z -Atomen durch Y -Atome generiert werden. Weitere wichtige geordnete Überstrukturen sind die DO_3 - und die C1_b -Phasen, die in nicht-stöchiometrischen Heusler-basierenden ternären Legierungssystemen auftreten (Abbildung 2.1c,d).

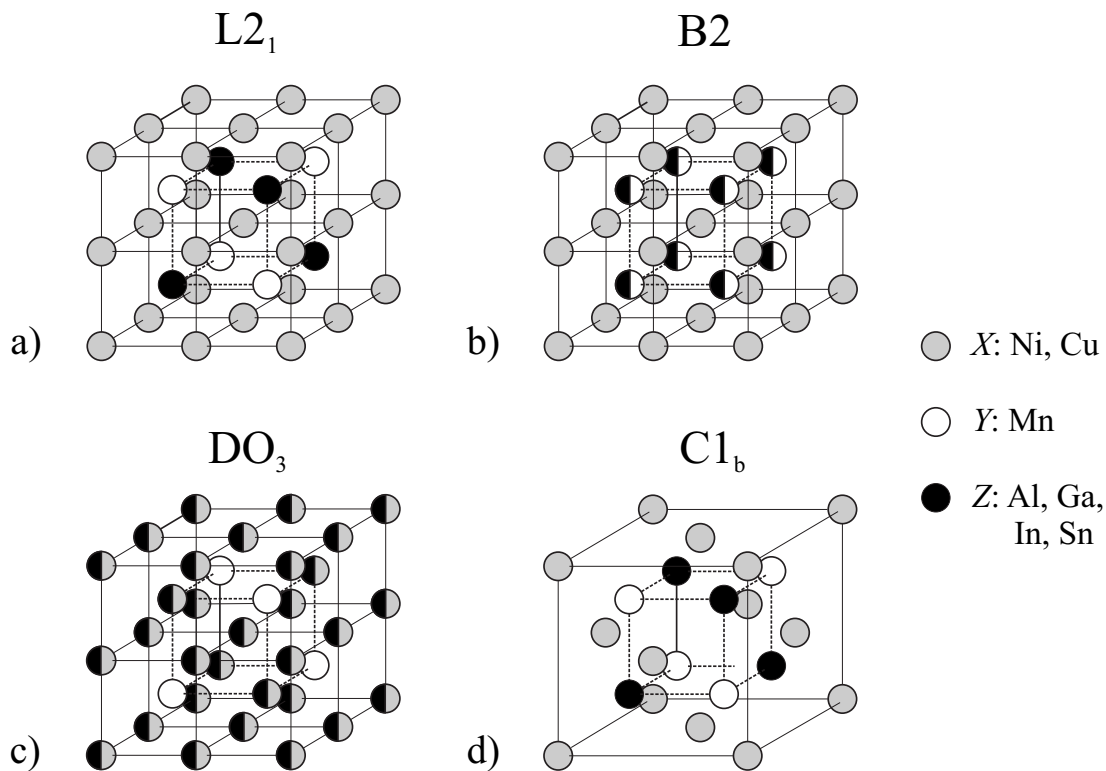


Abb. 2.1: Darstellung der in den Heusler-Systemen auftretenden geordneten Überstrukturen $L2_1$, $B2$, DO_3 und C1_b . Die Atome X , Y und Z sind durch graue, schwarze bzw. weiße Kreise symbolisiert. a) Die $L2_1$ -Phase mit Cu_2MnAl -Struktur, b) Die $B2$ -Phase mit CsCl -Struktur, c) die DO_3 -Phase mit Fe_3Al -Struktur und d) die C1_b -Phase mit CaF_2 -Struktur.

Zur Bildung einer L_{21} -Überstruktur unterliegt die Auswahl der Elemente X , Y und Z dabei wenigen Einschränkungen. Mit Ausnahme der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie den nicht-metallischen Hauptgruppenelementen, sind sowohl Legierungen mit Elementen der Hauptgruppen, der Übergangsmetalle aber auch der Seltenen Erden bisher bekannt. Die Anzahl der möglichen Kombinationen zur Bildung von Heusler-Legierungen ist demnach riesig. Die primäre Aufgabenstellung lautete, wie man aus einer vorgegebenen Anzahl ternärer Legierungssysteme nur solche selektiert, die in einem Teilbereich des Konzentrationsdreieckes ferromagnetisch ordnen und womöglich eine martensitische Umwandlung zeigen. Der Ausgangspunkt war dabei Ni_2MnGa , die einzige ferromagnetische stöchiometrische Heusler-Legierung mit martensitischer Umwandlung. Da der Großteil der heutzutage bekannten Heusler-Systeme ebenfalls Mangan-basierende Verbindungen sind, d.h. Verbindungen der Form $X_2\text{MnZ}$, haben wir die Suche nach neuen Systemen nur auf jene beschränkt [18]. Mit Ausnahme der stöchiometrischen Zusammensetzung sind die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Dreistoffsysteme weitestgehend unbekannt. Lediglich die stöchiometrischen Legierungen sind eingehend untersucht und bezüglich ihrer magnetischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert worden. Diese sollten als ein erster Anhaltspunkt bei unserer Suche behilflich sein. Eine Übersicht der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von $X_2\text{MnZ}$ -Legierungen findet sich in dem Tabellenwerk Landolt-Börnstein [18]. Es werden nur solche Dreistoffsysteme berücksichtigt, die bei stöchiometrischer Zusammensetzung ferromagnetisch sind, deren Curie-Temperatur T_C oberhalb von Raumtemperatur liegt und die eine der in Abbildung 2.1 dargestellten Überstrukturen aufweisen. Diese Anforderungen werden von einer Vielzahl von Heusler-Legierungen erfüllt, die sich überwiegend aus 3d-Übergangselementen (Cu, Ni, Co, Fe, Pd, Rh, Au, Pt und Ir) auf X -Untergittern und Z -Atomen der Hauptgruppen III-V (III: Al, Ga, In und Tl; IV: Ge, Sn und Pb; V: Sb) zusammensetzen.

Nach dieser ersten *groben* Selektion war die Anzahl der in Frage kommenden Dreistoffsysteme weiterhin groß, so dass weitere Auswahlkriterien zur Selektion gefunden werden mussten. Hilfreich bei der Findung neuer Auswahlkriterien war dabei das bekannte und weitestgehend untersuchte ternäre Legierungssystem Ni-Mn-Ga. Anhand dessen wurden strukturelle Merkmale der binären Randsysteme Ga-Mn, Ga-Ni und Mn-Ni herausgearbeitet und Anforderungen an mögliche neue Systeme gestellt. Abbildung 2.2 zeigt das ternäre Zustandsdiagramm für Ni-Mn-Ga bei Raumtemperatur. Die Löslichkeitsgrenzen der binären Gleichgewichtsphasendiagramme Ga-Mn, Ga-Ni und Mn-Ni bei $T=300$ K sind Sammlungen binärer Phasendiagramme von Hansen, Elliot und Shunk entnommen

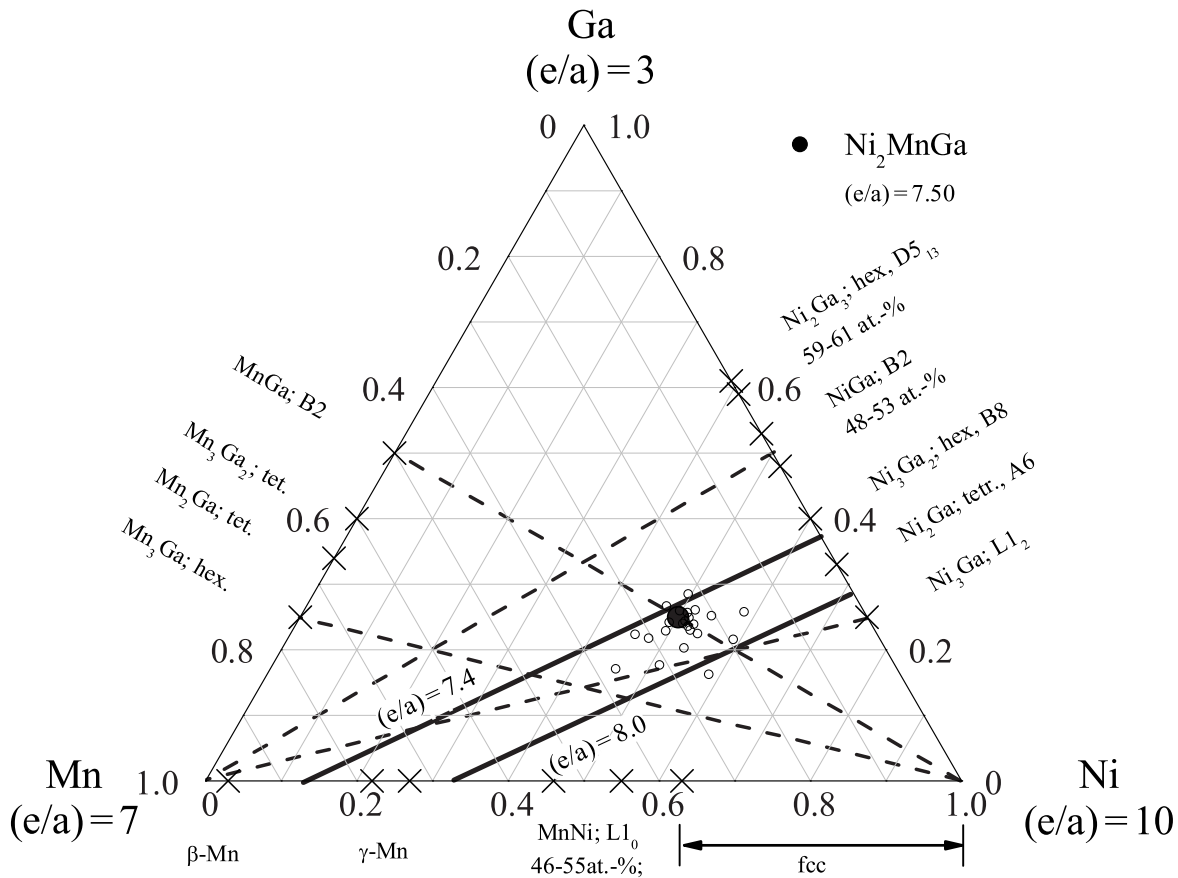


Abb. 2.2: Das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Ni-Mn-Ga bei Raumtemperatur. Die Löslichkeitsgrenzen bei $T=300\text{ K}$ der binären Randsysteme Ga-Mn, Ga-Ni und Mn-Ni sind mit Kreuzen (X) gekennzeichnet [19–21]. Die dick eingezeichnet Linien repräsentieren konstante Valenzelektronenkonzentration $e/a=7.4$ bzw. 8.0 . Die offenen Punkte stellen Legierungen dar, in denen der magnetische Formgedächtnis-Effekt beobachtet wurde.

[19–21]. Die Kristallstrukturen der binären Randphasen sind dabei mannigfaltig. Es treten sowohl kubische, hexagonale als auch tetragonale Kristallstrukturen auf. Unter der Annahme, dass die Kristallstrukturen beim Zulegieren der jeweils gegenüberliegenden Komponente (dargestellt durch die gestrichelten Linien in Abbildung 2.2) erhalten bleiben, so sollte es in einem Konzentrationsbereich um die stöchiometrische Zusammensetzung Ni_2MnGa , zu einer Konkurrenz zwischen der kubischen Heusler-Struktur und nicht-kubischen Phasen kommen. In der Tat sind Ni-Mn-Ga-Legierungen, in denen eine martensitische Umwandlung auftritt und in denen der magnetische Formgedächtnis-Effekt nachgewiesen wurde in einem Konzentrationsbereich um die stöchiometrische Zusammensetzung wieder zu finden (offene Punkte). Die binären Randsysteme der nach der ersten Selektion verbliebenen Dreistoffsysteme wurden daraufhin bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Es stellt sich heraus, dass in den Systemen Ni-Mn-(In,Sn,Sb), Cu-Mn-In(Sn) und Rh-Mn-Sb wegen der Konkurrenz zwischen kubi-

schen und nicht kubischen Kristallstrukturen im Bereich um X_2MnZ martensitische Umwandlungen mit erhöhter Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nicht alle ausgewählten Systeme untersucht werden. Wir konzentrierten uns auf die Ni-Mn-basierenden Legierungssysteme, von denen wir Ni-Mn-Sn und Ni-Mn-In wählten. Die Abbildungen 2.3 bzw. 2.4 zeigen die ternären Zustandsdiagramme für Ni-Mn-Sn bzw. Ni-Mn-In bei Raumtemperatur. Beide Systeme weisen neben kubischen Kristallstrukturen auch tetragonale und hexagonale Phasen in den binären Gleichgewichtsphasendiagrammen auf. Gitterinstabilitäten in einem Konzentrationsbereich um die - jeweils durch einen Punkt symbolisiert - stöchiometrischen Zusammensetzungen Ni_2MnSn bzw. Ni_2MnIn sind nach den vorangegangenen Überlegungen zu erwarten.

Der nächste Schritt war die Auswahl der - ausgehend von $Ni_2MnSn(In) \equiv$

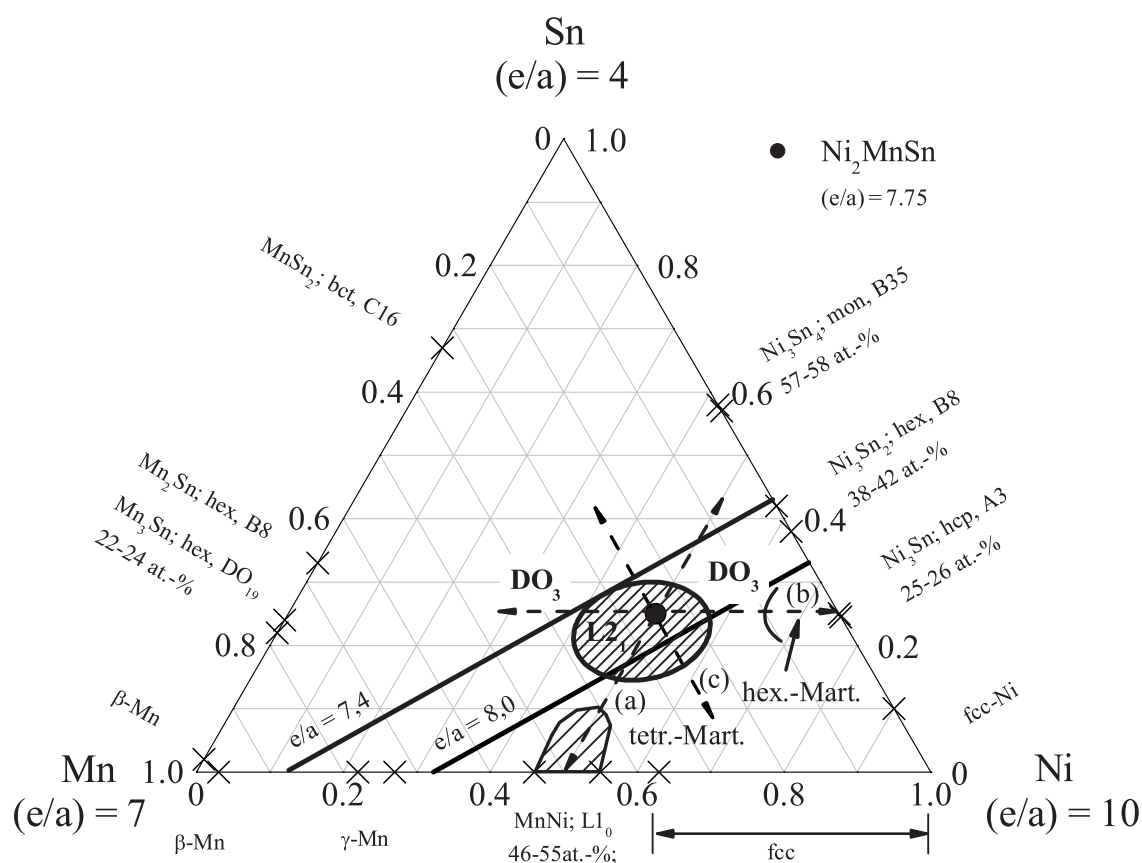


Abb. 2.3: Das Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems Ni-Mn-Sn bei Raumtemperatur. Die Löslichkeitsgrenzen bei $T=300$ K der binären Randsysteme Mn-Ni, Mn-Sn und Ni-Sn sind mit Kreuzen (X) gekennzeichnet [19–21]. Die dick eingezeichnet Linien repräsentieren konstante Valenzelektronenkonzentration $e/a=7.4$ bzw. 8.0 . Erweitert wurde das Diagramm durch die bisher bekannten strukturellen Eigenschaften nicht stöchiometrischer Zusammensetzungen [22,23].

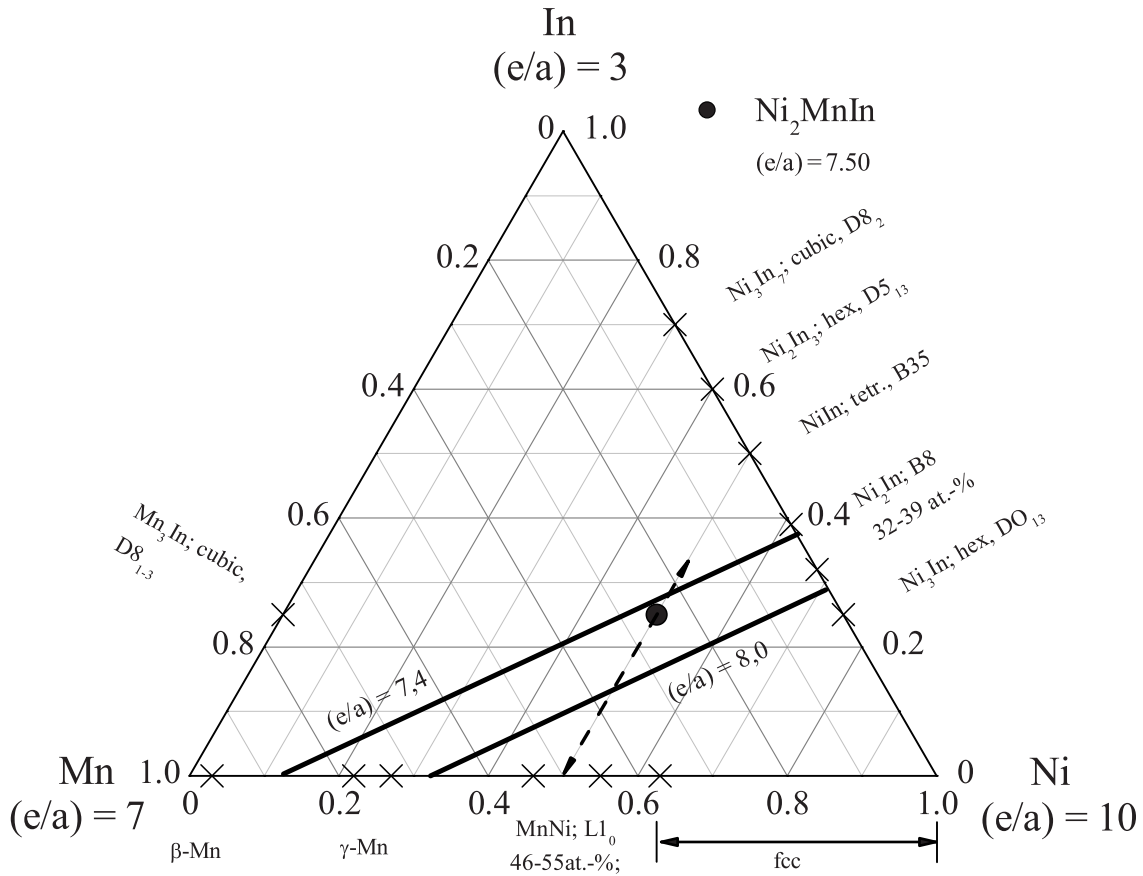


Abb. 2.4: Das Zustandsdiagramm des ternären Legierungssystems Ni-Mn-In bei Raumtemperatur. Die Löslichkeitsgrenzen bei $T=300\text{ K}$ der binären Randsysteme In-Mn, In-Ni und Mn-Ni sind mit Kreuzen (X) gekennzeichnet [19–21]. Die dick eingezeichnet Linien repräsentieren konstante Valenzelektronenkonzentration $e/a=7.4$ bzw. 8.0 . Legierungen mit 50 at.-% Nickel sind als gestrichelte Linie angedeutet, entlang derer die zu untersuchende Konzentrationsreihe gewählt wurde.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}(\text{In}_{25})$ - zu untersuchenden Konzentrationsreihen. Der Einfachheit halber wurden nur solche Legierungsreihen in Betracht gezogen, bei denen die Konzentration jeweils einer Komponente konstant gehalten wird, d.h. entweder 50 at.-% Ni, 25 at.-% Mn oder 25 at.-% Sn(In). Insgesamt ergeben sich daraus sechs Möglichkeiten pro Legierungssystem (gestrichelte Pfeile in Abbildung 2.3). Bei der Auswahl der Konzentrationsreihen wurde eine weitere Einschränkung vorgenommen. Dazu haben wir die Valenzelektronenkonzentration pro Atom e/a als Entscheidungskriterium herangezogen. Heusler-Legierungen gehören zu der Klasse der Hume-Rothery-Legierungen, d.h., ihre physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise Kristallstrukturen oder Übergangstemperaturen sind Funktionen von e/a . Die Valenzelektronenkonzentration ist die gewichtete Summe der Valenzelektronen (VE) pro Atom. Nickel besitzt 10 Valenzelektronen ($4s^23d^8$), Mangan 7 ($4s^23d^5$) und die Elemente der Hauptgruppen IIIA-VA jeweils 3, 4

bzw. 5 s+p-Elektronen. Für Nickel-Mangan-Systeme lautet demnach die Bestimmungsgleichung von e/a :

$$e/a = \frac{10 \cdot c^{Ni}(\text{at.} - \%) + 7 \cdot c^{Mn}(\text{at.} - \%) + VE^Z \cdot c^Z(\text{at.} - \%) }{c^{Ni}(\text{at.} - \%) + c^{Mn}(\text{at.} - \%) + c^Z(\text{at.} - \%)}. \quad (1)$$

Abbildung 2.5 zeigt die martensitischen Starttemperaturen M_s verschiedener Ni-Mn-Al und Ni-Mn-Ga-Legierungen als Funktion von e/a [24–28]. Tatsächlich besteht ein linearer Zusammenhang zwischen M_s und e/a . Von technischer Relevanz sind nur Legierungen, deren Umwandlungstemperaturen in einem Temperaturintervall um Raumtemperatur liegen. Dem entspricht das Intervall der Valenzelektronenkonzentration von $7.4 \leq e/a \leq 8.0$, welches durch vertikale Pfeile in Abbildung 2.5 angedeutet ist. In den Abbildungen 2.2 bis 2.4 wird dieses Intervall $7.4 \leq e/a \leq 8.0$ durch die dick eingezeichneten Linien konstanter Elektronenkonzentration begrenzt. Zieht man dies als weitere Einschränkung hinzu, so bleiben in erster Auswahl nur drei Konzentrationreihen pro Sys-

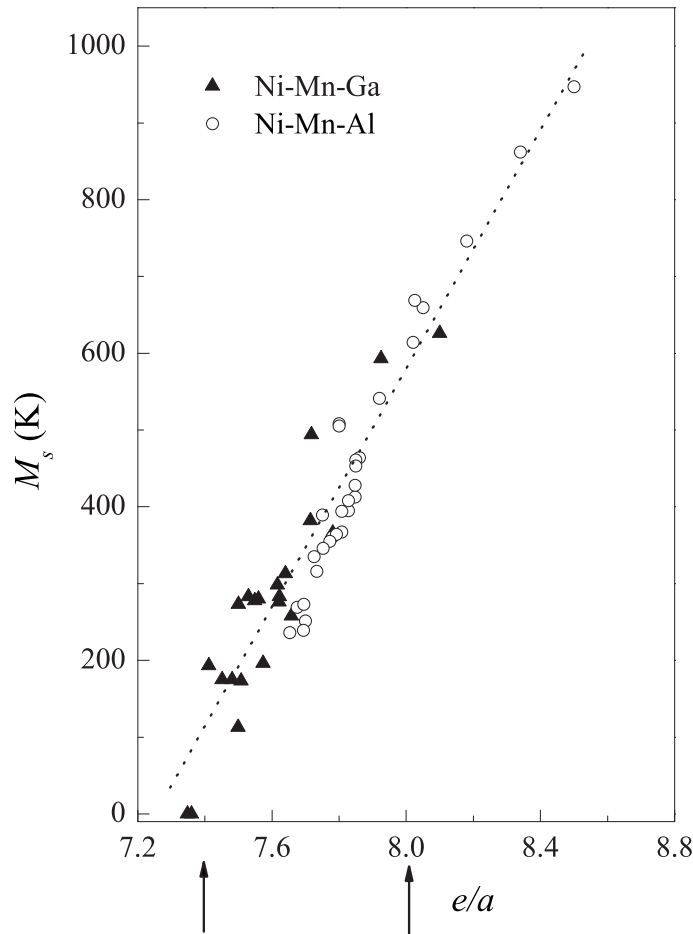


Abb. 2.5: Martensitische Starttemperaturen M_s als Funktion der Valenzelektronenkonzentration pro Atom e/a der bekannten Legierungssysteme Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Al [24–28].

tem bestehen: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}(\text{Sn}_{25})\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}(\text{Sn}_{25})\text{-Ni}_{75}\text{In}_{25}(\text{Sn}_{25})$ und (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}(\text{Sn}_{25})\text{-Ni}_{75}\text{Mn}_{25}$. Die Konzentrationsreihe (c) haben wir zunächst zurückgestellt. Der Grund dafür ist, dass Mangan der Träger des magnetischen Momentes ist (siehe Kapitel 3.2) und somit in Abhängigkeit der Zusammensetzung keine signifikanten Änderungen der magnetischen Eigenschaften zu erwarten sind.

Für das Dreistoffsystem Ni-Mn-Sn wurden die Konzentrationsreihen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}\text{-Ni}_{75}\text{Sn}_{25}$ bereits gegen Ende der 1970er und Anfang der 1980er Jahre hinsichtlich der magnetischen und strukturellen Eigenschaften untersucht [22,23]. Es zeigte sich, dass entlang beider Konzentrationsreihen martensitische Gitterinstabilitäten existieren. Die Symmetrie der Tieftemperaturphasen Mangan-reicher Legierungen entlang $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ist tetragonal, während in Mangan-armen Legierungen entlang $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}\text{-Ni}_{75}\text{Sn}_{25}$ eine hexagonale Symmetrie beobachtet wurde.

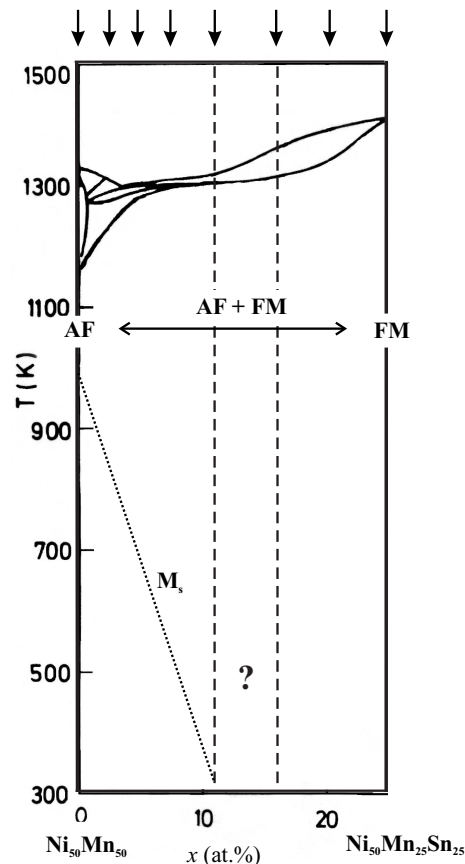


Abb. 2.6: Das quasi-binäre Gleichgewichtsphasendiagramm der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ für $5 \text{ at.-%} \leq x \leq 25 \text{ at.-%}$. Die Pfeile kennzeichnen die von Wachtel et al. untersuchten Legierungen [22]. Der Verlauf der M_s -Temperaturen Mangan-reicher Legierungen ist als gepunktete Linie eingezeichnet. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ist ferromagnetisch (FM), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ist ein Antiferromagnet (AF). Im Zwischenkonzentrationsbereich koexistieren sowohl FM und AF Wechselwirkungen.

Der hexagonale Martensit existiert, wie in Abbildung 2.3 eingezeichnet, in einem Konzentrationsbereich bis ca. 10 at.-% Mangan. T_C nimmt von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ mit abnehmendem Mangan-Gehalt kontinuierlich ab, so dass martensitische Mangan-arme Legierungen erst bei tiefen Temperaturen unterhalb von $T_C=150$ K ferromagnetisch ordnen.

Die Ergebnisse für die Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}\text{-Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ sind in dem quasi-binären Gleichgewichtphasendiagramm (Abbildung 2.6) zusammengefasst [22]. Die von Wachtel et al. untersuchten Legierungen sind durch Pfeile symbolisiert. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ordnet bei $T_C \approx 340$ K ferromagnetisch während die geordnete Phase von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ eine antiferromagnetische Ordnung aufweist. Im Zwischenkonzentrationsbereich koexistieren sowohl FM- als auch AF- Wechselwirkungen, wobei bis zu einer Konzentration von 11 at.-% Sn die FM Ordnung dominiert. Für kleinere Zinn-Konzentrationen überwiegen antiferromagnetische Wechselwirkungen. Der Martensit mit tetragonaler Symmetrie wird für Zinn-Konzentrationen kleiner als 11 at.-% beobachtet. Der Verlauf der M_s -Temperaturen ist als gepunktete Linie in Abbildung 2.6 dargestellt. M_s nimmt mit zunehmender Zinn-Konzentration (abnehmendem e/a) ab und beträgt für 11 at.-% Sn ca. 380 K. Extrapoliert man den Verlauf von M_s zu höheren Zinn-Konzentrationen, so wird erwartet, dass Legierungen im Intervall 11-16 at.-% Zinn ebenfalls eine martensitische Umwandlung zeigen. Die martensitische Umwandlung sollte dann - bei simultaner ferromagnetischer Ordnung - bei Raumtemperatur oder darunter zu beobachten sein. Im Hinblick koexistierender Gitterinstabilität und ferromagnetischer Ordnung ist diese Konzentrationsreihe von besonderer Bedeutung und Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Für eine systematische Untersuchung wählten wir $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen mit $5 \text{ at.-%} \leq x \leq 25 \text{ at.-%}$, wobei das zuvor genannte Konzentrationsintervall durch zwei Legierungen mit 13 at.-% bzw. 15 at.-% abgedeckt wurde.

Für das Dreistoffsystem Ni-Mn-In wurden bisher keine Untersuchungen der martensitischen und strukturellen Eigenschaften an nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen vorgenommen. Daher war für Ni-Mn-In keine weitere Selektion der Legierungsreihen möglich. Indium hat drei Valenzelektronen und somit eines weniger als Zinn. Um mögliche Unterschiede oder Gemeinsamkeiten zu Ni-Mn-Sn und dem isoelektronischen System Ni-Mn-Ga heraus zu arbeiten, wählten wir die Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ mit konstantem Nickel-Gehalt und variierten die Indium-Konzentration in einem Intervall $5 \text{ at.-%} \leq y \leq 25 \text{ at.-%}$ (Abbildung 2.4).

3. Grundlagen

3.1 Die martensitische Umwandlung

Eine martensitische Umwandlung ist eine diffusionslose fest-fest-Phasenumwandlung 1. Ordnung mit Anfangs- und Endprodukten verschiedener Symmetrie, wobei die Hochtemperaturphase (Austenit) zumeist die höhere Symmetrie als die Tieftemperaturphase (Martensit) aufweist [29]. Im Allgemeinen wird eine diffusionslose Umwandlung durch Kombination von Scherungen, Dilatationen (Kontraktionen) aber auch durch so genanntes *Shuffle* des Hochtemperaturgitters realisiert. Bei Scherungen wird der Martensit entlang einer Ebene geschert. Innerhalb dieser Scherebene, die auch invariante Ebene genannt wird, bleiben alle Vektoren erhalten und werden weder in ihrer Richtung noch in ihrer Länge modifiziert. Die Grenzfläche zwischen Martensit und Austenit, die in diesem Fall mit der Scherebene zusammenfällt, wird *Habitus*-Ebene genannt. Hingegen versteht man unter *Shuffle* die Verschiebungen von Netzebenen relativ zueinander. Nach einer Klassifizierung von Cohen et al. aus dem Jahre 1979 unterscheidet sich die martensitische Umwandlung von allen anderen diffusionslosen Phasenübergängen dadurch, dass der dominante Umwandlungsmechanismus die Scherung des Gitters ist und die Kinetik und Morphologie durch die Verzerrungsenergie bestimmt wird [30].

Da der martensitische Phasenübergang eine Umwandlung erster Ordnung ist, wird er durch Keimbildung und Keimwachstum charakterisiert. Die Keime für das Einsetzen der martensitischen Umwandlung sind Kristallbaufehler im austenitischen Gitter

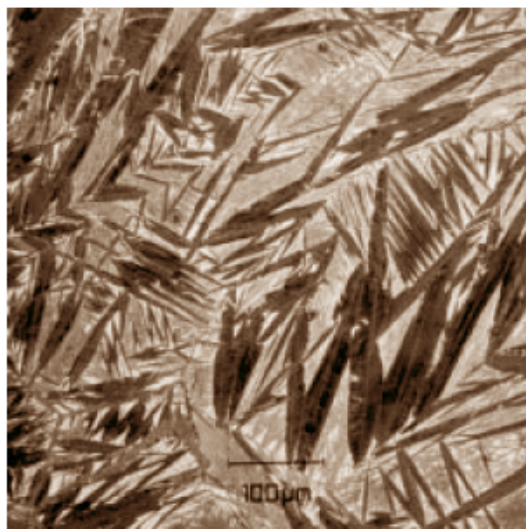


Abb. 3.1: Gefügeabbildung einer Fe-Ni-Legierung im martensitischen Zustand.

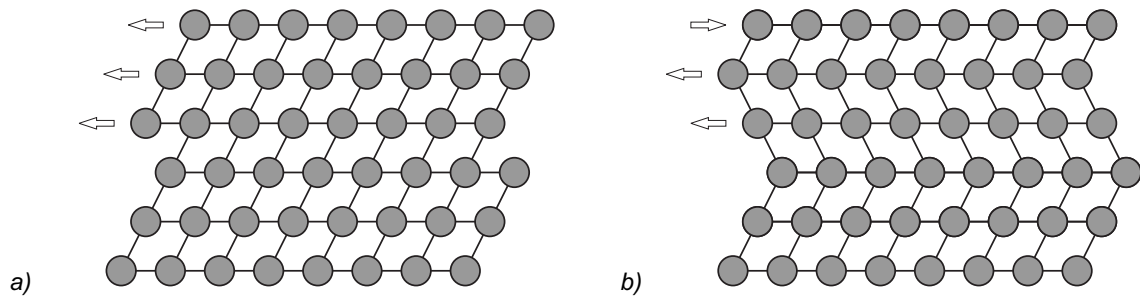


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der auftretenden gitterinvarianten Verformungen als Folge von inneren Spannungen. a) Gleiten von Netzebenen und b) die Zwillingsbildung.

und/oder die Oberfläche der Probe. Die Keime wachsen bei fortschreitender Abkühlung innerhalb der umgebenden Austenit-Matrix. Der Martensit tritt dabei in Form von Platten, Nadeln oder auch Linsen auf, welches zu charakteristischen Verwerfungen an der Oberfläche der Probe führt und beispielhaft in Abbildung 3.1 für eine Fe-Ni-Legierung dargestellt ist. Da beide Phasen unterschiedliche Symmetrien besitzen und daher i.A. verschiedene Volumina V_M bzw. V_A aufweisen, entstehen bei der Umwandlung große innere Spannungen. Die Spannungen werden im Kristallgitter sowohl elastisch als auch plastisch durch gitterinvariante Verformungen untergebracht. Neben der Erzeugung von Fehlstellen sind diese im wesentlichen das Abgleiten von Netzebenen und die Zwillingsbildung wie sie in Abbildung 3.2 skizziert sind. Die Erzeugung von Fehlstellen aber auch Abgleitungen sind irreversible Prozesse und führen zu einer plastischen Verformung. Bei der Zwillingsbildung wird eine Kristallstruktur an einer Ebene, der so genannten Zwillings Ebene, gespiegelt. In diesem Fall erfolgt der Abbau der Verzerrungsenergie elastisch. Die Bereiche verschiedener Orientierung aber gleicher Kristallstruktur werden martensitische Varianten genannt. So erzeugt die Umwandlung eines kubischen Gitters in eine tetragonale Phase, wie sie in Ni-Mn-basierende Heusler-Legierungen auftritt, drei Varianten. Die tetragonale c -Achse liegt nach der Umwandlung zu gleichen Teilen parallel zu den drei kubischen Achsen. Die Zwillingsgrenzen sind die sechs $\{110\}$ -Ebenen wodurch sechs Zwillingsgrenzensysteme festgelegt werden.

Während der Umwandlung ändern sich eine Reihe physikalischer Größen. Die für die martensitische Umwandlung charakteristischen Umwandlungstemperaturen können anhand der Temperaturabhängigkeiten dieser Größen bestimmt werden. Die geläufigsten Methoden sind dabei die Dilatometrie, die Kalorimetrie, Widerstandsmessungen oder im Falle magnetischer Proben auch Magnetisierungsmessungen. Abbildung 3.3 zeigt den schematisch dargestellten Verlauf einer solchen Messung als Funktion der Temperatur im Bereich des martensitischen Überganges. Von hohen Temperaturen startend setzt die

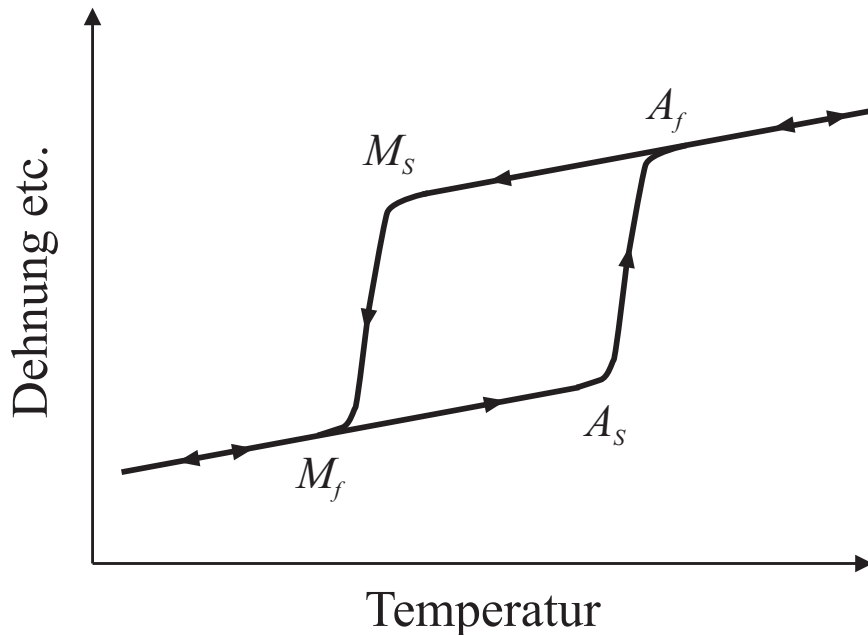


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit physikalischer Größen im Bereich der martensitischen Umwandlung.

martensitischen Umwandlung bei der Martensit-Starttemperatur M_s ein und endet bei der Martensit-Endtemperatur M_f . Da die Keimbildungsenergie von der Verzerrungsenergie bestimmt wird, kommt es zu einer Unterkühlung bzw. zu einer Überhitzung. Dieses äußert sich in einem hysteretischen Verhalten der zu messenden physikalischen Größe. Die Rückumwandlung setzt bei der Austenit-Starttemperatur A_s ein und endet bei der Austenit-Endtemperatur A_f .

Die thermische Hysterese ΔT kann entweder ein kleines oder ein großes Temperaturintervall umfassen. Man unterscheidet diesbezüglich zwischen einer thermoelastischen und einer nicht-thermoelastischen Umwandlung. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei die Volumendifferenzen von Austenit V_A und Martensits V_M sowie der Ordnungsgrad des Austenits. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 3.4 die Umwandlungstemperaturen magnetischer Eisen-basierender- und nicht-magnetischer Cu-Zn-Hume-Rothery-Legierungen als Funktion von e/a schematisch gegenübergestellt [31]. Eisen-Legierungen mit martensitischer Umwandlung haben (bis auf Fe_3Pt) einen ungeordneten kfz-Austenit und wandeln bei Abkühlung in eine krz-Struktur um. Das Volumen des Austenits ist kleiner als das des Martensits. Die M_s -Temperaturen und die thermische Hysterese steigen mit e/a an, so dass ΔT einige hundert Kelvin betragen kann [32]. Nur in geordnetem Fe_3Pt mit Cu_3Au -Struktur wurde thermoelastisches Verhalten nachgewiesen [33]. Im Hinblick auf die Formgedächtnis-Effekte, insbesondere den magnetischen Form-

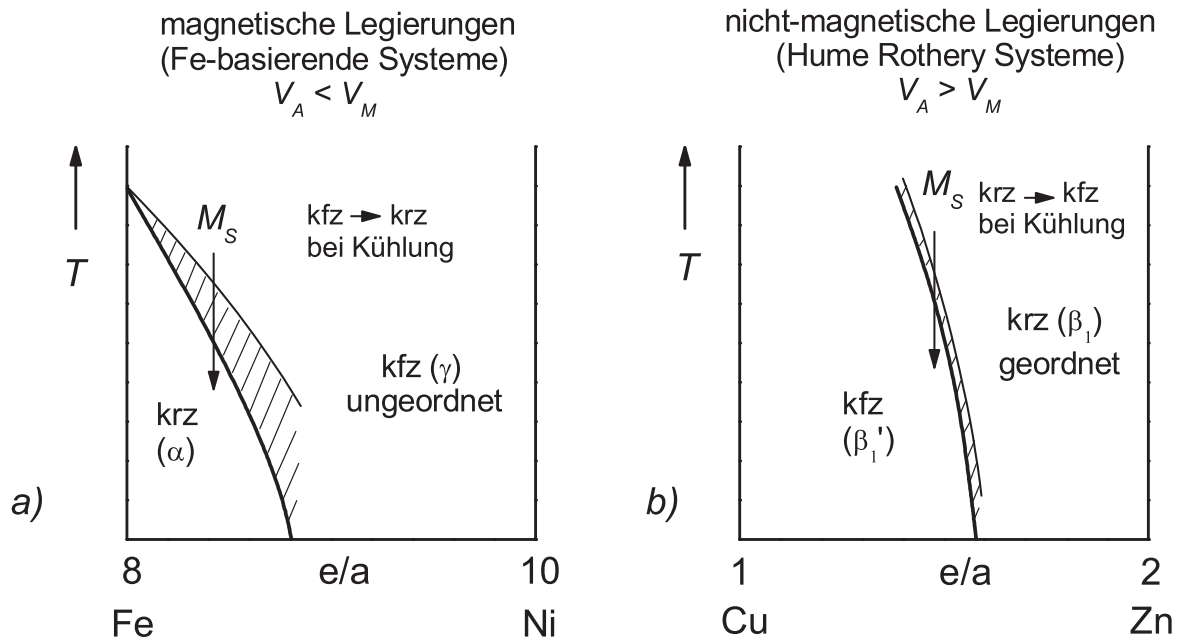


Abb. 3.4: Schematische Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen in a) magnetischen Fe-basierenden Systemen und b) nicht-magnetischen Hume-Rothery-Legierungen [31].

gedächtnis-Effekt, sind die thermoelastischen Umwandlungen von besonderem Interesse. ΔT beträgt bei einer thermoelastischen Umwandlung, wie z.B. in nicht-magnetischen Cu-Zn-Legierungen, nur wenige Kelvin (Abbildung 3.4b). Der geordnete Austenit hat ein krz-Gitter mit größerem Volumen als der ksz-Martensit.

Allgemein wird die Größe der thermischen Hysterese aber auch die Form der Hystereseschleife in Abbildung 3.3 durch die treibende Kraft der Umwandlung bestimmt. Die treibende Kraft resultiert aus der Differenz der Gibbs'schen freien Energien $\Delta G = G_A - G_M$ von Austenit G_A und Martensit G_M und begünstigt den Zustand niedrigster Energie. Die Gibbs'schen freien Energien der jeweiligen Phasen setzen sich aus einem chemischen Anteil G_c und einem nicht-chemischen Anteil G_{nc} zusammen. In den chemischen Anteil ΔG_c fließen Beiträge der verschiedenen Kristallstrukturen und der chemischen Ordnung von Austenit und Martensit ein. Der nicht-chemische Beitrag ΔG_{nc} gliedert sich in zwei Anteile. Der erste wird benötigt, um die martensitischen Varianten mit Volumen V_M innerhalb der austenitischen Matrix mit Volumen V_A unterzubringen. Falls der Abbau der dabei entstehenden Spannungen elastisch erfolgt, so wird die Verzerrungsenergie sowohl während der Umwandlung als auch im martensitischen Zustand elastisch gespeichert und bei der Rückumwandlung wieder freigesetzt. Ein Maß für die elastische Verzerrungsenergie der Umwandlung ist die Steigung der Hystereseschleife, d.h. je größer die Energie desto größer die Steigung. Der zweite Beitrag entsteht durch

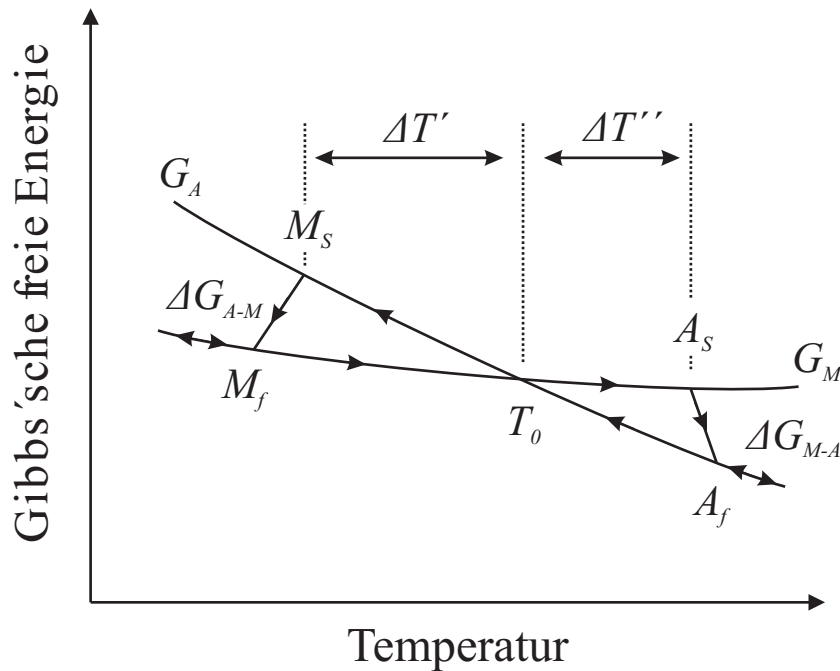


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Gibbs'schen freien Energie als Funktion der Temperatur.

innere Reibung. Die innere Reibung ergibt sich aus der Existenz von Energiebarrieren, die zur Bewegung von Austenit/Martensit-Grenzflächen während des Wachstums und Schrumpfen von martensitischen Varianten überwunden werden müssen. Dieser Beitrag zur Gibbs'schen freien Energie, der die Größe der thermischen Hysterese bestimmt, ist dissipativer Natur und repräsentiert den irreversiblen Anteil von ΔG .

Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen freien Energie des Martensits $G_M(T)$ und des Austenits $G_A(T)$ im Temperaturbereich der strukturellen Umwandlung. Die so genannte Gleichgewichtstemperatur T_0 ist durch den Schnittpunkt der Gibbs'schen freien Energien beider Phasen definiert. Für $T > T_0$ ist der Austenit, für $T < T_0$ der Martensit thermodynamisch stabil. Im Stabilitätsbereich des Austenits ist die treibende Kraft ΔG_{M-A} positiv, im Stabilitätsbereich des Martensits ($T < T_0$) ist ΔG_{A-M} negativ. Wegen der aufzubringenden Keimbildungsenergie setzt die Umwandlung nicht bei T_0 , sondern erst nach einer Unterkühlung bzw. Überhitzung der Probe um ein Temperaturintervall $\Delta T'$ ($\Delta T''$) bis M_s (A_s) ein. Die Temperaturintervalle $\Delta T'$ und $\Delta T''$ sind aber nicht notwendigerweise gleich groß, da hier die Rolle der elastischen Verzerrungsenergie zum tragen kommt. Insbesondere bei der Zwillingbildung wird ein großer Teil der Verzerrungs- und Grenzflächenenergie elastisch gespeichert und bei der Rückumwandlung freigesetzt. Sowohl Verzerrungs- als auch Grenzflächenenergie sind positive Beiträge zur Gesamtenergie und bewirken eine Erhöhung von ΔG bei der

Transformation Austenit-Martensit und eine Reduktion bezüglich der Rückumwandlung. Im Allgemeinen ist daher $\Delta T'$ größer als $\Delta T''$. Eine weitere Folge der elastischen Verzerrungsenergie ist die endliche Steigung der Hysterese, d.h. $M_s \neq M_f$ und $A_s \neq A_f$.

Eine weitere Eigenschaft thermoelastischer Umwandlungen ist die kristallographische Reversibilität nach einem Durchlauf der Hystereseschleife (Austenit - Martensit - Austenit). In diesem Fall sind die nicht-chemischen Beiträge zur Gesamtenergie gering. Der Martensit kann innerhalb des Austenits mit abnehmender Temperatur wachsen bzw. bei der Rückumwandlung schrumpfen. Im Gegensatz dazu verhindern große Grenzflächen- und Verzerrungsenergien ein ungestörtes Wachstum (Schrumpfen) des Martensits bzw. Austenits. Die Grenzfläche zwischen Martensit und Austenit ist unbeweglich, d.h. bei weiterer Abkühlung (Erwärmung) kann die Umwandlung nur durch die Nukleation weiterer Keime im Austenit (Martensit) fortschreiten. Die neu gebildeten Keime sind dabei im Allgemeinen willkürlich orientiert. Daraus folgt, dass bei nicht-thermoelastischen Umwandlungen das Gefüge des Austenits nach einem vollen Durchlauf der Hysterese sich vom dem Ursprünglichen unterscheidet und die Hystereseschleife nicht geschlossen ist. Im Gegensatz dazu wird bei einer thermoelastischen Umwandlung das ursprüngliche Hochtemperaturgefüge wieder hergestellt. Begünstigt wird dies durch die Ordnung des Gitters (alle Atome haben immer, egal ob Austenit oder Martensit die gleichen Nachbarn) und kleine Werte von $\Delta V = V_A - V_M$. Dies ist der Grund warum die Formgedächtnis-Effekte nur in Legierungssystemen mit thermoelastischer Umwandlung auftreten.

3.2 Strukturelle und magnetische Eigenschaften Nickel-Mangan-basierender Heusler-Legierungen

Strukturelle Eigenschaften

In diesem Kapitel sind die strukturellen und magnetischen Eigenschaften Nickel-Mangan-basierender Ni-Mn-*Y* Heusler-Systemen mit *Y* aus den Hauptgruppen IIIA-VA zusammengefasst. Die stöchiometrische Legierungen zeigen L₂₁-Überstruktur (Abbildung 2.1a). Die Verteilung der Atome auf die Untergitter erfolgt mit einem gewissen Ordnungsgrad. In Systemen mit *Y* aus den Hauptgruppen IIIA und IVA (Al, Ga, In bzw. Sn) wird eine Unordnung zwischen den Mangan- und Hauptgruppenplätzen bevorzugt [22,34]. Der für die L₂₁-Phasen durch Neutronenstreuung bestimmte Ordnungsgrad ist im Allgemeinen hoch und nimmt Werte von ca. 90% oder größer an [35,36]. Die L₂₁-Phase ist nur für Temperaturen kleiner als die Ordnungstemperatur T_{B2-L21} thermodynamisch stabil. Oberhalb von T_{B2-L21} stellt sich eine völlige Unordnung zwischen den Mn- und *Y*-Untergittern ein, was der B2-Struktur entspricht (Abbildung 2.1b). T_{B2-L21} ist Konzentrationsabhängig und kann sich dabei von System zu System deutlich unterscheiden. Für Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅ (Ni₂MnGa) beträgt $T_{B2-L21} \sim 1070$ K, für Ni₅₀Mn₂₅Al₂₅ ist $T_{B2-L21} \sim 770$ K [26,37]. Aufgrund der niedrigen Ordnungstemperatur und der daraus deutlich reduzierten Ordnungskinetik im Falle von Ni₅₀Mn₂₅Al₂₅, ist es bisher nicht gelungen, eine geordnete L₂₁-Phase zu präparieren [38]. Bei noch höheren Temperaturen sollte der B2-Kristall durch Unordnung aller beteiligten Atome in die kubisch raumzentrierte A2-Phase übergehen. Die Existenz der A2-Phase bei hohen Temperaturen wurde nur in Ni₅₀Mn₂₅Al₂₅ bei $T_{A2-B2} = 1200$ K beobachtet, nicht aber in Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅ [39]. Hier liegt die berechnete Ordnungstemperatur oberhalb des Schmelzpunktes, so dass die Schmelze direkt in die geordnete B2-Struktur kondensiert [37,40]. In Ni₅₀Mn₂₅In₂₅ (Sn₂₅,Sb₂₅) wurde die Existenz einer möglichen A2-B2-Ordnungseinstellung bisher noch nicht untersucht.

Entfernt man sich von der stöchiometrischen Zusammensetzung, so treten weitere Überstrukturen auf, z.B. eine DO₃-Phase in nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Sn-Legierungen. Diese sog. Fe₃Al-Struktur (Abbildung 2.1c) kommt bei einem Überangebot einer Komponente und gleichzeitiger Ni/Mn- oder Ni/*Y*-Unordnungen zustande. Dass Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅ und Ni₅₀Mn₂₅Sb₂₅ eine Ni/Mn bzw. Ni/*Y*-Unordnung aufweisen, wurde von Szytuła et al. gezeigt [35,41]. Im System Ni-Mn-Sb tritt weiterhin für Konzentrationen in der Umgebung der equiatomaren Zusammensetzung NiMnSb eine C1₆-Überstruktur auf. In Abbildung 2.1d ist ein solches Flußspatgitter (CaF₂) dargestellt, bei dem die

einzigste Änderung verglichen zur $L2_1$ -Phase darin besteht, dass das Nickel-Untergitter $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ unbesetzt bleibt.

Das Auftreten einer martensitischen Umwandlung in einer Nickel-Mangan-basierenden Heusler-Legierung wurde erstmals 1984 von Webster et al. an $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ beobachtet [4]. $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ ist bis heute die einzige bekannte martensitisch umwandelnde stöchiometrische Heusler-Legierung. Die Umwandlung tritt unterhalb der Curie-Temperatur $T_C=376$ K bei $M_s=202$ K auf. Der Austenit hat eine kubische Heusler-Struktur ($a=5.825$ Å), der Martensit ist tetragonal raumzentriert (trz). Die entlang [001] gestauchte und senkrecht dazu gestreckte $L2_1$ -Elementarzelle hat bei tiefen Temperaturen die Gitterkonstanten $a=5.920$ Å und $c=5.560$ Å und bemerkenswerterweise $c/a \simeq 0.94 < 1$ [4]. In den Diffraktogrammen treten des Weiteren Reflexe sehr schwacher Intensität (< 3 %) auf, die auf eine langperiodische Überstruktur hindeuteten. Weitere Untersuchungen der martensitischen Phase zeigten, dass eine Modulation des Gitters entlang [110] der trz-Zelle mit einer Periodizität von 5 Netzebenen auftritt [42]. Zur Beschreibung der auftretenden unmodulierten bzw. modulierten Phasen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine um 45° gedrehte trz-Zelle (trz') zu verwenden, deren relative Lage bezüglich der trz-Zelle in Abbildung 3.6a dargestellt ist [43]. Die Projektion der halben trz'-Zelle mit den neuen Gitterkonstanten $c' = c$ und $a' = a/\sqrt{2}$ auf die (001)-Ebene ist in Abbildung 3.6b skizziert. Bei einer Shuffle-artigen Modulation entlang [110] mit einer Periode von 5 Netzebenen werden benachbarte (110)-Ebenen entlang $[1\bar{1}0]$ in Form einer statischen Welle relativ zueinander verschoben, so dass jede fünfte Netzebene in Ruhelage bleibt. In der Literatur wird diese modulierte Struktur als 5M bezeichnet [44]. Die Zahl 5 gibt dabei die Periodizität wieder, während der Buchstabe M für die Sinus-Modulation steht. Unter Berücksichtigung der $L2_1$ -Ordnung des Austenits setzt sich die Elementarzelle aus zwei Perioden zusammen (Abbildung 3.6c). Nach der Notation von Otsuka et al. wird diese Struktur als 10O bezeichnet [45]. Die Zahl 10 gibt dabei die Anzahl der dicht gepackten Ebenen pro Einheitszelle an und der Buchstabe O die Symmetrie, hier: Orthorhombisch. Der Vorteil dieser Schreibweise ist der, dass die Symmetrie der Elementarzelle wiedergegeben wird.

Neben den Shuffle-artigen Modulationen findet man des Weiteren eine Beschreibung durch die Stapelung dicht-gepackter {110}-Ebenen [46]. Als Beispiel hierfür zeigt Abbildung 3.6d eine Einheitszelle mit Periodizität 5 aber mit Stapel-artiger Modulation. Die Stapelfolge ist $3\bar{2}3\bar{2}$ und wird nach der Notation von Zdanov, die zwar die richtige Stapelfolge aber *nicht* die Symmetrie der Einheitszelle wiedergibt, mit $(3\bar{2})_2$ bezeichnet [29]. Diese in nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Ga-Legierungen gefundene Einheitszelle

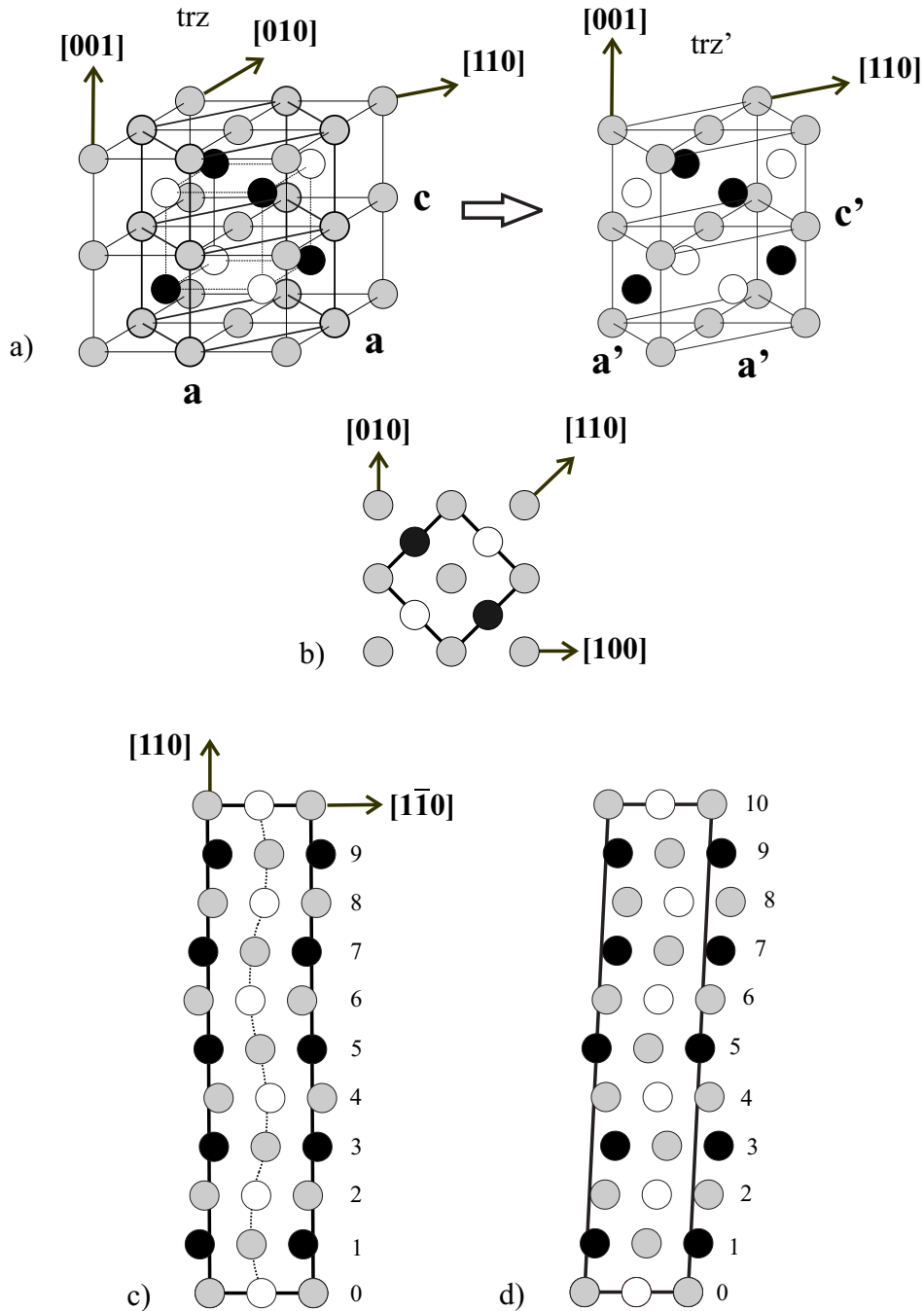


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der modulierten 5M (100)- und 10M-Einheitszelle zur Erläuterung der in Nickel-Mangan basierenden Heusler-Legierungen auftretenden Tieftemperaturphasen. a) Die zur Beschreibung der modulierten Einheitszellen benutzte trz' -Zelle, sowie deren Lage innerhalb der homogen verformten trz -Zelle. b) Projektion der halben trz' -Zelle auf die (001)-Ebene zur Verdeutlichung der Orientierungsbeziehung zwischen der trz - und trz' -Zelle. c) Projektion einer halben 100-Zelle mit Shuffle-artiger Modulation und Periodizität 5 (5M) auf die (001)-Ebene. d) Projektion einer halben 10M-Zelle mit Stapel-artiger Modulation und Periodizität 5 ($3\bar{2}_2$) auf die (001)-Ebene.

ist monoklin und wird nach der neuen Schreibweise, die im Folgenden ausschließlich benutzt wird, mit 10M bezeichnet [66]. Der von 90° verschiedene Winkel der monoklinen Einheitszelle liegt in einem Intervall $90^\circ < \beta < 91.5^\circ$, welches eine Unterscheidung zwischen den Modulationstypen als schwierig gestaltet. Selbst mit Hilfe hochauflösender Elektronenmikroskopie ist eine eindeutige Differenzierung nicht möglich [48].

Ni-Mn-Ga-Legierungen zeigen neben der von Martynov gefundenen 10O-Phase weitere entweder thermisch oder mechanisch induzierte Phasen. So wurden in Ni_2MnGa neben der 10O-Struktur ferner die modulierte 14O-Struktur (Periodizität 7) und eine unmodulierte tetragonale Struktur beobachtet [49–51]. Die unmodulierte, tetragonal verzerrte Heusler-Struktur kann dabei auch als *doppel-L1₀*-Struktur (2M) mit $c' = c$ und $a' = \sqrt{2}a$ ($c/a > 1$) beschrieben werden, wobei das Koordinatensystem aus Abbildung 3.6b zugrunde gelegt ist. In nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Al-Legierungen wurden des Weiteren thermisch-induzierte Phasen mit Periodizitäten von 10 ($5\bar{5}$), 12 ($5\bar{2}3\bar{2}$) und 14 ($7\bar{5}$) Netzebenen beobachtet [24,46,48,52,53]. Die sich einstellende Kristallstruktur ist dabei von der Zusammensetzung, d.h. von e/a abhängig. Um eine systematische Einteilung der auftretenden Strukturen vorzunehmen, hat es sich als nützlich erwiesen, das Verhältnis von M_s zu T_C zusammen mit e/a zu betrachten [54]. Es zeigt sich, dass bei einer Valenzelektronenkonzentration von $e/a=7.7$ ein kritischer Wert in Ni-Mn-Ga-Legierungen erreicht ist, bei dem die $M_s(e/a)$ - und $T_C(e/a)$ -Verläufe einen Schnittpunkt aufweisen [55]. Tsuchiya et al. beobachteten einen kritischen Wert von $7.61 < e/a < 7.62$ [56]. Oberhalb der kritischen Valenzelektronenkonzentration, bei dem $T_C < M_s$ ist, tritt ausschließlich die unmodulierte Phase auf, während für $M_s \leq T_C$ sowohl die unmodulierte als auch modulierte Phasen beobachtet werden [55]. Eine weitere Unterscheidung kann mit Hilfe von M_s vorgenommen werden. Die 10M-Struktur findet man ausschließlich in Legierungen mit Übergangstemperaturen weit unterhalb von Raumtemperatur, während solche, die bei Raumtemperatur umwandeln, eine 14M oder eine unmodulierte Tieftemperaturphase zeigen [57].

Precursor-Phänomene

In einem kleinen Valenzelektronenkonzentrationsbereich um die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ (Ni_2MnGa) mit $e/a=7.5$ geht dem martensitischen Phasenübergang bei $T=T_P > M_s$ (T_P : Premartensit-Temperatur) ein so genannter *Precursor* voraus [58]. Charakterisiert wird der Precursor durch Anomalien in dem TA_2 -Phononendispersionszweig, in Neutronen- und Röntgendiffraktogrammen, der elastischen Konstanten c' sowie in der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

[50,59–67]. In $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ wurden bei temperaturabhängigen Röntgenmessungen unterhalb von $T_P=260$ K ($M_s \approx 200$ K) neben den Heusler-Reflexen zusätzliche diffuse Reflexe beobachtet, die erst beim Erreichen von M_s in den Bragg-artigen Charakter der Tieftemperaturphase übergehen [62,63]. Die kubische Symmetrie der $L2_1$ -Phase bleibt dabei erhalten, jedoch existiert entlang $[110]$ eine mit dem kubischen Gitter kommensurable Modulation von sechs Netzebenen [50]. Als Folge der kommensurablen mikromodulierten Phase wird an der Oberfläche ein für Precursor-Systeme typischer *Tweed*-Kontrast beobachtet [64]. Zheludev untersuchte die Phononendispersion, speziell die transversalen akustischen Äste in $[\zeta\zeta 0]$ -Richtung bei Annäherung an M_s durch inelastische Neutronenstreuung [64,65]. Während der TA_1 - (und der LA -) Ast eine normale Temperaturabhängigkeit zeigt, verhält sich der TA_2 -Ast mit $[1\bar{1}0]$ -Polarisation anomal. Sowohl die langwelligen Moden in der Mitte als auch die Moden am Rand der Brillouine-Zone weisen kleine Energien auf (Zener-Anomalie, [68]). Die langwelligen Moden sind mit der elastischen Konstanten $c'=(c_{11} - c_{12})/2$ verknüpft und ermöglichen eine $(110)[1\bar{1}0]$ -Scherung des Gitters. Die niedrigen Energien am Zonenrand ermöglichen zusätzlich eine Bewegung nächster Nachbarn (*shuffle*). Beide zusammen resultieren in der *shear- and shuffle*-Transformation von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Des Weiteren weist der TA_2 -Ast einen Dip bei $\zeta=\frac{1}{3}$ auf [64]. Dadurch ist zusätzlich eine Länge ausgezeichnet, die der kommensurablen mikromodulierten Precursor-Phase entspricht [64]. Bei Annäherung an T_P wird die Energie der $\zeta=\frac{1}{3}$ -Mode stetig kleiner, bleibt aber von Null verschieden und steigt dann bei Annäherung an M_s [65]. Die Phonon-Anomalie bei $\zeta=\frac{1}{3}$ charakterisiert daher den premartensitischen Zustand und nicht die martensitische Umwandlung, für die man Wellenzahlen bei $\zeta=\frac{2}{5} = 0.4$ bzw. $\zeta=\frac{2}{7} \approx 0.29$ im Falle der 10O- bzw. 14O-Struktur erwarten würde. Bei Abkühlung unterhalb von M_s beobachtete Zheludev einen ausgezeichneten Wellenvektor bei $\zeta=0.43$, welcher sich im Gegensatz zu der von Martynov gefundenen kommensurablen Beschreibung nur mit einer Gitter-inkommensurabel modulierten 10O-Phase deuten lässt [42,65]. In den übrigen Nickel-Mangan-basierenden Systemen wurden bis heute keine Precursor-Phänomene beobachtet. Eine Arbeit von Moya et al. zeigt, dass ein bis zu tiefen Temperaturen stabiler $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{23}\text{Al}_{23}$ -Einkristall ebenfalls einen Dip bei $\zeta=\frac{1}{3}$ zeigt [69]. Der Dip ist hier gegenüber dem in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ nur schwach ausgeprägt. Die Energien dieser weichen Mode sind verglichen mit denen in Ni-Mn-Ga- oder Ni-Al- Legierungen vergleichsweise hoch, so dass eine Umwandlung nicht erfolgt und die Heusler-Phase stabil ist.

Die physikalische Ursache der Precursor-Phase und das Zustandekommen der Phononanomalie ist nicht eindeutig geklärt. Ein phänomenologischer Ginzburg-Landau-

Ansatz zeigt, dass eine magnetoelastische Kopplung eines Phonons an die Magnetisierung zu einem Phasenübergang 1. Ordnung führen kann [70]. Experimentell wurde diese magnetoelastische Kopplung durch die Magnetfeldabhängigkeit von T_P nachgewiesen [59]. Der mikroskopische Ursprung der Gitterinstabilität wird durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung begründet. Die *Kohn-Anomalie* wird auf die spezielle Form der Fermi-Fläche zurückgeführt und durch sogenanntes *Fermi-surface nesting* der spin-up-Elektronen an der Fermi-Kante getrieben [65,71,72]. Neue Berechnungen der Phononen-dispersion mit *ab-initio*-Methoden zeigen, dass in Legierungen mit Gitterinstabilitäten eine Inversion der optischen Moden auftritt [73]. Das nieder-energetische T_{2g} -Phonon übt eine repulsive und destabilisierende Wechselwirkung auf das TA_2 -Phonon aus.

Magnetische Eigenschaften

Bei den Heusler-Legierungen $X_{50}Mn_{25}Y_{25}$ mit $L2_1$ -Ordnung handelt es sich um Systeme mit lokalen magnetischen Momenten. Die Träger des magnetischen Momentes sind die Mangan-Atome. Die X - und Y -Untergitter tragen kein oder nur ein geringes magnetisches Moment von etwa $0.2 \mu_B$, da die integrierte Zustandsdichte der spin-up und spin-down-Zustände bis zur Fermikante ungefähr gleich groß ist. Die delokalisierten spin-up-Zustände der d-Bänder des Mangan sind nahezu vollständig besetzt. Das magnetische Moment und der lokale Charakter resultieren aus einer großen spin-down-Zustandsdichte oberhalb der Fermikante [74]. Die Wechselwirkung der Momente erfolgt durch indirekten Austausch. In Systemen mit nicht-magnetischen Übergangselementen ($X=Cu, Pd,..$) wird die Wechselwirkung durch das Y -Untergitter durch p-d-Hybridisierung vermittelt. Die magnetische Ordnung hängt von der relativen Lage von Fermi-Niveau und den p-d-Hybridzuständen ab und kann durch die Valenzelektronenkonzentration eingestellt werden. Beispielsweise wird in $Pd_{50}Mn_{25}In_{25-x}Sn_x$ - und $Pd_{50}Mn_{25}In_{25-x}Sb_x$ -Legierungen mit zunehmender Zinn($e/a=4$)-/Antimon($e/a=5$)-Konzentration eine Änderung von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Ordnung beobachtet [75,76]. Sind die X -Untergitterplätze mit magnetischen 3d-Übergangsmetallen wie Kobalt oder Nickel besetzt, so wird die Austausch-Wechselwirkung durch die X -Untergitter vermittelt und die magnetische Ordnung ist stets ferromagnetisch. Für Nickel-Mangan basierende Systeme ist das magnetische Moment pro Formeleinheit $\mu^{F.E.}$ nahezu konstant und beträgt ca. $4\mu_B$ [77]. Die Curie-Temperaturen variieren im Intervall $300 \text{ K} \leq T_C \leq 400 \text{ K}$. Eine Ausnahme bildet $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$, in dem sich aufgrund der niedrigen Ordnungs-Unordnungstemperatur keine geordnete, ferromagnetische $L2_1$ -Überstruktur einstellt. Der antiferromagnetische Grundzustand der $B2$ -Phase

ordnet unterhalb von $T_N=330$ K in einer spiralförmigen Spinstruktur [78]. Der strukturell gemischte L2₁-B2-Zustand ist folglich ein magnetisch gemischter Zustand mit sowohl ferromagnetischen als auch antiferromagnetischen Beiträgen zur Gesamtmagnetisierung [38,53,89].

Weicht die Zusammensetzung von der stöchiometrischen Komposition Ni₅₀Mn₂₅Y₂₅ ab, so wird eine Änderung der magnetischen Eigenschaften beobachtet. Es zeigt sich, dass T_C in Ni-Mn-Ga- und Ni-Mn-Al-Legierungen mit zunehmendem e/a linear abnimmt [28]. Da Mangan der Träger des magnetischen Momentes ist, hat eine Variation der Mangan-Konzentration den stärksten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. In Ni-Mn-Ga-Legierungen wird entlang der Konzentrationsreihe Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga₂₅ mit zunehmender Nickel-Konzentration eine Verringerung von T_C und der Magnetisierung beobachtet, da der Träger des magnetischen Momentes sukzessive entfernt wird [81,82]. Der Überschuss von Mangan führt ebenfalls zu einer Verringerung der Magnetisierung, da Mangan auf Ni- oder Y-Untergitterplätzen antiferromagnetisch zu benachbarten Mangan-Atomen koppelt [83]. In nicht-stöchiometrischen Ni₅₀Mn_{25+x}Al_{25-x}- und Ni₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x}-Legierungen wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Mit zunehmendem Mangan-Gehalt dominieren in dem magnetisch gemischten Zustand zunehmend antiferromagnetische Wechselwirkungen [22,84,85]. Die Konzentrationsgrenze, bis zu der die ferromagnetische Ordnung erhalten bleibt, beträgt $x=6$ in Ni₅₀Mn_{25+x}Al_{25-x}-Legierungen bzw. $x=14$ in Ni₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x}-Legierungen.

Die durch die martensitische Umwandlung bedingte Erniedrigung der Kristallsymmetrie führt unterhalb von M_s zu einer Änderung der magnetischen Eigenschaften. Abbildung 3.7 zeigt die von Webster gemessene $M(T)$ -Abhängigkeit von polykristallinem Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅ (Ni₂MnGa) [4]. Wie oben schon erwähnt ordnet Ni₅₀Mn₂₅Ga₂₅ bei $T_C=376$ K ferromagnetisch. Bei hohen Temperaturen folgt $M(T)$ der Brillouin-Funktion für Ferromagneten. Unterhalb von $M_s \approx 200$ K wird eine deutliche Änderung der Magnetisierung beobachtet. Die Magnetisierung des Martensits M_M ist für kleine Magnetfelder kleiner als die des Austenits M_A . Mit zunehmendem Messfeld wird der Absolutbetrag von $\Delta M = M_M - M_A$ kleiner und für Magnetfelder von $\mu_0 H \geq 1$ T ist $M_M > M_A$. Neben der erhöhten Sättigungsmagnetisierung der Tieftemperaturphase in hohen Feldern wird zudem eine erhöhte uniaxiale magnetokristalline Anisotropieenergie beobachtet [86]. Die leichte Achse der Magnetisierung liegt im Falle der martensitischen Phase parallel zur verkürzten c -Achse der tetragonal verzerrten Zelle [87]. Bedingt durch die erhöhte Anisotropie wird in Magnetfeldern kleiner als die Anisotropiefelder die Magnetisierung bei Abkühlung unterhalb von M_s mitsamt den strukturellen Domänen aus der Feld-

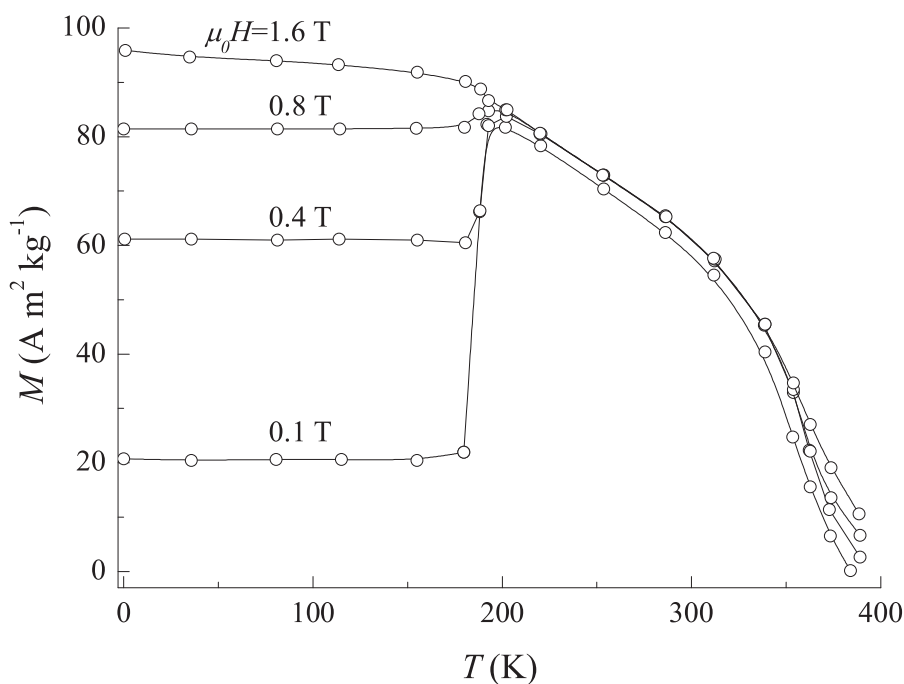


Abb. 3.7: Magnetisierungskurven $M(T)$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ in Magnetfeldern von $\mu_0 H = 0.1, 0.4, 0.8$ und 1.6 T [4].

richtung gedreht. Die Magnetisierung wird kleiner. Die Abkühlung in einem größeren Magnetfeld bewirkt zum einen die Drehung der Magnetisierung aus der leichten Achse in Feldrichtung und zum anderen ein bevorzugtes Wachstum von Varianten mit $c \parallel H$. Beide Effekte überlagern sich und führen bei Magnetfeldern von $\mu_0 H \geq 1 \text{ T}$ dazu, dass die Magnetisierung des Martensits größer ist als die des Austenits [6,88]. Auch in Ni-Mn-Al-Legierung wurde eine erhöhte Sättigungsmagnetisierung und eine magnetokristalline Anisotropie unterhalb von M_s beobachtet [89]. Die Tatsache, dass eine große magnetoelastische Kopplung vorliegt führt dazu, dass die Mikrostruktur durch das Anlegen von externen Magnetfeldern beeinflusst werden kann, ist eine Grundvoraussetzung für den magnetischen Formgedächtnis-Effekt.

3.3 Der magnetische Formgedächtnis-Effekt

In den Jahren 1995/96 wurde vermutet, dass ein so genannter magnetischer Formgedächtnis-Effekt, d.h. durch externe Magnetfelder gesteuerte Längenänderungen zu einer neuen Klasse von Aktuatoren führen könnte [25,5]. Ullakko et al. untersuchten daraufhin die magnetostriktiven Eigenschaften eines $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ Einkristalls und fanden große, reversible Magnetfeld-induzierte Dehnungsänderungen unterhalb von M_s [6]. Der Absolutwert der Dehnung in 1 Tesla von $\epsilon \approx 0.2\%$ war vergleichbar mit dem von Terfenol-

D (Tb-Fe-Dy-Legierung), in welchem bis dahin die größten Magnetfeld-induzierten Dehnungen für 1 Tesla beobachtet wurden [90]. Während in *gewöhnlichen* magnetostruktiven Elementen die Dehnung durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird, ist die Ursache der Dehnung in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ eine Verschiebung von Zwillingsgrenzen. Die Magnetisierung wird mitsamt der Kristallstruktur in Feldrichtung orientiert. Abbildung 3.8a zeigt einen verzwilligten, martensitischen Kristall. Zur Vereinfachung sind nur zwei Varianten dargestellt, deren Magnetisierungsrichtung ($M\parallel c$) durch Pfeile angedeutet ist. Bei Anlegen eines Magnetfeldes werden die Zwillingsgrenzen verschoben, so dass Varianten mit Magnetisierung parallel zum Feld auf Kosten der übrigen wachsen. Für genügend große Felder liegt dann ein eindomäniger Zustand vor (Abb. 3.8b). Da im Falle der modulierten Tieftemperaturphasen die c -Achse die kurze Achse der tetragonal verzerrten Heusler-Zelle ist, beobachtet man parallel zum angelegten Magnetfeld eine Kontraktion und senkrecht dazu eine Dilatation. Die maximal erreichbare Dehnung wird durch die Tetragonalität bestimmt und errechnet sich zu $\epsilon_{max}=|1 - c/a|$. Für eine einfache Beschreibung wird das Koordinatensystem der tetragonal verzerrten Heusler-Zelle zugrunde gelegt und Modulationen jeglicher Art vernachlässigt [91]. So beträgt c/a für die 14M- und 10M-Struktur ~ 0.89 bzw. ~ 0.94 , woraus sich maximale Dehnungen von 11% bzw. 6% ergeben. Für die unmodulierte Phase ist $c/a \sim 1.2$, woraus mögliche Dehnungen von bis zu 20% folgen. Während in der unmodulierten Phase nur geringe Dehnungen von $\epsilon < 2\%$ beobachtet werden, zeigen die modulierten Phasen Dehnungen nahe dem Maximalwert von $\epsilon_{14M}=9.5\%$ bzw. $\epsilon_{10M}=6\%$ [7,92,93]. Der Grund dafür ist die, verglichen mit den modulierten Phasen, erhöhte Zwillingspannung σ_{zs} [94].

Die treibende Kraft der Zwillingsgrenzenbewegung σ_{mag} wird durch die Änderung

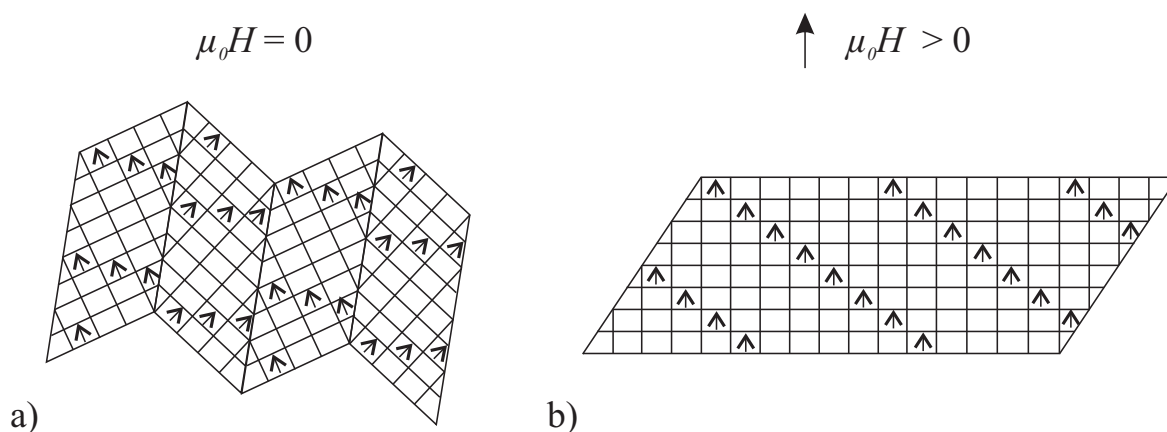


Abb. 3.8: Schematische Darstellung des magnetischen Formgedächtnis-Effektes. a) Ein verzwilligter zweivarianter martensitischer Kristall für $T < M_f$. b) Der nach Anlegen eines Magnetfeldes durch Zwillingsgrenzenbewegung generierte einvariantige Zustand.

der Magnetisierungsrichtung an den Zwillingsgrenzen hervorgerufen [95]. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes bewirkt einen Unterschied der Zeeman-Energien $\Delta \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ benachbarter Varianten. Zur Initiierung der Zwillingsgrenzenbewegung ist die elastische Energiebarriere $\epsilon_{max} \cdot \sigma_{zg}$ zu überwinden. Wird ein Magnetfeld in der Weise angelegt, dass eine Variante senkrecht zur c -Achse und die benachbarte Variante parallel zur c -Achse magnetisch gesättigt sind, dann ist $\Delta \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ gleich der uniaxialen magnetischen Anisotropieenergie K_u . Die Bedingung für eine Zwillingsgrenzenbewegung wird in diesem Fall durch

$$\sigma_{mag} = \frac{K_u}{\epsilon_{max}} > \sigma_{zg} \quad (2)$$

beschrieben [96]. Im Falle der modulierten Phasen sind beide Spannungen in etwa gleich groß ($\sigma_{mag} \approx \sigma_{zg} \approx 2$ MPa). Für die tetragonale Struktur hingegen ist $\sigma_{mag} \approx 1$ MPa deutlich kleiner als $\sigma_{zg} \approx 15$ -25 MPa [7,92-94].

Die durch das Anlegen des Magnetfeldes hervorgerufenen Formänderungen sind im Allgemeinen irreversibel (*Magnetoplastizität*). Die Ursache dafür ist in dem mikroskopischen Mechanismus der Zwillingsgrenzenbewegung zu finden. Der Mechanismus basiert auf der Bewegung von Fehlstellen (Versetzungen) entlang der Zwillingsgrenzen [97]. Werden durch eine magnetische Spannung Fehlstellen entlang der Zwillingsgrenze bewegt und haben diese um eine gewisse Länge verschoben, so sind die Versetzungen nach dem Durchlaufen der Zwillingsgrenze an Domänengrenzen gepinnt. Für eine reversible Bewegung der Fehlstellen und somit der Zwillingsgrenze ist eine zur magnetischen Spannung entgegengerichtete Spannung erforderlich. Die Realisierung solcher Spannung erfolgt entweder durch eine mechanische Spannung senkrecht zum angelegten Magnetfeld oder mit Hilfe von rotierenden Magnetfeldern [98,99].

3.4 Der magnetokalorische Effekt

Unter dem magnetokalorischen Effekt (MKE) versteht man die Erwärmung bzw. das Abkühlen eines Materials, wenn es einem externen Magnetfeld ausgesetzt wird. Der MKE ist eine intrinsische Eigenschaft aller magnetischen Materialien und wurde erstmals von Warburg im Jahre 1881 an Eisen beobachtet [100]. Debye und Giauque erkannten als erste die physikalischen Ursachen und zugleich die Möglichkeit der Anwendung des MKE als alternatives Kühlprinzip zu den damals herkömmlichen Methoden, die auf dem Joule-Thomson-Effekt bzw. der Kondensation von Kühlmitteln beruhten [101,102].

Physikalischer Hintergrund des MKE ist die durch das Anlegen eines Magnetfeldes bedingte Änderung der Gesamtentropie eines magnetischen Systems, die sich aus dem Magnetfeld-unabhängigen Beitrag des Gitters $S_{lat}(p, T)$ und einem magnetischen Beitrag $S_m(p, T, H)$ zusammensetzen.

$$S(p, T, H) = S_m(p, T, H) + S_{lat}(p, T) \quad (3)$$

Das wohl bekannteste Beispiel der Anwendung des MKE ist die *adiabatische Entmagnetisierung* paramagnetischer Salze, die zum Erreichen tiefer Temperaturen unterhalb

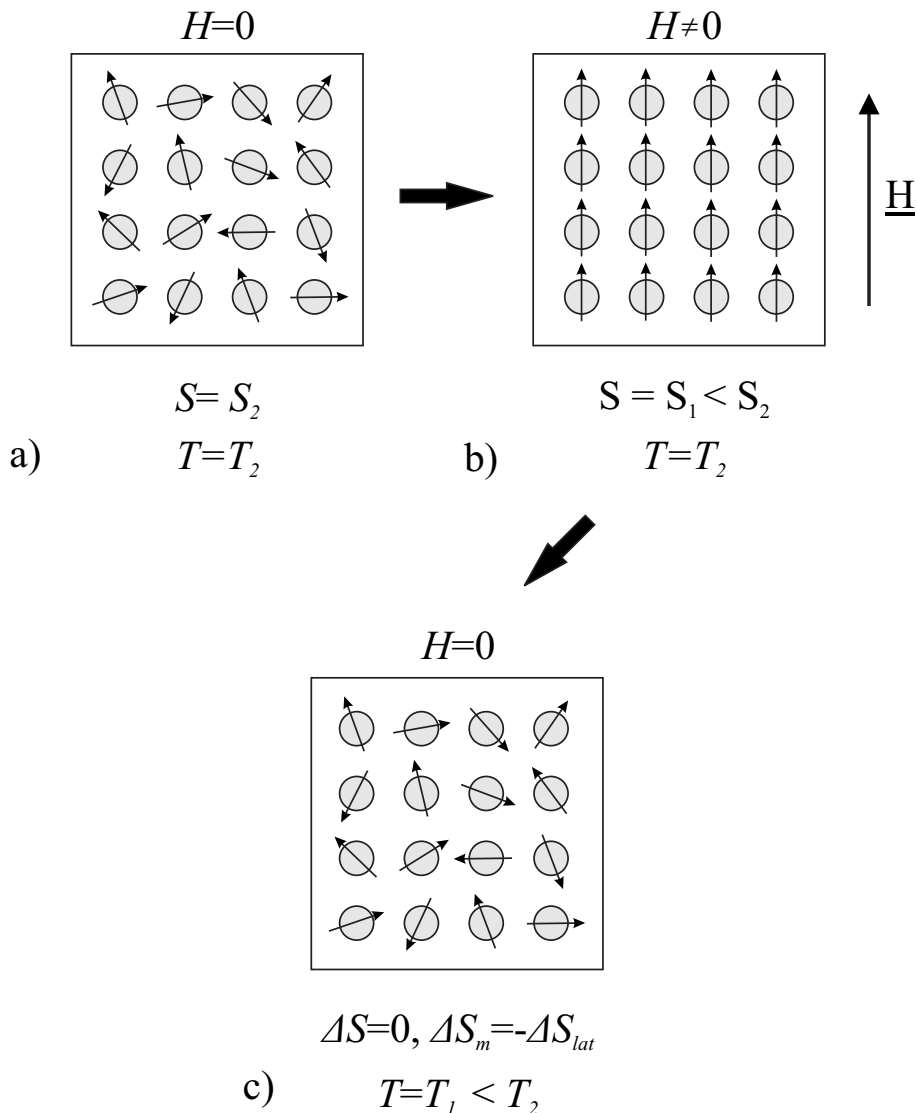


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der adiabatischen Entmagnetisierung eines Paramagneten ($p = \text{const.}$). (a) Ausgangszustand bei $T = T_2$. (b) Eine isotherme Magnetisierung des ungeordneten Zustandes in (a) bewirkt eine Erniedrigung des magnetischen Entropiebeitrages von S_2 auf S_1 . (c) Bei anschließender adiabatischer Entmagnetisierung ($\Delta S = 0$) wird die Entropie des Gitters ins magnetische Spinsystem transferiert, wodurch sich der Paramagnet um ΔT_{ad} abkühlt.

des Siedepunktes von Helium (4.2 K) ausgenutzt wird. Das zugrunde liegende Prinzip der adiabatischen Entmagnetisierung eines Paramagneten ist für $p=\text{const.}$ in Abbildung 3.9 dargestellt. Da im paramagnetischen Zustand keine langreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen existieren, gibt es bei einer festen Temperatur $T_2 > 0$ im Nullfeld keine Vorzugsrichtung der magnetischen Momente ($M \approx 0$, Abbildung 3.9a). Ein Magnetfeld bewirkt, wie in Abbildung 3.9b dargestellt, die Ausrichtung der magnetischen Momente. Die Magnetisierung des Paramagneten wird unter Kopplung an ein Wärmereservoir (z.B. einem Austauschgas) vorgenommen, so dass die Zustandsänderung isotherm erfolgt. Die Ausrichtung der Momente erniedrigt die magnetische Konfigurations-Entropie. Die Änderung $\Delta S_m = S_{m,1} - S_{m,2}$ ist negativ und gleich der Änderung der Gesamtentropie des Paramagneten. Wird anschließend unter adiabatischen Bedingungen (Abb. 3.9c) das Magnetfeld auf Null zurückgeführt, so stellt sich im Spinsystem wieder eine ungeordnete Spinkonfiguration ein. Da die Gesamtentropie unter diesen Bedingungen (adiabatisch, isentrop mit $\Delta S = 0$) konstant ist, muss S_{lat} im gleichen Maß wie S_m durch Spin-Gitter Relaxation abnehmen ($\Delta S_m = -\Delta S_{lat}$). Der Paramagnet kühlt sich dabei im Nullfeld auf die Gleichgewichtstemperatur T_1 um $\Delta T_{ad} = T_1 - T_2 < 0$ ab.

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 3.10 eine schematische Darstellung der Gesamtentropie eines Paramagneten als Funktion der Temperatur im Nullfeld (durchgezogene Kurve) und in einem Magnetfeld $H \neq 0$ (gestrichelte Kurve) dargestellt. Nach dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik gilt für beide Kurven $dS/dT \rightarrow 0$ für T gegen Null. Die isotherme Magnetisierung bei $T=T_2$ bewirkt eine Absenkung der Entropie von S_2 um den magnetischen Entropiebeitrag ΔS_m auf S_1 . Die anschließende adiabatische Entmagnetisierung führt dann zur Abkühlung des Paramagneten um ΔT_{ad} von T_2 auf T_1 . Die magnetokalorischen Eigenschaften eines magnetischen Materials lassen sich durch die Größen ΔS_m und ΔT_{ad} charakterisieren. Mit Hilfe der Thermodynamik, welche die magnetischen Größen wie Magnetisierung und Magnetfeld mit der Entropie und der Temperatur verknüpfen, lassen sich Bestimmungsgleichungen für ΔS_m und ΔT_{ad} ableiten. Einführungen in die Thermodynamik des MKE findet man beispielsweise in den Übersichtsartikeln von Tishin und Pecharsky [103–105]. Wird die Entropie als Funktion der Variablen Druck p , Temperatur T und Magnetfeld H beschrieben, so gilt für das totale Differential der Entropie:

$$dS(p, T, H) = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, H} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p, T} dH. \quad (4)$$

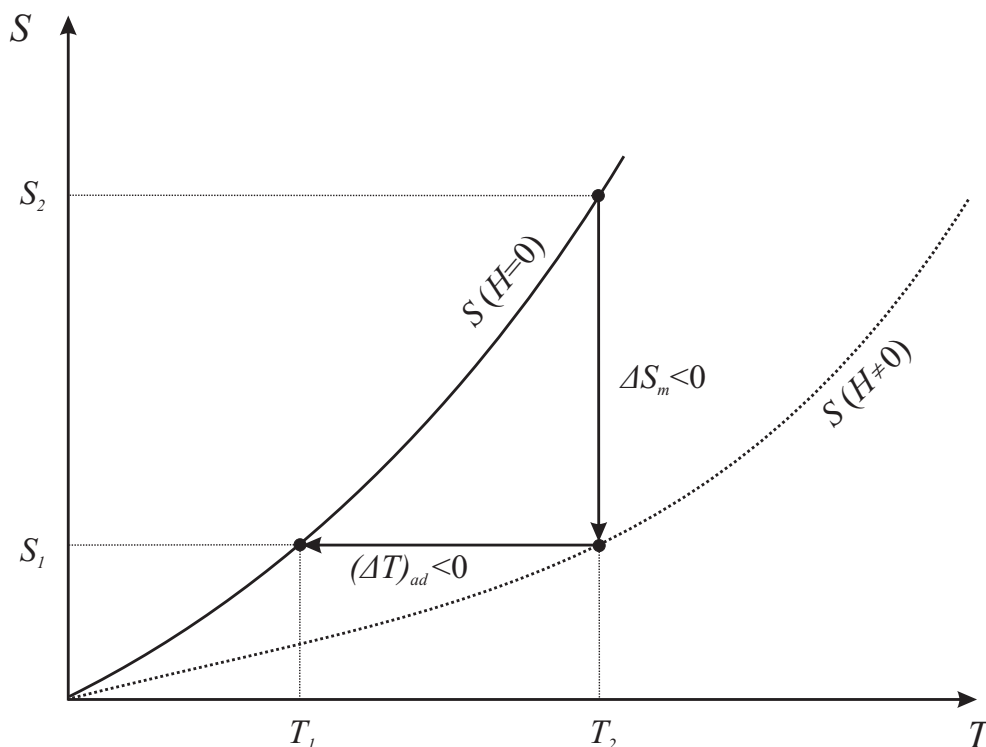


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes der Gesamtentropie eines Paramagneten bei tiefen Temperaturen mit und ohne Magnetfeld. Die isotherme Entropieänderung ΔS_m und die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} sind als vertikale bzw. horizontale Linien eingezeichnet.

Im Falle einer adiabatischen und isobaren Zustandsänderung ($dS = dp = 0$) vereinfacht sich der Ausdruck nach Umformung zu

$$dT = -\mu_0 \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p,H} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{p,T} dH. \quad (5)$$

Das thermodynamische Potential mit den natürlichen Variablen p , T und H ist die Gibbs'sche freie Energie $G = G(p, T, H)$. Eine der drei Integrabilitätsbedingungen oder Maxwell-Relationen für $G(p, T, H)$ verknüpft die Feldabhängigkeit der Entropie mit der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in folgender Weise:

$$\left(\frac{\partial S(T, H)}{\partial H} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p,H}. \quad (6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Entropie ist im Falle reversibler Prozesse ($dS = \partial Q/T$) und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ($C_x = (dQ/dT)_x$) mit der Wärmekapazität verknüpft

$$\frac{C_{p,H}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,H}, \quad (7)$$

so dass die adiabatische Temperaturänderung unter Zuhilfenahme von Gl. (5) wie folgt bestimmt ist

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H) = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{C(T, H)} \right)_{p,H} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (8)$$

Die Bestimmungsgleichung für ΔS_m folgt ebenfalls aus dem Differential der Entropie und Gleichung (6), allerdings im Falle einer isothermen und isobaren Zustandsänderung ($dT=dp=0$)

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p,H} dH. \quad (9)$$

Die Gleichungen (8) und (9) erlauben die wesentlichen für diese Arbeit wichtigen prinzipiellen Aussagen bezüglich der magnetokalorischen Eigenschaften.

- Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $(\partial M/\partial T)_{p,H}$ bestimmt das Vorzeichen des MKE. In solchen Temperaturintervallen, in denen $M(T)$ eine negative (positive) Steigung hat, ist $\Delta S_m < 0$ ($\Delta S_m > 0$) bzw. $\Delta T_{ad} > 0$ ($\Delta T_{ad} < 0$).
- Für gleiche Werte von $|\Delta S_m(T, H)|$ wird ΔT_{ad} um so größer, je höher die Temperatur und je kleiner die Wärmekapazität ist.

Im Falle von Phasenübergängen 2. Ordnung, wie z.B. beim Phasenübergang eines Ferromagneten bei T_C , hat $S(T)$ bei $T=T_C$ einen *Knick*, aus dem eine λ -Anomalie in der spezifischen Wärmekapazität folgt (für Phasenübergang 1. Ordnung: Sprung in Wärmekapazität). Bei $T=T_C$ wird $(\partial M/\partial T)_{p,H}$ und folglich ΔS maximal und umso größer, je größer die Differenz der Magnetisierung ist. Daher zeigen eine Vielzahl von Verbindungen mit Elementen der Seltenen Erden, deren magnetische Momente groß sind, gute magnetokalorische Eigenschaften.

Der Riesen-magnetokalorische Effekt

Phasenumwandlungen 1. Ordnung haben in der Regel eine Wärmetönung, die nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung beschrieben wird. Abbildung 3.11 zeigt den schematischen $S(T)$ -Verlauf einer Legierung mit einer Phasenumwandlung 1. Ordnung in der Umgebung der Umwandlungstemperatur im Nullfeld $T_{t,0}$ und bei Anlegen eines Magnetfeldes $T_{t,H>0}$. Zur Vereinfachung wurde auf die Darstellung der thermischen Hysterese verzichtet. Im Nullfeld setzt die Umwandlung bei $T=T_{t,0}$ ein. Die Diskontinuität in $S(T)$ bei $T_{t,0}$ ist gleich der *gesamten* Umwandlungsentropie ΔS_t . Aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$$\frac{\Delta T_t}{\mu_o \Delta H} = - \frac{\Delta M_t}{\Delta S_t} \quad (10)$$

folgt aber auch, dass das Anlegen eines Magnetfeldes eine Verschiebung der Nullfeld-

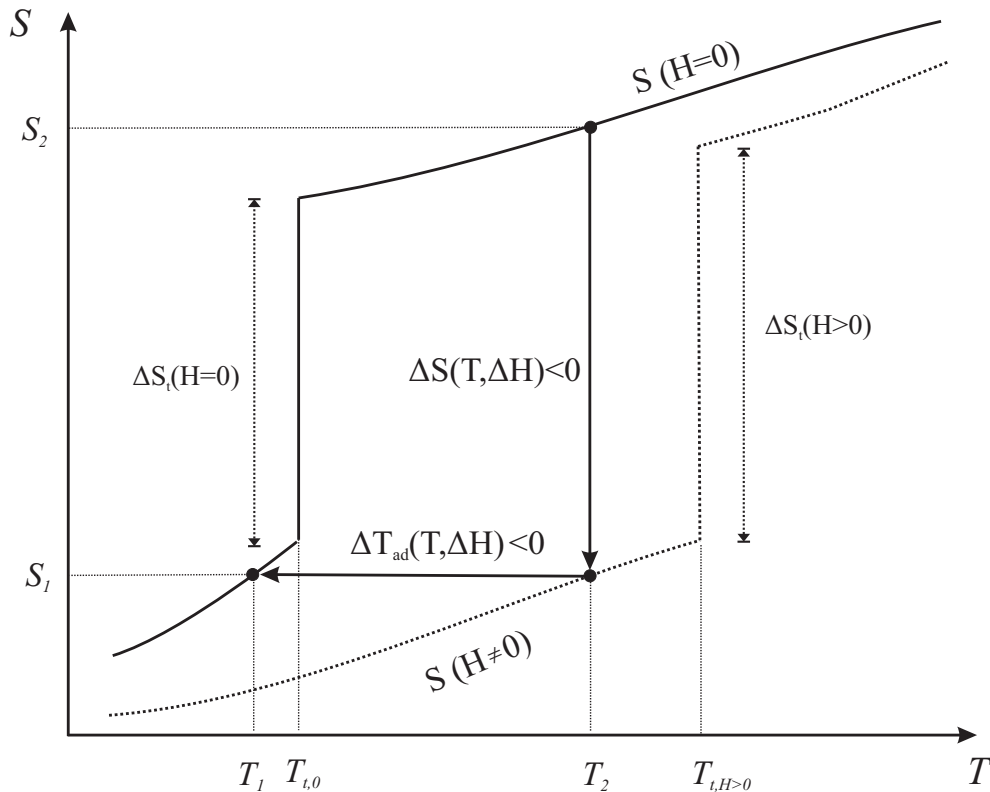


Abb. 3.11: Schematische Darstellung von $S(T)$ eines Materials mit einem Phasenübergang 1. Ordnung in der Umgebung der Umwandlungstemperatur T_t mit und ohne Magnetfeld. Zur Vereinfachung wurde die thermische Hysterese vernachlässigt. Das Magnetfeld bewirkt eine Verschiebung der Nullfeld-Übergangstemperatur $T_{t,0}$ auf $T_{t,H>0}$. Die isotherme Entropieänderung ΔS und die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} sind als vertikale bzw. horizontale Linien eingezeichnet.

Übergangstemperatur $T_{t,0}$ um ΔT_t auf $T_{t,H>0}$ bewirkt. ΔM ist hierbei die Differenz der Magnetisierungen der beteiligten Phasen. Die isotherme Entropieänderung ΔS und die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} , die als vertikale bzw. horizontale Linien eingezeichnet sind, resultieren aus der Verschiebung der Übergangstemperatur. Da neben den magnetischen Beiträgen zu ΔS auch strukturelle Anteile beitragen können, wurde der Index m an ΔS hier bewusst weggelassen. Ferner wird anhand von Abbildung 3.10 der Vorteil von Systemen mit Phasenübergängen 1. Ordnung gegenüber jenen, die einen Phasenübergang 2. Ordnung aufweisen, ersichtlich. Für einen idealen Phasenübergang 1. Ordnung weist $S(T)$ bei $T=T_t$ einen senkrechten Sprung auf. Das bedeutet, dass die gesamte Umwandlungsentropie $\Delta S_t(H)$ auf ein Temperaturintervall $\Delta T=0$ K fokussiert wird. Daraus resultieren gegenüber Phasenübergängen 2. Ordnung, bei denen die Umwandlung auf ein größeres Temperaturintervall *verschmiert* wird, vergleichsweise große Entropieänderungen. Die heutigen so genannten *Riesen-magnetokalorischen* Materialien wie z.B. $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ - oder $\text{MnFeP}_x\text{As}_{1-x}$ -Legierungen basieren überwiegend auf Phasenübergängen 1. Ordnung [106–108]. Ein weiterer Vorteil dieser Legierungssysteme besteht darin, dass T_t durch eine gezielte Wahl der Zusammensetzung von tiefen Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur eingestellt werden kann [109,110]. Tabelle 3.1 zeigt eine Zusammenstellung der magnetokalorischen Eigenschaften ausgewählter Riesen-magnetokalorischer Legierungen: die Übergangstemperaturen im Nullfeld $T_{t,0}$, Ordnungsgrad und der Umwandlungstyp sowie die Entropieänderungen $\Delta S(\Delta H)$. Bei Angabe des Absolutwertes von ΔS ist der Feldbereich $\Delta H = H_1 - H_0$ stets mit anzugeben. Da in der Regel die untere Grenze H_0 gleich Null gesetzt wird, ist die Angabe von H_1 ausreichend. Mit Ausnahme der Ferromagneten Gd und $\text{Tb}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$, deren große Entropieänderung aus einem magnetischen Phasenübergang 2. Ordnung bei $T_t=T_C$ und dem großen magnetischen Moment der Seltenen Erden resultiert, findet man überwiegend Verbindungen der Seltenen Erden mit magnetischen oder strukturellen Umwandlungen 1. Ordnung.

Daneben sind die ferromagnetischen Heusler-Legierungen mit martensitischer Umwandlung unterhalb oder in der unmittelbaren Nähe von T_C von Interesse. Aufgrund der strukturellen martensitischen Umwandlung wurden in Ni-Mn-Ga basierenden Heusler-Legierungen große Entropieänderungen beobachtet [119–123]. Des Weiteren kann auch hier durch die gezielte Kontrolle der Zusammensetzung M_s in einem weiten Temperaturbereich variiert werden. In $\text{Co}_{33.3}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{31.7}\text{Ge}_{1.7}$ wurde über einen metamagnetischen Übergang berichtet, der ebenfalls große Entropieänderungen generiert [124]. Die wichtigsten Daten der genannten Heusler-Systeme sind Tabelle 3.1 beigefügt.

System/ Legierung	$T_{t,0}$ (K)	Umwand- lungstyp	ΔS (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$\mu_0 \Delta H$ (T)	Zitat
Gd	294	m 2. Ord.	-9.8	5	[106,111]
Fe ₄₉ Rh ₅₁ •	~316	m 1. Ord.	11.7	2.1	[112,113]
Gd ₅ Si ₂ Ge ₂	276	s 1. Ord.	-18.5	5	[106]
Gd ₅ Si ₁ Ge ₃	~136	s 1. Ord.	-68	5	[109]
Dy ₅ Si ₃ Ge ₁	~65	m 1. Ord.	-34	5	[114]
Tb ₅ Si ₂ Ge ₂	~110	m 2. Ord.	-21.8	5	[115]
LaFe _{11.7} Si _{1.3}	184	m 1. Ord.	-30	5	[116,117]
LaFe _{11.57} Si _{1.43} H _{1.3}	291	m 1. Ord.	-28	2	[116,117]
MnAs	318	s 1. Ord.	-32	5	[118]
MnFeP _{0.45} As _{0.55}	~300	s 1. Ord.	-18	5	[108]
<u>Heusler-Systeme</u>					
Ni _{49.5} Mn _{25.4} Ga _{25.1} •	178	s 1. Ord.	10.7	1.3	[119]
Ni _{54.5} Mn _{20.5} Ga ₂₅	333	s 1. Ord.	-20.7	1.8	[120]
Ni _{52.6} Mn _{23.1} Ga _{24.3}	301	s 1. Ord.	-18	5	[121]
Ni _{55.0} Mn ₂₀ Ga _{25.0}	313	s 1. Ord.	-86	5	[122]
Ni _{50.0} Mn _{18.75} Cu _{6.25} Ga _{25.0}	308	s 1. Ord.	-68	5	[123]
Co _{33.3} Mn _{33.3} Si _{31.7} Ge _{1.7} •	217	m 1. Ord.	9.5	5	[124]

Tab. 3.1: Magnetokalorische Eigenschaften bekannter Riesen-magnetokalorischer Legierungen. Umwandlungstemperatur T_t , der Umwandlungstyp: 1./2. Ordnung, m: magnetisch, s: strukturell sowie ΔS bei jeweiliger Magnetfeldänderung.

Der inverse magnetokalorische Effekt

Einige der in Tabelle 3.1 aufgeführten Legierungen sind zusätzlich mit • gekennzeichnet. Für diese Legierungen ist bei positiver Magnetfeldänderung $(\partial M / \partial T)_{p,H} > 0$, so dass nach Gleichung (9) ein positives Vorzeichen von ΔS auftritt. Dies bedeutet, dass sich diese Legierungen im Gegensatz zu beispielsweise gewöhnlichen Ferromagneten oder Paramagneten bei adiabatischer Magnetisierung abkühlen. Da ein inverses Vorzeichen von ΔS auftritt, nennt man diesen Effekt auch *inversen* MKE. Ein inverses magnetokalisches Verhalten wurde bisher nur an wenigen Legierungen oder Systemen beobachtet. Dazu gehören neben den in Tabelle 3.1 gekennzeichneten Legierungen die Manganbasierenden Legierungen Mn₅Si₃, Mn_{1.96}Cr_{0.05}Sb und Mn_{1.82}V_{0.18}Sb sowie YbInCu₄ [110,125–127]. Die Ursache des inversen MKE beruht größtenteils auf der Änderung der Konfigurationsentropie bei rein magnetischen Phasenübergängen. Beispiele hierfür sind

die magnetischen Phasenübergänge AF/FM ($\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ und $\text{Co}_{33.3}\text{Mn}_{33.3}\text{Si}_{31.7}\text{Ge}_{1.7}$), AF-kollinear/AF-nicht-kollinear (Mn_5Si_3) und AF/Ferrimagnet ($\text{Mn}_{1.96}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ und $\text{Mn}_{1.82}\text{V}_{0.18}\text{Sb}$). Hingegen ist die positive Entropieänderung in der ternären Verbindung YbInCu_4 eine Folge des so genannten Festkörper-Pomeranchuk-Effektes [126,127]. Ebenso gehören alle Supraleiter zu dieser Klasse, deren supraleitender Zustand eine kleinere Entropie hat als der normalleitende Zustand. Bei Überschreitung des kritischen Feldes wird die Entropie des Systems erhöht.

Ni-Mn-Ga-basierende Legierungen sind diesbezüglich besonders interessant, da hier sowohl positive als auch negative Entropieänderungen auftreten. In Legierungen mit $M_s \ll T_C$ wie z.B. in Ni_2MnGa zeigt ΔS einen Vorzeichenwechsel. Aufgrund der erhöhten magnetischen Anisotropie und der kleineren Sättigungsmagnetisierung des martensitischen Zustandes ist $(\partial M/\partial T)_{p,H}$ in kleinen Magnetfeldern positiv. Hingegen wird für Magnetfelder $\mu_0 H \approx 1$ T $(\partial M/\partial T)_{p,H} < 0$ (vergl. Abbildung 3.7). Dadurch wird in hohen Feldern ein gewöhnlicher MKE beobachtet während in kleinen Feldern ein inverser MKE auftritt [17,119,128–130]. Der Ursprung des MKE in Ni-Mn-Ga-Legierungen, deren M_s -Temperatur weit unterhalb von T_C liegt, ist die Kopplung struktureller und magnetischer Domänen auf der mesoskopischen Längenskala ($\sim 10\mu\text{m}$) und somit die gleiche wie für den magnetischen Formgedächtnis-Effekt [119]. Es wurde gezeigt, dass der MKE in Ni-Mn-Ga durch den Unterschied des magnetischen Momentes von Martensit und Austenit $\Delta\mu$ kontrolliert wird. Ist $\Delta\mu$ gering, so ist ΔS in kleinen Magnetfeldern positiv und steigt bis zu einem Maximalwert. Die zugehörige Magnetfeldstärke der maximalen positiven Entropieänderung ist ungefähr gleich dem Magnetfeld, das benötigt wird, einen strukturell eindomänigen Zustand zu generieren. Die maximale Entropieänderung wird in Magnetfeldern zwischen 1-2 Tesla (Tabelle 3.1) erreicht. Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes nimmt ΔS linear ab und weist in hohen Magnetfeldern zwischen 2-4 Tesla einen Vorzeichenwechsel auf. Liegen hingegen T_C und M_s sehr dicht beieinander oder koinzidieren, so ist die Spin-Bahn-Kopplung, die zu einer Verschiebung von M_s bei Anlegen eines Magnetfeldes führt, der dominante Mechanismus. ΔS ist dann stets negativ und vergleichbar mit ermittelten Werten Riesen-magnetokalorischer Materialien [129–131].

Anforderungen an magnetokalorische Materialien

Wie zu Anfang dieses Kapitels erwähnt, wird das Konzept der magnetischen Kühlung als viel versprechende Alternative zur konventionellen Kühlung gehandelt. Jedoch werden bei der Konzipierung magnetischer Kühlsysteme eine Reihe physikalisch-technischer

Anforderungen an die magnetokalorischen Basis-Materialien gestellt. Diese Anforderungen lassen sich wie folgt konkretisieren:

- Geringe Materialkosten und Unschädlichkeit. Insbesondere Verbindungen mit Elementen der Seltenen Erden sind aufgrund des notwendigen hohen Reinheitsgrades sehr teuer. Zudem sind einige Verbindung wie z.B. MnAs giftig, so dass der Einsatzbereich beschränkt ist.
- Die einzusetzende Verbindung sollte in der Umgebung der Arbeitstemperatur eine Phasenumwandlung 1. Ordnung aufweisen, damit die Entropieänderung groß ist.
- Die Materialien sollten weichmagnetisch sein, um die Ummagnetisierungsverluste während des Kühlkreislaufes klein zu halten.
- Die Wärmekapazität sollte klein sein, da ansonsten mehr Energie zur Erwärmung der Legierung benötigt wird und Entropie verloren geht. Bei gleicher Entropieänderung wird demnach ΔT_{ad} kleiner.

Aus dem letzten Punkt wird ersichtlich, dass der Vergleich magnetokalorischer Verbindung allein durch ΔS nur bedingt aussagekräftig ist. Die Entropieänderungen zweier Verbindungen sind nur dann vergleichbar, wenn die Umwandlungstemperaturen und die Wärmekapazitäten gleich groß sind. Eine geeignetere Größe zum Vergleich magnetokalorischer Systeme ist die so genannte Kühlkapazität q . Die Kühlkapazität ist als

$$q = \int_{T_i}^{T_f} \Delta S(T, p, \Delta\mu_0 H)_{p, \Delta\mu_0 H} dT \quad (11)$$

definiert und ist ein Maß dafür, wieviel Wärme pro Masseneinheit während eines Kühlkreislaufes zwischen dem Wärme- und Kältereservoir transferiert werden kann [132–134]. q entspricht der eingeschlossenen Fläche zwischen $\Delta S(T)$ und der Temperaturachse und wird in Jkg^{-1} oder besser in Jcm^{-3} angegeben. Die Angabe von q in Jcm^{-3} ist insofern geeigneter, als dass diese die Entropieänderung pro Einheitsvolumen angibt. Demnach sind Materialien mit großer Entropieänderung und großer Dichte effektiver, da in einem kleinerem Volumen die gleiche Kühlleistung abgerufen werden kann.

Messmethoden

Zur Bestimmung der magnetokalorischen Eigenschaften werden sowohl direkte als auch indirekte Methoden benutzt. Direkt werden ΔT_{ad} und ΔS durch Temperaturmessungen bzw. aus einer Differenzmessung der Wärmekapazität bei $H=0$ und $H \neq 0$ ermittelt. Indirekt wird ΔT_{ad} durch eine kombinierte Messung von Wärmekapazität und Magnetisierung (Gleichung 8) bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die isotherme Entropieänderung ΔS mit Hilfe von indirekten Magnetisierungsmessungen $M(H)$ bestimmt. Dazu kann Gleichung (9) durch

$$\begin{aligned} \Delta S(T, H) &= \mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_{p, H} dH \\ &\approx \mu_0 \frac{1}{T_i - T_{i+1}} \int_{H_0}^{H_1} [M(T_i, H) - M(T_{i+1}, H)] dH \end{aligned} \quad (12)$$

approximiert werden. $\Delta S(H)$ ist demnach der eingeschlossenen Fläche zweier benachbarter Magnetisierungskurven direkt proportional. Die Genauigkeit von ΔS hängt von der Genauigkeit der Messung des magnetischen Momentes, des Magnetfeldes und der Temperatur ab. Des Weiteren wird die Genauigkeit dadurch beeinflusst, dass die Differentiale (dM , dH und dT) durch die gemessenen Differenzen ΔM , ΔH und ΔT ersetzt werden. Unter Berücksichtigung all dieser Fehlerquellen beträgt der maximale relative Fehler in der Bestimmung von $\Delta S(T, \Delta H)$ 3-10% [104,135].

Die Anwendbarkeit der indirekten Methode zur Bestimmung von ΔS mit Hilfe der Maxwell-Beziehung ist für Phasenübergänge 1. Ordnung umstritten [136–138]. Der Grund dafür ist die durch latente Wärme bereits oben angesprochene auftretende Unstetigkeit der Entropie und der Magnetisierung bei $T=T_i$. Demzufolge wäre $(\partial M/\partial T)_{p, H}$ nicht definiert, so dass an die Stelle der Maxwell-Relation die Clausius-Clapeyron-Gleichung tritt. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sowie sämtliche Riesemagnetokalorischen Legierungen zeigen Phasenumwandlungen, die vom idealen Verhalten 1. Ordnung abweichen (*verschmierter Phasenübergang 1. Ordnung*, nahezu 2. Ordnung). Die Umwandlung findet oft in einem von Null verschiedenen Temperaturintervall statt, so dass die Magnetisierung eine stetige Funktion der Temperatur und $(\partial M/\partial T)_{p, H}$ im ganzen Temperaturbereich wohl definiert ist. Die Maxwell-Beziehung (Gleichung 9) behält auch für martensitische Umwandlungen weiterhin ihre Gültigkeit und wurde daher zur Bestimmung der magnetokalorischen Eigenschaften herangezogen.

4. Experimentelles

4.1 Probenherstellung

Für eine erste Charakterisierung der Legierungsreihen wurden polykristalline Proben von etwa 3 g in einem Lichtbogenofen unter Argon-Atmosphäre in einer wassergekühlten Kupfermulde legiert. Bei den verwendeten Legierungskomponenten handelte es sich um hochreine 4N- bzw. 5N-Elemente (Nickel: 99.99%, Mangan: 99.99%, Zinn: 99.99% und Indium: 99.999%). Der Schmelzvorgang wurde 4-5 mal wiederholt, um eine hohe Homogenität der Proben zu erzielen. Nach dem Legieren wurde die chemische Zusammensetzung und die Homogenität der Legierungen mit Energie-dispersiver Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDX) kontrolliert. Dazu wurden zwei gegenüberliegende Seiten der kompakten Proben mit SiC-Naßschleifpapier bis zu einer Körnung von 1200 ($15 \mu\text{m}$) feingeschliffen. Auf jeder Seite wurden daraufhin jeweils drei EDX-Analysen auf versetzten $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ großen Flächen vorgenommen. Die gemittelten Zusammensetzungen aller hergestellten Legierungen, die daraus berechneten Valenzelektronenkonzentrationen e/a sowie die im folgenden benutzten Probenbezeichnungen sind in den Tabellen 4.1 (Ni-Mn-Sn) und 4.2 (Ni-Mn-In) zusammengefasst. Sämtliche Proben liegen nach dem Legieren in einem metallurgisch nicht definierten Zustand vor. Der Grund dafür sind die nicht definierten Abkühlungsbedingungen während der Erstarrung in der Kupfermulde. Aus diesem Grund wurden alle Legierungen in einer Argon-gefüllten Quarzampulle bei einer Anlasstemperatur von $T_A=1273 \text{ K}$ (Ni-Mn-Sn) bzw. $T_A=1073 \text{ K}$ (Ni-Mn-In) für 2 Stunden angelassen und anschließend in einem Eiswasserbad abgeschreckt.

Zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit wurden bestimmte Legierungskonzentrationen unter identischen Herstellungsbedingungen für Neutronenstreuexperimente und Dehnungsmessungen produziert. Zur Unterscheidung der Legierungen innerhalb einer Konzentrationsreihe sind diese mit einem N für Neutronenstreuung bzw. D für Dehnungsmessung gekennzeichnet.

4.2 Röntgenbeugung und Gefügeabbildungen

Die Kristallstrukturen wurden bei Raumtemperatur mit Röntgenbeugung an jeweils einer der feingeschliffenen Oberflächen der kompakten Proben bestimmt. Dafür wurde ein Röntgendiffraktometer vom Typ PW 1734 der Firma Philips benutzt, welches mit einer Kupfer-Langfeinfokus-Röhre ($\bar{\lambda}_{Cu}=1.5418 \text{ \AA}$) ausgestattet ist. Die Diffraktogramme

Probenbezeichnung	at.-% Ni	at.-% Mn	at.-% Sn	e/a
$x=25$	49.6	24.9	25.5	7.723
$x=20$	50.5	29.2	20.3	7.906
$x=18$	49.5	32.3	18.2	7.939
$x=15$	50.1	34.5	15.4	8.041
$x=15N$	49.6	35.1	15.3	8.029
$x=15D$	49.8	34.7	15.5	8.029
$x=13$	49.9	37.1	13.0	8.107
$x=13N$	49.5	37.3	13.2	8.089
$x=10$	49.5	40.4	10.1	8.182
$x=5$	49.8	45.1	5.1	8.341

Tab. 4.1: Übersicht der hergestellten Legierungen der Konzentrationsreihe $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte chemische Zusammensetzung, die sich daraus ergebende Valenzelektronenkonzentration pro Atom e/a sowie die im Weiteren benutzte Probenbezeichnung.

Probenbezeichnung	at.-% Ni	at.-% Mn	at.-% In	e/a
$y=25$	50.6	24.6	24.8	7.526
$y=23.5$	50.0	26.5	23.5	7.560
$y=22.5$	50.4	27.0	22.6	7.608
$y=21.5$	50.1	28.5	21.4	7.647
$y=20$	50.1	30.3	19.6	7.719
$y=17.5$	50.2	32.4	17.4	7.810
$y=17$	49.7	33.2	17.1	7.807
$y=16.5$	49.8	33.7	16.5	7.834
$y=16$	50.3	33.7	16.0	7.869
$y=16N$	49.7	34.3	16.0	7.851
$y=16D$	50.3	33.8	15.9	7.873
$y=15.5$	51.3	33.2	15.5	7.919
$y=15$	49.8	35.4	14.8	7.902
$y=10$	49.9	40.2	9.9	8.101
$y=5$	49.6	45.5	4.9	8.292

Tab. 4.2: Übersicht aller hergestellten Legierungen der Legierungsreihe $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$. Die mit Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte chemische Zusammensetzung, die sich daraus ergebende Valenzelektronenkonzentration pro Atom e/a sowie die im Weiteren benutzte Probenbezeichnung.

wurden im Step-Scan-Modus in θ - 2θ -Geometrie für den Winkelbereich $20^\circ \leq \theta \leq 120^\circ$ aufgenommen. Die Schrittweite und die Integrationszeit betragen 0.01° bzw. 20 Sekunden. Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte unter Zuhilfenahme des Programmes *CaRIne Crystallography*. Die Diffraktogramme wurden mit einer Datenbank möglicher Kristallstrukturen bzw. deren simulierten Diffraktogramme verglichen. Dadurch war es möglich, die Kristallstruktur zu identifizieren und die Beugungsreflexe den einzelnen Netzebenen zuzuordnen. Anschließend wurden aus der Lage der Reflexe mit Hilfe des Programmes *Unitcell* die Gitterparameter errechnet.

Neben der Röntgenbeugungsanalyse wurde das Gefüge ausgewählter Legierungen bei Zimmertemperatur abgebildet. Dies erfolgte mit den gewöhnlichen Verfahren der Metallographie, d.h. Einbetten, Schleifen, Polieren und anschließendes Ätzen der Oberflächen. Die Einbettung erfolgte mit einem leitfähigen Wärmeinbettmittel (Konducto-Met I) der Firma Buehler ($T=150^\circ\text{C}$, $p=200$ bar, Halte-/Kühlzeit: 1/3 Minuten). Anschließend wurden die eingebetteten Legierungen mit SiC-Nassschleifpapier mit immer kleiner werdender Körnung P120($\sim 120\ \mu\text{m}$)-P320($\sim 46\ \mu\text{m}$)-P600($\sim 26\ \mu\text{m}$)-P800($\sim 22\ \mu\text{m}$)-P1200($\sim 15\ \mu\text{m}$) sukzessive vor- und feingeschliffen. Unter Zuhilfenahme eines Polierautomaten wurden die feingeschliffenen Proben mit Diamantpasten der Körnungen $9\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ feinpoliert. Die letzte Polierstufe erfolgte mit Tonasche (Al_2O_3 mit $0.25\ \mu\text{m}$ Körnung). Der Kontrast der Schriffe wurde im Anschluss durch Kornflächenätzung an den Oberflächen optimiert. Die Kontrastanhebung resultiert aus der Tatsache, dass die Abtragungsrate des Ätzprozesses von der relativen Orientierung der Körner zur Oberfläche abhängt. Die Ätzlösungen waren im Vorhinein nicht bekannt und mussten durch mehrfaches Probieren und wiederholtes Polieren gefunden werden. Da die Wahl der Ätzlösungen stark von der Zusammensetzung der Legierung abhängt, kamen innerhalb einer Legierungsreihe mehrere Ätzlösungen zum Einsatz. In Tabelle 4.3 sind die Ätzlösungen sowie die Ätzzeiten für die untersuchten Legierungen zusammengefasst. Die Abbildung der Gefüge wurde mit einem optischen Standard-Mikroskop mit digitaler Bildverarbeitung durchgeführt.

4.3 Elastische Neutronenstreuung

Am Spektrometer D2B des Institutes Laue-Langevin in Grenoble wurden Pulver-Neutronendiffraktogramme für ausgewählte Legierungen aufgenommen. Hierzu wurden Legierungen von 4-5 g wie oben beschrieben hergestellt und mechanisch mit Mörser und Pistill pulverisiert. Die Pulver wurden in Vanadium-Containern mit Hilfe einer

Proben- bezeichnung	Ätzlösung	Ätzzeit (s)
$x=25-5$	Oberhoffer-Ätzmittel (1g CuCl ₂ , 30g FeCl ₃ , 0.5g SnCl ₂ , 42ml HCl, 500ml H ₂ O und 500ml C ₂ H ₅ OH)	60
$x=18,13$		30
$y=25$	8g CrO ₃ , 85ml HNO ₃ und 5ml H ₂ SO ₄ (elektrolytisch 5V)	30
$y=20$	5g K ₄ [Fe(CN) ₆], 195ml H ₂ O, 10g (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 3%ige H ₂ O ₂	10
$y=17.5, 17$	2%ige alkoholische Salpetersäure	180
$y=16.5$	2%ige alkoholische Salpetersäure	300
$y=16$	2%ige alkoholische Salpetersäure	10
$y=15.5$	2%ige alkoholische Salpetersäure	45
$y=15$	8g CrO ₃ , 85ml HNO ₃ und 5ml H ₂ SO ₄ (elektrolytisch 5V)	30
$y=10$	2%ige alkoholische Salpetersäure	120
$y=5$	2%ige alkoholische Salpetersäure	60

Tab. 4.3: Übersicht der für die Gefügeabbildungen bei Zimmertemperatur verwendeten Ätzlösungen sowie die gewählten Ätzzeiten für $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ - bzw. $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$ -Proben.

Cadmium-Rolle gepresst und anschließend in den Strahlengang des Neutronenflusses gebracht. Der Temperaturbereich der Displex- und Helium-Kryostaten betrug $4.2 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$. Der Helium-Kryostat war zusätzlich mit einem supraleitenden Magneten ausgestattet, der eine Bestimmung von Diffraktogrammen in externen Magnetfeldern von bis zu $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ erlaubte. Ein Germanium-Kristall mit einer [115]-Flächennormalen und einer (335)-Orientierung diente als Monochromator der verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$. Die gebeugten Neutronen wurden mit Hilfe von 64 He³-Detektoren orts aufgelöst registriert und summiert. Unter Verwendung einer Schrittweite der Detektoren von $\Delta(2\theta) = 0.25^\circ$ wurden Diffraktogramme im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$ aufgenommen.

4.4 Kalorimetrische Untersuchungen

Die Methode der Differenz-Wärmekalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry DSC) ermöglicht die Bestimmung der strukturellen Übergangstemperaturen M_s , M_f , A_s und A_f sowie die während der Umwandlung auftretenden Umwandlungswärmen ΔH und -Entropien ΔS . Dazu wurden mit einer Präzisionstrennmaschine jeweils dünne Scheiben von ca. 600 μm Dicke aus den kompakten Proben getrennt. Um eine möglichst gute thermische Kopplung zwischen Probe und Thermobatterie zu erzielen, wurde an-

schließend eine Seite der 30-100 mg schweren Scheiben bis zu einer Körnung von 1200 feingeschliffen. Die Messungen wurden mit einem Standard-Kalorimeter der Firma TA Instruments vom Typ MDSC 2920 in dem Temperaturintervall $120 \text{ K} \leq T \leq 830 \text{ K}$ durchgeführt. Das Kalorimeter kann dabei als gewöhnliches DSC aber auch als modulierte DSC (MDSC) zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität eingesetzt werden. Die Heizrate \dot{T} betrug $2\text{-}5 \text{ Kmin}^{-1}$. Im Falle des MDSC wurde zudem eine modulierte Heizrate von $\pm 0.5 \text{ K}$ mit einer Oszillationsperiode von 80 Sekunden superponiert. Für Legierungen mit Umwandlungstemperaturen im Intervall $77 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ stand ein hausgemachtes Präzisions-DSC zur Verfügung [139], mit dessen Hilfe die Bestimmung der Umwandlungsparameter mit großer Präzision vorgenommen werden konnte. Die Heiz- und Kühlraten betragen $1\text{-}2 \text{ Kmin}^{-1}$.

Zur Bestimmung der kalorimetrischen Eigenschaften im externen Magnetfeldes, wurde ein speziell für diesen Zweck konzipiertes Differenz-Wärmekalorimeter benutzt [140]. Dabei handelt es sich um ein hoch-sensitives Kalorimeter für den Temperaturbereich $10 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ in externen Magnetfeldern von bis zu 5 Tesla.

4.5 Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierung wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) vom Typ MPMS XL der Firma Quantum Design bestimmt. Die Magnetisierung als Funktion der Temperatur $M(T)$ wurde in externen Magnetfeldern von 5 mT bzw. 5 T, die $M(H)$ -Abhängigkeit bei konstanter Temperatur in Magnetfeldern bis 5 T bestimmt. Vor jeder einzelnen $M(H)$ -Messung wurde die jeweilige Probe durch Erwärmung auf $380 \text{ K} > T_C$ entmagnetisiert.

4.6 Dehnungsmessungen

Die thermische Ausdehnung sowie die magnetostriktiven Eigenschaften ausgewählter Legierungen wurden mit Hilfe von Widerstandsmessungen an Dehnungsmessstreifen (engl.: strain gages) bestimmt. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten strain gage Geometrie. Ein strain gage besteht aus einem parallel gewundenen Draht, welcher in eine Epoxidmatrix eingekapselt ist. Die hier verwendeten strain gages vom Typ SK-00-031CF-120 der Firma Vishay besitzen eine Matrix-Größe von $4.8 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$, wobei das eigentliche Messgitter nur $1.93 \text{ mm} \times 1.57 \text{ mm}$ groß ist. Die Kontaktierung des $120 \text{ }\Omega$ -Gitters erfolgt über zwei Lötunkte an den jeweiligen Enden

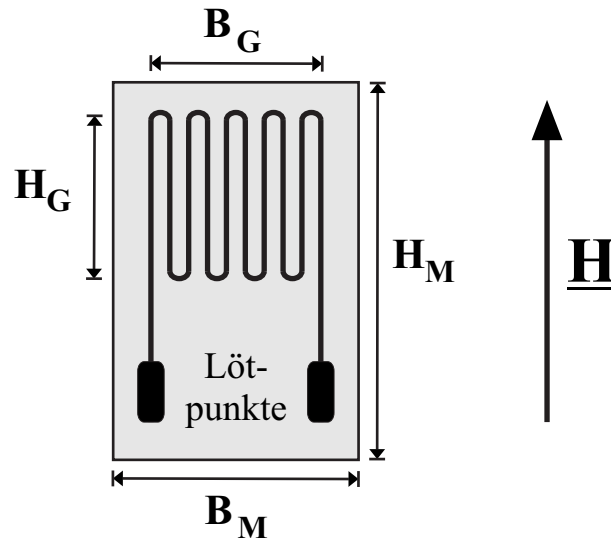


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten Dehnungsmessstreifen-Geometrie. Das Messgitter mit Breite B_G und Höhe H_G ist in eine Epoxidmatrix der Breite B_M und Höhe H_M eingekapselt. Die Kontaktierung des Messdrahtes erfolgt über zwei Löt-punkte an den Enden des Messgitters.

des Drahtes. Die zu bestimmende Dehnung $\epsilon = \Delta l / l$ ist direkt proportional zur Widerstandsänderung des Messgitters $\Delta R / R$.

$$\frac{\Delta l}{l} = GF \cdot TO \cdot \frac{\Delta R}{R} \quad (13)$$

Die temperaturabhängigen Proportionalitätskonstanten GF und TO sind der so genannte Gage-Faktor und der Thermische Output, die die intrinsischen Eigenschaften der strain gages wie z.B. die thermische Ausdehnung wiedergeben. Die Temperaturabhängigkeiten der Konstanten GF und TO lassen sich aus mitgelieferten Datenblättern entnehmen, wodurch sich die Widerstandsänderung für jede Temperatur korrigieren und daraus die tatsächliche Dehnung der Proben bestimmen lässt. Zur Bestimmung von $\epsilon(T)$ und $\epsilon(H)$ wurden dünne Scheiben mit Dicken von ca. $800 \mu\text{m}$ aus einer Probe getrennt, die anschließend beidseitig mit SiC-Naßschleifpapier feingeschliffen wurden. Durch die Form der kompakten Proben waren die Dimensionen der Scheiben vorgegeben, so dass die kürzere Seite zwischen 5-7 mm betrug. Eine der beiden Flächen wurde sorgfältig mit Aceton und Isopronol gereinigt. Die strain gages wurden mit einem bei tiefen Temperaturen einsetzbaren Epoxid-Harz (M-Bond 610-1) auf die Oberfläche geklebt. Nach dem Anbringen der Kupfer-Zuleitung erfolgte die Messung des Widerstandes mit einer Messapparatur, die in früheren Arbeiten bereits zu Widerstandsmessungen benutzt wurde und in einem Temperaturintervall von $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ arbeitet [141,142]. Die Temperaturbestimmung und -Regelung erfolgte über eine kalibrierte, Magnetfeld-unabhängige

GaAlAs-Diode und einem PID-Temperaturregler der Firma PAR (Modell 152). Bei einem Betriebsstrom der strain gages von 1 mA erfolgte das Auslesen des elektrischen Widerstandes über ein Digitalmultimeter der Firma Keithley. Die Messapparatur war des Weiteren mit einem supraleitendem Magneten ausgestattet. Dieser ermöglichte eine Bestimmung von $\epsilon(T)$ in konstanten Magnetfeldern von bis zu 5 T und $\epsilon(H)$ -Messung bei konstanter Temperatur. Die Orientierung der strain gages innerhalb des Kryostaten wurde jeweils so gewählt, dass Magnetfeld und die längere Seite der Dehnungsmessstreifen parallel ausgerichtet waren (siehe Abbildung 4.1).

5. Ergebnisse

5.1 Strukturelle Eigenschaften

5.1.1 Gefügeabbildungen

In den Abbildungen 5.1a-d und 5.2a-e sind die nach metallographischer Präparation und anschließender Oberflächenätzung gewonnenen Gefügeabbildungen (Schliffbilder) der Zinn-Legierungen $x=25$, $x=13$, $x=10$ und $x=5$ bzw. der Indium-Legierungen $y=25$, $y=15.5$, $y=15$, $y=10$ und $y=5$ bei Raumtemperatur dargestellt. Bei allen untersuchten Legierungen handelt es sich um homogene Mischkristalle, d.h. es sind keine Fremdphasen in Form von Ausscheidungen zu erkennen. Bedingt durch die Probenherstellung mit dem Lichtbogenofen und der geringen Massen der Legierungen, wird beim Schmelzvorgang im Inneren der kompakten Proben Luft eingeschlossen. Die Luft einschlüsse, so genannte Lunken, werden nach der Oberflächenpräparation in Form von Löchern sichtbar. Dass es sich hierbei in der Tat um Löcher in der Oberfläche und nicht um Ausscheidungen han-

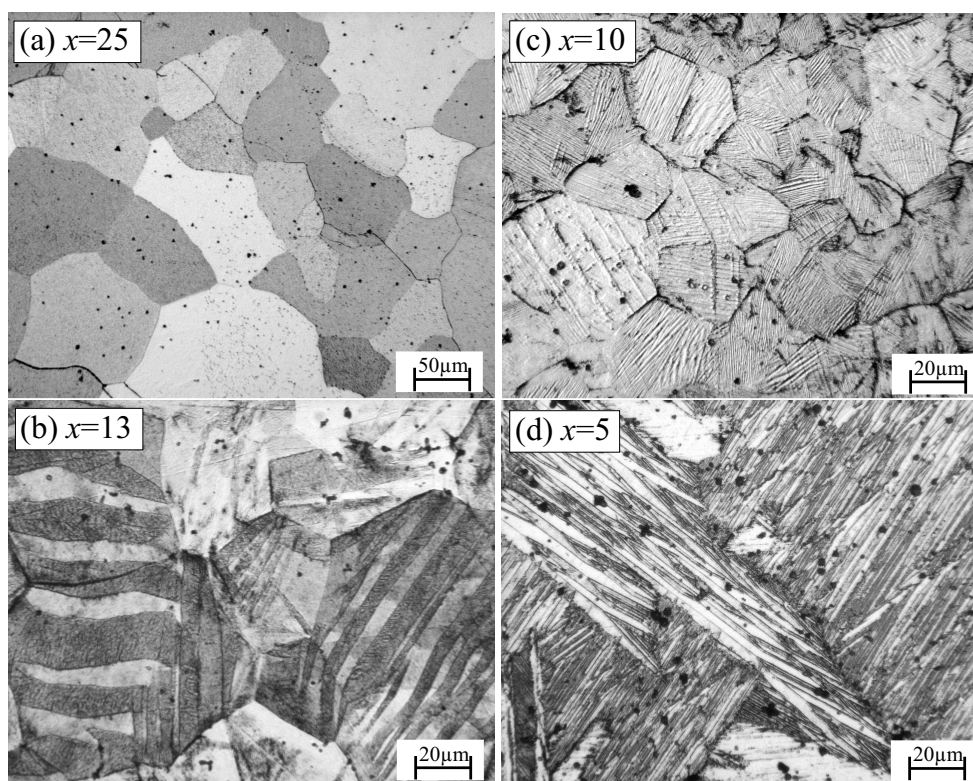


Abb. 5.1: Die nach metallographischer Präparation und Oberflächenätzung erhaltenen Gefügeabbildungen der Legierungen (a) $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ ($x=25$), (b) $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$), (c) $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ ($x=10$) und (d) $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ ($x=5$) bei Raumtemperatur.

delt wurde mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen überprüft. Abbildung 5.3 zeigt exemplarisch eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $y=16.5$. Die vergrößerte Darstellung des in Abb. 5.3a markierten Fensters verdeutlicht das Auftreten von Lunkern.

Die Zinn-Legierungen mit $15 \leq x \leq 25$ sowie die Indium-Legierungen mit $16 \leq y \leq 25$ liegen bei Raumtemperatur in einer kubischen Phase vor (siehe Kapitel 5.1.2). Repräsentativ für diese Legierungen sind in den Abbildungen 5.1a und 5.2a die Schlibbilder von

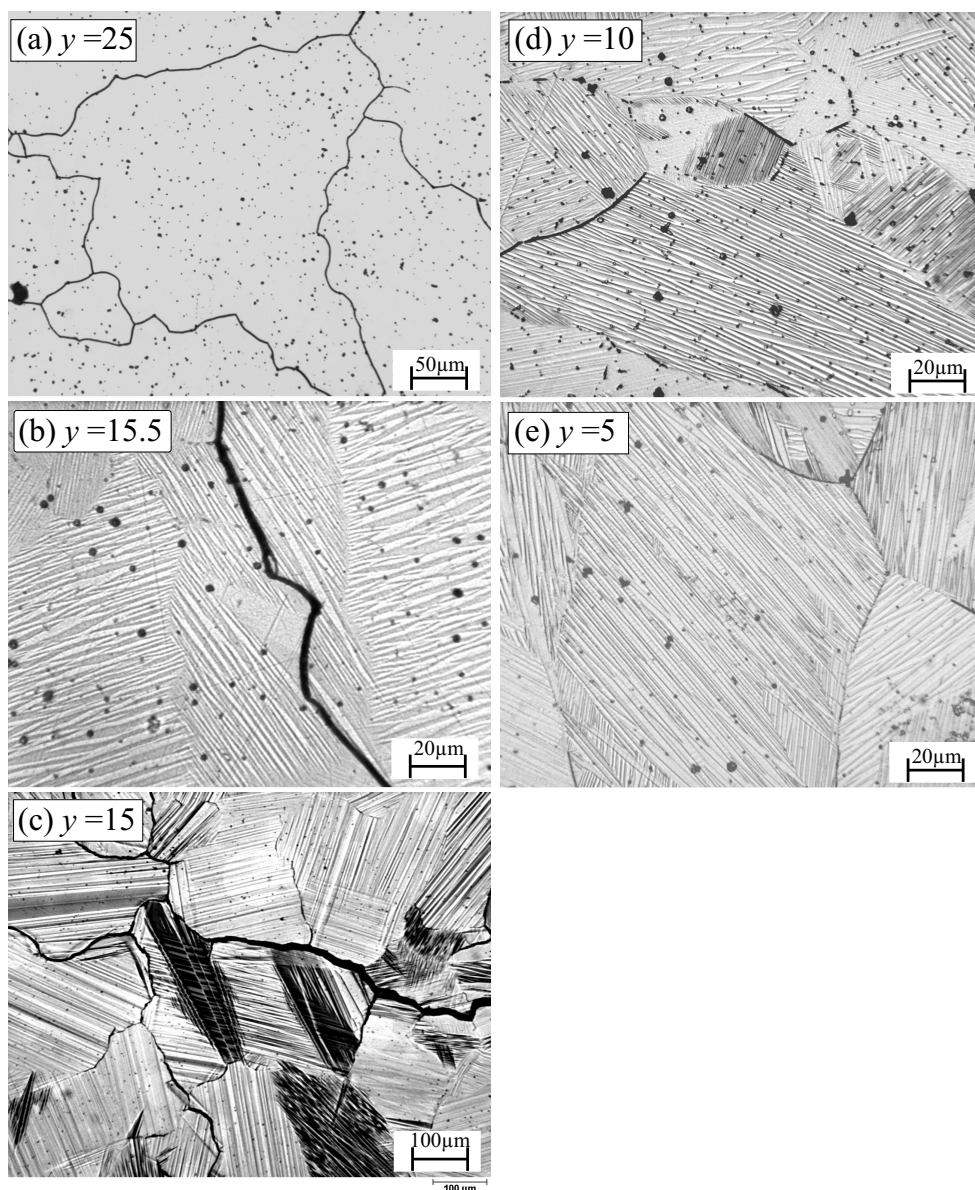


Abb. 5.2: Die nach metallographischer Präparation und Oberflächenätzung erhaltenen Gefügeabbildungen der Legierungen (a) $Ni_{50}Mn_{25}In_{25}$ ($y=25$), (b) $Ni_{51.5}Mn_{33}In_{15.5}$ ($y=15.5$), (c) $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ ($y=15$), (d) $Ni_{50}Mn_{40}In_{10}$ ($y=10$) und (e) $Ni_{50}Mn_{45}In_5$ ($y=5$) bei Raumtemperatur.

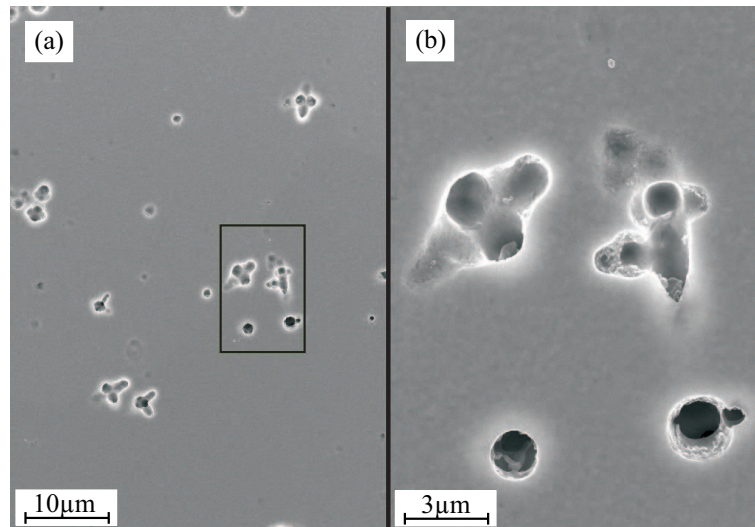


Abb. 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von $Ni_{50}Mn_{33.5}In_{16.5}$ ($y=16.5$) nach metallographischer Präparation. In (b) ist eine vergrößerte Darstellung des in (a) markierten Bereiches dargestellt.

$x=25$ und $y=25$ dargestellt. Die Korngrößen aller untersuchten Legierungen beträgt dabei zwischen $50 \mu m$ und $300 \mu m$. Alle übrigen Legierungen mit kleineren Zinn- ($x \leq 13$) bzw. Indium-Konzentrationen ($y \leq 15.5$) sind bei Raumtemperatur martensitisch. Es zeigen sich typische lamellare martensitische Oberflächenreliefs, die durch verschiedene martensitische Varianten generiert werden. In den Zinn-Legierungen unterscheiden sich die Gefügeabbildungen der bei Raumtemperatur martensitischen Legierungen deutlich voneinander. Während in $x=13$ große und in $x=10$ kleine strukturelle Domänen auftreten, zeigt $x=5$ eine mittlere Größe von Varianten. Der Martensit in $x=5$ ist im Gegensatz zu $x=13$ und $x=15$ nicht auf einzelne Körner beschränkt sondern *schlägt* über Korngrenzen hinweg in benachbarte Körner. Auch in der Indium-legierten Probe mit dem höchsten Mangan-Gehalt ($y=5$) ist zu erkennen, dass der Martensit nicht auf einzelne Körner begrenzt ist (siehe obere linke Ecke in Abbildung 5.2e). Der Effekt ist verglichen mit dem in der entsprechenden Sn-Legierung mit $x=5$ klein und nur auf einige wenige Körner beschränkt. Hingegen ist bezüglich der Domänengröße kein signifikanter Unterschied zwischen den Schlibfbildern zu erkennen. Das Auftreten der dunklen Farbschattierungen für $y=15.5$ in Abbildung 5.2c ist lediglich eine Folge des verschieden gewählten Ätzmittels.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$

Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch für die Legierungen, die bei Raumtemperatur kein martensitisches Gefüge besitzen, [$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ (unteres Diagramm); $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ (oberes Diagramm)], die Röntgendiffraktogramme. Für die Legierungen mit $x=20$ und $x=18$ wurden ähnliche Diffraktogramme ermittelt, die aber hier aus Zwecken der Übersichtlichkeit nicht gezeigt werden. Diese Legierungen haben alle eine kubische Kristallstruktur mit $L2_1$ -Überstruktur wie sie in Abbildung 2.1a dargestellt ist. Das Auftreten der Heusler-Fernordnung wird durch die Existenz von Überstrukturefflexen nachgewiesen. Bei der Röntgen- oder Neutronenstreuung treten neben den Fundamentalreflexen, die sowohl in der ungeordneten A2-Phase als auch in den geordneten B2- und $L2_1$ -Phasen auftreten, zusätzliche Überstrukturefflexe der B2- und $L2_1$ -Fernordnungen auf. Für die Fundamentalreflexe gilt die Auswahlregel $h+k+l=4n$ mit $h,k,l=2n$. Das heißt, Reflexe wie z.B. (220), (400) oder (422) sind unabhängig von der sich einstellenden Überstruktur. Hingegen sind Reflexe mit $h+k+l=4n+2$ ($h,k,l=2n$) wie z.B. (200), (222) oder (420) Überstrukturefflexe der B2- und $L2_1$ -Phasen. Das Auftreten von Reflexen mit ungeraden Miller-Indizes ($h,k,l=2n+1$) wie z.B. (111), (311) oder (333) resultiert allein aus der $L2_1$ -Fernordnung und erlaubt eine Unterscheidung zwischen B2- und $L2_1$ -Phase. Die Diffrak-

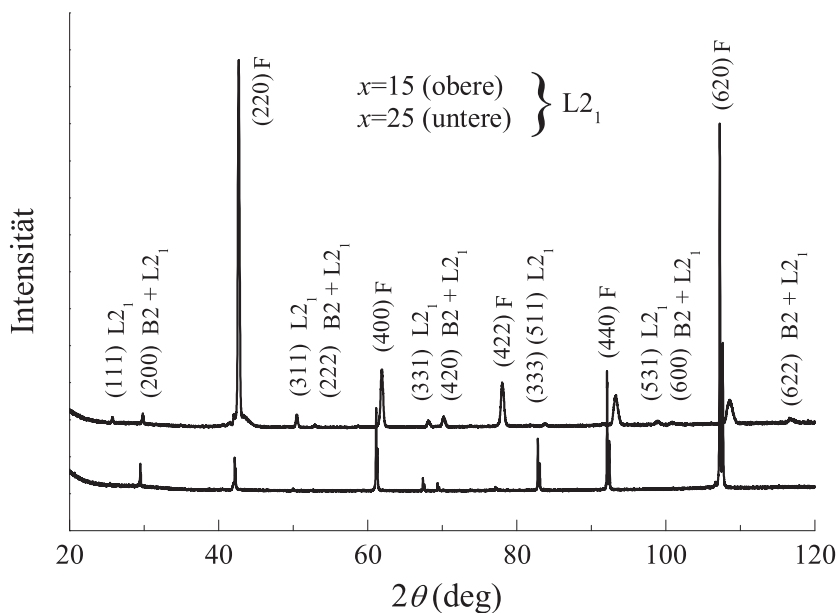


Abb. 5.4: Die bei Raumtemperatur bestimmten Röntgendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$). Die Kristallstruktur ist in beiden Fällen die kubische $L2_1$ -Struktur.

togramme in Abbildung 5.4 zeigen sowohl Fundamentalreflexe als auch $L2_1$ -Überstrukturreflexe. Für $x=25$ beobachtet man ferner eine Doppelstruktur der Reflexe, die eine Folge der Spin-Bahn-aufgespaltenen K_α -Linie in $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ ist. Für $x=15$ ist die Aufspaltung schwächer ausgeprägt, da die Linienformen aller Reflexe spannungsverbreitert sind. Wie wir später sehen werden, wandelt $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ bei $M_s \sim 200$ K martensitisch um, so dass die beobachtete Vergrößerung der Halbwertsbreiten ein Vorläufer-Effekt der martensitischen Umwandlung ist. Des Weiteren bildet sich an allen untersuchten Oberflächen Mangan-Monoxid MnO, welches durch geringe Beugungsintensitäten nachgewiesen wurde, aber der hier gewählten Darstellung der Diffraktogramme nicht erkennbar sind.

Da sämtliche Diffraktogramme an Proben mit polierten Oberflächen durchgeführt wurden, haben Textureffekte einen großen Einfluss auf die gemessenen Intensitäten. Den Intensitäten kann - außer einer Texturinformation - keine weitere physikalische Bedeutung beigemessen werden. Eine quantitative Aussage bezüglich des Ordnungsgrades, der sich aus den relativen Intensitäten des (220)- und (111)-Reflexes bestimmen lässt, kann demnach nicht getroffen werden [35].

Die für $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ ermittelte Gitterkonstante von $a=6.046$ Å ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [41,143,144]. Die sukzessive Substitution von Zinn durch Mangan führt nach dem Vegard'schen Gesetz zu einer linearen Abnahme der Gitterkonstanten [145]. Der Grund dafür ist der kleinere Atomradius des Mangans r_{Mn} verglichen mit dem von Zinn. Gemäß der Bragg-Beziehung $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ resultiert daraus eine Verschiebung der Beugungsreflexe zu größeren Winkeln, wie sie aus der überlappenden Darstellung in Abbildung 5.4 ersichtlich ist. Die ermittelten Gitterkonstanten der bei

Probe	Struktur	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
$x=25$	$L2_1$	6.046	6.046	6.046
$x=20$	$L2_1$	6.024	6.024	6.024
$x=18$	$L2_1$	6.009	6.009	6.009
$x=15$	$L2_1$	5.995	5.995	5.995
$x=13$	4O	4.360	5.661	8.603
$x=10$	14M	4.333	5.570	29.971
$x=5$	$L1_0$	7.595	7.595	6.980

Tab. 5.1: Zusammenfassung der für die Legierungsreihe $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung bestimmten Gitterparameter. Der stumpfe Winkel der monoklinen 14M-Einheitszelle beträgt $\beta=93.84^\circ$.

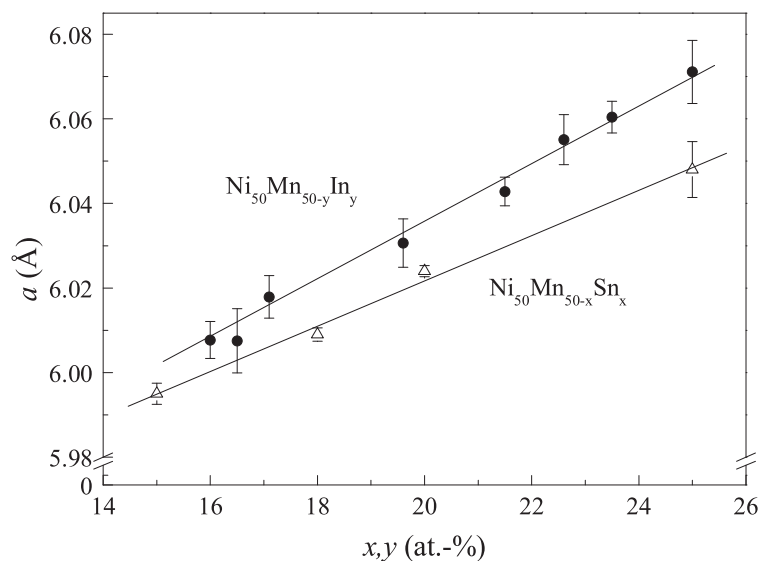


Abb. 5.5: Auftragung der $L2_1$ -Gitterkonstanten als Funktion der Zinn(Indium)-Konzentration derer Legierungen, die keine Gitterinstabilität aufweisen oder unterhalb von Raumtemperatur martensitisch umwandeln.

Raumtemperatur austenitischen Legierungen sowie derer Legierungen, die keine Umwandlung zeigen, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst und in Abbildung 5.5 als Funktion der Zinn-Konzentration x dargestellt. Die linearen Abhängigkeiten in Abbildung 5.5 lassen sich prinzipiell bis $x, y=0$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$) und $x, y=50$ ($\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{50}$, $\text{Ni}_{50}\text{In}_{50}$) extrapolieren. Jedoch ist diese Extrapolation nicht sinnvoll, da zum einen die intermetallische Phase $\text{Ni}_{50}\text{Sn}_{50}$ nicht existiert und zum anderen die kubischen Phasen von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ($a=5.948\text{\AA}$, 1019 K) und $\text{Ni}_{50}\text{In}_{50}$ ($a=6.180\text{\AA}$, 1073 K) nur bei hohen Temperaturen auftreten [19].

Abbildung 5.6a-c zeigt die Diffraktogramme für $x=13$, $x=10$ bzw. $x=5$. Diese Mangan-reichen Legierungen sind bei Raumtemperatur martensitisch und haben sowohl unmodulierte als auch modulierte Kristallstrukturen. Für $x=13$ und $x=10$ wurden modulierte Tieftemperaturphasen identifiziert. $x=13$ hat eine 4O-Struktur mit orthorhombischer Symmetrie, deren detaillierte Beschreibung in Kapitel 5.4 erfolgt. Die Probe mit $x=10$ besitzt eine Modulation von 14 Netzebenen mit monokliner Einheitszelle (14M). Eine unmodierte tetragonale $L1_0$ -Zelle wurde für $x=5$ gefunden. Die Gitterkonstanten der martensitischen Legierungen sind ebenfalls in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$

In Abbildung 5.7 sind die Röntgendiffraktogramme der stöchiometrische Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ (oberes Diagramm) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ (unteres Diagramm) dar-

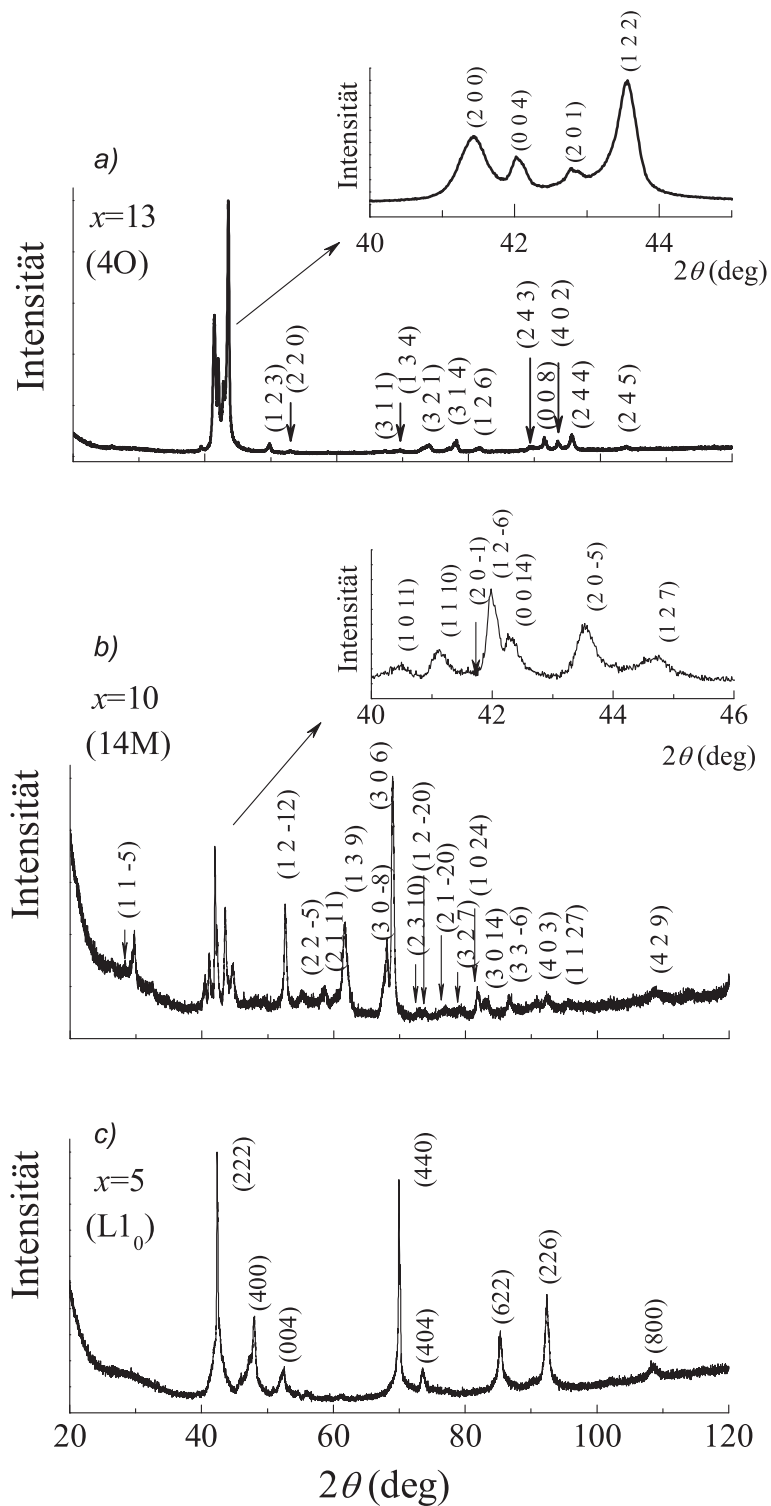


Abb. 5.6: Die bei Raumtemperatur bestimmten Röntgendiffraktogramme martensitischer Legierungen: (a) $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$), (b) $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ ($x=10$) und (c) $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ ($x=5$). Die Insets in (a) und (b) zeigen jeweils eine vergrößerte Darstellung der Winkelbereiche $40^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ bzw. $40^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$.

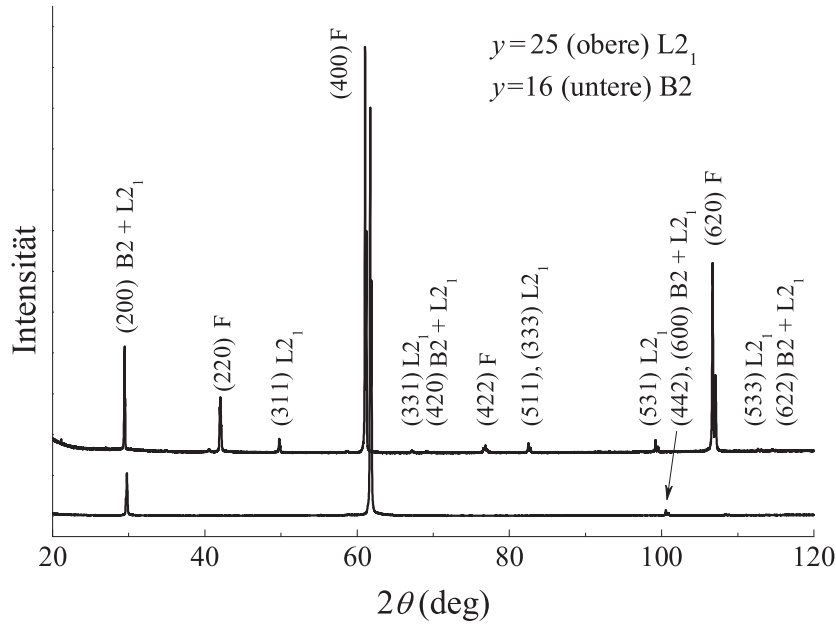


Abb. 5.7: Die bei Raumtemperatur bestimmten Röntgendiffraktogramme für $Ni_{50}Mn_{25}In_{25}$ ($y=25$) und $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16$). Das Diffraktogramm für $y=25$ zeigt $L2_1$ Heusler-Überstrukturreflexe. $y=16$ hat keine $L2_1$ -Überstruktur und ist B2-geordnet.

gestellt. Legierungen mit Indium-Konzentrationen zwischen $16.5 \text{ at.}\% \leq y \leq 25 \text{ at.}\%$ zeigen keine martensitische Umwandlung und sind bei Raumtemperatur $L2_1$ -geordnet. Sämtliche Oberflächen der Indium-Legierungen sind ebenfalls mit Mangan-Monoxid MnO bedeckt, dessen Reflexe geringer Intensität in der gewählten Darstellung nicht erkennbar sind. Wie $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ wandelt auch $y=16$ bei tiefen Temperaturen martensitisch um und liegt bei Raumtemperatur in der kubischen Phase vor. Heusler-Überstrukturreflexe sind hierbei nicht zu beobachten, und demnach ist die Hochtemperaturpha-

Probe	Struktur	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Probe	Struktur	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
$y=25$	$L2_1$	6.071	6.071	6.071	$y=16.5$	$L2_1$	6.004	6.004	6.004
$y=23.5$	$L2_1$	6.060	6.060	6.060	$y=16$	B2	3.004	3.004	3.004
$y=22.5$	$L2_1$	6.055	6.055	6.055	$y=15.5$	10M	4.376	5.598	21.412
$y=21.5$	$L2_1$	6.043	6.043	6.043	$y=15$	10M	4.391	5.882	21.184
$y=20$	$L2_1$	6.031	6.031	6.031	$y=10$	14M	4.283	5.811	30.109
$y=17.5$	$L2_1$	6.018	6.018	6.018	$y=5$	$L1_0$	7.593	7.593	6.980
$y=17$	$L2_1$	6.018	6.018	6.018					

Tab. 5.2: Zusammenfassung der für die Legierungsreihe $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung bestimmten Gitterparameter. Die Legierungen $y=15.5$, $y=15$ und $y=10$ sind monoklin mit einem stumpfen/spitzen Winkel von jeweils $\beta=90.13^\circ$, 88.93° und 92.37° .

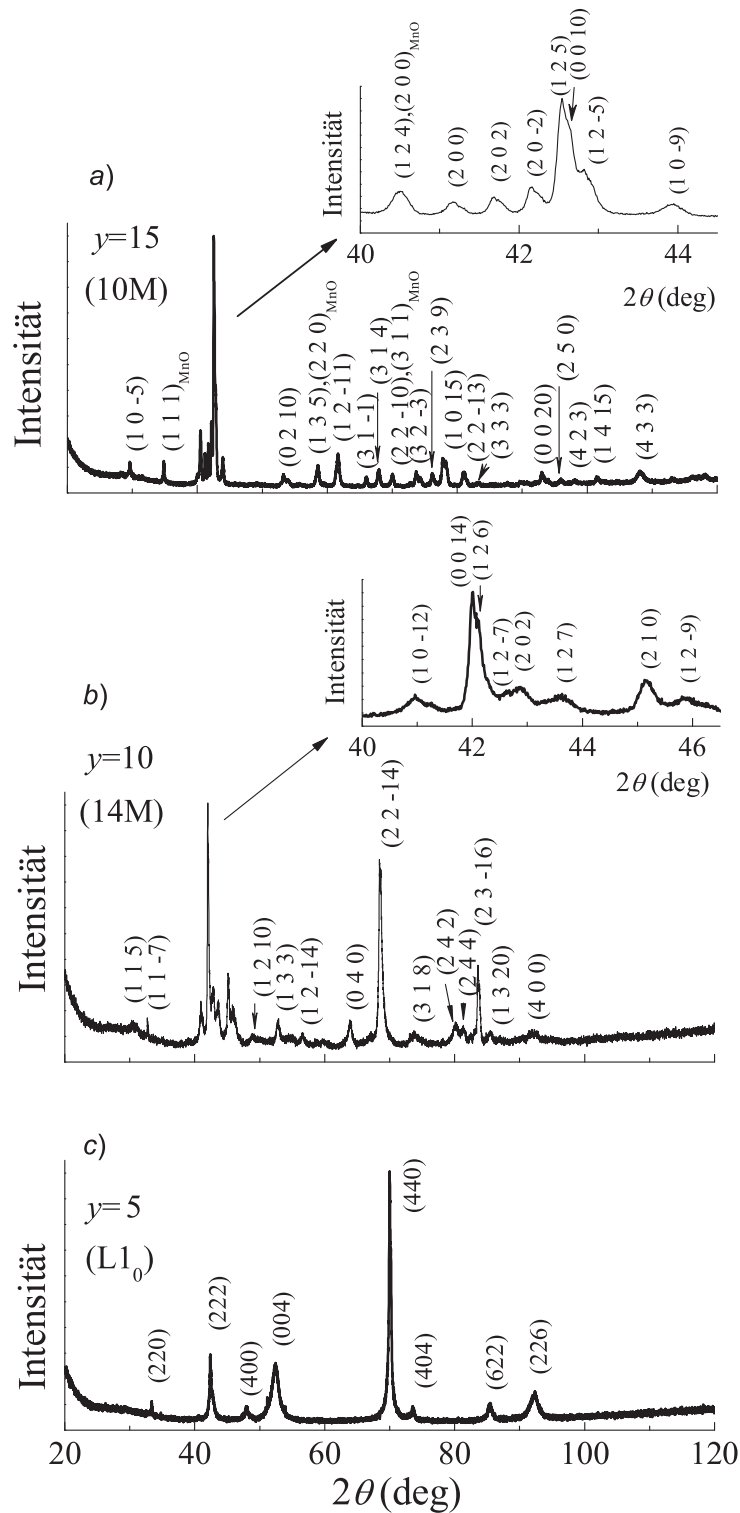


Abb. 5.8: Die bei Raumtemperatur bestimmten Röntgendiffraktogramme martensitischer Legierungen: (a) $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ ($y=15$), (b) $Ni_{50}Mn_{40}In_{10}$ ($y=10$) und (c) $Ni_{50}Mn_{45}In_5$ ($y=5$). Die Insets in (a) und (b) zeigen jeweils eine vergrößerte Darstellung der Winkelbereiche $40^\circ \leq 2\theta \leq 44.5^\circ$ bzw. $40^\circ \leq 2\theta \leq 46.5^\circ$.

se die B2-geordnete CsCl-Struktur. Die ermittelte Gitterkonstante von $a=6.072\text{\AA}$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem von Webster gefundenen Wert von $a=6.069\text{\AA}$ [4]. Der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ begründet sich in dem größeren Atomradius von Indium r_{In} verglichen mit dem von Zinn r_{Sn} . Die ermittelten Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und in Abbildung 5.5 als Funktion der Indium-Konzentration y zusammen mit denen von Ni-Mn-Sn-Legierungen grafisch dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Indium und Mangan wird auch hier eine lineare Abnahme von a mit abnehmendem y beobachtet. Der lineare Anstieg ist im Falle der Ni-Mn-In-Legierungen größer als der für Ni-Mn-Sn, da $r_{In} > r_{Sn} > r_{Mn}$ ist und folglich die Substitution von Mangan eine größere Änderung der Gitterkonstanten bewirkt.

Abbildung 5.8a-c zeigt die Diffraktogramme für $y=15$, $y=10$ und $y=5$. Diese Legierungen sind bei Raumtemperatur martensitisch und zeigen ebenfalls sowohl unmodulierte als auch modulierte Tieftemperaturphasen. $y=15.5$ hat die gleiche Kristallstruktur mit ähnlichen Gitterparametern wie $y=15$. Beide Legierungen haben eine modulierte 10M-Struktur mit monokliner Einheitszelle. Wie auch entlang der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ wird in Abhängigkeit der Zusammensetzung die gleiche Abfolge von Modulationen beobachtet. $y=10$ zeigt eine Modulation von 14 Netzebenen mit monokliner Einheitszelle (14M). Die Legierung mit dem kleinsten Indium-Gehalt, $y=5$, weist keine Modulation auf. Die Symmetrie der Einheitszelle ist tetragonal mit einer $L1_0$ -Überstruktur. Die Gitterparameter der bei Raumtemperatur martensitischen Legierungen sind ebenfalls in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.2 Kalorimetrische Untersuchungen

Zur weiteren Charakterisierung der martensitischen Umwandlung bezüglich der Umwandlungstemperaturen und zur Bestimmung der Umwandlungsenthalpien und Entropien wurden DSC-Messungen im Nullfeld durchgeführt. Die Thermogramme $dQ/dT(T)$ der Ni-Mn-Sn-Legierungen mit Gitterinstabilität sind in Abbildung 5.9a-d dargestellt. Diese sind das Resultat einer Korrektur der abgegeben/aufgenommenen Leistung dQ/dt mit der Temperaturrampe \dot{T} . Die horizontalen Pfeile geben jeweils die Richtung der Temperaturänderung an. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, wandeln die Zinn-armen Legierungen mit $x \leq 15$ martensitisch um, wobei nur $x=15$ unterhalb von Raumtemperatur transformiert. Die Umwandlung Austenit-Martensit ist exotherm

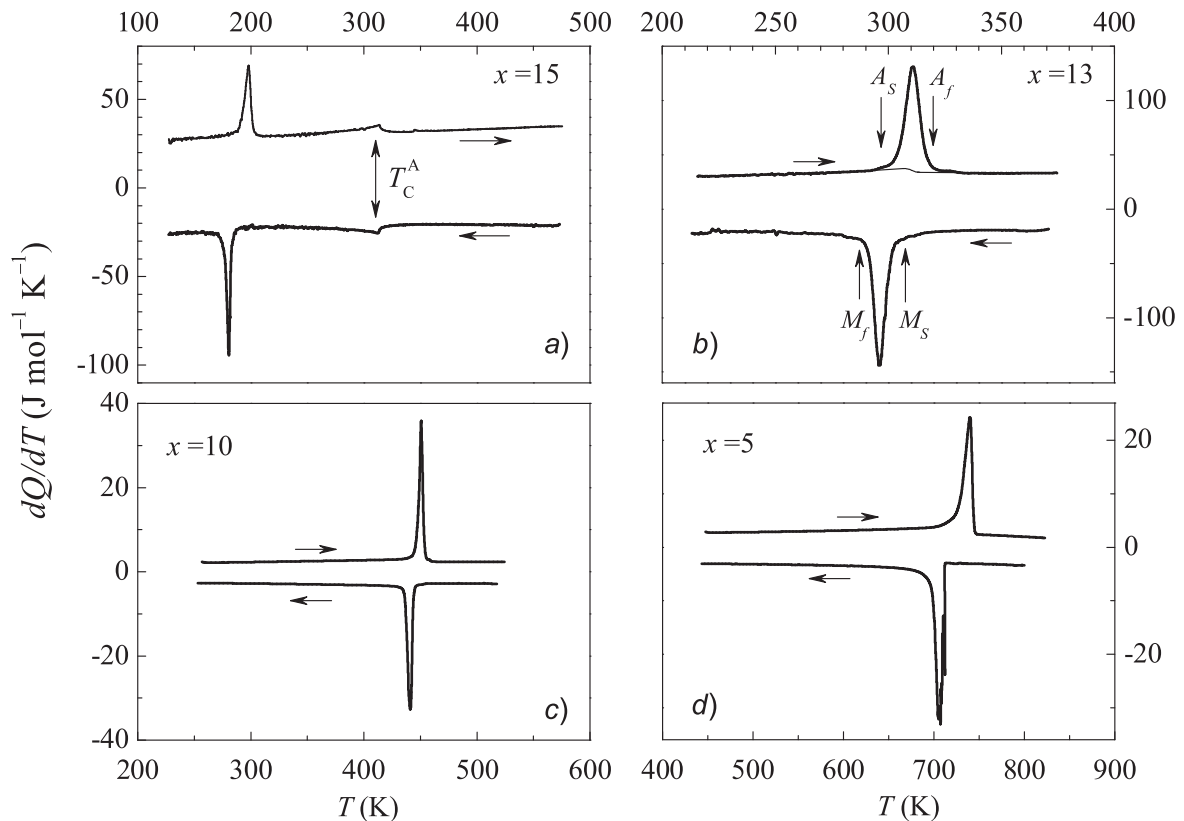


Abb. 5.9: Die aus DSC-Messungen bestimmten Thermogramme der martensitisch umwandelnden Legierungen (a) $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15$), (b) $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$), (c) $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ ($x=10$) und (d) $Ni_{50}Mn_{45}Sn_5$ ($x=5$). Die horizontalen Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung an. Der vertikale Doppelpfeil in (a) kennzeichnet die Curie-Temperatur T_C^A der Hochtemperaturphase.

($dQ/dT < 0$), wohingegen für die Rückumwandlung Martensit-Austenit Energie ins System gesteckt werden muss ($dQ/dT > 0$). Die Form der Maxima und Minima wird mit abnehmender Zinn-Konzentration zunehmend asymmetrisch. Während die Profile der Extrema für $x=15$ und $x=13$ symmetrisch sind, zeigen die Legierungen $x=10$ und $x=5$, die oberhalb von Raumtemperatur umwandeln, asymmetrische Profile mit rechtsseitig steilen Flanken. Ferner zeigt das Thermogramm für $x=5$ in Abb. 5.9d anstelle eines glatten Verlaufes des Minimums eine Abfolge mehrerer eng benachbarter Minima im Kühlexperiment, da der Martensit inhomogener ist und das Wachstum über Korngrenzen hinweg stattfindet (vgl. Abbildung 5.1d). Wie aus dem Vergleich der Thermogramme ersichtlich ist, verschiebt sich die martensitische Umwandlung mit abnehmender Zinn-Konzentration zu höheren Temperaturen. Die Umwandlungstemperaturen M_s , M_f , A_s und A_f sind durch die Abweichungen der Thermogramme von der Basislinie definiert. In die iterative Berechnung der Basislinien im Temperaturintervall $M_f \leq T \leq M_s$ bzw. $A_s \leq T \leq A_f$ fließen die spezifischen Wärmekapazitäten $c_p^{A,M}$ sowie die Volumenverhält-

nisse $z(T)=V_A/V_M$ von Austenit und Martensit ein:

$$c_p(T) = z(T)c_p^A(T) + (1 - z(T))c_p^M(T) \quad (14)$$

Die Basislinien zeigen demnach ebenfalls ein hysteretisches Verhalten in der Temperatur. Zur Verdeutlichung ist schematisch in Abbildung 5.9b die Basislinie im Kühlexperiment für die Probe mit $x=13$ eingezeichnet. Die ermittelten Übergangstemperaturen sind durch vertikale Pfeile markiert und in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Aus den Temperaturdifferenz der Extrema wurde des Weiteren die thermische Hysterese ΔT ermittelt. Sie kann ebenfalls Tabelle 5.3 entnommen werden. Während ΔT der Legierungen $x=15$ und $x=13$ gleich ist (19K), ist die Hysterese der Umwandlung in die modulierte 14M-Phase ($x=10$) mit $\Delta T=10$ K deutlich kleiner. Die martensitische Umwandlung in die unmodulierte L1₀-Struktur ($x=5$) zeigt die größte thermische Hysterese von $\Delta T=31$ K, weil die Legierung mit $x=5$ am weitesten von der Stöchiometrie entfernt ist und deshalb den kleinsten Ordnungsgrad aufweist.

Neben dem strukturellen Übergang wird für $x=15$ eine Wärmetönungen bei $T=320$ K beobachtet. Die Wärmetönung ist durch den vertikalen Doppelpfeil in Abb. 5.9a gekennzeichnet. Im anschließenden Kapitel werden wir sehen, dass diese *Lambda-Anomalie* durch den Übergang PM \leftrightarrow FM bei der Curie-Temperatur des Austenits T_C^A hervorgerufen wird.

Die für die Umwandlung charakteristischen Umwandlungsenthalpien ΔH_t und Entropien ΔS_t ergeben sich durch numerische Integration von dQ/dT gemäß

$$\Delta H_t = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (15)$$

Probe	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	ΔT (K)	ΔH_t (10^3 J kg ⁻¹)	ΔS_t (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
$x=15$	189	174	190	202	19	3.97 ± 0.67	21.04 ± 1.68
$x=13$	307	289	300	318	19	11.33 ± 0.81	37.23 ± 4.05
$x=10$	444	437	445	453	10	19.90 ± 0.77	45.16 ± 2.30
$x=5$	711	693	718	743	31	35.77 ± 4.21	49.79 ± 7.71

Tab. 5.3: Die für $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ -Legierungen aus Kalorimetrie-Messungen gewonnenen strukturellen Übergangstemperaturen sowie die für die martensitische Umwandlung charakteristischen Entropie- und Enthalpieänderungen.

und

$$\Delta S_t = \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT, \quad (16)$$

wobei T_i und T_f die Anfangs- (initial) bzw. Endtemperaturen (final) der Integration sind. Die berechneten Werte für ΔH_t und ΔS_t sind jeweils gemittelte Werte der Hin- und Rückumwandlungen und in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Die Thermogramme der $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen mit $5 \leq y \leq 16$ sind in Abbildung 5.10a-e dargestellt. Auch hier wurden nur Thermogramme von Legierungen dargestellt, die eine martensitische Gitterinstabilität zeigen. Mit Hilfe der Schlibbilder in Abbildung 5.2 haben wir bereits gesehen, dass Legierungen mit $y \leq 15.5$ bei Raumtemperatur ein martensitisches Gefüge haben. Die Legierung mit $y=16$ liegt bei Raumtemperatur in der kubischen Phase und transformiert erst bei tiefen Temperaturen. Die Ergebnisse

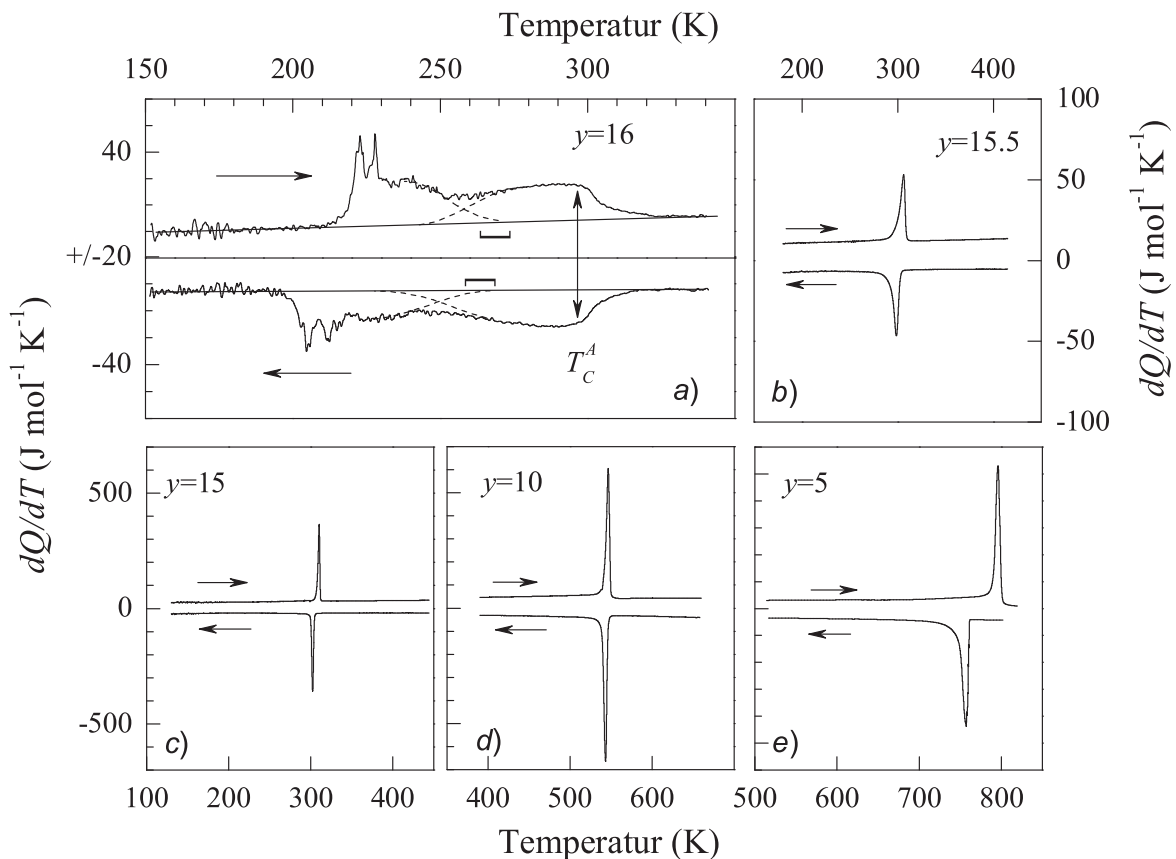


Abb. 5.10: Die aus DSC-Messungen bestimmten Thermogramme der martensitisch umwandelnden Legierungen (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$), (b) $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$), (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$), (d) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und (e) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$). Die horizontalen Pfeile geben die Richtung der Temperaturänderung an. Der vertikale Doppelpfeil in (a) kennzeichnet die Curie-Temperatur T_C^A der Hochtemperaturphase. Die gestrichelten Kurvenverläufe in (a) sind die extrapolierten Maxima der strukturellen bzw. magnetischen Umwandlung.

der DSC-Untersuchungen aller Legierungen mit Indium sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die M_s -Temperaturen steigen entlang der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ mit zunehmender Mangan-Konzentration von $M_s^M=264$ K für $y=16$ auf $M_s=760$ K für $y=5$.

Die Bestimmung der M_s - und A_f -Temperatur durch die Abweichung von der Basislinie ist für $y=16$ nicht möglich. Der Grund dafür ist die Superposition der strukturellen Wärmetönung mit der durch den Doppelpfeil in Abb. 5.10a gekennzeichneten Anomalie der magnetischen Umwandlung. Der hier angegebene Wert ist aus Magnetisierungs-Messungen $M(T)$ gewonnen und wurde zur Unterscheidung mit dem Index M versehen (s. Kapitel 5.3). Extrapoliert man die Temperaturverläufe der Hin- und Rückumwandlung zu hohen Temperaturen, so findet man, dass sowohl M_s^M als auch $A_f^M=266$ K jeweils in einem Temperaturintervall liegen, in dem die extrapolierten Verläufe von der Basislinie abweichen. Ein weiteres Indiz für das Einsetzen der martensitischen Umwandlung unterhalb 264 K resultiert aus der Tatsache, dass beim Kühlen der glatte Kurvenverlauf von dQ/dT verloren geht und ein deutlich *verrauschteres* Signal auftritt. Da der Kurvenverlauf die Umwandlungskinetik widerspiegelt, ist das Rauschen ein deutlicher Hinweis auf die einsetzende martensitische Umwandlung. Zudem ist ein hysteretisches Doppelpeak-Verhalten zu erkennen, welches auf einen komplexen Umwandlungspfad hinweist. Anhand eines der beiden ausgeprägten Maxima wurde die thermische Hysterese zu $\Delta T=16$ K ermittelt.

Die Legierungen $y=15.5$ und $y=15$, die beide die gleiche modulierte 10M-Tieftemperaturphase aufweisen, haben ein ΔT von 8 K, wohingegen die Umwandlung in die 14M-Phase mit einer Hysterese von 3 K verknüpft ist. Die Mangan-reichste Legierung $y=5$ zeigt auch hier den größten Wert von $\Delta T=40$ K, weil sie den kleinsten Ordnungsgrad aufweist. Im Gegensatz zu den Profilen in Ni-Mn-Sn-Legierungen sind

Probe	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	ΔT (K)	ΔH_t (10^3 J kg $^{-1}$)	ΔS_t (J kg $^{-1}$ K $^{-1}$)
$y=16$	-	188	208	-	16	3.07 ± 0.25	13.8 ± 0.4
$y=15.5$	304	287	293	308	8	14.1 ± 0.30	46.0 ± 2.0
$y=15$	309	300	306	311	8	4.48 ± 0.02	14.9 ± 0.2
$y=10$	546	543	541	549	3	44.8 ± 2.5	82.0 ± 5.0
$y=5$	760	737	789	789	40	59.0 ± 6.0	76.0 ± 8.0

Tab. 5.4: Die für die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen aus Kalorimetrie-Messungen gewonnenen strukturellen Übergangstemperaturen sowie die für die martensitische Umwandlung charakteristischen Entropie- und Enthalpieänderungen.

die Profile der Maxima, mit Ausnahme derer für $y=16$, ähnlich. Alle Extrema zeigen asymmetrische Profile mit jeweils rechtsseitig steilen Flanken. Das Minimum für die Umwandlung Austenit \rightarrow L1₀-Martensit in Abb. 5.10e verläuft im Gegensatz zu dem für $x=5$ glatt und zeigt keine Abfolge aufeinander folgender Minima. Die durch die Bestimmung der mit den Basislinien eingeschlossenen Flächen ermittelten Enthalpie- und Entropieänderungen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

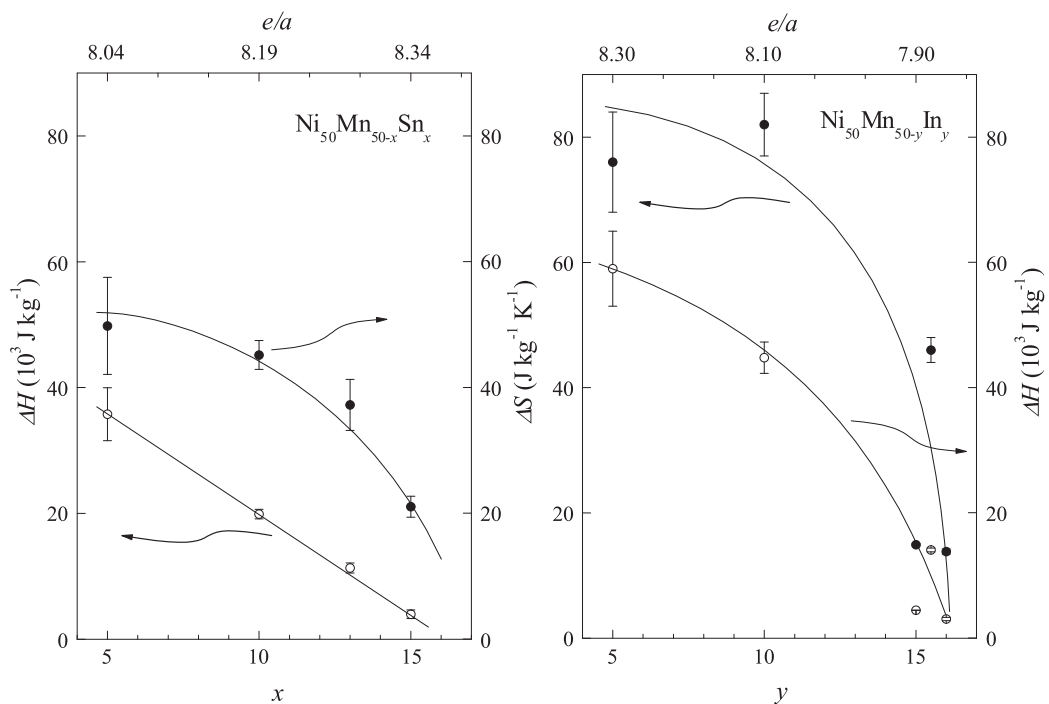


Abb. 5.11: Grafische Zusammenstellung der aus DSC-Messungen gewonnenen Umwandlungsentropien ΔS_t und Umwandlungsenthalpien ΔH_t für $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ - und $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$ -Legierungen.

Abbildung 5.11 zeigt die grafische Darstellung der ermittelten Entropie- und Enthalpieänderungen der martensitischen Umwandlung als Funktion der Zinn- bzw. der Indium-Konzentration. Mit zunehmendem Mangan-Gehalt beobachtet man in beiden Legierungssystemen eine Zunahme beider Größen, deren Bedeutung in Kapitel 6. näher diskutiert wird.

5.3 Magnetisierungsmessungen

a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$

Die Temperaturabhängigkeiten $M(T)$ und Magnetfeldabhängigkeiten $M(H)$ der Magnetisierungen für alle Ni-Mn-Sn-Legierungen sind in den Abbildungen 5.12-5.18 dargestellt. $M(T)$ -Daten wurden bei Abkühlung im Nullfeld (ZFC), Kühlung im Feld (FC) und Aufwärmen im Feld (FH) bestimmt. Abbildung 5.12a zeigt $M(T)$ für $x=20$ und die stöchiometrische Zusammensetzung $x=25$. Das Verhalten von $M(T)$ für die Legierung $x=25$ ist das eines reinen Ferromagneten mit einer Curie-Temperatur $T_C^A=340$ K, bestimmt aus dem Wendepunkt des Abfalls. In kleinem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ mT überdecken sich die FC-, FH- und ZFC-Kurve, wobei der Absolutwert der Magnetisierung durch den Entmagnetisierungsfaktor der Probe bestimmt wird, der in kleinen Magnetfeldern keine physikalische Bedeutung hat. $M(H)$ -Verläufe für verschiedene Temperaturen sind in Abbildung 5.12b dargestellt. Sie zeigen typisch weichmagnetisches Verhalten, die Magnetisierung sättigt in kleinen Feldern. Die $M(H)$ -Kurve bei

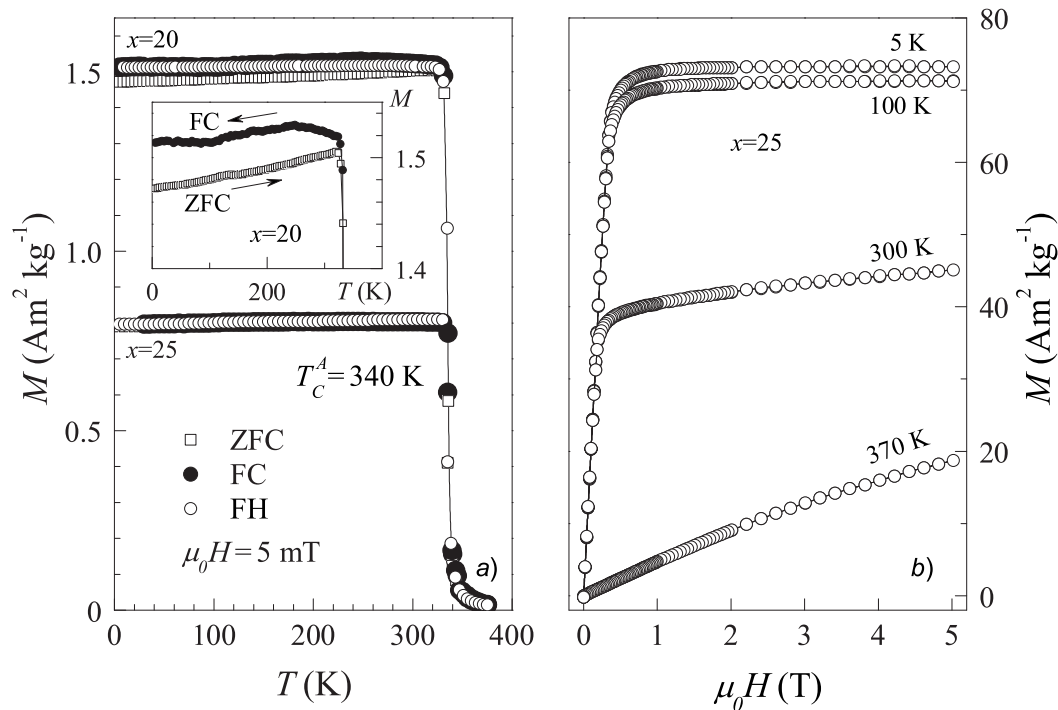


Abb. 5.12: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ ($x=20$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ mT. Als Inset ist für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ ($x=20$) die Aufspaltung der ZFC- und FC-Messkurven vergrößert dargestellt. (b) $M(H)$ -Abhängigkeiten von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$) bei $T=5$ K, 100 K, 300 K und 370 K. Vor jeder $M(H)$ -Messung wurde die Probe durch vorherige Erwärmung auf $T=380$ K $> T_C^A$ in den ZFC-Zustand gebracht.

370 K liegt im paramagnetischen Bereich. Sie ist deshalb linear bei kleinen Feldern. Bei höheren Magnetfeldern gibt es durch die Existenz kurzreichweitiger ferromagnetischer Korrelationen kleine Abweichungen von der Linearität.

Wird Zinn durch Mangan substituiert, so besetzen die überschüssigen Mangan-Atome das Zinn-Untergitter in der Heusler-Struktur. Das führt zu lokalen Mn-Mn-Atompaaren in nächster Nachbarschaft entlang $\langle 100 \rangle$, d.h. kleinerem Mn-Mn-Abstand als in der stöchiometrischen Legierung ($x=25$), wo die Mn-Atome ü.n.N. sind. Die Folge ist, dass in der FM Matrix lokal antiferromagnetischer (AF) Austausch auftritt [22,78,85]. Dies bewirkt auch eine Aufspaltung der FC- und ZFC-Kurven unterhalb der Curie-Temperatur, die für alle Legierungen im Konzentrationsbereich $13 \text{ at.}\% \leq x \leq 20 \text{ at.}\%$ für $T \leq T_C$ gefunden wurde [146,147]. Die Insets in den Abbildungen 5.12a und 5.13a für die Legierungen $x=20$ und $x=18$ verdeutlichen das. In diesem Konzentrationsbereich bleibt T_C^A wegen der geringen AF-Anteile unverändert. Diese bewirken jedoch eine Erniedrigung der Sättigungsmagnetisierung, wie Abbildung 5.13b zeigt. $M(H)$ bei $T=5 \text{ K}$ wird mit abnehmender Zinn-Konzentration kleiner. Während für $x=25$ eine Sättigung für

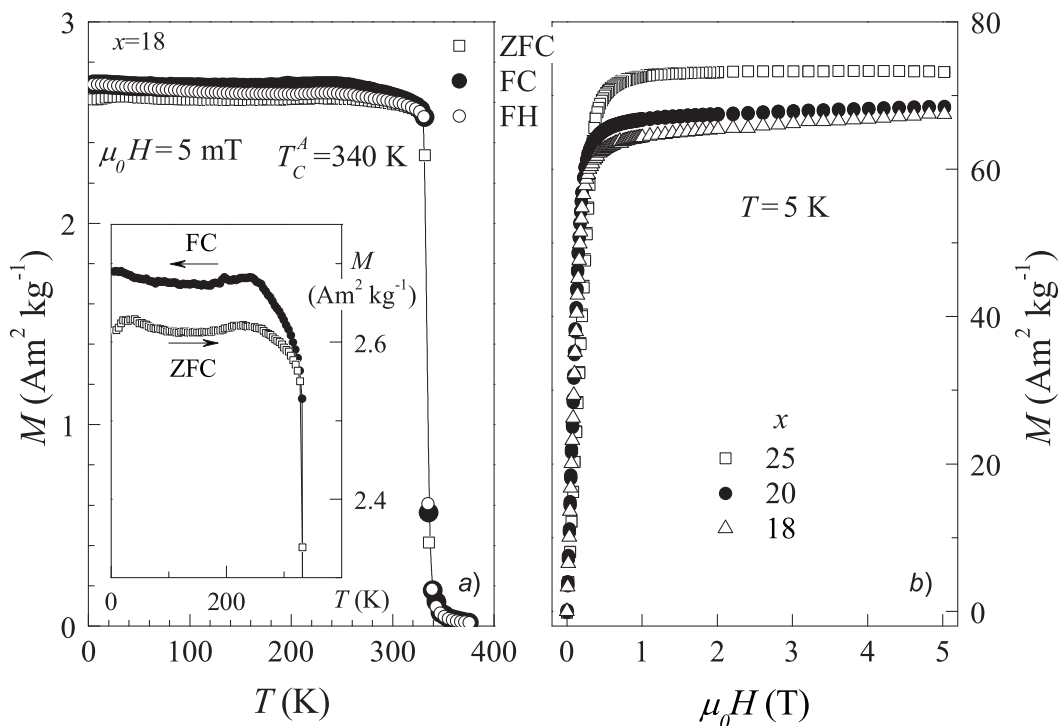


Abb. 5.13: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $Ni_{50}Mn_{32}Sn_{18}$ ($x=18$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5 \text{ mT}$. Als Inset ist die Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurven vergrößert dargestellt. (b) $M(H)$ -Abhängigkeiten der Legierungen $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ ($x=25$), $Ni_{50}Mn_{30}Sn_{20}$ ($x=20$) und $Ni_{50}Mn_{32}Sn_{18}$ ($x=18$) bei $T=5 \text{ K}$. Vor jeder $M(H)$ -Messung wurden die Proben durch vorherige Erwärmung auf $T=380 \text{ K} > T_C^A$ in den ZFC-Zustand gebracht.

Magnetfelder oberhalb 1.5 Tesla beobachtet wird, zeigen $x=20$ und $x=18$ durch die koexistierenden FM- und AF-Wechselwirkungen ein lineares Verhalten mit zunehmender Steigung.

Wird die Zinn-Konzentration weiter erniedrigt, so nehmen die AF-Anteile weiter zu, und es wird die in Abbildung 5.14a dargestellte Situation für $x=15$ erreicht. Die Probe wird beim Abkühlen unterhalb von $T_C^A=320$ K zunächst ferromagnetisch und es tritt eine geringe Aufspaltung zwischen den FC- und ZFC-Magnetisierungsdaten unterhalb von T_C^A auf (Abb. 5.14a). Die ferromagnetische Ordnung reicht bis ca. 190 K, darunter fällt die Magnetisierung schnell ab. In der Umgebung dieser Temperatur beginnen die FC- und FH-Daten erheblich voneinander abzuweichen und zeigen eine schmale thermische Hysterese (Abb. 5.14b). Durch den Vergleich mit der zugehörigen DSC-Messung in Abbildung 5.9a zeigt sich, dass die Hysterese in $M(T)$ durch die martensitische Umwandlung bedingt wird. Die vertikalen Pfeile kennzeichnen die aus DSC-Messungen ermittelten Übergangstemperaturen für die Hin- und Rückumwandlung. In $M(T)$ -Messungen ist

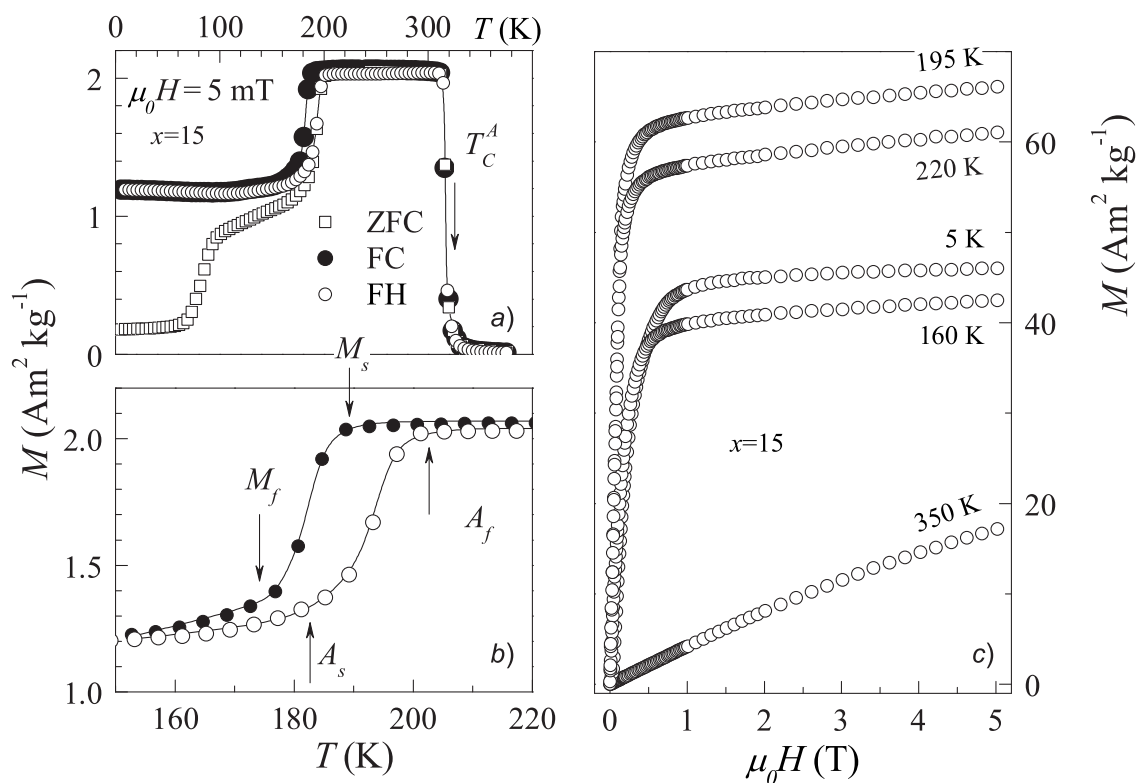


Abb. 5.14: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. (b) Vergrößerte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit in der Nähe der martensitische Umwandlung. (c) $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T = 5 \text{ K}$, 160 K , 195 K , 220 K und 350 K . Vor jeder $M(H)$ -Messung wurde die Probe durch vorige Erwärmung auf $T = 380 \text{ K} > T_C^A$ in den ZFC-Zustand gebracht.

M_s demnach durch den Maximalwert der Magnetisierung im austenitischen Zustand definiert, A_f durch das Zusammenlaufen der FH- und FC-Kurven. Im Gegensatz zu DSC-Messungen sind Magnetisierungsmessungen in kleinen Feldern empfindlich gegenüber geringer Mengen von ferromagnetischem Restaustenit. Dies ist der Grund für die verbleibende kleine Aufspaltung unterhalb der mit DSC bestimmten M_f -Temperatur.

Wie aus Abbildung 5.14a zu ersehen ist, ist die Aufspaltung zwischen den ZFC- und FC-Daten im martensitischen Zustand deutlicher ausgeprägt als knapp unterhalb von T_C^A . Die ZFC-Magnetisierung geht bei tiefen Temperaturen unterhalb $T \approx 80$ K sogar nahezu auf Null. Oberhalb 80 K wird ein plötzlicher Anstieg der ZFC-Magnetisierung beobachtet und ZFC- und FH-Daten nähern sich. Vermutlich pinnen die AF-Bereiche die FM-Bereiche im verzerrten Gitters des martensitischen Zustandes leicht, denn diese Effekte sind nur in kleinen Feldern sichtbar. Wie nämlich aus den $M(H)$ -Daten bei $T=5$ K und $T=160$ K in Abbildung 5.14c ersichtlich, sättigt die Magnetisierung der Legierung mit $x=15$ in Feldern oberhalb 1 Tesla, ist also im wesentlichen ferromagnetisch. Wegen

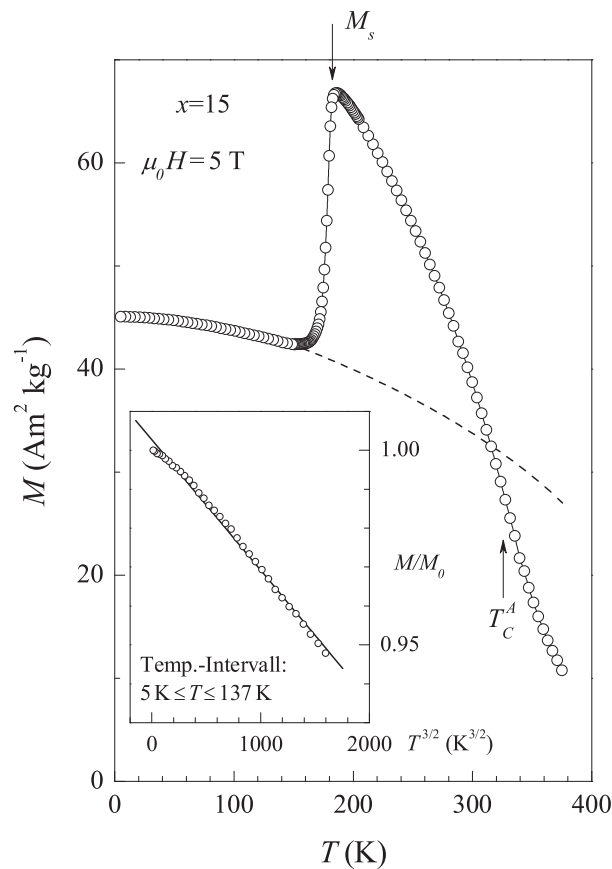


Abb. 5.15: $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T. Das Inset zeigt den auf die Magnetisierung bei 5 K (M_0) normierten Magnetisierungsverlauf als Funktion von $T^{3/2}$ in der martensitischen Phase für $5 \text{ K} \leq T \leq 137$ K.

bei der martensitischen Umwandlung entstehenden AF-Komponenten der Momente ist jedoch die Größe der Magnetisierung für $T < M_s$ (5 und 160 K) kleiner als für $T > M_s$ (195 und 220 K).

Die FC-Messung in hohem Feld $\mu_0 H = 5$ T für $x = 15$ ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen beginnend, nimmt $M(T)$ mit zunehmender Temperatur ab und folgt dabei dem Bloch'schen $T^{3/2}$ -Gesetz, wie aus dem linearen Verlauf der reduzierten Magnetisierung M/M_0 als Funktion von $T^{3/2}$ (Inset in Abb. 5.15) folgt (für M_0 wurde der Wert bei $T = 5$ K genommen). Das Bloch'sche Spinwellen-Verhalten hat bis zu $T \approx T_C/3$ Gültigkeit [148]. Die virtuelle Curie-Temperatur des ferromagnetischen Martensits kann daraus zu $T_C^M \approx 450$ K extrapoliert werden. Sie ist größer als T_C^A . Die durch das Maximum der Magnetisierung bestimmte M_s -Temperatur in 5 Tesla $M_s^{5T} = 186$ K ist mit der kalorimetrisch im Nullfeld gemessenen Übergangstemperatur nahezu gleich ($M_s^{0K} = 189$ K).

Abbildungen 5.16a-c zeigen $M(T)$ und $M(H)$ für $x = 13$. Die Daten weisen eine Anzahl von Besonderheiten auf, die mit einem strukturellen Übergang erster Ordnung und zwei magnetischen Umwandlungen verknüpft sind. Die strukturellen Übergangstemperaturen wurden wieder mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmt (Abb. 5.16b). Bei hohen Temperaturen, im austenitischen Zustand, ist die Legierung paramagnetisch. Die $M(H)$ -Kurve für 330 K in Abbildung 5.16c ist bis 0.5 T linear, weicht dann aber mit zunehmender Feldstärke wegen der Existenz ferromagnetischer Wechselwirkungen vom linearen Verhalten ab. Unterhalb von $T_C^A = 311$ K beginnt die Probe ferromagnetisch zu ordnen (Abb. 5.16a). Bei 306 K, knapp unterhalb von T_C^A , steigt $M(H)$ anfänglich wie es für einen Ferromagneten erwartet wird. Bei hohen Feldstärken wird eine Sättigung der Magnetisierung jedoch nicht erreicht. Der Grund ist die Koexistenz von AF-Bereichen in der FM Matrix, die durch den Überschuss von Mangan bedingt sind. Die gleiche Ursache hat die Aufspaltung der FC- und ZFC-Kurven knapp unterhalb von T_C^A .

Bei $M_s = 307$ K findet in dieser Legierung die martensitische Umwandlung statt (Kap. 5.2). Wie aus Abbildung 5.16a und im Detail in Abbildung 5.16b erkennbar, macht sich die martensitische Umwandlung auch hier (vgl. $x = 15$) durch eine Hysterese der FC- und FH-Kurven in $M(T)$ bemerkbar. Die Hysterese findet in einem schmalen Temperaturbereich knapp unterhalb T_C^A statt. Für Temperaturen kleiner als M_f läuft $M(T)$ für die FC-Kurve mit der FH-Messungen zusammen, und die Magnetisierung verschwindet mit abnehmender Temperatur nahezu (Abb. 5.16c). Die Abnahme ist ein Indikator dafür, dass sich die Probe im martensitischen Zustand nahezu „paramagnetisch“ verhält, weil FM und AF Bereiche sich nahezu kompensieren. Dies spiegelt sich in den $M(H)$ -Kurven

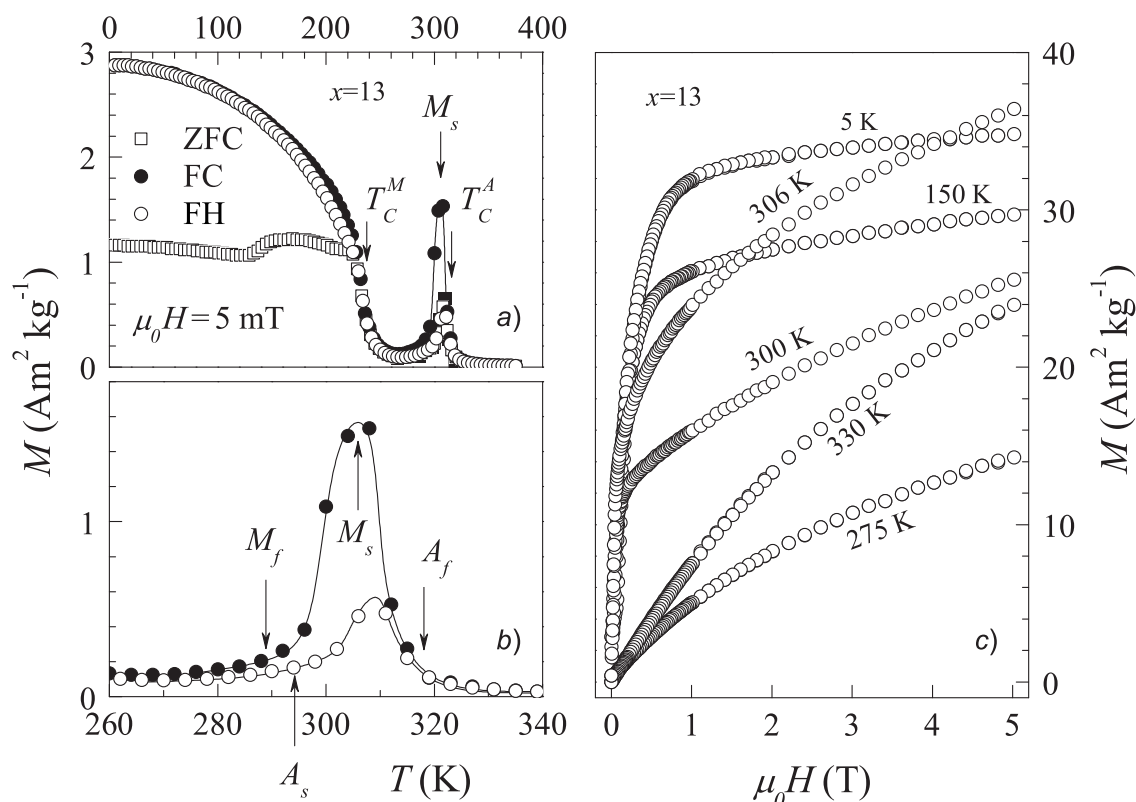


Abb. 5.16: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. (b) Vergrößerte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit in der Nähe der martensitische Umwandlung. (c) $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T = 5 \text{ K}$, 150 K , 275 K , 300 K , 306 K und 330 K . Vor jeder $M(H)$ -Messung wurden die Probe durch vorherige Erwärmung auf $T = 380 \text{ K} > T_C^A$ in den ZFC-Zustand gebracht.

wieder (Abb. 5.16c). In hohen externen Feldern werden die Absolutwerte von $M(H)$ bei Abkühlung von 330 K zu 300 K und schließlich zu 275 K fortschreitend kleiner. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Volumenanteil des Martensits zu und somit auch die Anzahl der FM-geordneten Bereiche ab. Bei 275 K und 330 K ähneln sich die $M(H)$ -Kurven und zeigen, dass die langreichweitige FM-Ordnung verschwindet. Es wird keine große Anfangssteigung wie in den $M(H)$ -Daten bei 300 K beobachtet. Allein aus den Magnetisierungsdaten ist jedoch eine mikroskopische Deutung der magnetischen Ordnung bei diesen Temperaturen nicht eindeutig möglich.

Bei weiterer Abkühlung wird bei $T_C^M = 230 \text{ K}$ eine weitere magnetische Umwandlung beobachtet, bei der der Martensit ferromagnetisch ordnet (Abb. 5.16a). Die $M(H)$ -Kurven für 150 K und 5 K in Abb. 5.16c zeigen ferromagnetisches Verhalten. Da bis zu $T = T_C^M$ keine Aufspaltung der FC- und FH-Daten in $M(T)$ erkennbar ist, kann die martensitische Umwandlung als vollständig angenommen werden. Für $T < T_C^M$ ist jedoch die Aufspaltung zwischen den FC- und ZFC-Daten in $M(T)$ deutlicher ausgeprägt

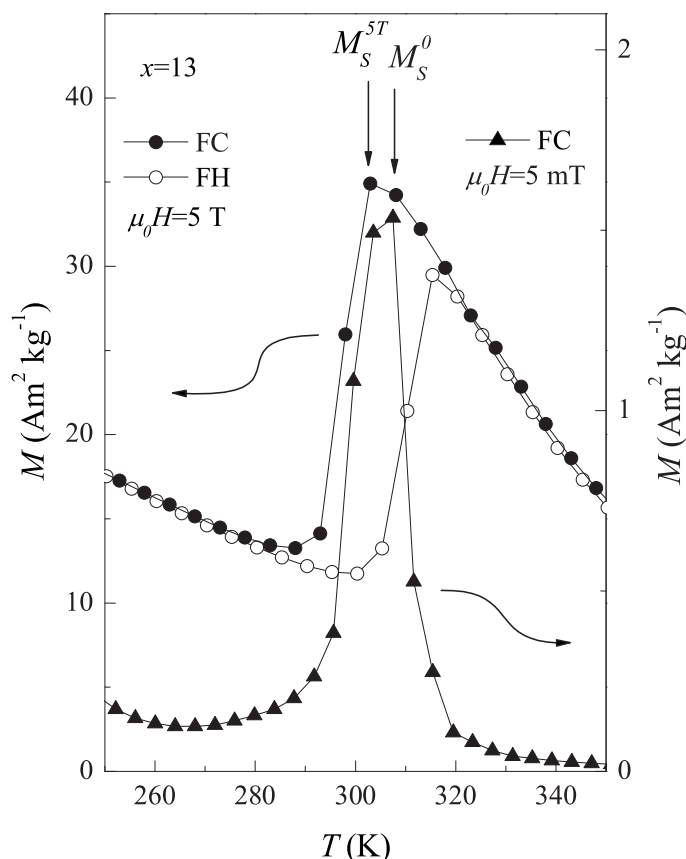


Abb. 5.17: Vergleichende Auftragung der $M(T)$ -Messergebnisse für $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T und 5 mT. Die linke Magnetisierungsskala gehört zur Hochfeldmessung, die rechte Achse ist der Messung in 5 mT zugeordnet.

als für $x=15$ unterhalb von T_C^A . Dies zeigt, dass wie erwartet der AF-Anteil bei tiefen Temperaturen auch in dieser Probe groß ist. Dies spiegelt sich gleichfalls in der Abnahme der Sättigungsmagnetisierung und dem nicht-sättigenden Verhalten von $M(H)$ für Temperaturen unterhalb von 150 K wieder (Abb. 5.16c).

Ein bemerkenswertes und wichtiges Ergebnis der magnetischen Untersuchungen ist, dass die Absolutwerte der strukturellen Übergangstemperaturen in den Proben mit $x=13$ und $x=15$ von der Größe der externen Magnetfelder abhängig sind. Dies wird durch die in Abbildung 5.17 gezeigte vergleichende Darstellung von $M(T)$ in $\mu_0 H=5$ T und 5 mT verdeutlicht. Der austenitische Zustand mit der größeren Magnetisierung wird durch ein hohes Magnetfeldes stabilisiert. Die Konsequenz ist eine Verschiebung der M_s -Temperatur um $\Delta M_s=4$ K von $M_s^0=307$ K auf $M_s^{5T}=303$ K in 5 Tesla.

Bei noch kleineren Zinn-Konzentrationen nimmt der Anteil der FM-geordneten Bereiche spürbar ab. Dies wird aus den $M(T)$ - und $M(H)$ -Daten für die Legierungen $x=10$ und $x=5$ deutlich, welche in Abbildung 5.18 dargestellt sind. Die Absolutwerte der Ma-

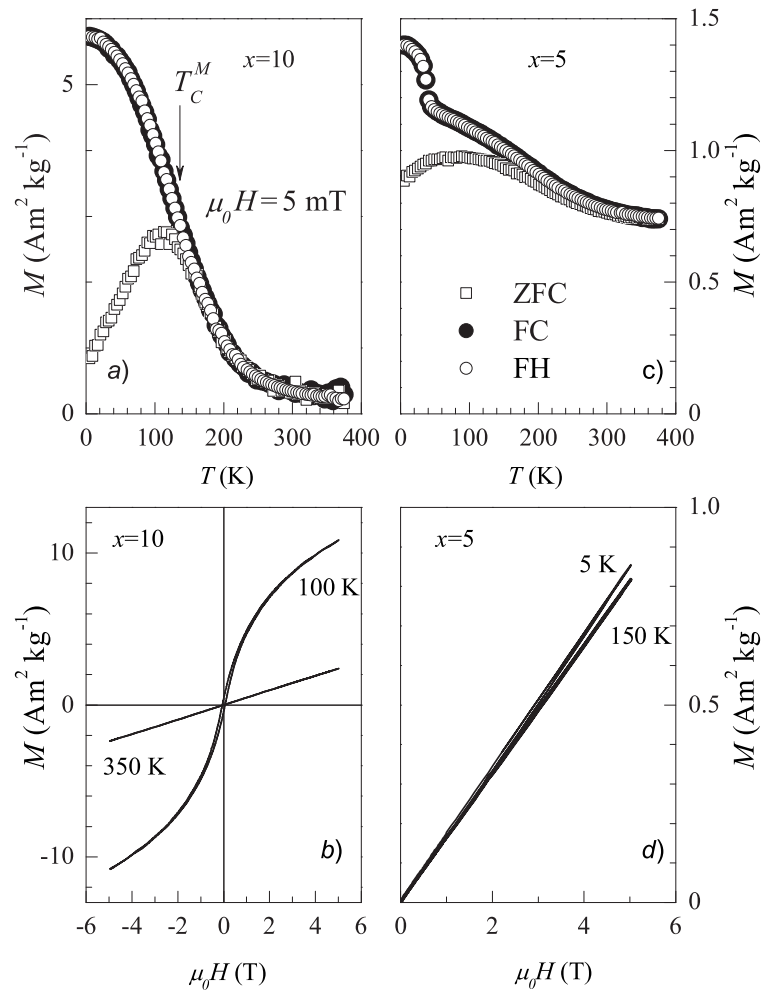


Abb. 5.18: ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5$ mT für die Legierungen (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) bzw. (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$). (b), (d) $M(H)$ -Abhängigkeiten von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) bei $T=100$ K und 350 K sowie von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$) bei $T=5$ K und 150 K.

gnetisierungen dieser Legierungen in $\mu_0 H = 5$ mT (Abb. 5.18a und 5.18c) sind drei bis vier Größenordnungen kleiner als die jener Legierungen, die näher an der Stöchiometrie liegen. Die Curie-Temperatur der Legierung mit $x=10$, die unterhalb von $M_s = 444$ K martensitisch ist, liegt bei $T_C^M = 137$ K. Darunter tritt wieder eine Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurven auf. Die Koexistenz von sowohl AF- als auch FM- wechselwirkender Bereiche kann auch in dieser Legierung nachgewiesen werden. Die Aufspaltung in $M(T)$ deutet auf AF-Wechselwirkungen hin, während die FM- Wechselwirkungen durch die $M(H)$ -Messung bei $T=100$ K in Abbildung 5.18b nachgewiesen werden. Für $T > T_C^M$ zeigt $M(H)$ ein lineares Verhalten, während die Magnetisierungskurve unterhalb von T_C^M nicht linear ist und eine kleine Koerzivität in der Hysterese zeigt.

Die Werte von $M(T)$ für $x=5$ (Abb. 5.18c) sind noch eine Größenordnung kleiner

als die für $x=10$. Wie aus den zugehörigen Magnetfeldabhängigkeiten in Abb. 5.18d zu erkennen ist, ist $M(H)$ sowohl für tiefe als auch für hohe Temperaturen linear. Bei dieser Konzentration gibt es daher keine ferromagnetische Matrix mehr. Die Aufspaltung in Abbildung 5.18c zwischen den ZFC- und FC-Daten zeugt von einem *Rest* an FM-gekoppelten Bereichen. Die Dominanz der AF-Wechselwirkung spiegelt sich im linearen Verhalten von $M(H)$ wieder [22].

b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$

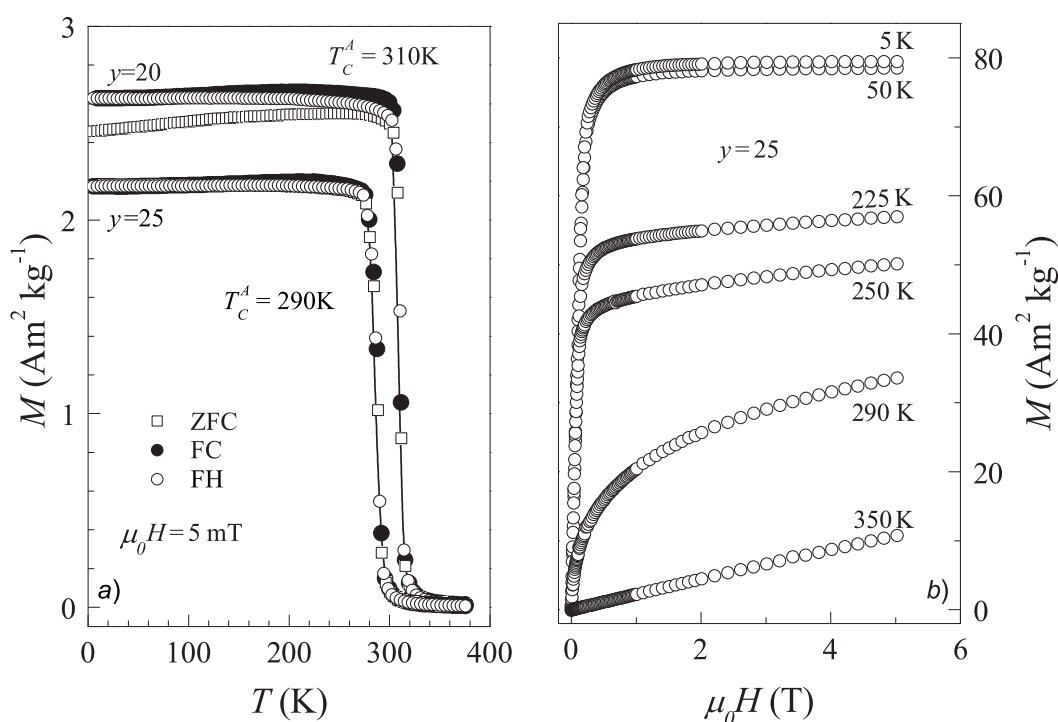


Abb. 5.19: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ für die Legierungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$ ($y=20$). (b) $M(H)$ -Abhängigkeiten von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$) bei $T=5 \text{ K}$, 50 K , 225 K , 250 K , 290 K und 350 K .

Abbildung 5.19a zeigt die $M(T)$ -Abhängigkeiten der Legierungen $y=25$ und $y=20$. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$) ist ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von $T_c^A = 290 \text{ K}$. Die jeweiligen Teilmessungen ZFC, FC und FH haben die gleiche Temperaturabhängigkeit. Der Maximalwert der Magnetisierung ist durch das entmagnetisierende Limit bestimmt. Die $M(H)$ -Kurven für verschiedene Temperaturen sind in Abbildung 5.19b dargestellt. Die Magnetisierung sättigt bei tiefen Temperaturen. Im paramagnetischen Bereich ($T=350 \text{ K}$) ist $M(H)$ linear. Wie zuvor anhand der nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Sn-Legierungen diskutiert, führt die Substitution von Indium durch Mangan zu

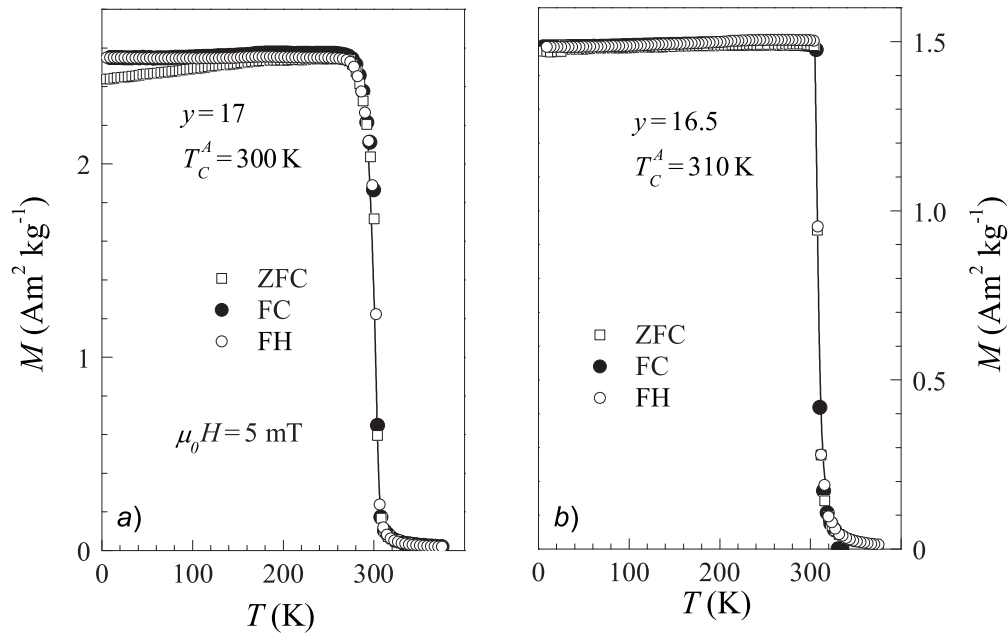


Abb. 5.20: ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5$ mT für die Legierungen (a) $Ni_{50}Mn_{33}In_{17}$ ($y=17$) und (b) $Ni_{50}Mn_{33.5}In_{16.5}$ ($y=16.5$).

antiferromagnetisch (AF) gekoppelten Bereichen was in $y=20$ ein Aufspalten zwischen der ZFC- und FC-Kurve (Abb. 5.19a) bewirkt. Überraschenderweise steigt jedoch bei Substitution von Indium durch Mangan die Curie-Temperatur merklich an wie die vergleichende Darstellung in Abbildung 5.19a zeigt.

Bei weiterer Reduzierung der Indium-Konzentration wird, entgegen dem von den Zinn-Legierungen erwarteten Verhalten, die Aufspaltung zwischen der ZFC- und FC-Magnetisierungskurve geringer. In Abbildung 5.20 sind die $M(T)$ -Abhängigkeiten für $y=17$ und $y=16.5$ dargestellt. Aus den Auftragungen wird deutlich, dass die Aufspaltung sukzessive kleiner wird und für $y=16.5$ sogar verschwindet. Die Erhöhung der Curie-Temperatur T_C^A von 290 K für $y=25$ auf 310 K für $y=16.5$ ist ein Indikator für eine zunehmende ferromagnetische Wechselwirkung. In Abbildung 5.21a wird $M(H)$ bei $T=5$ K der Legierungen im Konzentrationsbereich $16.5 \text{ at.}\% \leq y \leq 25 \text{ at.}\%$ verglichen. Alle Legierungen sättigen oberhalb von 1.5 T. Weiterhin wird eine Zunahme der Sättigungsmagnetisierung mit Abnahme der Indium-Konzentration von $80 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ($y=25$) auf ca. $120 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ($y=16.5$) beobachtet. Wie aus der Auftragung der Sättigungsmagnetisierung pro Formeleinheit σ_s (Abb. 5.21b) entnommen werden kann, ist deren Anstieg mit zunehmender Indium-Konzentration linear. Unter der Annahme, dass auch bei nicht-stöchiometrischen Legierungen Nickel- und Indiumatome kein magnetisches Moment tragen, bleibt das magnetische Moment pro Mangan-Atom μ im betrachteten

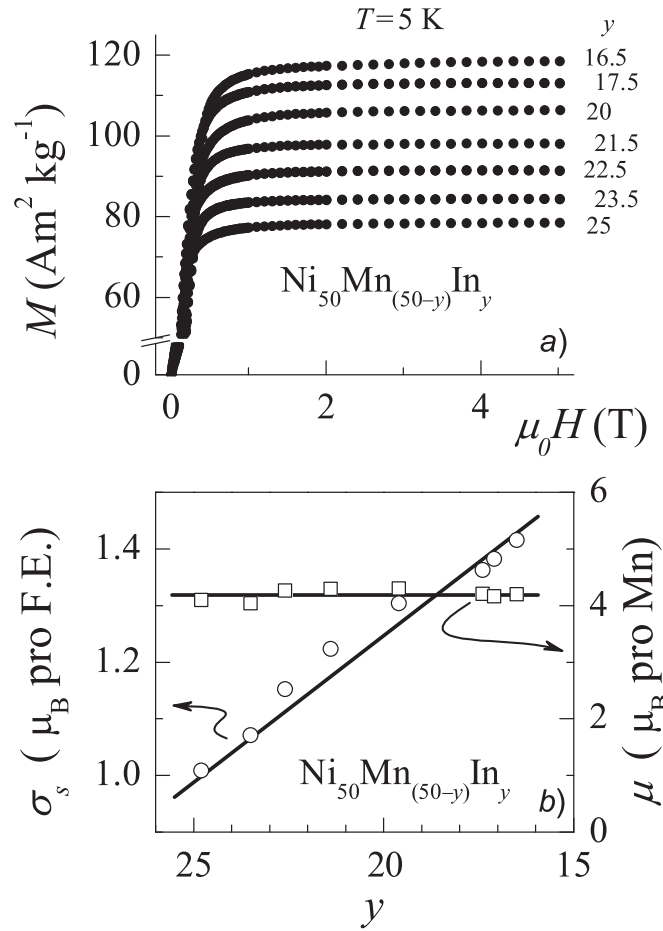


Abb. 5.21: (a) $M(H)$ bei $T=5 \text{ K}$ für Legierungen mit $16.5 \leq y \leq 25$. (b) Berechnetes magnetische Moment pro Formeleinheit σ_s bzw. pro Mangan-Atom μ als Funktion der Indium-Konzentration.

Konzentrationsbereich konstant. Im Allgemeinen würde man erwarten, dass σ_s - wie in Ni-Mn-Sn und Ni-Mn-Ga - aufgrund der zunehmenden Anzahl von Mn-Mn nächsten Nachbarn mit abnehmender In-Konzentration kleiner werden sollte. Der Grund dafür wäre die antiferromagnetische Kopplung zwischen Mangan-Atomen in nächster Nachbarschaft [83].

Bei einer Indium-Konzentration von 16 at.-% wird die in Abbildung 5.22a dargestellte Situation erreicht. Diese Legierung ist bei hohen Temperaturen paramagnetisch und ordnet unterhalb von $T_C^A=300 \text{ K}$ ferromagnetisch. Bei Raumtemperatur ist sie austenitisch, wandelt dann aber bei $M_s=264 \text{ K}$ martensitisch um (siehe Abbildung 5.10a). Ähnlich wie im vorigen Kapitel gezeigt, äußern sich Unterkühlung und Überhitzung der Hoch- und Tieftemperaturphasen bei der martensitischen Umwandlung in einem hysteretischen Verhalten von $M(T)$ und einer Aufspaltung zwischen FC- und FH-Kurve, wie in Abbildung 5.22b gezeigt. Wie bereits anhand der Ni-Mn-Sn-Probe mit $x=13$

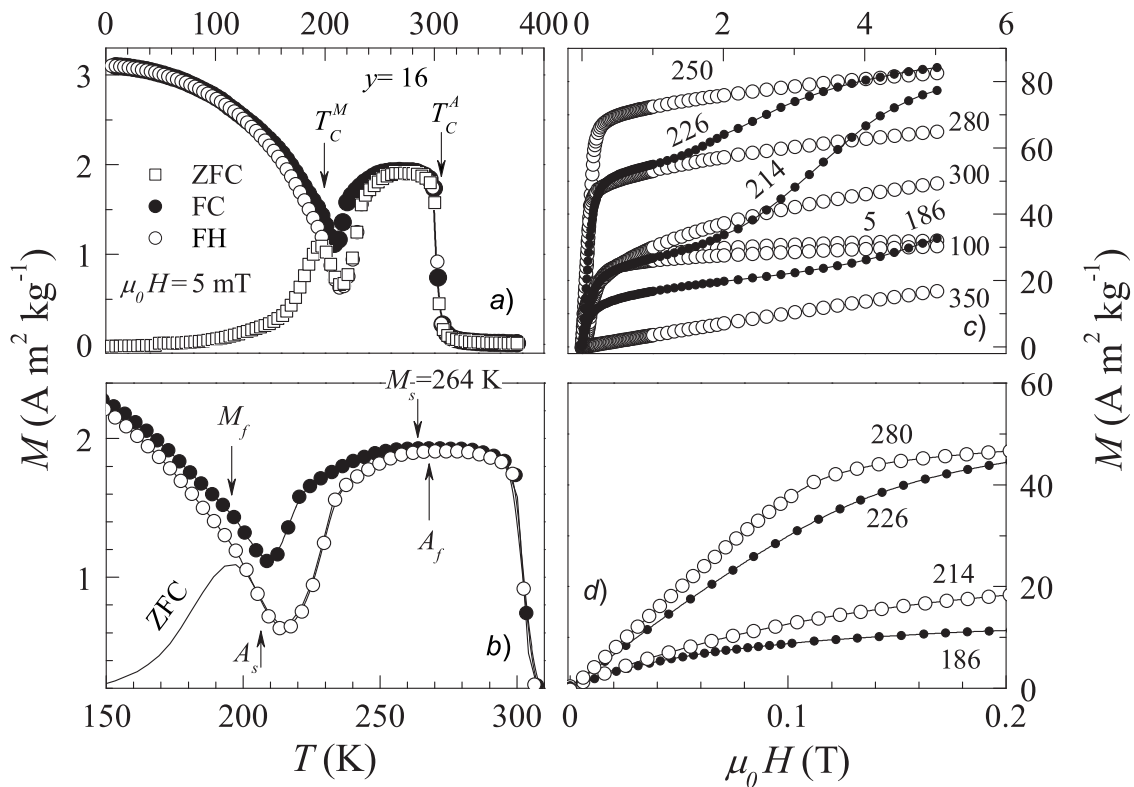


Abb. 5.22: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. (b) Vergrößerte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit in der Nähe der martensitischen Umwandlung. (c) $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T = 5 \text{ K}$, 100 K , 186 K , 214 K , 226 K , 250 K , 280 K , 300 K und 350 K . Vor jeder $M(H)$ -Messung wurden die Probe in den ZFC-Zustand gebracht, indem diese zuvor auf $T = 380 \text{ K} > T_C^A$ erwärmt wurde. (d) $M(H)$ in kleinen Magnetfeldern bei $T = 186 \text{ K}$, 214 K , 226 K und 280 K . Die Anfangssteigung wird durch die Zunahme der magnetokristallinen Anisotropie mit abnehmender Temperatur kleiner.

diskutiert, erlaubt der Magnetisierungsverlauf bei tiefen Temperaturen keine eindeutige Bestimmung von A_s und M_f . Die hier markierten Übergangstemperaturen A_s und M_f wurden aus den DSC-Messungen in Kapitel 5.2 übernommen. Die verbleibende Aufspaltung unterhalb von M_f ist die Folge geringer Mengen Restaustenits. Während M_s dem Maximum der FC-Kurve zugeordnet ist, ist A_f durch das Zusammenlaufen von FC- und FH-Messung definiert. Sowohl $M_s = 264 \text{ K}$ als auch $A_f = 266 \text{ K}$ fallen in jene Temperaturintervalle, in denen die Übergangstemperaturen durch Extrapolation der Thermogramme erwartet wurden. M_s und A_f konnten mit Hilfe der DSC-Messungen nicht eindeutig bestimmt werden, da sich die magnetische Ordnungsumwandlung bei T_C^M der martensitischen Umwandlung zum Teil überlagert (Abbildung 5.10a). Unterhalb von M_s wird $M(T)$ bei weiterer Abkühlung kleiner und durchläuft dabei ein Minimum. Weil der Martensit bei diesen Temperaturen nicht ferromagnetisch ist (eine ferromagneti-

sche Ordnung tritt erst unterhalb von T_C^M ein), wird die Gesamtmagnetisierung des strukturell gemischten Zustandes Austenit/Martensit kleiner, da durch den Martensit AF-Komponenten auftreten, die zu einer Reduzierung der Magnetisierung führen. Bei weiterer Abkühlung wird ein zweiter ferromagnetischer Phasenübergang bei $T_C^M \approx 200$ K beobachtet, der dicht bei der mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmten M_f -Temperatur liegt. Unterhalb T_C^M tritt eine große Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve auf (Abbildung 5.22a und 5.22b). Aufgrund der reduzierten Symmetrie im martensitischen Zustand erhöht sich offensichtlich die magnetokristalline Anisotropie, da die Anfangssteigung der $M(H)$ -Kurven mit abnehmender Temperatur kleiner werden (Abbildung 5.22d).

$M(H)$ für $y=16$ ist in Abbildung 5.22c für verschiedene Temperaturen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass $M(H)$ im Temperaturintervall $M_s \leq T \leq T_C^A = 300$ K nicht sättigt, weil offenbar bei diesen Temperaturen die austenitische Phase AF-Komponenten enthält. Die $M(H)$ -Kurven mit den ausgefüllten Symbolen bei $T=186$ K, 214 K und 226 K in Abbildung 5.22c ähneln Magnetisierungskurven wie man sie bei *metamagnetischen* Übergängen beobachtet, d.h. in kleinen Magnetfeldern gibt es zunächst eine Tendenz zur Sättigung, aber dann erfolgt nach Erreichen einer temperaturabhängigen kritischen Feldstärke H_c ein weiterer Anstieg der Magnetisierung. Die Magnetisierungskurven für $T=226$ K aber auch für $T=214$ K nähern sich in hohen Feldern dem $M(H)$ -Verlauf bei $T=250$ K. Zudem geht $M(H)$ für $T=226$ K in hohen Magnetfeldern in ein nahezu gesättigtes Verhalten über. Der Wert der Magnetisierung entspricht dabei dem zu erwartenden Wert, würde die Legierung keine martensitische Umwandlung zeigen und weiterhin in der kubischen Phase vorliegen. Mit abnehmender Temperatur wird H_c zunehmend größer, so dass für 186 K der Anstieg in $M(H)$ bei Feldstärken von ca. 4 Tesla beobachtet wird. Wir werden sehen, dass es sich um den hier beobachteten Magnetfeld-induzierten Phasenübergang um die strukturelle Rückumwandlung Martensit \rightarrow Austenit handelt. Der direkte Nachweis wird im nächsten Unterkapitel (Kap. 5.4) durch Neutronenstreuung in externen Magnetfeldern erbracht.

Abbildung 5.23a zeigt die $M(T)$ -Messung (FC) in einem Messfeld von $\mu_0 H = 5$ T für die Probe mit $y=16$. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass die Sättigungsmagnetisierung des martensitischen Zustandes ($\sim 35 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$) deutlich kleiner ist als die der Hochtemperaturphase unmittelbar oberhalb von M_s ($\sim 90 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$). Ein Magnetfeld von 5 Tesla stabilisiert den Austenit und verschiebt die M_s -Temperatur von 264 K im Nullfeld um ca. 40 K auf $M_s^5 T = 225$ K. Anhand der $M(T)$ -Messung in $\mu_0 H = 5$ mT wurde die Curie-Temperatur des Martensits T_C^M zu ca. 200 K bestimmt und ist

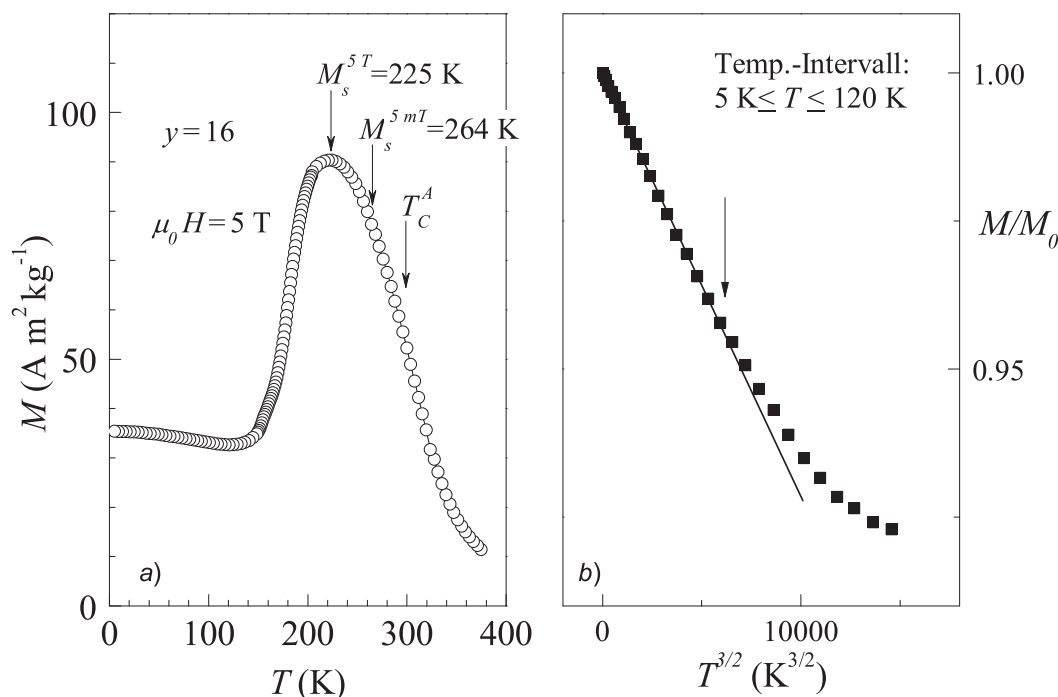


Abb. 5.23: (a) $M(T)$ -Messergebnisse (FC) für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5$ T. Die martensitischen Starttemperaturen in 5 T $M_s^{5T} = 225$ K ist um 40 Kelvin kleiner als der in 5 mT gemessene Wert von $M_s^{5mT} = 264$ K. (b) Auf die Magnetisierung bei 5 K (M_0) normierter Magnetisierungsverlauf als Funktion von $T^{3/2}$ im Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ (Martensit).

somit kleiner als T_C^A . Die reduzierte Magnetisierung M/M_0 als Funktion von $T^{3/2}$ für das Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ ist in Abbildung 5.23b dargestellt. M_0 ist hierbei die Magnetisierung bei $T=5$ K. M/M_0 folgt bei tiefen Temperaturen gemäß dem Blochschen $T^{3/2}$ -Gesetz einem linearen Verlauf und weicht für Temperaturen um ca. 70 K von diesem ab. Die Messpunkte für $T > 70$ K liegen alle oberhalb des $T^{3/2}$ -Verlaufes, da die martensitische Umwandlung noch nicht abgeschlossen ist (vgl. verbleibende Aufspaltung zwischen FC- und FH-Kurve in Abbildung 5.22a). Durch diese Überlagerung ist eher eine geringere Temperaturobergrenze für das Blochsche Gesetz als 70 Kelvin anzunehmen, so dass T_C^M mit Hilfe der Hochfeldmessung zu maximal ~ 210 K abgeschätzt werden kann. Der zuvor in kleinen Feldern bestimmte Wert von $T_C^M = 200$ K ist somit in guter Übereinstimmung.

Die Verschiebung von M_s wurde mit Hilfe von DSC-Messungen im externen Magnetfeld verifiziert. Abbildung 5.24 zeigt den bei Abkühlung mit DSC gemessenen Wärmefluss \dot{Q} als Funktion der Temperatur für $y=16$. Aus messtechnischen Gründen beträgt die maximale Feldstärke 0.75 T. Zur Bestimmung der Verschiebung von M_s betrachten wir die Magnetfeldabhängigkeit des Extrempunktes der Wärmetönung bei $T=208$ K. Die Ver-

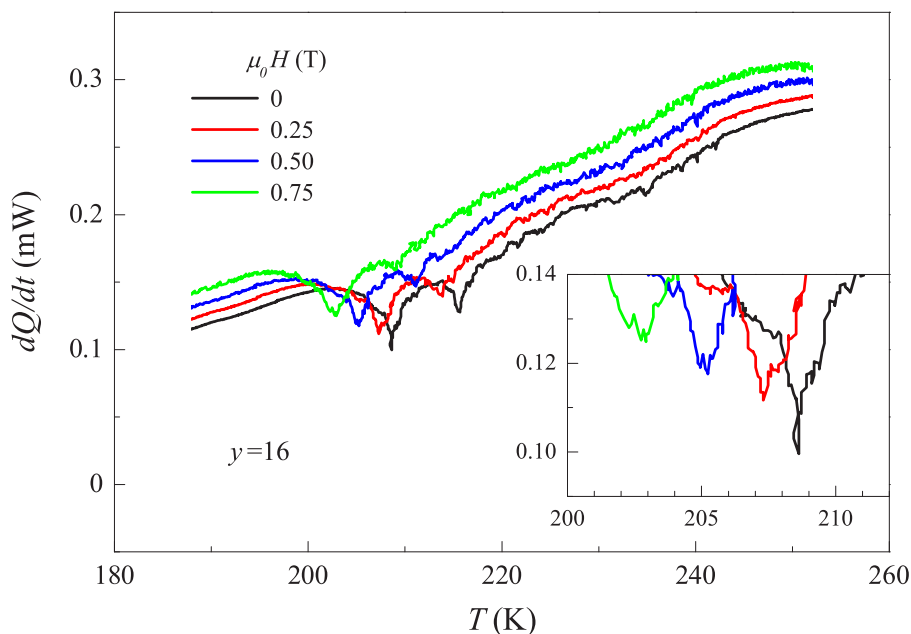


Abb. 5.24: Der mit DSC bei Abkühlung gemessene Wärmefluss \dot{Q} in Abhängigkeit der Temperatur für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16$) in verschiedenen Magnetfeldern $0 \leq T \leq \mu_0 H \leq 0.75$ T.

schiebung des Extrempunktes ist im Inset der Abbildung 5.24 vergrößert dargestellt. In einem Magnetfeld von $\mu_0 H=0.75$ T hat sich die Position des Extremum gegenüber der Position im Nullfeld um 6 K zu tieferen Temperaturen verschoben. Daraus lässt sich eine Verschiebung von 40 Kelvin in 5 Tesla extrapolieren, die exakt mit dem Ergebnis aus der Magnetisierungsmessung in Abbildung 5.23 übereinstimmt.

Die $M(T)$ - und $M(H)$ -Daten für $y=15.5$ sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Diese Legierung wandelt knapp oberhalb Raumtemperatur ($M_s=304$ K) martensitisch um. Das Maximum in der FC- bzw. ZFC-Magnetisierung entspricht dabei M_s bzw. A_f (Abb. 5.25b). Neben den Charakteristika der martensitischen Umwandlung gibt es ungefähr 20 K unterhalb von M_s eine weitere, mit T^* gekennzeichnete Auffälligkeit in $M(T)$. Um den Ursprung dieser Anomalie zu verstehen, ist eine gleichzeitige Betrachtung der $M(H)$ -Daten bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 5.25c) und $M(T)$ in 5 Tesla (Abb. 5.25d) notwendig. Die $M(H)$ -Kurven bei 330 K und 290 K, d.h. knapp oberhalb bzw. knapp unterhalb von M_s , zeigen eine lineare Feldabhängigkeit. Bei gleicher Feldstärke erreicht die Magnetisierung für $T=330$ K höhere Werte als für $T=290$ K. Offenbar sind die magnetischen Wechselwirkungen in der paramagnetischen Heusler-Phase stärker als in der modulierten 10M-Phase bei 290 K.

Betrachtet man die Magnetisierungskurve bei hohen Temperaturen in Abbildung 5.25d, so ist zu erkennen, dass $M(T)$ mit abnehmender Temperatur steigt. Der durch die

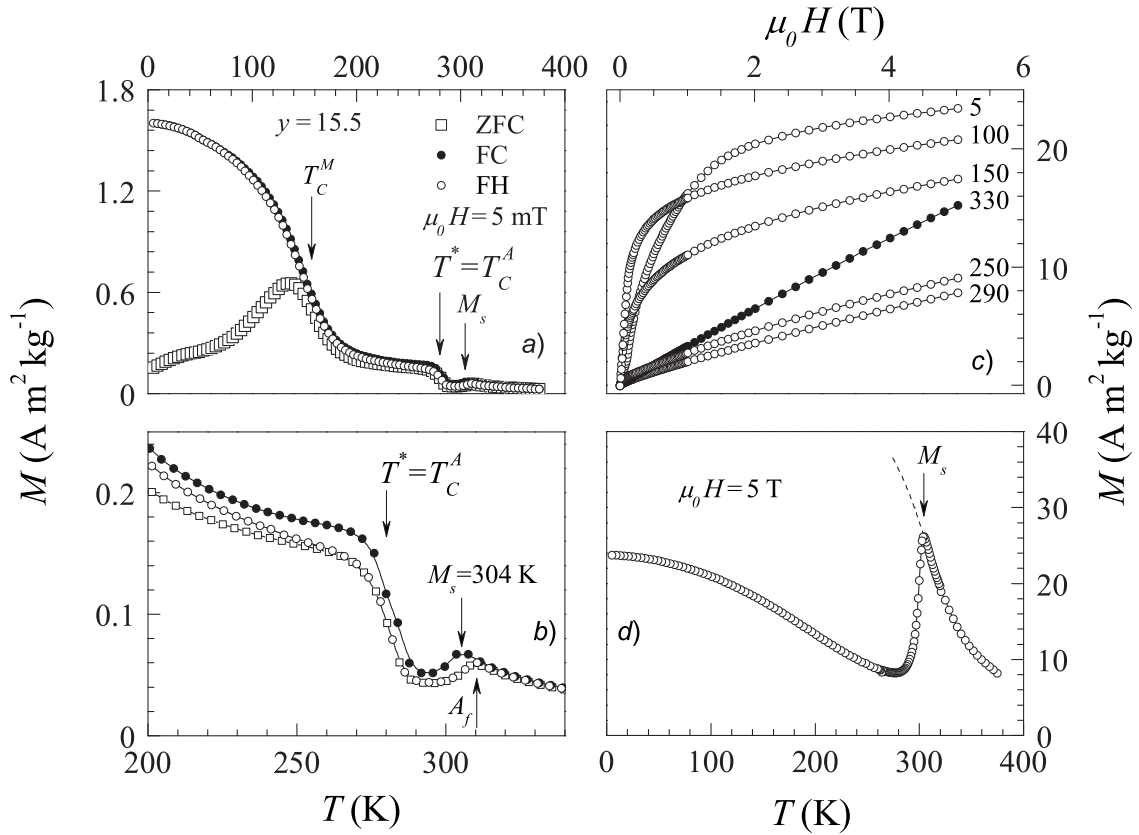


Abb. 5.25: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. (b) Vergrößerte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit in der Nähe der martensitische Umwandlung. (c) $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T = 5 \text{ K}$, 100 K , 150 K , 250 K , 290 K und 330 K . Vor jeder $M(H)$ -Messung wurden die Probe durch vorherige Erwärmung auf $T = 380 \text{ K} > T_c^A$ in den ZFC-Zustand gebracht. (d) $M(T)$ (FC) in $\mu_0 H = 5 \text{ T}$.

gestrichelte Linie extrapolierte Kurvenverlauf lässt darauf schließen, dass die Heusler-Phase eine Tendenz zur ferromagnetisch Ordnung zeigt. Bevor die Curie-Temperatur des Austenits jedoch erreicht wird, setzt die martensitische Umwandlung bei $M_s = 304 \text{ K}$ ein. Die M_s -Temperatur zeigt hierbei keine Feldabhängigkeit. Dies begründet sich darin, dass die martensitische Umwandlung oberhalb von T_c stattfindet und daher die magnetoelastische Kopplung gering ist. Die Aufspaltung zwischen den FC- und FH-Kurven in $M(T)$ liegt auch bei Temperaturen um T^* vor und bleibt bis unterhalb 70 K erhalten. Demnach ist die martensitische Umwandlung nicht vollständig und es verbleibt eine geringe Menge an Restaustenit in der martensitischen Matrix. Der Anstieg in $M(T)$ bei T^* kann darauf zurückgeführt werden, dass bei $T^* = T_c^A$ der Restaustenit ferromagnetisch ordnet. Wie bereits für $x=15$, $x=13$ und $y=16$ diskutiert, tritt eine signifikante ZFC/FC-Aufspaltung unterhalb von $T_c^M \approx 135 \text{ K}$ auf. Die Form der $M(H)$ -Kurven sowohl unterhalb als auch oberhalb von T_c^M ist gleichermaßen ein Indikator

dafür, dass ferromagnetische Ordnung im martensitischen Zustand vorherrscht.

Als nächstes diskutieren wir die Magnetisierungsdaten der Probe mit $y=15$, die sich bezüglich T^* ähnlich verhalten. $M(T)$ und $M(H)$ für diese Legierung sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Charakteristika in den Magnetisierungsdaten sind denen für die Probe mit $y=15.5$ ähnlich, wobei der Absolutwert der Magnetisierung (Abbildungen 5.26a,b) um zwei Größenordnungen kleiner ist wie für $y=15.5$ (Abbildungen 5.25a,b). Die Werte für M_s und A_f sind in guter Übereinstimmung mit den aus DSC-Messungen ermittelten Übergangstemperaturen. $M(H)$ für Temperaturen knapp oberhalb bzw. knapp unterhalb von M_s zeigen ähnliche Charakteristika wie für $y=15.5$. Für diese Legierung wird ebenso eine Tendenz zur ferromagnetischen Ordnung im austenitischen Zustand beobachtet. Bevor jedoch eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung einsetzen kann, wandelt die Legierung martensitisch um. Ähnlich wie die Situation für $y=15.5$ folgt aus der verbleibenden Aufspaltung von FC- und FH-Kurve unterhalb von T^* , dass geringe Mengen der Heusler-Phase bis zu tiefen Temperaturen existieren. Daher kann auch hier T^* der Curie-Temperatur des Austenits T_C^A zugeordnet werden.

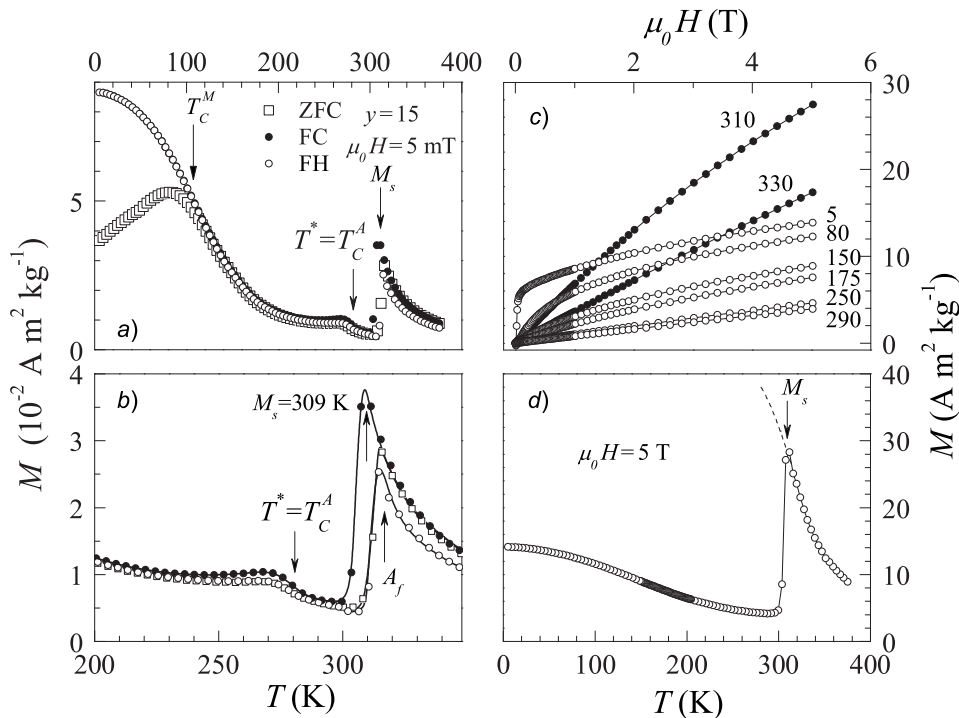


Abb. 5.26: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$. (b) Vergrößerte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit in der Nähe der martensitische Umwandlung. (c) $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T = 5 \text{ K}$, 80 K , 150 K , 175 K , 250 K , 290 K , 310 K und 330 K . Vor jeder $M(H)$ -Messung wurde die Probe durch vorherige Erwärmung auf $T = 380 \text{ K} > T_C^A$ in den ZFC-Zustand gebracht. (d) $M(T)$ in $\mu_0 H = 5 \text{ T}$.

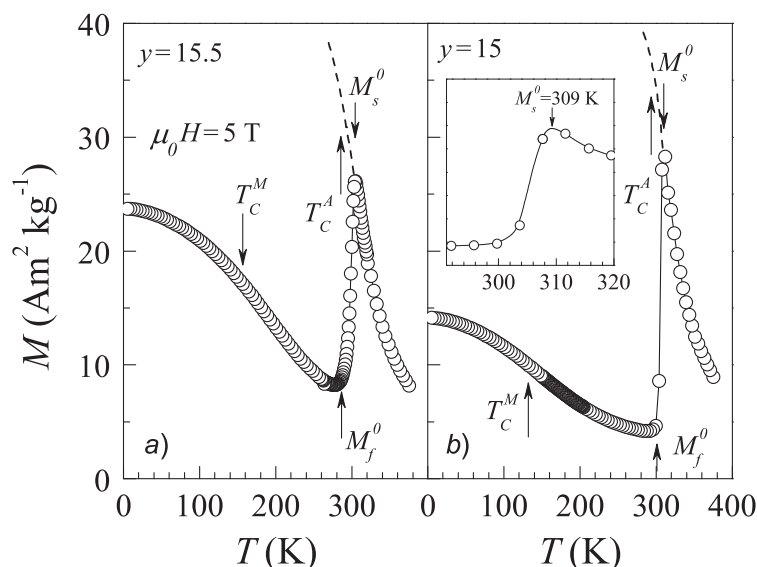


Abb. 5.27: $M(T)$ -Messergebnisse (FC) für (a) $Ni_{51.5}Mn_{33}In_{15.5}$ ($y=15.5$) und (b) $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ ($y=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T. Die martensitischen Starttemperaturen zeigen keine Temperaturabhängigkeit.

Im Gegensatz zu $y=16$ ist die M_s -Temperatur sowohl für $y=15$ als auch für $y=15.5$ eine Magnetfeld-unabhängige Größe. Diese wird mit Abbildung 5.27 deutlich, in der die FC- $M(T)$ -Kurven beider Legierungen in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T dargestellt sind. Es ist keine Verschiebung von M_s relativ zu den in kleinen Magnetfeldern bestimmten Werten M_s^0 feststellbar, welches sich aus der unveränderten Lage der Maxima oberhalb des Steilanstiegs schließen lässt (siehe Inset in Abbildung 5.27b). Bei geringen Indium-Konzentrationen geht die langreichweitige ferromagnetische Ordnung verloren. Die Tatsache wird aus den $M(T)$ - und $M(H)$ -Daten der Legierungen $y=10$ und $y=5$ in Abbildung 5.28 ersichtlich. Wie wir bereits gesehen haben, wandeln diese Legierungen weit oberhalb von Raumtemperatur ($M_s=546$ K bzw. 760 K) martensitisch um. Der Absolutwert der Magnetisierung dieser Proben in $\mu_0 H=5$ mT ist um ungefähr drei Größenordnungen kleiner als für jene mit wohl definiertem ferromagnetischen Grundzustand in der Nähe der Stöchiometrie. $M(H)$ für $y=10$ ist bei 350 K im wesentlichen linear (Abb. 5.28b). Jedoch wird bei 100 K und 5 K eine positive Krümmung bezüglich der durchgezogenen Referenzlinie beobachtet. Für $y=5$ ist $M(H)$ für alle Temperaturen linear. Die Dominanz von antiferromagnetischen Wechselwirkungen ist auch hier zu erwarten, da die geordnete binäre Randlegierung $Ni_{50}Mn_{50}$ ein Antiferromagnet ist [22].

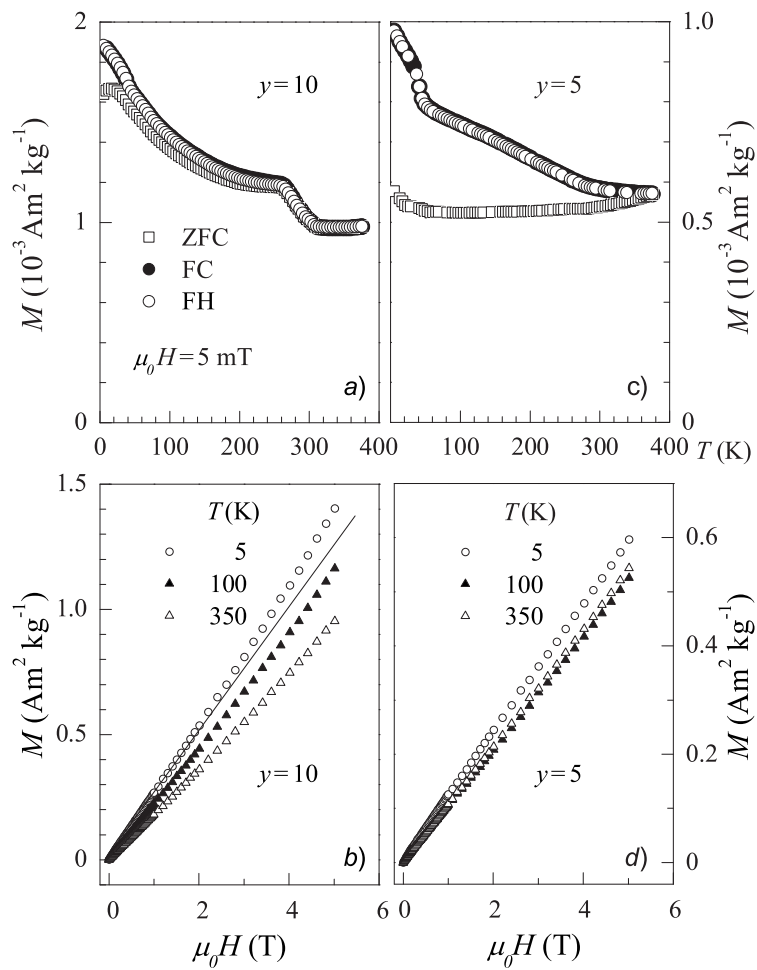


Abb. 5.28: ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ für die Legierungen (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$). $M(H)$ -Abhängigkeiten für (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und (d) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$) bei jeweils $T=5 \text{ K}$, 100 K und 350 K .

5.4 Neutronenstreuxperimente

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Neutronenstreuxperimente präsentiert. Für die Pulverdiffraktometrie mit Neutronen wurden neue Legierungen mit Konzentrationen nahe denen von $x=15$, $x=13$ bzw. $y=16$ hergestellt. Zur Unterscheidung sind diese neuen Legierungen mit einem N für Neutronen gekennzeichnet. Im wesentlichen sollen die Experimente Antworten auf zwei Fragestellungen geben. Erstens sind die Kristallstrukturen bei tiefen Temperaturen für $x=15$ und $y=16$ unbekannt und zweitens sollte der direkte Beweis für den Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang im Falle von $y=16$ erbracht werden.

a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$

Abbildung 5.29 zeigt die $M(T)$ -Messergebnisse für $x=15N$ und $x=13N$ in einem Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ mT. Die Magnetisierungsmessungen zeigen die gleichen Charakteristika wie für die Proben mit $x=15$ und $x=13$ in den Abbildungen 5.14a und 5.16a. Die Hochtemperaturphase für die Probe mit $x=15N$ ordnet bei $T_C^A=320$ K ferromagnetisch (Abb. 5.29a). Die strukturelle Umwandlung setzt bei Abkühlung unterhalb von

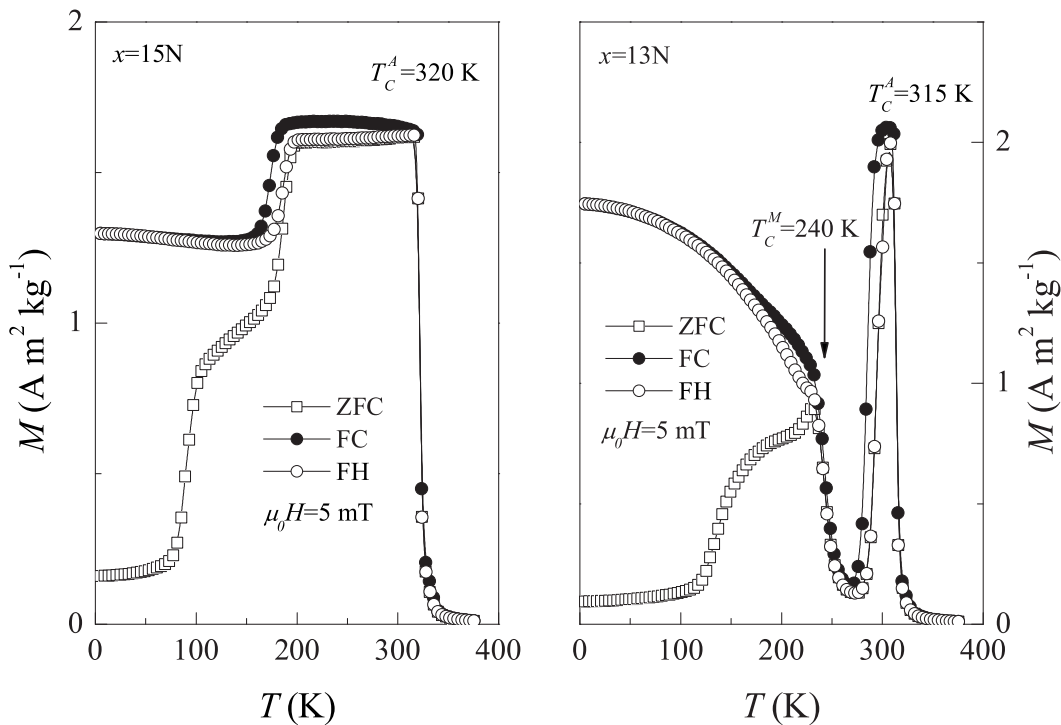


Abb. 5.29: ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ mT für die Legierungen (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15N$) und (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13N$).

$M_s=215$ K ein. Abbildung 5.29b zeigt die $M(T)$ -Messung für $x=13N$, deren Heuslerphase unterhalb von $T_C^A=315$ K ferromagnetisch ordnet und bei $M_s=305$ K martensitisch umwandelt. Das zeigt, dass die Probenpräparation der Dreistoff-Legierungen im Detail reproduzierbar ist.

Die Neutronendiffraktogramme bei $T=5$ K für $x=15N$ und $x=13N$ sind für einen Winkelbereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ in Abbildung 5.30 dargestellt. Durch die vergleichende Darstellung wird ersichtlich, dass beide Legierungen die gleiche Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen aufweisen. Die Kristallstruktur ist wie für die Probe mit $x=13$ die 4O-Struktur (vgl. Abbildung 5.6). Die Einheitszelle hat orthorhombische Symmetrie und ist in Abbildung 5.31b beispielhaft für die Stöchiometrie $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$ schematisch dargestellt (Für $x=15N$ bzw. $x=13N$ wären im Mittel 1.6 bzw. 1.92 Zinn-Atome durch Mangan-Atome pro Einheitszelle zu ersetzen). Es handelt sich hierbei ebenfalls wie bei den 10M- oder 14M-Zellen um eine modulierte Kristallstruktur, hier aber mit einer Periodizität von 4 Netzebenen. Aufgrund der Stapelfolge der dicht gepackten Ebenen wird diese Struktur nach Zdanov auch $2\bar{2}$ genannt. Die Projektion eines *halben* $L2_1$ -Gitters auf die (001)-Ebene ist in Abbildung 5.31a dargestellt. Die $L2_1$ -Einheitszelle ist mit ge-

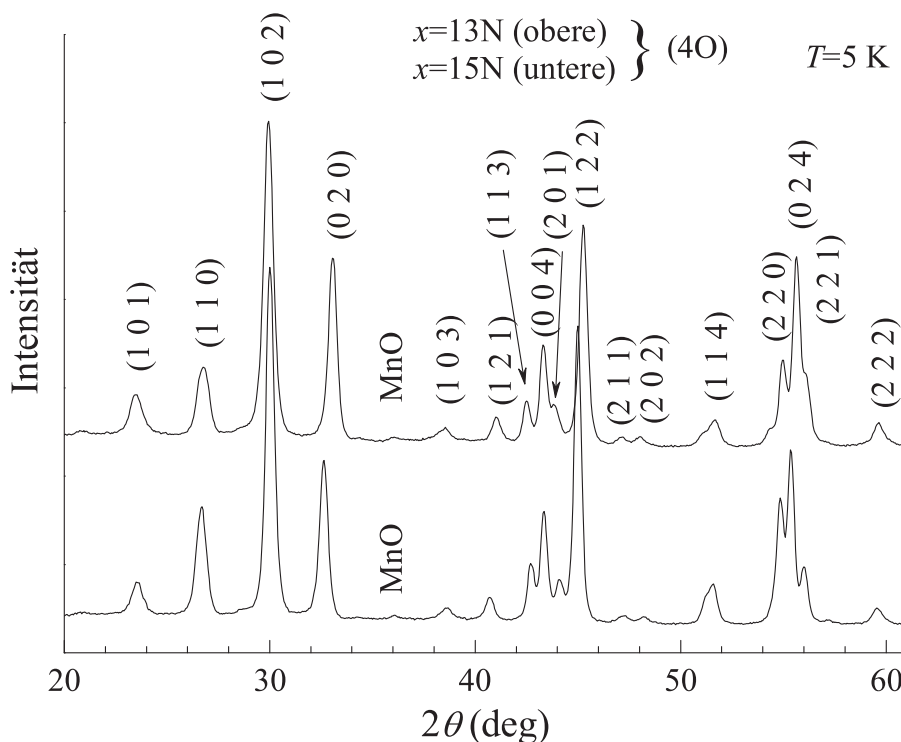


Abb. 5.30: Die Neutronendiffraktogramme bei $T=5$ K für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15N$, untere) und $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13N$, obere). Die Kristallstruktur ist für beide Legierungen die orthorhombische 4O-Phase.

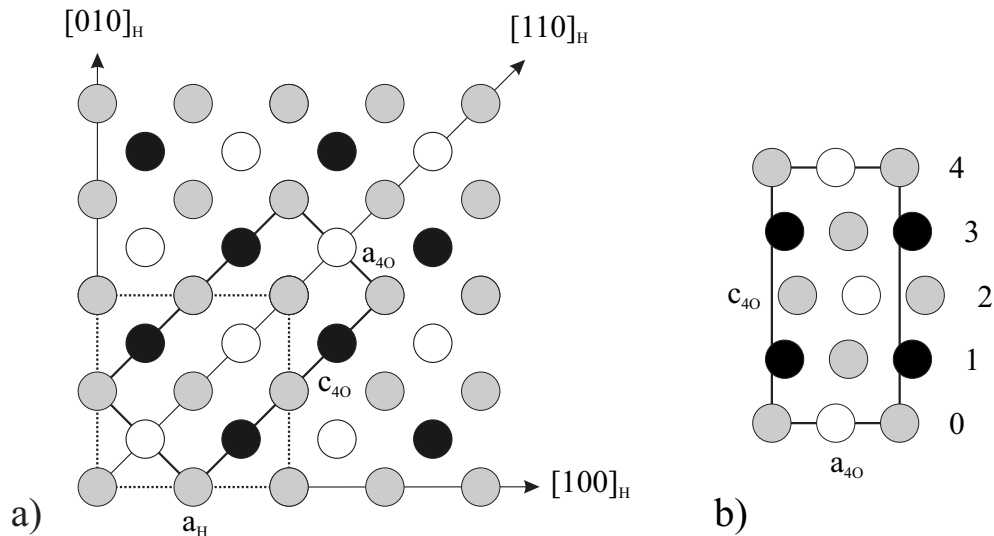


Abb. 5.31: Schematische Darstellung der bei $T=5$ K für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15N$) und $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13N$) gefundenen 4O-Struktur aber **stöchiometrischer** Zusammensetzung. (a) Projektion der halben Heusler-Struktur mit stöchiometrischer Zusammensetzung auf die (001)-Ebene. Die $L2_1$ -Einheitszelle ist durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Lage der daraus generierten 4O-Zelle ist schematisch eingezeichnet. Das neue Koordinatensystem ist dabei um 45° bezüglich der Heusler-Achsen in der (001)-Ebene gedreht. (b) Die Tieftemperaturphase hat eine Modulation von 4 Netzebenen, wobei die Stapelfolge $2\bar{2}$ zu orthorhombischer Symmetrie führt.

strichelten Linien angedeutet. Die Lage der 4O-Einheitszelle ist durch die durchgezogenen Linien eingezeichnet. Während die neue b -Achse mit der senkrecht zur Zeichenebene stehenden Heusler-Achse zusammenfällt, schließen die a - und c -Achsen einen Winkel von 45° mit den in der Zeichenebene liegenden Heusler-Achsen ein (Abbildung 5.31b). Die ermittelten Gitterkonstanten für $x=15N$ sind $a=4.376$ Å, $b=5.660$ Å und $c=8.639$ Å bzw. für $x=13N$ $a=4.398$ Å, $b=5.585$ Å und $c=8.638$ Å. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung (Kapitel 5.1.2) sowie parallelen Arbeiten von Sutou und Brown gefundenen Gitterparametern [149,150].

Die Temperaturentwicklungen der Diffraktogramme bei Abkühlung im Nullfeld sind in den Abbildungen 5.32 ($x=15N$) und 5.33 ($x=13N$) in *halblogarithmischen* Auftragungen dargestellt. Die Gitterkonstanten der $L2_1$ -Zellen bei $T=317$ K ($x=15N$) bzw. $T=318$ K ($x=13N$) wurden zu $a=6.011$ Å und $a=5.992$ Å bestimmt. Der für $x=15N$ ermittelte Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der durch Röntgenbeugung in Kapitel 5.1.2 bestimmten Gitterkonstante von $a=5.995$ Å. Neben den Reflexen der $L2_1$ -Zelle tritt ein weiterer Reflex bei ca. 36° auf, der der (111)-Netzebene des Manganmonoxid zuzuordnen ist. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den untersuchten Proben um Pulver mit großer Oberfläche handelt und die Existenz von MnO bereits durch Röntgenbeu-

gung nachgewiesen wurde (Kapitel 5.1.2), ist auch bei der Neutronenbeugung ein Signal des Oxids zu erwarten. Des Weiteren treten bei Raumtemperatur in beiden Proben Beugungsintensitäten der 4O-Phase auf, die in Abb. 5.33 mit einem Stern (*) markiert

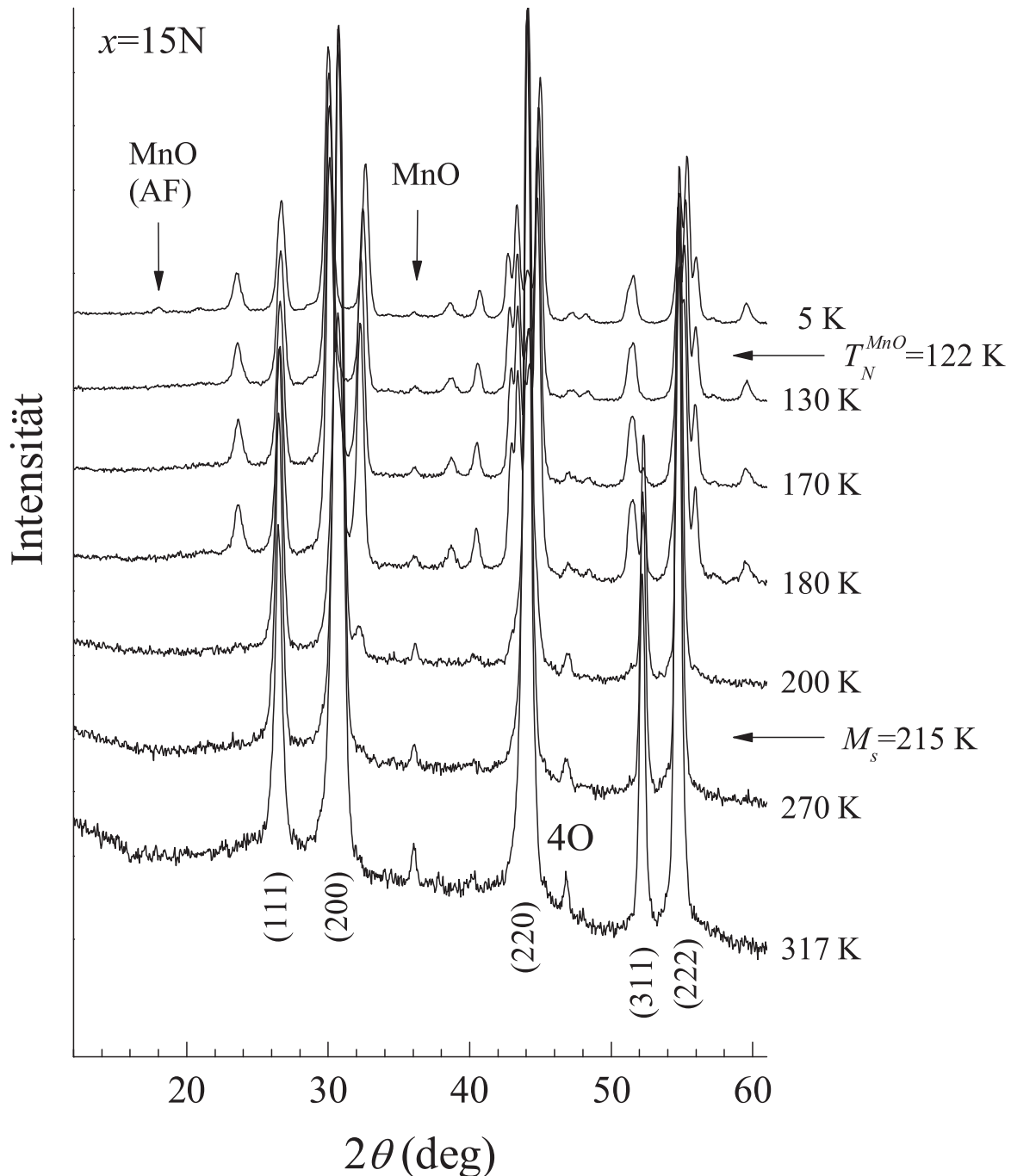


Abb. 5.32: Die Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15N$) im Temperaturintervall $5 K \leq T \leq 317 K$. Die Reflexe bei $\sim 43.5^\circ$ ist der 4O-Tieftemperaturphase zuzuordnen, die durch das Pulverisieren der Probe induziert wurde. Der vertikale Pfeil im 5 K-Diffraktogramm bei ca. 18° kennzeichnet einen Reflex, der durch die antiferromagnetische Ordnung des MnO unterhalb $T_N^{MnO} = 122 K$ generiert wird.

sind. Diese treten im Falle von $x=15N$ weit oberhalb von $M_s=215$ K auf und sind mit der Bildung von spannungs-induziertem Martensit verknüpft. Die Ursache hierfür ist auf die Probenpräparation zurückzuführen, da sämtliche Proben vor der Messung mit

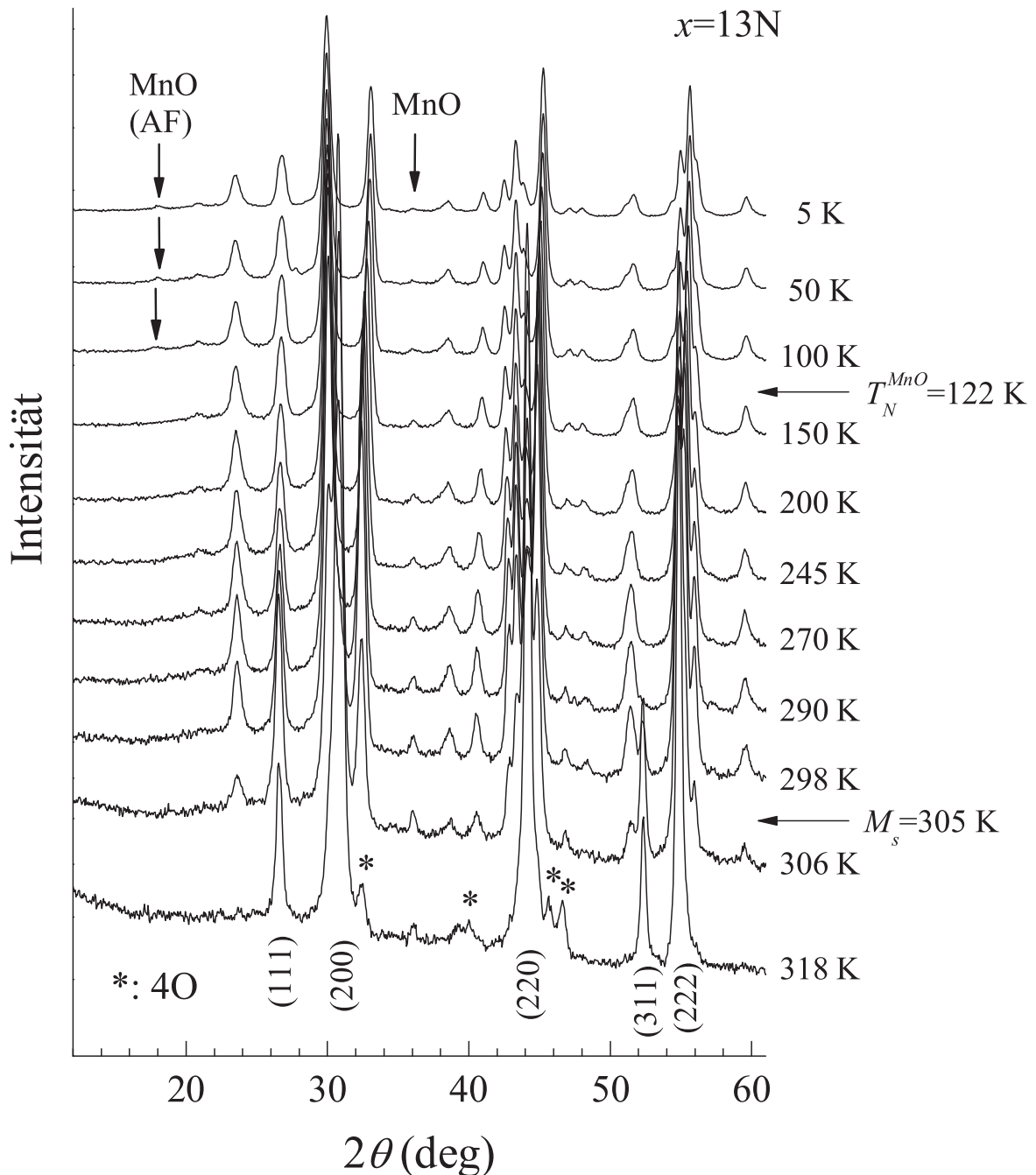


Abb. 5.33: Die Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13N$) im Temperaturintervall $5\text{ K} \leq T \leq 318\text{ K}$. Die mit * markierten Reflexe sind der 4O-Tieftemperaturphase zuzuordnen. Der vertikale Pfeil in den Diffraktogrammen bei 5 K, 50 K und 100 K bei ca. 18° kennzeichnet einen Reflex, der durch die antiferromagnetische Ordnung des MnO unterhalb $T_N^{MnO}=122\text{ K}$ generiert wird.

Hilfe von Mörser und Pistill pulverisiert wurden. Im Falle von $x=13\text{N}$ treten deutlich mehr Reflexe der orthorhombischen Struktur auf, da Anteile des spannungs-induzierten Martensits bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil sind. Dies kann aus den $M(T)$ -Messergebnissen für $x=13\text{N}$ in Abbildung 5.29b abgeleitet werden, da eine Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve bis $T_C^A=315\text{ K}$ existiert. Es ist daher anzunehmen, dass die Rückumwandlung Martensit \rightarrow Austenit bei $T=317\text{ K}$ nicht vollständig ist und spannungs-induzierte Bereiche mit 4O-Struktur thermodynamisch stabil sind.

Im ferromagnetischen Regime des Austenits ($M_s \leq T \leq T_C^A$) treten keine zusätzliche Reflexe auf. Aufgrund des magnetischen Beitrages zum Gesamtsignal nehmen alle Intensitäten in diesem Temperaturintervall geringfügig zu. Bei weiterer Abkühlung unterhalb der jeweiligen Martensit-Starttemperaturen von $M_s=215\text{ K}$ ($x=15\text{N}$) bzw. $M_s=305\text{ K}$ ($x=13\text{N}$) wird die 4O-Phase thermisch generiert. Dabei spalten die Reflexe der kubischen Struktur in die zugehörigen Reflexe der orthorhombischen Einheitszelle auf. Als Beispiel sei hier der (200)-L2₁-Reflex angeführt, der in die 4O-Reflexe (020), (102) und (101) aufspaltet. Im Temperaturbereich $5\text{ K} \leq T \leq M_s$ bleibt die Kristallstruktur unverändert, d.h. es gibt keine weiteren thermisch induzierten intermartensitischen Übergänge in andere Kristallsymmetrien oder -strukturen. Die strukturelle Umwandlung ist im Falle von $x=15\text{N}$ für $T \approx 140\text{ K}$ bzw. bei $T \approx 120\text{ K}$ für $x=13\text{N}$ abgeschlossen (vgl. Abbildung 5.29). Für tiefe Temperaturen sind demnach keine zusätzlichen Reflexe in den Diffraktogrammen zu erwarten. Jedoch tritt in beiden Legierungen für tiefe Temperaturen ein neuer Beugungsreflex bei ca. 18° schwacher Intensität auf und ist den Abbildungen 5.32 und 5.33 jeweils mit einem vertikalen Pfeil gekennzeichnet. Die Position des hier auftretenden Reflexes entspricht exakt der Hälfte des (111)-Reflexes des MnO und ist magnetischer Natur, da MnO ein kollinearere Antiferromagnet ist, der unterhalb seiner Néel-Temperatur von $T_N^{MnO}=122\text{ K}$ antiferromagnetisch ordnet. Die magnetische Einheitszelle ist daher doppelt so groß wie die kristallographische Einheitszelle (halber Winkel). Mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen haben wir gesehen, dass sowohl im austenitischen als auch im martensitischen Zustand koexistierende AF- und FM-Wechselwirkungen zu einem Aufspalten zwischen ZFC- und FC- $M(T)$ -Kurve führen. Der sprunghafte Anstieg in der ZFC-Messung in Abbildung 5.29 könnte demnach in dem Verschwinden der Wechselwirkung zwischen ferromagnetischer 4O-Matrix und AF-MnO mitbegründet sein. Verkantete, konische oder auch spiralförmige Spinanordnung in der 4O-Struktur, die sowohl FM als auch AF Spinprojektionen in verschiedenen Richtungen aufweisen, wie beispielsweise in der B2-Phase von Ni_2MnAl , konnten nicht nachgewiesen werden [4].

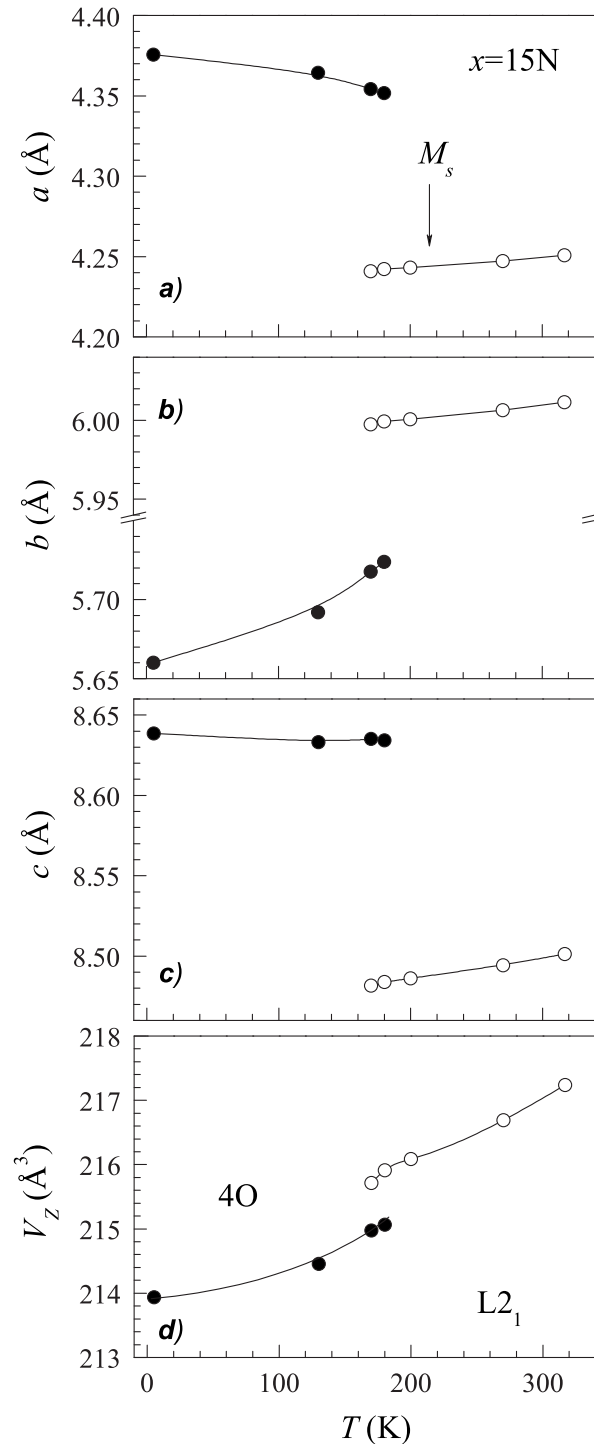


Abb. 5.34: (a)-(c) Die für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15N$) mit Hilfe von Neutronenbeugung bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole kennzeichnen dabei die Gitterkonstanten der 4O- bzw. $L2_1$ -Phase. Die Gitterkonstanten a und c der orthorhombischen Hochtemperatur-Zelle ergeben sich aus der Gitterkonstante b der Heusler-Zelle durch Multiplikation mit den Faktoren $1/\sqrt{2}$ bzw. $\sqrt{2}$ (siehe Text). (d) Die aus (a)-(c) bestimmten Zellvolumina als Funktion der Temperatur.

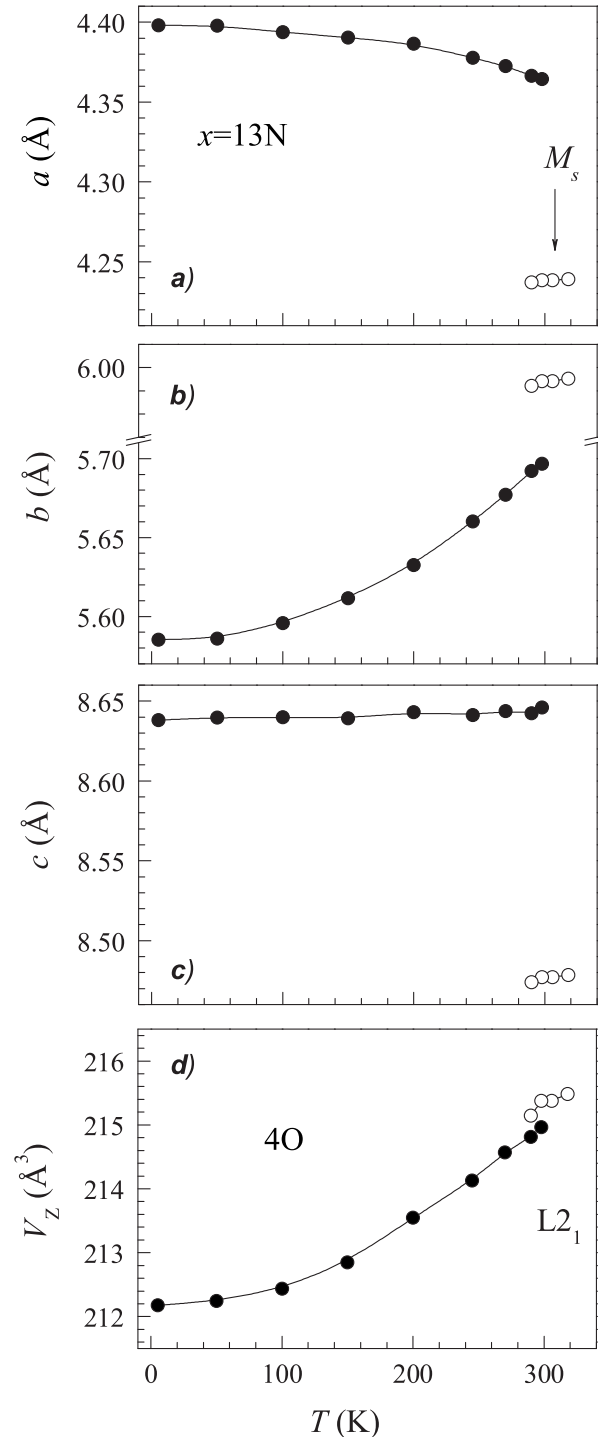


Abb. 5.35: (a)-(c) Die für $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13N$) mit Hilfe von Neutronenbeugung bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole kennzeichnen dabei die Gitterkonstanten der 4O- bzw. $L2_1$ -Phase. Die Gitterkonstanten a und c der orthorhombischen Hochtemperatur-Zelle ergeben sich aus der Gitterkonstante b der Heusler-Zelle durch Multiplikation mit den Faktoren $1/\sqrt{2}$ bzw. $\sqrt{2}$ (siehe Text). (d) Die aus (a)-(c) bestimmten Zellvolumina als Funktion der Temperatur.

Die Abbildungen 5.34 und 5.35 zeigen die Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und der daraus berechneten Zellvolumina der 4O- und L2₁-Phasen für $x=15\text{N}$ bzw. $x=13\text{N}$. Alle Diagramme sind im selben Maßstab dargestellt. Die geschlossenen bzw. offenen Symbole kennzeichnen dabei die Gitterparameter (das Volumen) der orthorhombischen 4O- bzw. der kubischen L2₁-Kristallstruktur. Die M_s -Temperaturen 215 K ($x=15\text{N}$) bzw. 305 K ($x=13\text{N}$) sind jeweils mit einem Pfeil markiert. Um die Gitterparameter und Volumina der 4O-Einheitszelle mit denen der kubischen Hochtemperaturphase zu vergleichen, haben wir die Heusler-Phase mit der in Abbildung 5.31a dargestellten orthorhombischen Zelle beschrieben. Die Gitterkonstanten und Volumina der orthorhombischen Zelle ergeben sich aus einfachen geometrischen Zusammenhängen zu

$$\begin{aligned} a_O &= \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot a_H = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_H \\ b_O &= a_H \\ c_O &= \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot 2a_H = \sqrt{2} \cdot a_H. \\ V_O &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_H \cdot a_H \cdot \sqrt{2} \cdot a_H = V_H. \end{aligned}$$

Das Volumen der ursprünglichen Heusler-Zelle bleibt unter Verwendung dieser alternativen Zelle unverändert. Aufgrund der thermischen Ausdehnung nehmen die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase bei Abkühlung geringfügig ab. Mit dem Erreichen von M_s bildet sich die modulierte 4O-Phase. Dabei wird das ursprüngliche kubische Gitter entlang [001] gestaucht und senkrecht dazu gedehnt. Es existiert unterhalb von M_s ein Temperaturbereich, in dem beide Kristallstrukturen koexistieren. Aufgrund der Tatsache, dass die Anzahl auswertbarer Reflexe der 4O-Struktur für die Probe mit $x=15\text{N}$ bei $T=200$ K zu gering war, konnten für diese Temperatur keine Gitterkonstanten bestimmt werden. Die relativen Änderungen der Gitterkonstanten betragen für $x=15\text{N}$ bei $T=180$ K $\Delta a/a=2.6$ %, $\Delta b/b=-4.6$ % und $\Delta c/c=1.8$ % bzw. für $x=13\text{N}$ bei $T=290$ K $\Delta a/a=3.1$ %, $\Delta b/b=-5.0$ % und $\Delta c/c=2.0$ %. Während der Umwandlung resultiert daraus eine Abnahme des Volumens um $\Delta V/V=-0.34$ % für $x=15\text{N}$ bzw. $\Delta V/V=-0.2$ % für $x=13\text{N}$.

Während c bei weiterer Abkühlung nahezu konstant bleibt, zeigen sowohl a als auch b starke Temperaturabhängigkeiten (Abb. 5.34a-c und 5.35a-c). Die Gitterkonstante a wird mit abnehmender Temperatur größer, b hingegen kleiner.

b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$

Abbildung 5.36a zeigt die $M(T)$ -Messungen in $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ für $y = 16\text{N}$. Wie auch schon anhand der Zinn-Legierungen im vorangegangenen Unterkapitel festgestellt wurde, ist die Probenpräparation im Detail reproduzierbar (vgl. Kap. 5.3). Die Curie-Temperatur der L_{21} -Phase liegt bei $T_C^A = 305 \text{ K}$, M_s bei 195 K . Alle weiteren in Abbildung 5.36a angegebenen strukturellen Umwandlungstemperaturen wurden aus DSC-Messungen übernommen. Da geringe Volumina der L_{21} -Phase auch unterhalb der mit DSC bestimmten M_f -Temperatur existieren, verbleibt bis zu $T \approx 70 \text{ K}$ eine geringe Aufspaltung zwischen den FC- und FH-Kurven.

Die $M(H)$ -Kurven im Temperaturbereich der strukturellen Umwandlung von $200 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ sind in Abbildung 5.36b dargestellt. Wie für die $M(H)$ -Kurven der Referenzprobe $y = 16$ (Kapitel 5.22) wurde auch hier aus Gründen der Übersichtlichkeit

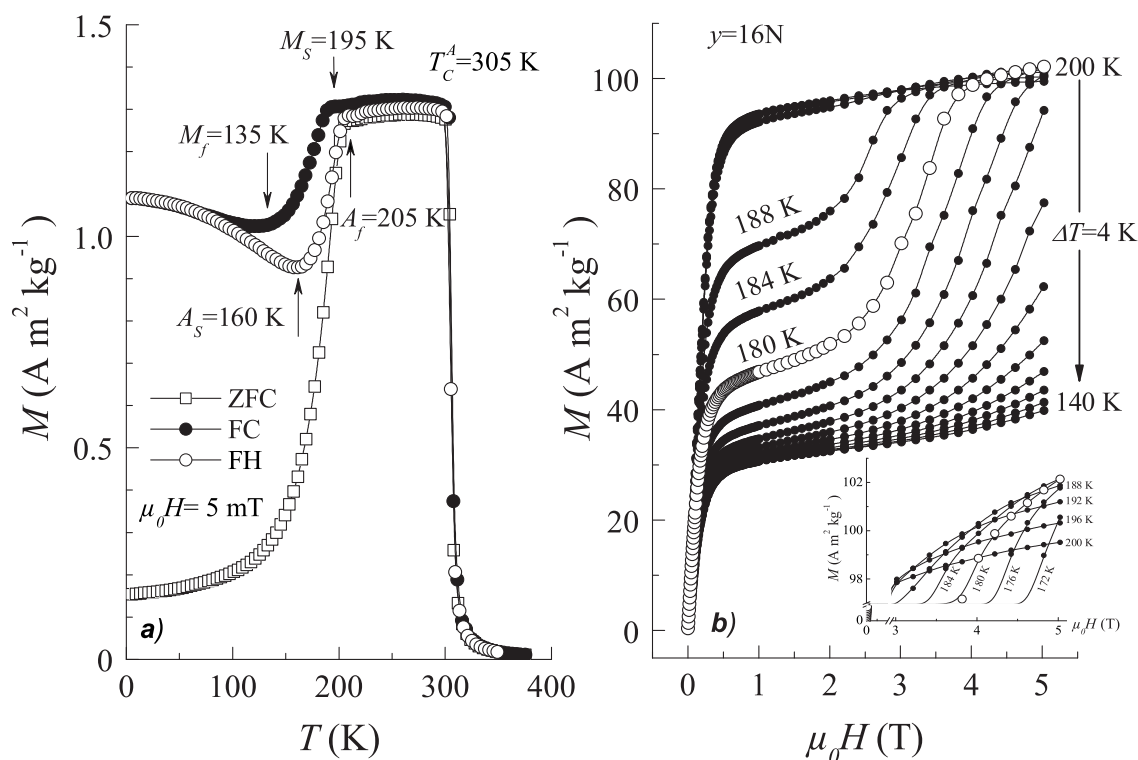


Abb. 5.36: (a) ZFC, FC und FH $M(T)$ -Messergebnisse in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$ für die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y = 16\text{N}$). (b) $M(H)$ -Abhängigkeiten im Temperaturintervall $140 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$. Die Magnetisierungskurve bei $T = 180 \text{ K}$, bei welcher Neutronenstreuexperimente im Magnetfeld durchgeführt wurden, ist durch offene Symbole hervorgehoben. Das Inset in (b) zeigt eine vergrößerte Darstellung der $M(H)$ -Abhängigkeiten bei hohen Magnetfeldern im Temperaturbereich $172 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$. Vor jeder $M(H)$ -Messung wurde die Probe in den ZFC-Zustand gebracht, indem diese auf $T = 380 \text{ K} > T_C^A$ erwärmt wurde.

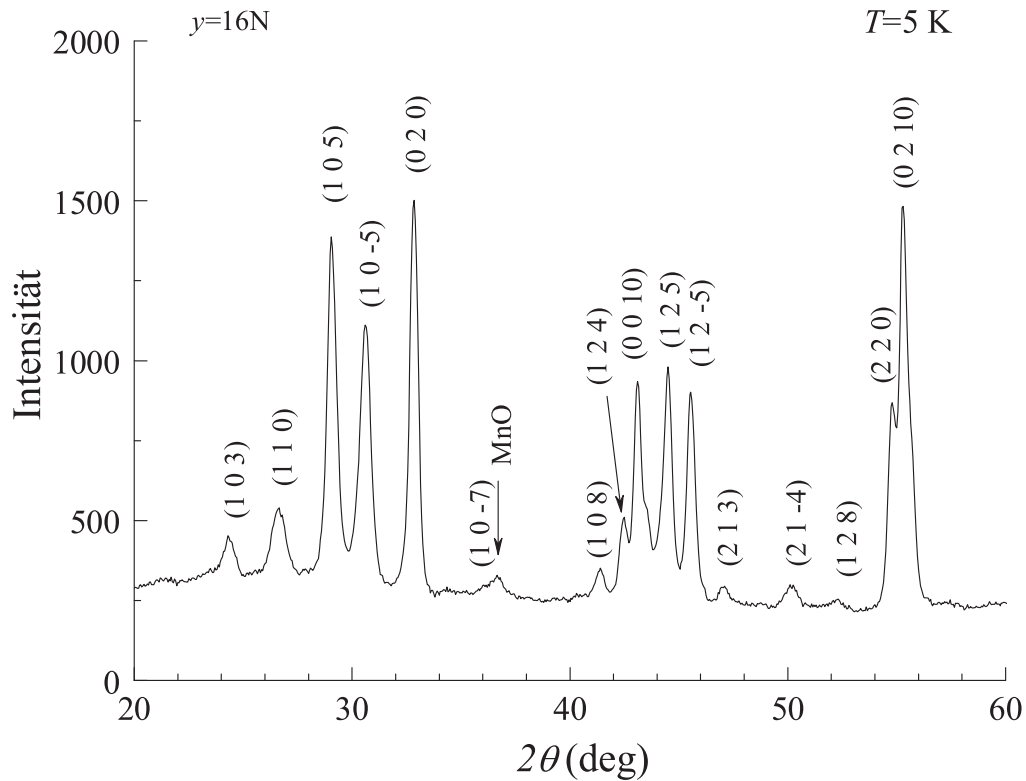


Abb. 5.37: Neutronendiffraktogramm für $Ni_{49}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16N$) bei $T=5$ K. Die Tieftemperaturphase hat die monokline $10M$ -Struktur.

auf eine Darstellung der magnetischen Hysterese verzichtet. Es sind lediglich Messdaten mit zunehmendem Magnetfeld dargestellt. Aufgrund der AF-Beiträge zur Gesamtmagnetisierung sättigen weder der austenitische noch der martensitische Zustand im gesamten Magnetfeldbereich. Die Sättigungsmagnetisierung des Martensits ist dabei um das dreifache kleiner als die der $L2_1$ -Phase. Die $M(H)$ -Kurven für $T < M_s$ zeigen ebenfalls (wie $y=16$, Abbildung 5.22) die typischen Charakteristika eines metamagnetischen Überganges. Wie wir sehen werden sind diese Verläufe auf einen Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang zurückzuführen. Die durch offene Symbole hervorgehobene Magnetisierungskurve bei $T=180$ K korrespondiert zu der Temperatur, bei der im strukturell gemischten Zustand Neutronenbeugung im Magnetfeld durchgeführt wurden.

Abbildung 5.37 zeigt das Neutronendiffraktogramm für $y=16N$ bei $T=5$ K im Winkelbereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase ist die $10M$ -Struktur, die auch für die Proben mit $y=15$ und $y=15.5$ bei Raumtemperatur beobachtet wurden. Die Gitterparameter der monoklinen Einheitszelle wurden zu $a=4.398$ Å, $b=5.635$ Å, $c=21.720$ Å und $\beta=86.97^\circ$ bestimmt. Neben den Beugungsreflexen der $10M$ -Phase tritt auch hier bei ca. 36° der (111) -Reflex des MnO auf.

Die Temperaturentwicklung der Diffraktogramme bei Abkühlung im Nullfeld ist für das Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 317 \text{ K}$ in Abbildung 5.38 halblogarithmisch dargestellt. Bei $T=317 \text{ K}$ beträgt die Gitterkonstante der $L2_1$ -Zelle $a=6.011 \text{ \AA}$. Neben den

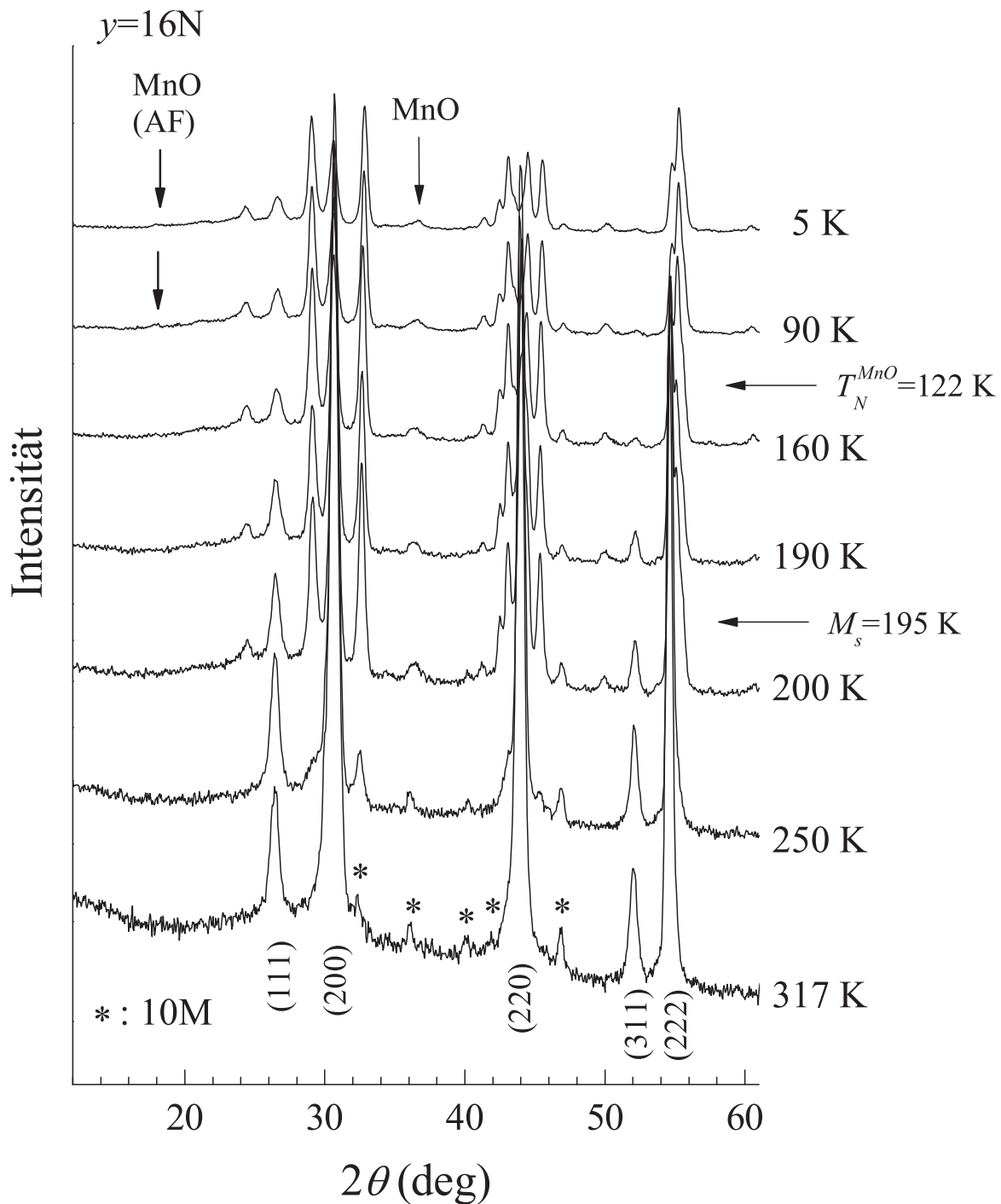


Abb. 5.38: Die Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16N$) im Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 317 \text{ K}$. Die mit * markierten Reflexe sind der 10M-Phase zuzuordnen, die durch das Pulverisieren der Probe spannungs-induziert wurde.

Reflexen der Heusler-Zelle und des (111)-Reflexes des Manganmonoxides treten weitere mit einem * gekennzeichnete Beugungsintensitäten auf. Wie im vorangegangenen Unterkapitel für $x=15\text{N}$ erläutert, sind diese, oberhalb von M_s auftretenden Beugungsintensitäten der 10M-Phase zuzuordnen und mit der Bildung von spannungs-induziertem Martensit verknüpft. Bei Abkühlung auf Temperaturen unterhalb von M_s wird thermisch die 10M-Phase gebildet, wodurch die Reflexe der kubischen Kristallstruktur in die der 10M-Struktur aufspalten. Im Temperaturbereich $5\text{ K} \leq T \leq M_s$ bleibt die Kristallstruktur unverändert (10M). Die martensitische Umwandlung ist für $T \approx 70\text{ K}$ abgeschlossen (Zusammenlaufen der FC- und FH- $M(T)$ -Daten in Abbildung 5.36a). In den Diffraktogrammen bei tiefen Temperaturen ($T=5\text{ K}$ und 90 K) tritt wie zuvor diskutiert bei $\sim 18^\circ$ ein weiterer Beugungsreflex schwacher Intensität auf, der aus der antiferromagnetischen Ordnung von MnO unterhalb von $T_N=122\text{ K}$ resultiert.

Abbildung 5.39 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und der daraus berechneten Zellvolumina der $L2_1$ - und 10M-Phase. Um die Gitterparameter der 10M-Einheitszelle mit denen der $L2_1$ -Phase zu vergleichen, haben wir die Hochtemperatur-Phase nicht mit der Heusler-Zelle sondern wie für die Legierungen $x=15\text{N}$ und $x=13\text{N}$ mit einer um 45° gedrehten orthorhombischen Einheitszelle beschrieben. Da die Modulation der Tieftemperaturphase 10 Netzebenen umfasst, ergeben sich hier andere Zusammenhänge zwischen den Gitterparametern und Volumina der orthorhombischen Zelle und der $L2_1$ -Zelle:

$$\begin{aligned} a_O &= \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot a_H = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_H \\ b_O &= a_H \\ c_O &= \frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot 5a_H = \frac{5}{\sqrt{2}} \cdot a_H \\ V_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot a_H \cdot a_H \cdot \frac{5}{\sqrt{2}} \cdot a_H = \frac{5}{2} a_H^3 = \frac{5}{2} V_H \end{aligned}$$

Die Gitterkonstanten in den Abbildungen 5.39a-c konnten *nicht* im selben Maßstab dargestellt werden. Die Grafiken in den Abbildungen 5.39b und 5.39c sind gegenüber Abbildung 5.39a im doppelten bzw. im fünffachen Maßstab aufgetragen. Aufgrund der thermischen Ausdehnung nehmen die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphase bei Abkühlung geringfügig ab. Bei $T=M_s$ erfolgt eine sprunghafte Änderung der Gitterkonstanten. Die relativen Änderungen betragen bei $T=190\text{ K}$ $\Delta a/a=3.8\%$, $\Delta b/b=-5.7\%$ und $\Delta c/c=2.4\%$. Die Volumina der Hoch- und Tieftemperaturphasen gehen während der Umwandlung nahezu stetig ineinander über ($\Delta V/V \approx 0.01\%$). Bei weiterer

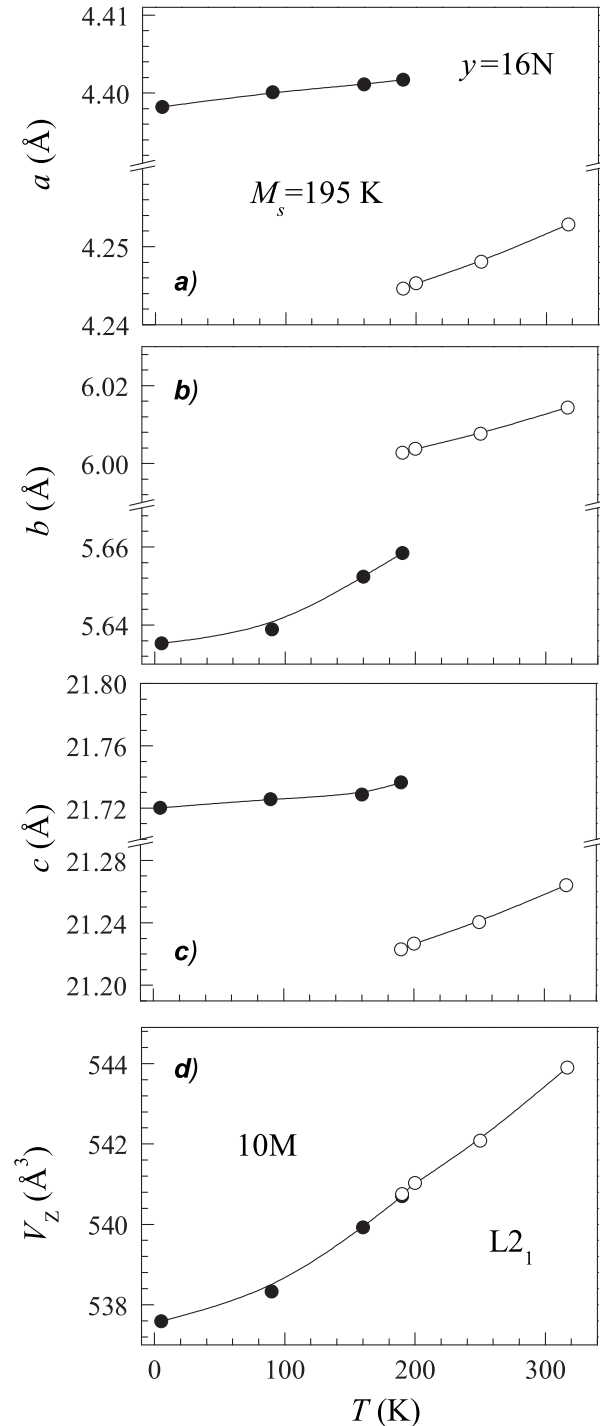


Abb. 5.39: (a)-(c) Die für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16N$) mit Hilfe von Neutronenbeugung bestimmten Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten a , b und c . Die geschlossenen bzw. offenen Symbole kennzeichnen dabei die Gitterkonstanten der 10M- bzw. L2₁-Phase. Die Gitterkonstanten a und c der orthorhombischen Hochtemperatur-Zelle ergeben sich durch Multiplikation von b mit $1/\sqrt{2}$ bzw. $5/\sqrt{2}$ (siehe Text). (d) Die aus (a)-(c) bestimmten Zellvolumina als Funktion der Temperatur.

Abkühlung werden alle Gitterkonstanten kleiner, wobei die Änderung für a im Vergleich zu b und c am geringsten ist.

Um die physikalische Ursache des *metamagnetischen Verhaltens* in $M(H)$ im Temperaturintervall $M_s \leq T \leq M_f$ zu charakterisieren, wurde bei konstanter Temperatur ($T=180$ K) die Entwicklung der Neutronendiffraktogramme in Abhängigkeit des Magnetfeld bis $\mu_0 H=5$ T untersucht. Abbildung 5.40 zeigt exemplarisch die Diffraktogramme im Nullfeld (schwarz) sowie in Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ T (grün) und 5 T (pink) für den Winkelbereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Zur Unterscheidung der bei dieser Temperatur koexistierenden Beugungsreflexe der Hoch- und Tieftemperaturphase sind die Miller-Indizes mit tief gestellten L_{2_1} bzw. $10M$ gekennzeichnet. Mit zunehmendem Magnetfeld nehmen zunächst die Intensitäten aller Beugungsreflexe in $\mu_0 H=2$ T zu, da die Magnetisierung des strukturell gemischten Zustandes zunimmt und nahezu sättigt (Abbildung 5.36b). Bei weiterer Zunahme des Magnetfeldes und Überschreiten des kritischen Feldes

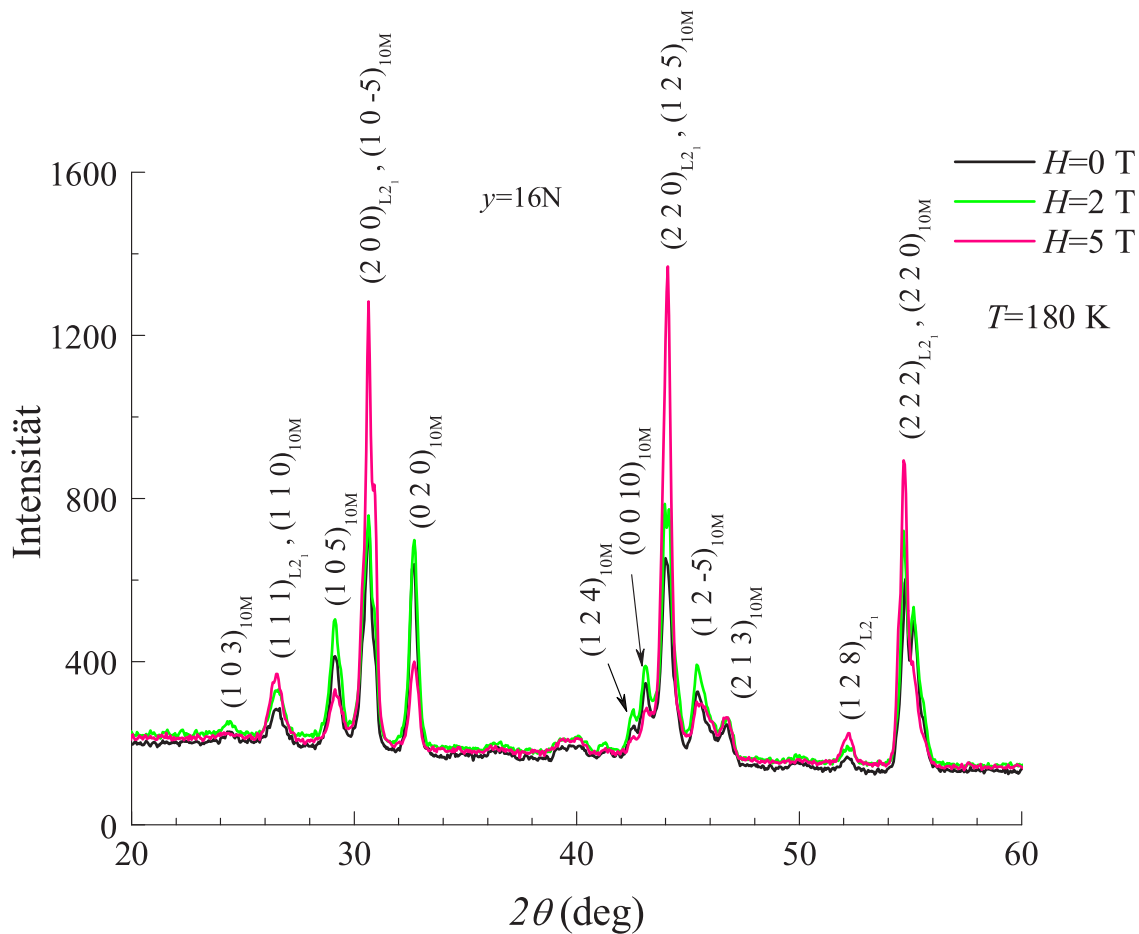


Abb. 5.40: Neutronenbeugungsdiffraktogramme für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16N$) bei $T=180$ K im Nullfeld (schwarz) und in externen Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ T (grün) und $\mu_0 H=5$ T (pink).

von $\mu_0 H_c \approx 2.4$ T wachsen die Intensitäten der Reflexe der $L2_1$ -Struktur (z.B. die (200)- und (220)-Reflexe) auf Kosten der zugehörigen Reflexe im martensitischen Zustand ((1 0 $\bar{5}$) und (1 2 5)) an. Im Gegensatz dazu nehmen die Intensitäten solcher Reflexe wie z.B. der (1 0 3)-Reflex bei $2\theta \approx 24^\circ$, die ausschließlich dem Martensit zuzuordnen sind und keinen korrespondierenden Reflex in der Heusler-Phase haben, sukzessive ab. Die Abnahme der Intensitäten der 10M-Struktur bzw. die Zunahme derer der $L2_1$ -Phase oberhalb von $\mu_0 H_c$ zeigt eindeutig, dass die Heusler-Phase mit zunehmendem Magnetfeld stabilisiert wird und ein *struktureller* Phasenübergang vom 10M-Martensit in die $L2_1$ -Struktur auftritt.

In $\mu_0 H = 5$ T sind weiterhin Intensitäten der 10M-Phase präsent, welche darauf hindeuten, dass die Magnetfeld-induzierte Umwandlung unvollständig ist. Dies wird durch die $M(H)$ -Messergebnisse in Abbildung 5.36b bestätigt. Das Inset in Abbildung 5.36b zeigt eine vergrößerte Darstellung der $M(H)$ -Kurven bei hohen Magnetfeldern für Temperaturen knapp unterhalb von M_s . Während aus der Präsenz des Martensits bei $T = 180$ K (offene Symbole), bei der auch die Neutronenexperimente durchgeführt wurden, ein deutliches nicht-sättigendes Verhalten folgt, nehmen die Steigungen der $M(H)$ -Verläufe in hohen Magnetfeldern bei Annäherung an M_s sukzessive ab.

5.5 Dehnungsmessungen

Im Hinblick auf Magnetfeld-induzierte Dehnungen, insbesondere dem magnetischen Formgedächtnis-Effekt, sind ausschließlich solche Legierungen von Interesse, in denen die martensitische Umwandlung unterhalb von T_C^M stattfindet. Diese notwendige Bedingung wird jeweils nur von einer Legierung pro Legierungsreihe, nämlich $x=15$ und $y=16$, erfüllt. Für $y=16$ haben wir ferner einen Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang nachgewiesen, bei dem die $L2_1$ -Struktur stabilisiert wird. Aufgrund der sich während der Umwandlung ändernden Gitterkonstanten werden insbesondere für $y=16$ Magnetfeld-induzierte Dehnungen erwartet. Zum Zwecke von Dehnungsmessungen wurden neue Legierungen mit 15 at.-% Zinn bzw. 16 at.-% Indium hergestellt. Zur Unterscheidung sind die neuen Legierungen jeweils mit einem D für Dehnung gekennzeichnet. Die magnetischen Eigenschaften der Dehnungsproben sind ähnlich denen, die wir bereits in den Kapiteln 5.3 und 5.4 magnetisch charakterisiert haben, so dass auf eine erneute detaillierte Darstellung der $M(T)$ - und $M(H)$ -Daten verzichtet werden kann. Die relativen Längenänderungen $\Delta l/l$ wurden sowohl im Nullfeld als auch in externen Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ T und 5 T als Funktion der Temperatur und als Funktion des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur bestimmt.

a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$

Abbildung 5.41 zeigt die Ergebnisse der Dehnungsmessungen für $x=15\text{D}$ als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in externen Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ und 5 T. Zur Erinnerung sind Magnetfeld und Messgitter in allen Experimenten parallel zueinander orientiert. Für Temperaturen oberhalb von M_s zeigt $\Delta l/l$ ein Grüneisen-Verhalten, welches durch die sukzessive Abnahme der Gitterkonstanten und/oder des Volumens der $L2_1$ -Struktur verursacht wird (Abbildung 5.34). Bei $M_s=127$ K tritt eine abrupte Kontraktion um -0.08% ein, die auf das Einsetzen der martensitischen Umwandlung in die 4O-Struktur zurückzuführen ist. Da die sprunghafte Dehnungsänderung bei $T=M_s$ im Nullfeld im wesentlichen durch die Änderung des Zellvolumens dominiert wird und das Volumen der 4O-Phase kleiner ist als das der $L2_1$ -Phase, ist das Vorzeichen negativ (vgl. Abbildung 5.34). Im martensitischen Zustand zeigt $\Delta l/l$ bis zu tiefen Temperaturen wieder ein Grüneisen-Verhalten. Beim Erwärmen der Legierung folgt $\Delta l/l$ zunächst dem Grüneisen-Verlauf und steigt dann mit Einsetzen der Rückumwandlung bei $A_s \approx 130$ K sprunghaft an. Die Hystereseschleife schließt sich bei hohen Temperaturen, die thermischen Hysterese beträgt $\Delta T=20$ K.

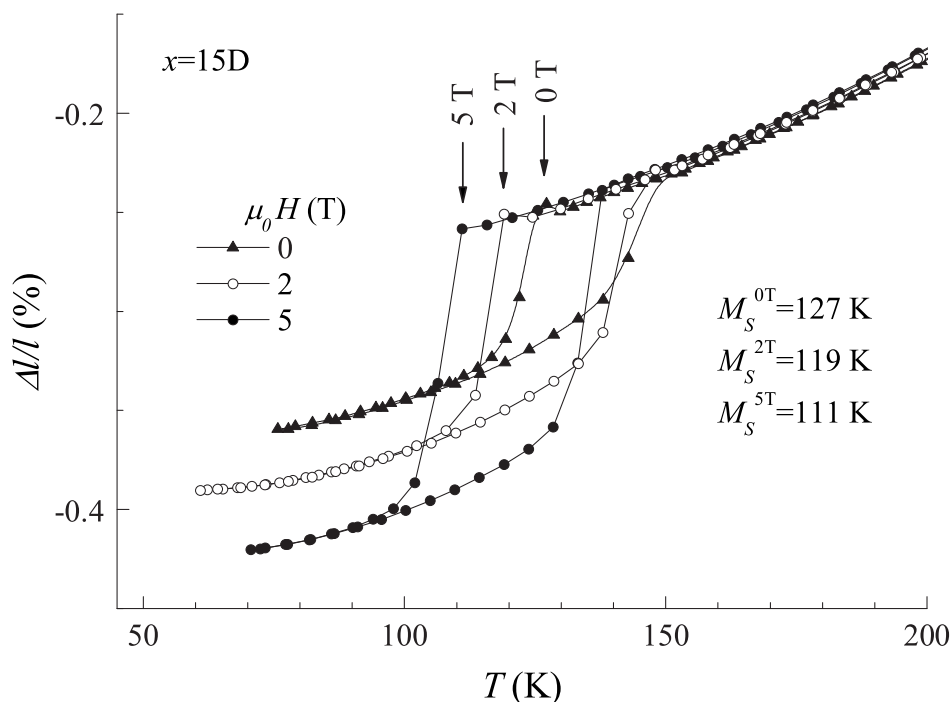


Abb. 5.41: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15D$) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in externen Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ und 5 T. Die martensitischen Starttemperaturen sind jeweils mit einem vertikalen Pfeil gekennzeichnet.

Unter dem Einfluss eines externen Magnetfeld ändert sich die $(\Delta l/l)(T)$ -Abhängigkeit in Abbildung 5.41 im wesentlichen in folgenden Punkten. Wie in Kapitel 5.3 anhand der Magnetisierungsmessungen für die Probe $x=15$ gezeigt wurde (Abbildung 5.15), werden die strukturellen Übergangstemperaturen mit zunehmendem Magnetfeld kleiner. Die Abnahme der Übergangstemperaturen wird auch mit Hilfe der Dehnungsmessungen beobachtet. Beispielhaft sei hier die Verschiebung der M_s -Temperatur betrachtet. Bei Anlegen eines Magnetfeldes von $\mu_0 H=2$ T bzw. 5 T wird $M_s^{0T}=127$ K auf $M_s^{2T}=119$ K bzw. $M_s^{5T}=111$ K verschoben (vertikale Pfeile in Abbildung 5.41). Dem entspricht eine Änderung von $\Delta M_s=16$ K in 5 Tesla, die deutlich größer ist als für die Probe mit $x=15$ ($\Delta M_s=3$ K). Trotz dieser großen Änderung von M_s wird aber kein Magnetfeld-induzierter struktureller Phasenübergang beobachtet, da ΔM_s kleiner ist als die thermische Hysterese von $\Delta T=20$ K (siehe Diskussion).

Zweitens wird die thermische Hysterese mit zunehmendem Magnetfeld sukzessive größer, so dass ΔT in $\mu_0 H=5$ T 25 K beträgt. Da die von der Hystereseschleife eingeschlossene Fläche ein Maß für den dissipativen (Reibungs-) Anteil der strukturellen Umwandlung ist und sensitiv auf die Vorbehandlung der Probe und eine Funktion des Magnetfeldes ist [151], wäre eine Beeinflussung der Messergebnisse durch unterschiedliche *Vorbehandlungen* denkbar. Ein solcher Messeffekt kann hier jedoch ausgeschlossen werden, da alle in

diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse der Dehnungsmessungen unter gleichen Bedingungen erhalten wurden: i) Start der Messung bei Raumtemperatur, ii) Abkühlung im Nullfeld bzw. im Magnetfeld und iii) anschließende Erwärmung bei gleicher Feldstärke. Vielmehr steht die hier beobachtete Zunahme der thermischen Hysterese bzw. der dissipativen Umwandlungsbeiträge in direktem Zusammenhang mit dem angelegten Magnetfeld. Wie in Ni-Mn-Ga-Legierungen begünstigt die Abkühlung der Probe unter dem Einfluss eines Magnetfeldes offensichtlich ein Wachstum solcher Varianten, deren Magnetisierungsrichtung parallel zum angelegten Feld ist. Dadurch werden die lokalen Spannungen innerhalb der Probe im Vergleich zum Nullfeld-gekühlten Fall erhöht. Dieser erhöhte Spannungszustand der Probe ist im externen Magnetfeld nur stabilisiert, da gleichzeitig die Zeeman-Energie bei Parallel-Ausrichtung von Magnetisierung und Feld abgesenkt wird. Die Erhöhung der Spannungen spiegelt sich in dem sukzessiven Anstieg der Hystereseschleifen wieder. Im Falle von Ni-Mn-Ga-Legierungen ist die leichte Richtung der Magnetisierung parallel der kurzen c -Achse der tetragonalen Einheitszelle, so dass die abrupte Änderung von $\Delta l/l$ bei M_s mit zunehmendem Magnetfeld kleiner wird [6]. Im Gegensatz dazu wird die sprunghafte Änderung von $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{15}$ in einem Magnetfeld von 5 Tesla nahezu verdoppelt. Die Tatsache, dass die Differenz von $\Delta l/l$ mit zunehmendem Magnetfeld größer wird, lässt an dieser Stelle die Schlussfolgerung zu, dass die Magnetisierung entlang einer der kurzen Achsen orientiert ist.

Abbildung 5.42 zeigt die relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $x=15\text{D}$ als Funktion des Magnetfeldes bei $T=295\text{ K} > M_s$ (Abb. 5.42a) sowie für Temperaturen unterhalb von M_s , $T=120\text{ K}$, 110 K und 90 K (Abb. 5.42b-d). Die Richtung der Magnetfeldänderungen ist jeweils durch Pfeile an den Messkurven angedeutet. Im austenitischen Zustand, bei $T=295\text{ K}$, weist die Dehnung im gesamten Magnetfeldbereich eine negative Feldabhängigkeit auf. Das heißt, die polykristalline Legierung zieht sich bei Anlegen eines Magnetfeldes in Richtung des Feldes zusammen. Die maximale Dehnung bei $\mu_0 H=5$ Tesla beträgt ca. -3×10^{-5} . Der $\Delta l/l(H)$ -Verlauf ist im gesamten Magnetfeldbereich linear, wobei man zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung voneinander trennen kann. Während die Steigung von $\Delta l/l(H)$ in Magnetfelder bis ~ 0.2 Tesla ca. $-5 \times 10^{-5}\text{ T}^{-1}$ beträgt, ist die Steigung bei hohen Magnetfelder mit ca. $-0.5 \times 10^{-5}\text{ T}^{-1}$ um einen Faktor 12 kleiner. Die Ursache hierfür sind die verschiedenen Prozesse der Ummagnetisierung, die über die Spin-Bahn-Kopplung eine Dehnung/Kontraktion des $L2_1$ -Gitters bewirken: während bei kleinen Feldern im wesentlichen Domänenwandverschiebungen zur Magnetostraktion beitragen, ist bei größeren Magnetfeldern die Rotation der Magnetisierung der maßgebliche Ummagnetisierungsprozess. Das nicht-sättigende Verhalten von

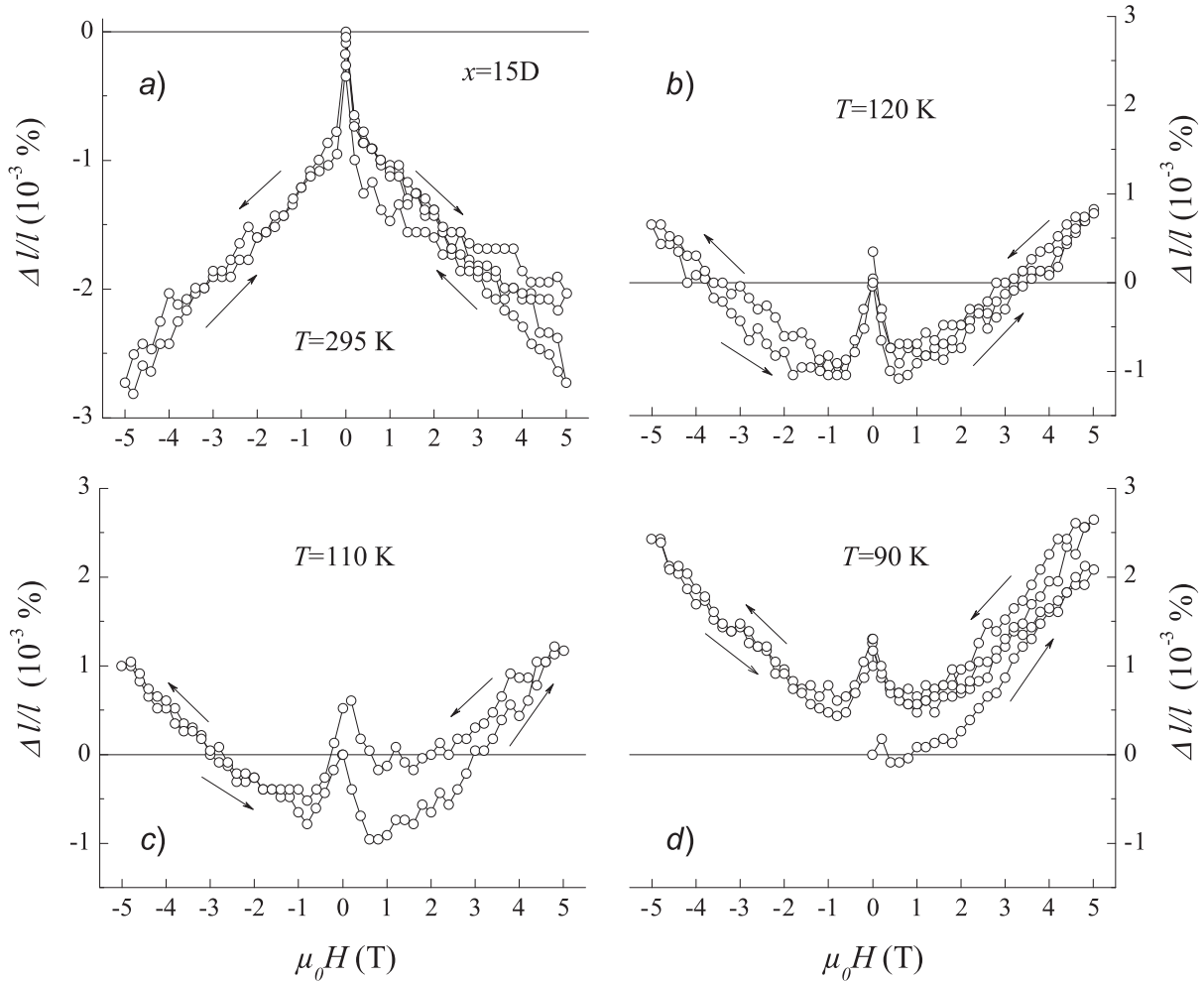


Abb. 5.42: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ als Funktion des Magnetfeldes für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15D$) für (a) $T=295\text{ K} > M_s$ sowie unterhalb von M_s für (b)-(d) $T=120\text{ K}$, 110 K und 90 K . Vor jeder Messung wurde die Legierung auf $T=300\text{ K}$ erwärmt und im Nullfeld gekühlt.

$\Delta l/l(H)$ ist auf das nicht-sättigende Verhalten von $M(H)$ zurückzuführen (Abbildung 5.14c). Bei Wegnahme des Magnetfeldes tritt weder eine magnetische Hysterese noch eine nennenswerte remanente Dehnung auf, so dass die Messkurven zur Deckung kommen.

Im Gegensatz dazu zeigt $\Delta l/l(H)$ im strukturell gemischten Zustand unterhalb von $M_s=127\text{ K}$ ein von Abbildung 5.42a abweichendes Verhalten (Abb. 5.42b-d). Für $T=120\text{ K}$ zeigt $\Delta l/l$ in kleinen Magnetfeldern zunächst einen vergleichbaren Verlauf wie in der reinen austenitischen Phase bei Raumtemperatur. Für Magnetfelder $\mu_0 H > 0.2\text{ T}$ wird jedoch eine *positive*, ebenfalls konstante Dehnungsänderung von ca. $0.5 \times 10^{-5}\text{ T}^{-1}$ beobachtet, so dass bei $\mu_0 H \approx 3.5\text{ T}$ ein Vorzeichenwechsel für $\Delta l/l$ auftritt.

Die 4O-Phase weist offensichtlich eine positive Magnetostriktion auf, die der negativen Magnetostriktion der $L2_1$ -Phase im strukturell gemischten Zustand superponiert ist. Bei

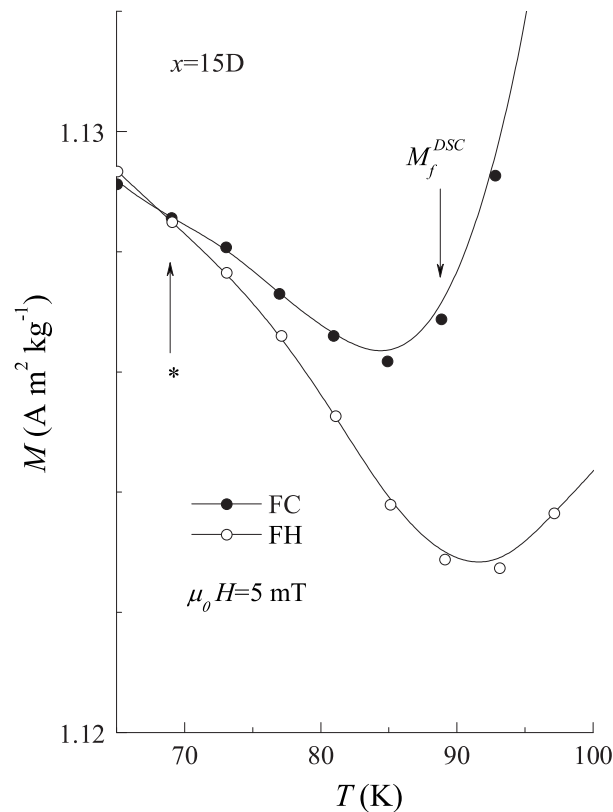


Abb. 5.43: $M(T)$ -Messergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{D}$) im Temperaturintervall $65 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ für $\mu_0 H = 5 \text{ mT}$.

weiterer Abkühlung wird der Volumenanteil der L2_1 -Phase erniedrigt, so dass die Magnetostriktion des Martensits dominiert. In hohen Magnetfeldern nimmt daher die Steigung von $\Delta l/l(H)$ sukzessive zu und beträgt bei $T=90 \text{ K}$ ca. $0.65 \times 10^{-5} \text{ T}^{-1}$. Gleichmaßen ist der steile negative Anfangsanstieg in kleinen Magnetfeldern schwächer ausgeprägt und stellt bei Kühlung auf $T=90 \text{ K}$ nur noch einen geringen Effekt dar. Die bei $T=90 \text{ K}$ verbleibende negative Anfangssteigung wird durch verbleibende Volumina Restaustenits hervorgerufen. Aus dem Zusammenlaufen der FC- und FH- $M(T)$ -Messungen bei $T \approx 70 \text{ K}$ (*) in Abbildung 5.43a geht hervor, dass die martensitische Umwandlung bei $T=90 \text{ K}$ noch nicht abgeschlossen ist.

b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$

Abbildung 5.44 zeigt die relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ als Funktion der Temperatur sowohl im Nullfeld als auch in externen Magnetfeldern von $\mu_0 H = 2$ und 5 T . Sowohl im austenitischen als auch im martensitischen Zustand folgt $\Delta l/l(T)$ einem Grüneisen-Verhalten. Bei $M_s = 205 \text{ K}$ erfolgt im Nullfeld eine sprunghafte Deh-

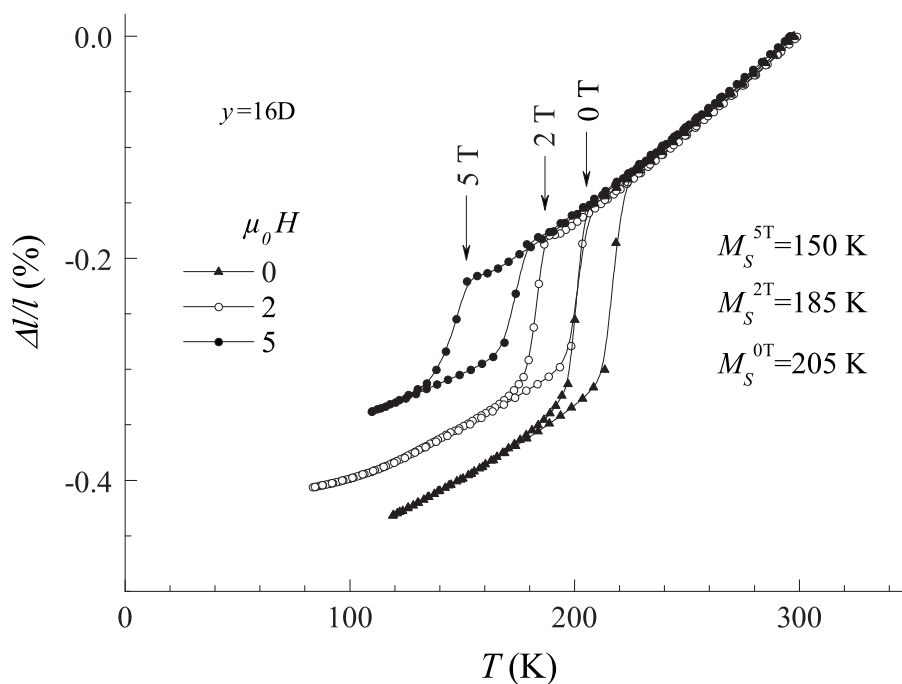


Abb. 5.44: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16D$) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ und 5 T. Die martensitischen Starttemperaturen sind jeweils mit vertikalen Pfeilen gekennzeichnet.

nungsänderung von ca. -0.2 %, deren Ursache in der Volumenänderung während der martensitischen Umwandlung begründet ist. Jedoch wurde in Kapitel 5.4 gezeigt, dass die Volumina der $10M$ - und $L2_1$ -Phasen bei $T=M_s$ stetig ineinander übergehen (siehe Abbildung 5.39). Diese offensichtliche Diskrepanz zwischen den Resultaten der $\Delta l/l$ - und Neutronen-Messungen ist womöglich auf einen strukturell gemischten martensitischen Zustand zurückzuführen. Eine zweite koexistierende Phase würde das Ergebnis bei der Bestimmung der Gitterkonstanten verfälschen und zwangsläufig zu einer fehlerhaften Bestimmung der Volumina der $10M$ -Einheitszelle führen. Anzeichen für das Auftreten einer weiteren Kristallstruktur lassen sich aus der Doppelpack-Struktur in den DSC-Messergebnissen in den Abbildungen 5.10a und 5.24 sowie dem Abflachen der $M(T)$ -Kurve zwischen $160 \text{ K} \leq T \leq 190 \text{ K}$ in Abbildung 5.23 ableiten. Allein mit Hilfe von Neutronenbeugung ist eine Separation einer zweiten Phase von der $10M$ -Struktur nicht möglich. Hierzu wären weitere detaillierte Elektronenbeugungsdiffraktogramme mit Transmissionselektronenmikroskopie nötig, um einen Hinweis auf die Periodizität der Einheitszelle dieser zweiten Kristallstruktur zu erhalten.

Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen (Abb. 5.23) und der Neutronenbeugungsexperimente im Magnetfeld (Abb. 5.40) für $y=16$ bzw. $y=16N$ haben gezeigt, dass die $L2_1$ -Heusler-Phase durch externe Magnetfelder stabilisiert wird, welches eine signifi-

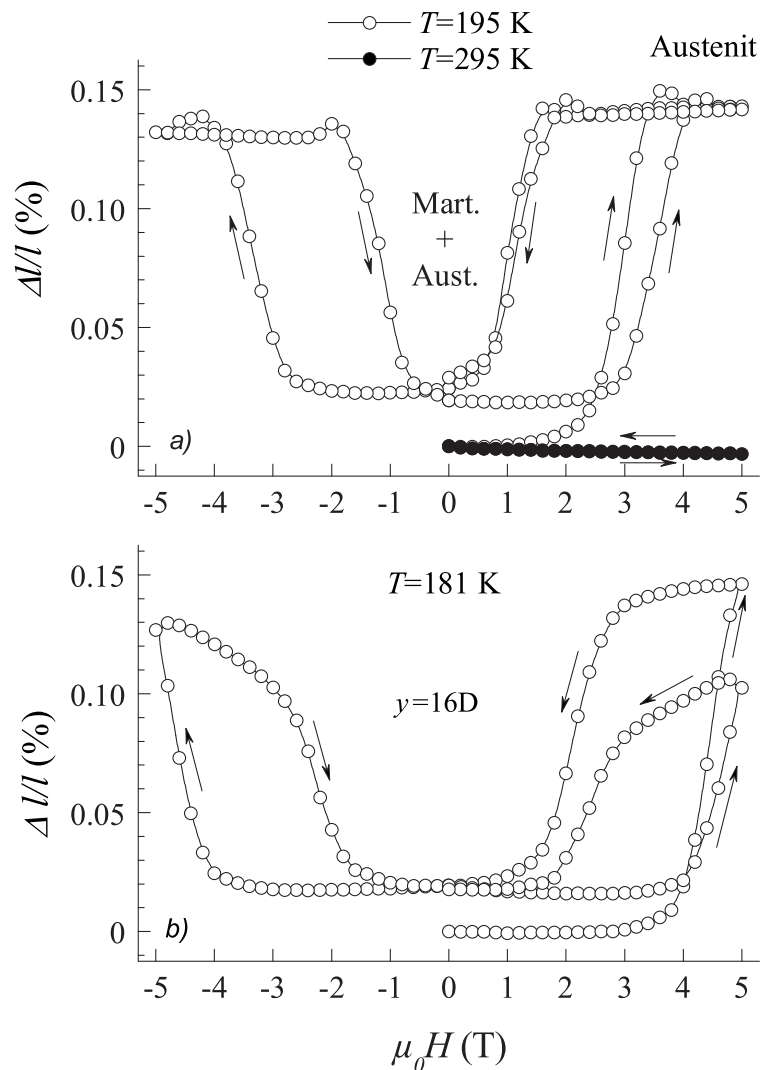


Abb. 5.45: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16D$) als Funktion des Magnetfeldes bei (a) $T=195$ K, 295 K und (b) 181 K.

kante Änderung der M_s -Temperatur im Magnetfeld zur Folge hat. Die hier mit Hilfe der $\Delta l/l$ -Messungen für $y=16D$ beobachteten Änderung von M_s ist mit $\Delta M_s = -11$ K/Tesla nochmals größer als die für $y=16$ (-8 K/Tesla).

Bei Anlegen eines externen Magnetfeldes für $T < M_s$ tritt durch die Magnetfeldinduzierte Volumenänderung eine makroskopische Dehnung auf. Abbildung 5.45 zeigt $\Delta l/l(H)$ für $T=295$ K, 195 K und 181 K. Im austenitischen Zustand zeigt $\Delta l/l(H)$ eine negative Magnetostriktion, die wie für $x=15D$ einen Wert von ca. -3×10^{-5} in 5 Tesla annimmt (geschlossene Symbole in Abb. 5.45a). Im strukturell gemischten Zustand für $M_s > T > M_f$ zeigt $\Delta l/l(H)$ ein Verhalten, wie es in Abbildung 5.45a und b dargestellt ist. Bei $T=195$ K und kleinen Magnetfeldern ist die Dehnung zunächst linear und wächst bei Überschreiten eines kritischen Magnetfeldes auf einen Sättigungswert

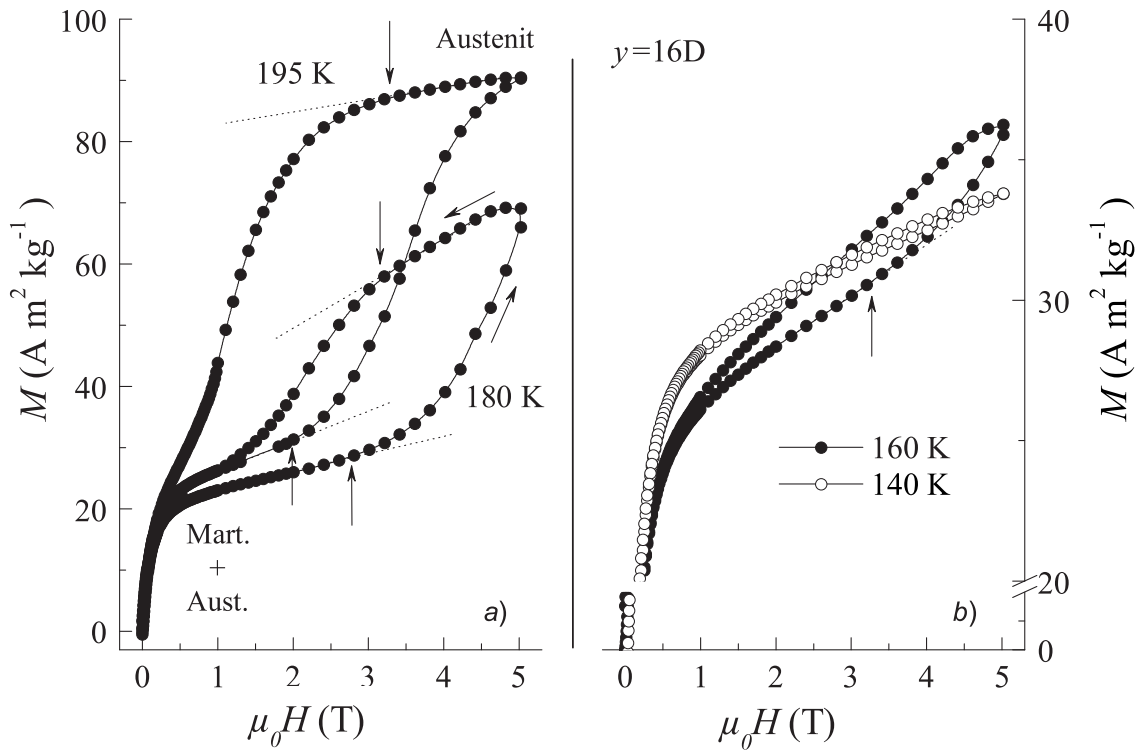


Abb. 5.46: $M(H)$ -Kurven für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16D$) bei (a) $T=195 \text{ K}$ und 180 K und (b) $T=160 \text{ K}$ und 140 K .

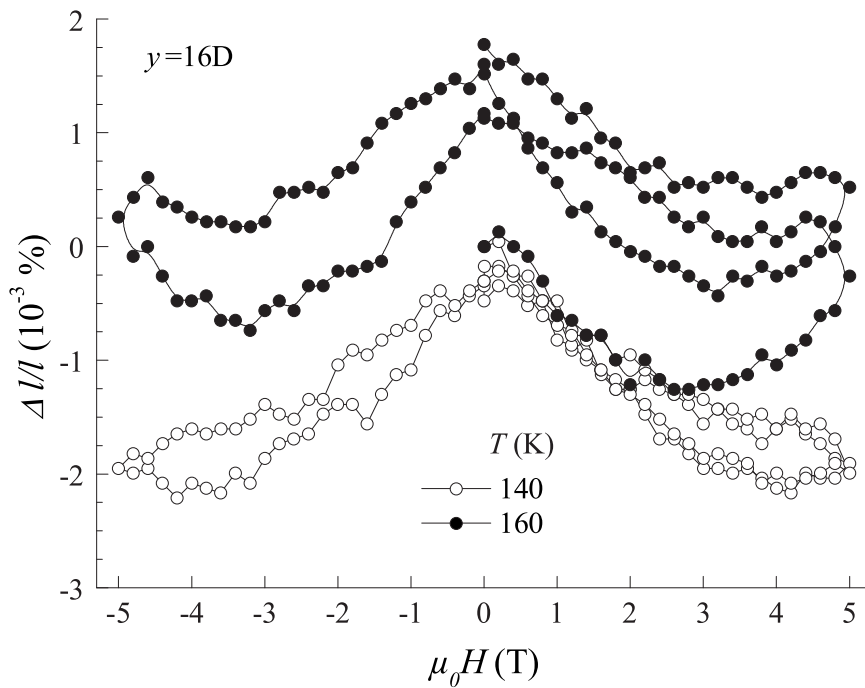


Abb. 5.47: Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16D$) als Funktion des Magnetfeldes bei $T=160 \text{ K}$ und 140 K .

von $\Delta l/l_{max}=0.14\%$ (Abb. 5.45a). Nach Wegnahme des Magnetfeldes verbleibt eine remanente Dehnung von 0.02% , so dass beim zweiten und dritten Zyklus eine konstante reversible Dehnung von 0.12% auftritt. Ähnlich der Superelastizität, bei der der Martensit durch eine äußere Spannung induziert wird, haben wir hier eine magnetisch superelastische Legierung vorliegen, bei der der *Austenit* durch den äußeren Zwang des Magnetfeldes thermodynamisch stabilisiert wird. Das superelastische Verhalten wird auch bei $T=181\text{ K}$ beobachtet (Abb. 5.45b), wobei die Abweichung von der Linearität in $\Delta l/l(H)$ bei höheren Feldstärken erfolgt, so dass $\Delta l/l$ in $\mu_0 H=5\text{ T}$ nicht sättigt. Die maximale Dehnung sowie der reversible Anteil bleiben dabei unverändert. Der Absolutwert der reversiblen Dehnung nimmt von Zyklus zu Zyklus stetig um 0.01% ab. Die beobachtbaren Dehnungen von ca. 0.15% lassen sich ebenso aus den $\Delta l/l(T)$ -Abhängigkeiten in Abbildung 5.44 ableiten, da die Differenz zwischen $\Delta l/l(T)$ im Nullfeld und in $\mu_0 H=5\text{ T}$ sowohl bei $T=195\text{ K}$ als auch bei $T=181\text{ K}$ ca. 0.16% betragen. Die Tatsache, dass die Rückumwandlungstemperatur A_f in Magnetfeldern von 5 Tesla bei ca. 180 K nahe der Messtemperatur liegt, erklärt zudem die Sensitivität und sukzessive Abnahme gegenüber bzw. von $\Delta l/l_{max}$. Die Rückumwandlung in den austenitischen Zustand ist bei $T=181\text{ K}$ und einem Feld von 5 Tesla nicht vollständig.

Die Charakteristika in $\Delta l/l(H)$, d.h. die magnetische Hysterese und die kritischen Magnetfelder für die Hin- und Rückumwandlung, sind eng mit den magnetischen Eigenschaften der Legierung verknüpft und sollten demnach mit den Feldabhängigkeiten der Magnetisierungskurven bei den jeweiligen Temperaturen korrelieren. Abbildung 5.46a zeigt die zugehörigen $M(H)$ -Kurven bei $T=195\text{ K}$ und 180 K . Für den Temperaturbereich $M_s > T > M_f$ tritt eine magnetische Hysterese auf, wobei die Absolutwerte der kritischen Magnetfelder (mit einem vertikalen Pfeil in Abb. 5.46 gekennzeichnet) mit denen in $\Delta l/l(H)$ exakt übereinstimmen. Bei tieferen Temperaturen wird die magnetische Hysterese sukzessive kleiner, so dass für $T=140\text{ K}=M_f$ nahezu keine Aufspaltung der beiden $M(H)$ -Äste in Abbildung 5.46b auftritt. Wie Abbildung 5.47 zeigt, nimmt die Magnetfeld-induzierte Dehnung für diese Temperaturen gleichermaßen ab. Abgesehen von einer geringen positiven Steigung oberhalb von ca. 3.2 Tesla , die durch den Magnetfeld-induzierten Übergang verursacht wird und mit dem kritischen Feld in Abb. 5.46b koinzidiert, ist die Dehnung im martensitischen Zustand um zwei Größenordnungen kleiner.

5.6 Magnetokalorische Eigenschaften

In den nicht-stöchiometrischen Proben mit $x=15$, $x=13$, $y=16$, $y=15.5$ und $y=15$ der in dieser Arbeit untersuchten Legierungsreihen koexistieren ferromagnetische Fernordnungen und martensitische Umwandlungen. Daraus resultieren abrupte Änderungen in $M(T)$ bei $T=M_s$, d.h. $\partial M/\partial T$ nimmt jeweils unterhalb von M_s große Werte an. Nach den Vorüberlegungen aus Kapitel 3.4 wird in diesen Legierungen ein großer MKE erwartet, da die Entropieänderungen auf kleine Temperaturintervalle fokussiert werden. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der magnetokalorischen Eigenschaften für $x=15$, $x=13$, $y=16$, $y=15.5$ und $y=15$ dargestellt. Als Maß für den MKE werden hier nur Entropieänderungen ΔS betrachtet, die mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen $M(H)$ ermittelt wurden.

Abbildung 5.48a zeigt $M(H)$ -Kurven für $x=15$ im Temperaturintervall $160 \text{ K} \leq T \leq 196 \text{ K}$, die in Schritten von $\Delta T=2 \text{ K}$ aufgenommen wurden. Wie in Kapitel 5.3 erörtert, dominiert bei $T=M_s$ sowohl im Martensit als auch im Austenit die ferromagnetische Fernordnung. Koexistierende AF-Wechselwirkungen bewirken in beiden Phasen

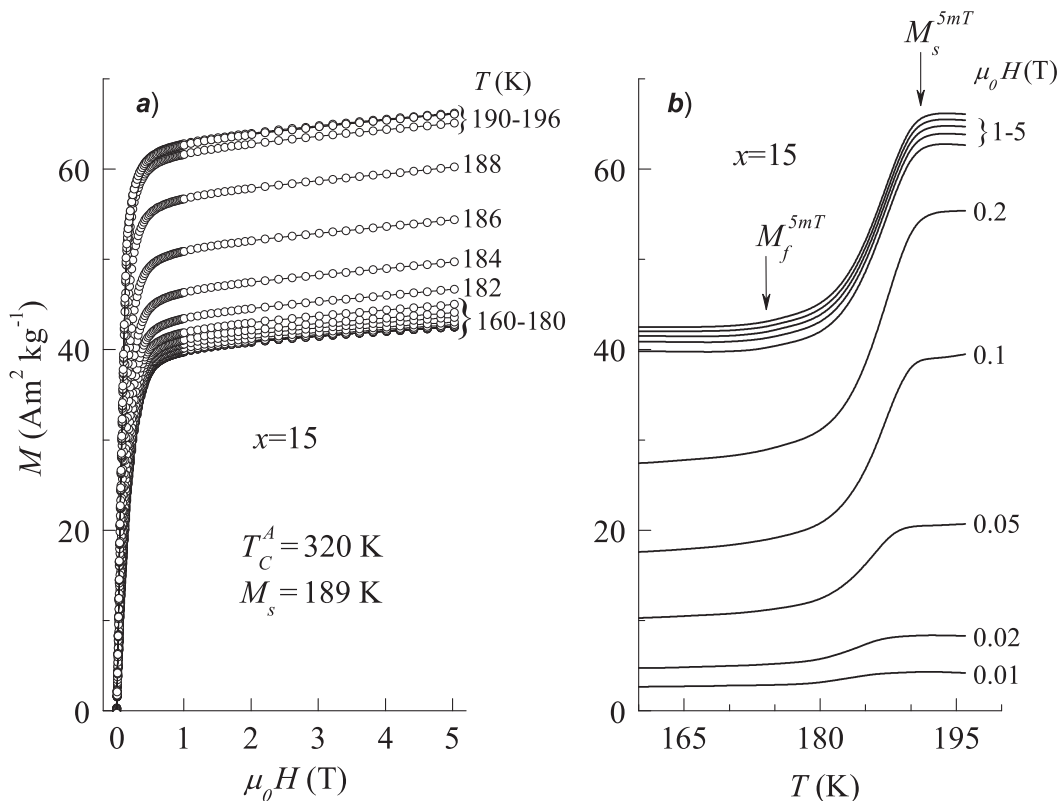


Abb. 5.48: (a) Die zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften bestimmten $M(H)$ -Kurven für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15$). (b) Die für verschiedene externe Magnetfelder aus $M(H)$ bestimmten $M(T)$ -Abhängigkeiten.

ein nicht-sättigendes Verhalten von $M(H)$. Unterhalb von M_s nimmt die Magnetisierung bei Abkühlung um 14 K von $66 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ auf $43 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ ab. Wie Abbildung 5.48b verdeutlicht, bleibt die Änderung $\Delta M = M_A - M_M$ für alle Magnetfelder positiv. Es sei an dieser Stelle noch einmal betont, dass die hier dargestellten $M(T)$ -Abhängigkeiten *keine* Messkurven sondern aus Abbildung 5.48a extrahierte Schnitte konstanten Magnetfeldes sind. Im Gegensatz zu Abbildung 5.15, aus der eine Verschiebung von M_s

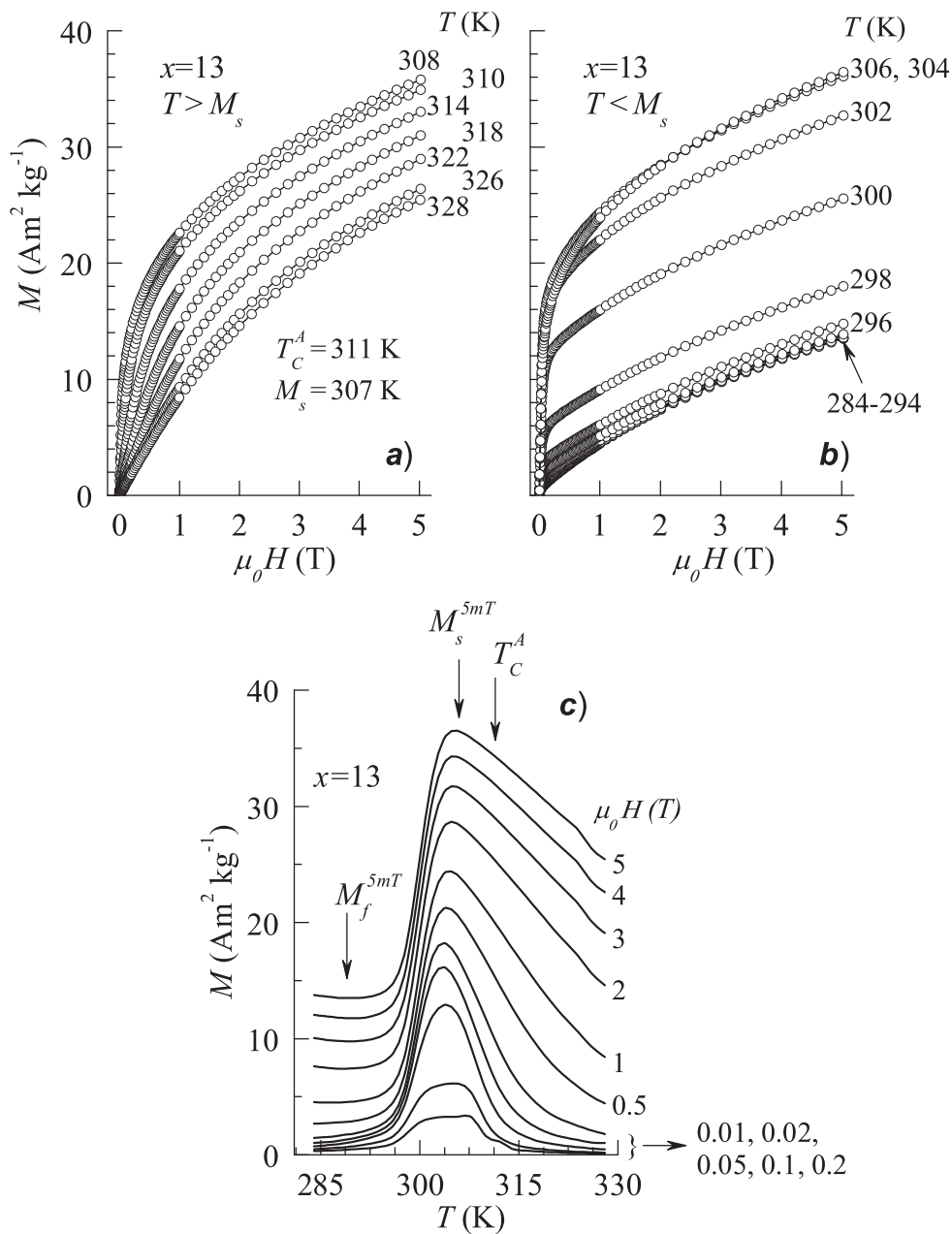


Abb. 5.49: Die zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften bestimmten $M(H)$ -Kurven für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$) für Temperaturen (a) $T > M_s$ und (b) $T < M_s$. (c) Die für verschiedene externe Magnetfelder aus $M(H)$ bestimmten $M(T)$ -Abhängigkeiten.

von 3 K in 5 Tesla hervorging, ist die M_s -Temperatur hier scheinbar eine Magnetfeld-unabhängige Größe. Die mit dieser Methode gewonnenen $M(T)$ -Kurven lassen jedoch keine solche Bestimmung der absoluten M_s -Verschiebung zu. Der Grund dafür ist, dass die M_s -Temperatur mit steigendem Magnetfeld kleiner wird. In einem solchen Fall ist bei einer beliebigen Temperatur $T^* < M_s$ nur dann eine Verschiebung in M_s zu erkennen, wenn durch Anlegen eines externen Magnetfeldes $A_f < T^*$ wird. Dies ist für $x=15$ jedoch nicht gegeben, da die thermische Hysterese von 19 K deutlich größer als die Verschiebung der Übergangstemperaturen von 3 K ist (Abb. 5.15).

Die Abbildungen 5.49a,b zeigen die $M(H)$ -Abhängigkeiten im Temperaturintervall $284 \text{ K} \leq T \leq 326 \text{ K}$ der Probe mit $x=13$ für $T > M_s$ (Abb. 5.49a) und $T < M_s$ (Abb. 5.49b). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nicht alle $M(H)$ -Kurven, die in Temperaturschritten von $\Delta T=2 \text{ K}$ gemessen wurden, graphisch dargestellt. Wie in Kapitel 5.3 dargestellt wurde, ordnet die $L2_1$ -Phase von $x=13$ bei $T_C^A=311 \text{ K}$ ferromagnetisch, d.h. $M(H)$ zeigt bei Abkühlung zunehmenden ferromagnetischen Charakter. Bei Abkühlung auf $M_f=289$ wird die Magnetisierung gegenüber dem Wert bei M_s um 60 % kleiner. Die Krümmung der $M(H)$ -Kurven nimmt gleichermaßen ab, da der Martensit erst

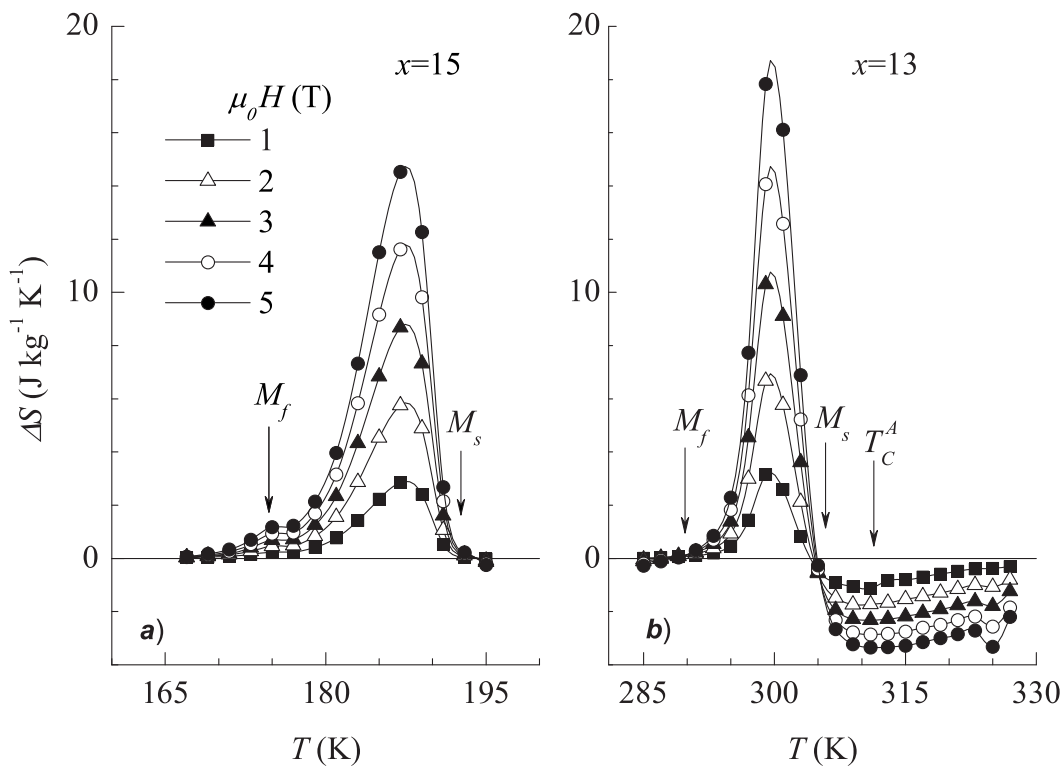


Abb. 5.50: Die mit Hilfe von Gleichung 12 aus Abbildung 5.48 (Abbildung 5.49) bestimmten Entropieänderungen ΔS für (a) $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ ($x=15$) und (b) $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ ($x=13$) als Funktion der Temperatur.

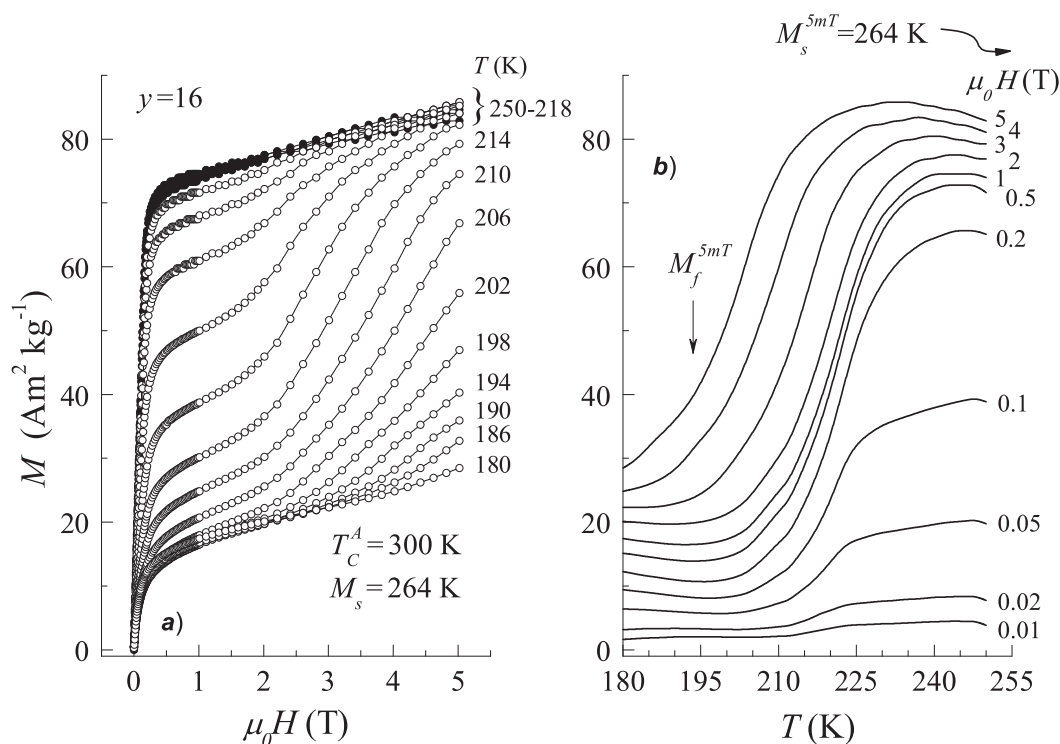


Abb. 5.51: (a) Die zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften bestimmten $M(H)$ -Kurven für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$). (b) Die für verschiedene externe Magnetfelder aus $M(H)$ bestimmten $M(T)$ -Abhängigkeiten.

bei $T_C^M=230$ K ferromagnetisch ordnet. Die aus den $M(H)$ -Daten generierten $M(T)$ -Abhängigkeiten sind in Abbildung 5.49c dargestellt. Wie im Falle der Probe mit $x=15$ ist zum einen ΔM für die Probe mit $x=13$ stets positiv und zum anderen ist M_s aus den gleichen Gründen wie für $x=15$ scheinbar eine unabhängige Größe des angelegten Magnetfeldes.

Abbildung 5.50 zeigt die aus den $M(H)$ -Abhängigkeiten mit Gleichung 12 bestimmten Entropieänderungen ΔS als Funktion der Temperatur für selektierte Magnetfelder zwischen 1 und 5 Tesla. Sowohl für $x=15$ als auch für $x=13$ sind ΔM und $\partial M/\partial T$ im Bereich der martensitischen Umwandlung positiv. Da das Vorzeichen von ΔS durch $\partial M/\partial T$ bestimmt wird, sind die Entropieänderungen dieser Legierungen für $M_f \leq T \leq M_s$ positiv. Die Maxima in $\Delta S(T)$ nehmen in einem Magnetfeld von 5 T Werte von $15 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ für $x=15$ bzw. $18 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ für $x=13$ an. Im Falle von $x=13$ kehrt ΔS für $T > M_s$ das Vorzeichen um, so dass im Bereich der Curie-Temperatur die Entropieänderung negativ wird. Im Gegensatz zum scharfen Maximum bei $T=300$ K, erstreckt sich das Maximum über ein größeres Temperaturintervall. Der Maximalwert wird bei $T_C^A=311$ K erreicht und ist mit ca. $-3.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ um einen Faktor 5 kleiner. Die Ursache hierfür liegt in der Natur des magnetischen Phasenüberganges, der im

Gegensatz zum Phasenübergang 1. Ordnung der martensitischen Umwandlung von 2. Ordnung ist. Die Änderung in $M(T)$ und folglich ΔS erstreckt sich demnach über eine größere Temperaturspanne.

Abbildung 5.51 zeigt die $M(H)$ -Abhängigkeiten für $y=16$ im Temperaturintervall $180 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$ (Abb. 5.51a) und die Schnitte konstanten Magnetfeldes für selektierte Magnetfelder (Abb. 5.51b). Aus $M(T)$ -Messungen haben wir die M_s -Temperatur zu 264 K bestimmt und dieses Ergebnis mit DSC-Messungen verifiziert. Eine signifikante Änderung in den magnetischen Eigenschaften erfolgt jedoch erst für $T \approx 240 \text{ K}$ (siehe Abbildung 5.22). Diese Beobachtung spiegelt sich ebenfalls in den hier dargestellten Magnetisierungskurven wieder. Für $250 \leq T \leq 238 \text{ K}$ zeigen die $M(H)$ -Kurven ein typisch ferromagnetisches Verhalten bei abnehmender Temperatur, d.h. die Magnetisierung nimmt bei Abkühlung zu (offene Symbole in Abb. 5.51a). Erst bei Abkühlung unterhalb von 238 K erfolgt eine signifikante Abnahme der Magnetisierung. Für den hier betrachteten Temperaturbereich zeigt $M(H)$ die zuvor beschriebenen Charakteristika des Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergangs, wobei mit abnehmender Temperatur ein größeres kritisches Magnetfeld zur Initiierung der Umwandlung aufgebracht werden muss. Die Magnetisierung des Martensits ist für alle Feldstärken stets kleiner als die der L_{21} -Phase (Abb. 5.51b), d.h. $\Delta M > 0$. Betrachtet man das Maximum der extrahierten $M(T)$ -Abhängigkeiten, so ist die Lage bei 228 K ($\equiv M_s^{5T}$) in 5 Tesla in sehr guter Übereinstimmung mit dem in Kapitel 5.3 gefundenen Wert von $M_s^{5T} = 225 \text{ K}$.

Da die Magnetisierungskurven der Proben mit $y=15.5$ und $y=15$ ähnliche Eigenschaften haben (siehe Kapitel 5.3), beschränken wir uns an dieser Stelle lediglich auf eine detaillierte Darstellung der Messergebnisse für $y=15$. Abbildung 5.52 zeigt die $M(H)$ -Abhängigkeiten für $y=15$ im Temperaturintervall $288 \text{ K} \leq T \leq 316 \text{ K}$ (Abb. 5.52a) und die Schnitte konstanten Magnetfeldes für selektierte Magnetfelder (Abb. 5.52b). Die martensitische Umwandlung der Probe mit $y=15$ findet im paramagnetischen Regime der L_{21} -Phase statt. Die kubische Phase zeigt für $T > M_s > T_C^A = 281 \text{ K}$ eine Tendenz zur Ausbildung langreichweitiger ferromagnetischer Fernordnung (geschlossene Symbole in Abbildung 5.52a). Die Bildung des bei $M_s = 309 \text{ K}$ paramagnetischen Martensits, der wiederum bei $T_C^M = 110 \text{ K}$ ferromagnetisch ordnet, bewirkt eine abrupte Abnahme der Magnetisierung um mehr als 70 % bei einer Abkühlung von nur 8 K. Aus den aus $M(H)$ -Kurven extrahierten $M(T)$ -Abhängigkeiten in Abbildung 5.52b lässt sich auch hier keine Temperaturabhängigkeit der M_s -Temperatur feststellen. Dies ist jedoch nur rein zufällig in Übereinstimmung mit der $M(T)$ -Messung in 5 Tesla (Abb. 5.27a), da $y=15$ keine nachweisbare Magnetfeld-Abhängigkeit der M_s -Temperatur zeigt.

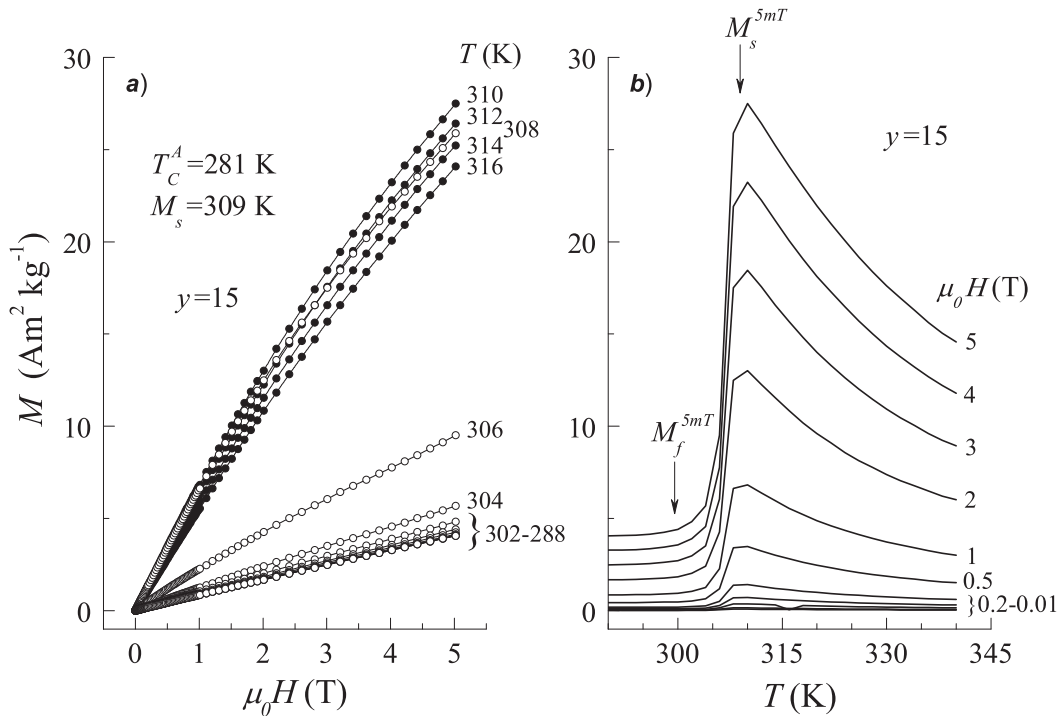


Abb. 5.52: (a) Die zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften bestimmten $M(H)$ -Kurven für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$). (b) Die für verschiedene externe Magnetfelder aus $M(H)$ bestimmten $M(T)$ -Abhängigkeiten.

Sowohl für $y=16$, $y=15.5$ als auch für $y=15$ ist ΔM für Magnetfelder bis 5 Tesla positiv, so dass auch für diese Legierungen positive Entropieänderungen zu erwarten sind. Abbildung 5.53 zeigt $\Delta S(T)$ dieser Legierungen für Magnetfelder zwischen 1 und 5 Tesla. Alle Legierungen zeigen im Bereich der martensitischen Umwandlung positive Entropieänderungen. Da sich die magnetischen Eigenschaften der Probe mit $y=16$ erst bei $T=238$ K, deutlich unterhalb von $M_s=264$ K, signifikant ändern, wird ΔS erst unterhalb von $T \approx 245$ K positiv. Der negative Beitrag für $T > 245$ K resultiert aus der ferromagnetischen Ordnung des Austenits bei $T=300$ K. In 5 Tesla wird ein Maximalwert von ca. $16 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ erreicht. Durch die Verschiebung der Übergangstemperaturen werden des Weiteren die Maxima mit zunehmender Feldstärke zu tieferen Temperaturen hin breiter. Hingegen sind die Maxima in ΔS der Probe mit $y=15$ (Abb. 5.53c) sehr scharf und zeigen eine Halbwertsbreite von ca. 5 K. Da die Übergangstemperaturen im Falle von $y=15$ bis 5 Tesla konstant bleiben, wird die gesamte Entropieänderung auf das kleine Temperaturintervall $M_s \leq T \leq M_f$ fokussiert. Die Konsequenz ist eine große Entropieänderung von ca. $23 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ in 5 Tesla. In der Probe mit $y=15.5$ vollzieht sich die martensitische Umwandlung in einem breiteren Temperaturintervall als in $y=15$. Des Weiteren ist die Differenz der Sättigungsmagnetisierungen oberhalb und unterhalb

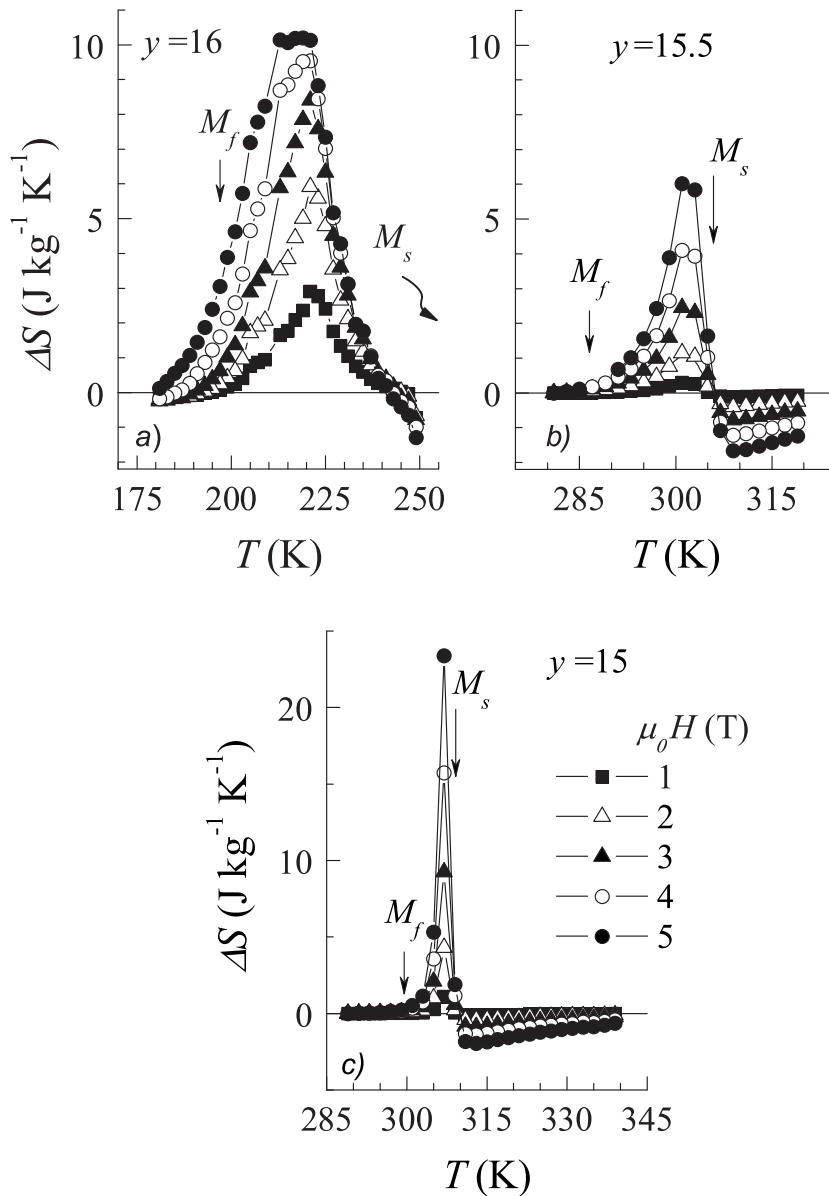


Abb. 5.53: Die aus Magnetisierungskurven mit Hilfe von Gleichung 12 bestimmten Entropieänderungen ΔS für (a) $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ ($y=16$), (b) $Ni_{51.5}Mn_{33}In_{15.5}$ ($y=15.5$) und (c) $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ ($y=15$) als Funktion der Temperatur.

der Umwandlungstemperatur (ΔM) kleiner als im Falle für $y=15.5$ (Abbildung 5.27). Dies führt dazu, dass die Entropieänderung der Probe mit $y=15.5$ in Abbildung 5.53b um einen Faktor 4 kleiner ist als die für $y=15$.

6. Diskussion

6.1 Phasendiagramme, Magnetismus

Die magnetischen und strukturellen Eigenschaften der untersuchten Legierungsreihen sind in Form von Phasendiagrammen in Abbildung 6.1 zusammengefasst, in denen die Curie-Temperaturen T_C^M und T_C^A sowie die martensitische Starttemperatur M_s als Funktion der Zinn-(Indium-)Konzentration aufgetragen wurden. Die Diagramme wurden zum einen durch Messpunkte einer parallelen Arbeit (Δ , \square) und zum anderen mit der M_s -Temperatur von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ (\circ) ergänzt [149,152]. Wir haben gesehen, dass in einem weiten Bereich um die stöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ eine $L2_1$ -Heusler-Überstruktur auftritt. Die kubische Kristallstruktur ist für Konzentrationen $18 \text{ at.-%} \leq x \leq 25 \text{ at.-%}$ bzw. $16.5 \text{ at.-%} \leq y \leq 25 \text{ at.-%}$ bis zu tiefen Temperaturen stabil und weist im Gegensatz zu Ni-Mn-Ga-Legierungen mit gleicher Zusammensetzung keine martensitische Gitterinstabilität auf. Es wird mit Hilfe von *ab-initio*-Methoden versucht, diesen Unterschied und die zugrunde liegenden physikalischen

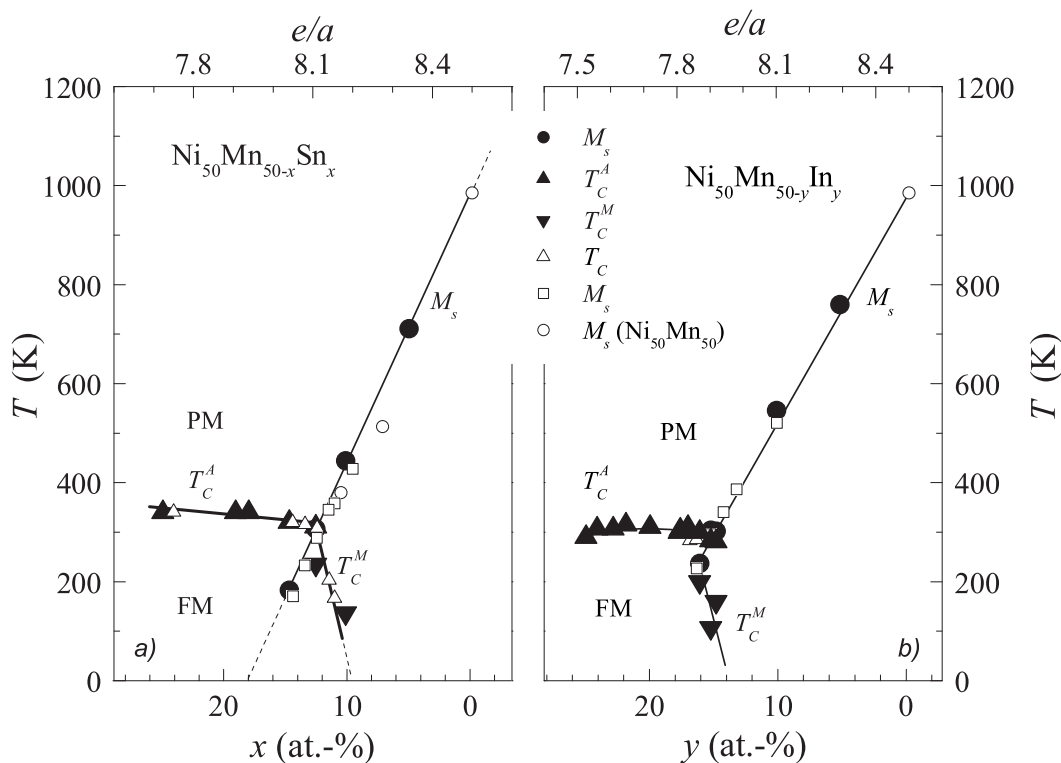


Abb. 6.1: Zusammenstellung der magnetischen und strukturellen Übergangstemperaturen als Funktion des Zinn- und Indium-Gehaltes x (y) sowie der Valenzelektronenkonzentration e/a für (a) Ni-Mn-Sn und (b) Ni-Mn-In.

Ursachen der martensitischen Umwandlung mit den elektronischen und phononischen Eigenschaften zu beschreiben. Die elektronischen und phononischen Eigenschaften sollen Aufschluss darüber geben, ob eine Heusler-Zelle stabil ist oder eine Gitterinstabilität aufweist. Die Ergebnisse zeigen, dass instabile Heusler-Legierungen Anomalien in dem transversalen TA_2 -Phononenzweig entlang $[110]$ aufweisen [153]. Die Anomalien sind mit der Elektron-Phonon-Kopplung (Fermi-surface nesting) von spin \uparrow Elektronen verknüpft, d.h. es ist möglich bei einem speziellen Wellenzahlvektor \mathbf{q} , der sich auf der Fermifläche befindet, Energie für Elektronenanregungen aus dem phononischen System ins elektronische System zu transferieren [71–73,154]. Des Weiteren tritt in instabilen Heusler-Legierungen eine Inversion optischer Phononenzweige auf, die repulsiv mit den transversalen Moden wechselwirken und zur Instabilität der kubischen Phase beitragen [73]. Die Kraftkonstanten benachbarter X -Atome instabiler X_2YZ -Legierungen werden negativ, während stabile Heusler-Legierungen positive Kraftkonstanten besitzen [155,156].

Die magnetischen Eigenschaften beider Legierungsreihen in den Konzentrationsbereichen $18 \text{ at.-%} \leq x \leq 25 \text{ at.-%}$ bzw. $16.5 \text{ at.-%} \leq y \leq 25 \text{ at.-%}$ zeigen unterschiedliche Tendenzen bei Substitution der Hauptgruppenelemente durch Mangan. Für Ni-Mn-Sn nimmt T_C^A mit zunehmendem Mangan-Gehalt linear ab, da ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen koexistieren. Nicht-stöchiometrische Ni-Mn-Sn-Legierungen verhalten sich wie Mangan-reiche Ni-Mn-Ga-Legierungen, für die gezeigt wurde, dass die überschüssigen Mangan-Atome auf Gallium-Plätzen antiferromagnetisch zu Mangan-Atomen in nächster Nachbarschaft koppeln [83,157]. Die antiferromagnetischen Wechselwirkungen bewirken zudem eine Abnahme des magnetischen Momentes der Elementarzelle, welches in Übereinstimmung mit der Abnahme der Sättigungsmagnetisierung in Abbildung 5.13b und [22] ist. Abbildung 6.2 zeigt das magnetische Moment pro Formeleinheit für Ni-Mn- Y -Legierungen ($Y = \text{Ga, In, Sn und Sb}$) als Funktion von e/a . Die magnetischen Momente für Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Sb sind aus Referenz [83] entnommen bzw. sind neue unveröffentlichte Ergebnisse für die Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Sb}_z$ mit $5 \text{ at.-%} \leq z \leq 25 \text{ at.-%}$. Die stöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}Y_{25}$ sind jeweils mit ausgefüllten Symbolen hervorgehoben. In dem oben beschriebenen Sinne der AF-Wechselwirkungen verhalten sich Ni-Mn- Y mit $Y = \text{Ga, Sn und Sb}$ *normal*, da das magnetische Moment, ausgehend von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}Y_{25}$ mit zunehmendem Mangan-Gehalt (e/a) kleiner wird.

Eine Ausnahme bilden $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen mit $16.5 \text{ at.-%} \leq y \leq 25 \text{ at.-%}$. Die Curie-Temperatur des Austenits T_C^A wird mit zunehmendem Mangan-Gehalt ge-

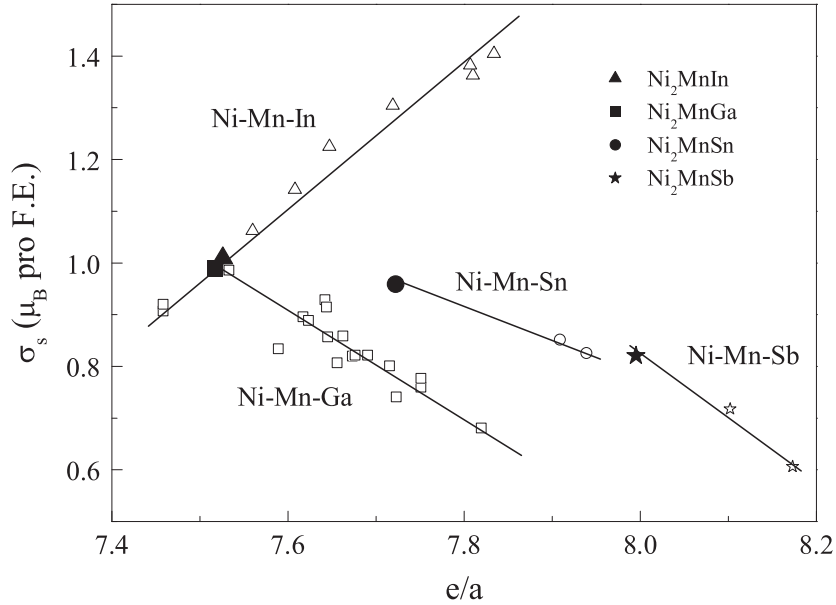


Abb. 6.2: Magnetisches Moment pro Formeleinheit als Funktion von e/a für Ni-Mn-Y-Legierungen ($Y = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$ und Sb). Die Momente für Ni-Mn-Ga wurden aus Abbildung 2 in Referenz [83] entnommen.

ringförmig größer (Abbildung 6.1b). Der ferromagnetische Austausch wird dominanter, die Aufspaltung zwischen FC- und ZFC- $M(T)$ -Messung geringer. Die Sättigungsmagnetisierung und das magnetische Moment pro Formeleinheit werden mit zunehmender Mangan-Konzentration größer (Abbildung 6.2). Dieses unterschiedliche tendenzielle Verhalten des magnetischen Momentes ist noch nicht verstanden. Aus *ab-initio*-Rechnungen für die stöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Y}_{25}$ geht hervor, dass die Austausch-Wechselwirkung benachbarter Atome eines Untergitters eine Funktion des Hauptgruppenelementes ist [158]. Der magnetische Austausch mit Atomen einer Hauptgruppe ist ähnlich und variiert stark, sobald ein Element einer anderen Spalte im Periodensystem gewählt wird. Eine mögliche Erklärung, die die Erhöhung des magnetischen Momentes mit zunehmendem Mangan-Gehalt in Ni-Mn-In-Legierungen erklären könnte, wäre ein Übergang starker-schwacher Ferromagnet im *rigid-band*-Modell gemäß einer *Slater-Pauling-Kurve* für Heusler-Systeme. Während starke Ferromagneten voll besetzte Majoritätsbänder (MaB) haben, sind diese für schwache Ferromagneten nur teilweise gefüllt. Wird die Valenzelektronenkonzentration durch Zulegieren einer Komponente mit größerem e/a erhöht, so wird das Fermi-Niveau angehoben und die Majoritätsbänder sukzessive gefüllt. Das magnetische Moment steigt bis zu einem Maximalwert (volle Besetzung der MaB) an und nimmt bei Füllung der Minoritätsbänder (MiB) kontinuierlich ab (Slater-Pauling-Verhalten) [159]. Für Ni-Mn-In-Legierungen würden demnach die Majoritätsbänder, für Ni-Mn-Sn-Legierungen die Minoritätsbänder gefüllt

werden. Diese Vermutung wird bisher nicht durch Bandstrukturrechnungen bestätigt, denn danach sind sowohl $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ als auch $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ starke Ferromagneten [74,158,160].

6.2 Struktur, Stabilität

Legierungen mit Zinn-(Indium-)Konzentrationen kleiner als 15 at.-% (16 at.-%) wandeln martensitisch um. Die M_s -Temperatur nehmen in beiden Systemen bei Substitution der Hauptgruppenelemente durch Mangan linear ab. Die ermittelten M_s -Temperaturen sind in Abbildung 6.3 als vergleichende Darstellung zusammen mit den M_s -Temperaturen von Ni-Mn-Ga/Al (Abbildung 2.5) als Funktion von e/a dargestellt. Des Weiteren wurde das Diagramm durch neuere Ergebnisse der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Sb}_z$ ergänzt [161]. Zusätzliche Messpunkte für Ni-Mn-Sn und Ni-Mn-In sind aus [22,149] entnommen und durch offene Symbole dargestellt. Die M_s -Abhängigkeiten aller Systeme haben den Punkt $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ ($e/a=8.5$) gemeinsam. Bei kleiner werdender Elektronenkonzentration

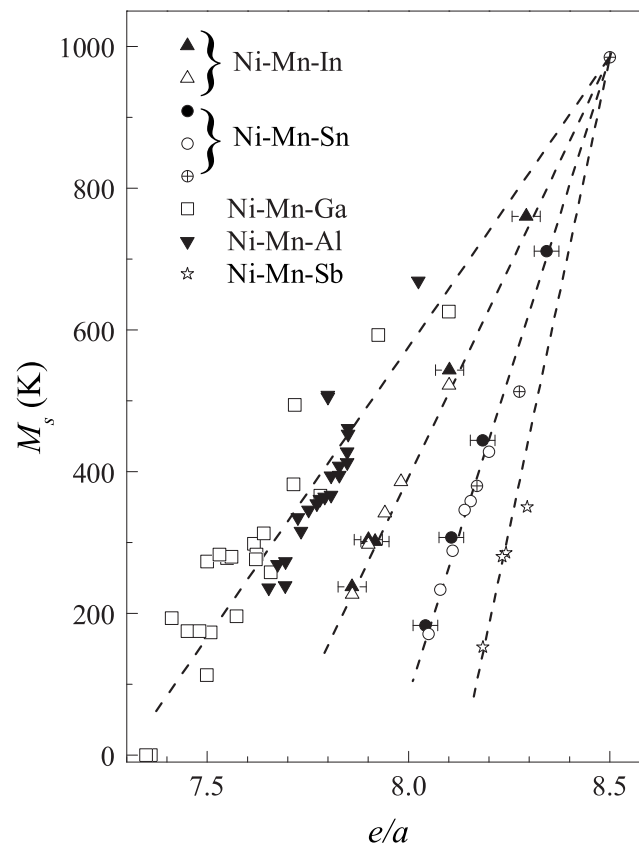


Abb. 6.3: Vergleichende Darstellung der ermittelten M_s -Temperaturen für Ni-Mn-Y-Legierungen ($Y=\text{Ga}, \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}$ und Sb) als Funktion von e/a .

on folgt die Änderung der M_s -Temperatur keinem universellen Verlauf. Die Steigungen nehmen in der Reihenfolge Ni-Mn-Ga/Al - Ni-Mn-In - Ni-Mn-Sn - Ni-Mn-Sb zu. Das bedeutet, dass e/a bei Betrachtung *eines* Legierungssystems weiterhin eine nützliche Größe ist, die M_s -Temperatur einzustellen, aber die vorherige Annahme bei der Suche nach neuen Heusler-Systemen (Kapitel 2) im Allgemeinen nicht gültig ist und daher modifiziert werden muss. Besonders deutlich wird das Versagen der e/a -Betrachtung am Beispiel von Ni-Mn-In-Legierungen, deren M_s -Abhängigkeit deutlich von dem der *isoelektronischen* Systeme Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Al abweicht.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Steigungen in Abbildung 6.3 könnte der Atomradius der Hauptgruppenelemente sein. Abbildung 6.4 zeigt eine schematische Darstellung der berechneten Deformation der äußeren 3d-spin-down Elektronenhüllen von Nickel-Atomen in einer instabilen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ -Zelle und wurde dem Review-Artikel von Entel et al. entnommen [155]. Danach sind an der Deformation der Elektronenhülle zwei konkurrierende Effekte maßgeblich beteiligt. Zum einen die kovalente Bindung zwischen den Ga-4p und den Ni-3d Zuständen und zum anderen die elektrostatische repulsive Wechselwirkung zwischen Mangan- und Nickel-Atomen. Ersetzt man Gallium- durch Indium-Atome mit größerem Atomradius (e/a bleibt dabei konstant), so wird die kovalente Bindung stärker. Die Heusler-Zelle wird bei gleicher Valenzelektronenkonzentration stabilisiert und M_s zu tieferen Temperaturen verschoben.

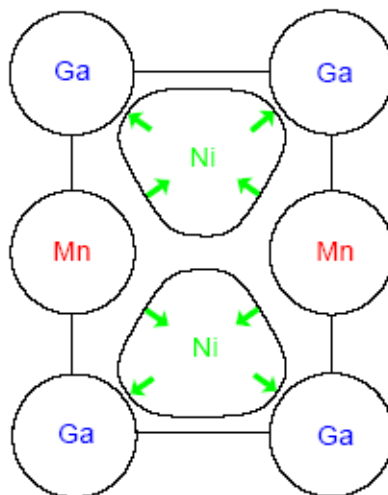


Abb. 6.4: Schematische Darstellung der Deformation der äußeren 3d-spin-down Elektronenhüllen von Nickel-Atomen in einer instabilen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ -Zelle (entnommen aus [155]). Zwei Effekte sind maßgeblich an der Deformation der Elektronenhülle beteiligt: a) Die kovalente Bindung zwischen Ga-4p und Ni-3d Zuständen und b) die elektrostatische repulsive Wechselwirkung von Mangan- und Nickel-Atomen.

Frühere Arbeiten haben ebenfalls gezeigt, dass die magnetischen und strukturellen Eigenschaften durch eine Vielzahl von Parametern wie die 3d-Zustandsdichte an der Fermi-Kante, e/a , dem d-d Austausch und insbesondere den interatomaren Abständen bestimmt werden [82,162–166]. Arbeiten von Kaneko und Kanomata zeigen, dass in stöchiometrischen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Y}_{25}$ -Legierungen sowohl T_c als auch M_s lineare Druckabhängigkeiten aufweisen. Während T_c bei Anlegen eines hydrostatischen Druckes größer wird, nimmt die M_s -Temperatur ab. Die sukzessive Verringerung der Gitterkonstanten führt stets zu einer Stabilisierung der Hochtemperaturphase und des ferromagnetischen Zustandes [164,165]. Die M_s -Temperatur ist wie oben angesprochen neben e/a auch durch die Gitterparameter der Heusler-Zelle und insbesondere dem Atomradius der Hauptgruppenelemente bestimmt. In Arbeiten von Kokorin und Khan wurde experimentell untersucht, wie sich die Substitution von Gallium durch Indium entlang der isoelektronischen Konzentrationsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{In}_x$ auf die strukturellen Eigenschaften auswirkt [166,167]. Die Substitution durch größere Indium-Atome bewirkt zum einen die Aufweitung der Heusler-Zelle und zum anderen die oben diskutierte Verstärkung der kovalenten Bindung, wodurch eine lineare Abnahme von M_s mit zunehmendem Indium-Gehalt erfolgt. Der Einfluss der Gitterkonstanten auf die Stabilität der Heusler-Phase kann ebenfalls mit Hilfe von Bandstrukturechnungen verifiziert werden. Mit deren Hilfe wurde gezeigt, dass die freie Energie der martensitischen Phase ein Minimum für $c/a \neq 1$ besitzt [77,168]. Die Aufweitung des Volumens führt zu einer Verschiebung von c/a weg vom optimalen Wert und schließlich zu einer Stabilisierung der Heuslerphase. Legierungen der Konzentrationsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{In}_x$ mit $x > 17.8$ at.-% sind stabil und weisen keine martensitische Umwandlung auf [166]. Damit verknüpft ist eine bei Raumtemperatur gemessene kritische Gitterkonstante der L_{21} -Zelle von $a_k \approx 5.98$ Å.

Um zu prüfen, ob sich ein universelles Verhalten der L_{21} -Gitterkonstante bezüglich der Gitterinstabilität in **ferromagnetischen** Ni-Mn-basierenden Legierungen ableiten lässt, sind in Abbildung 6.5 die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur aus Abbildung 5.5 als Funktion von e/a aufgetragen. Das Diagramm wurde durch Messpunkte der isoelektronischen Konzentrationsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{In}_x$, einigen Ni-Mn-Ga- und Ni-Mn-Al-Legierungen sowie neueren Ergebnissen für die Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-z}\text{Sb}_z$ ergänzt [24,38,166,167,169–172]. Zur Unterscheidung kennzeichnen die offenen Symbole Legierungen mit martensitischer Umwandlung, während ausgefüllte Symbole stabile Zusammensetzungen repräsentieren. Demnach gibt es einen schmalen Übergangsbereich für die L_{21} -Gitterkonstante bei Raumtemperatur von $5.98 \text{ Å} \leq a \leq 6.01 \text{ Å}$, der die Existenzbereiche stabiler und instabiler Legierungen voneinander trennt. Eine Ausnahme

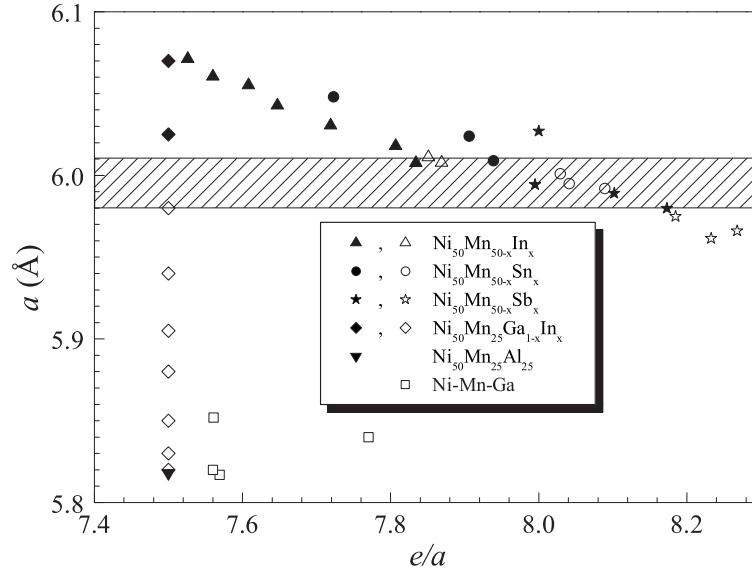


Abb. 6.5: Auftragung der L_{21} -Gitterkonstanten bei Raumtemperatur als Funktion von e/a für die untersuchten Legierungsreihen $Ni_{50}Mn_{50-x}Y_x$ ($Y=In, Sn, Sb$) sowie die isoelektronische Konzentrationsreihe $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-x}In_x$ und $Ni-Mn-Ga$ -Legierungen mit FM Grundzustand [166,167]. Legierungen mit martensitischer Umwandlung sind mit offenen Symbolen dargestellt, solche mit stabiler Heusler-Phase mit ausgefüllten Symbolen.

bildet $Ni_{50}Mn_{25}Al_{25}$ ($e/a=7.5$, $a=5.94$ Å), welches keinen FM Grundzustand aufweist und die martensitische Umwandlung unterdrückt wird. Als Konsequenz ist daher bei der Suche nach neuen Legierungssystemen mit FM-Grundzustand neben der Bedingung bezüglich der Valenzelektronenkonzentration $7.4 \leq e/a \leq 8.0$ die Einschränkung $a \leq 6.01$ Å zu fordern.

Die Kristallstrukturen der martensitischen Zustände wurden mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung bestimmt. In Abhängigkeit der Zusammensetzung treten sowohl modulierte Phasen als auch die unmodulierte L_{10} -Struktur auf. Mit zunehmendem Mangan-Gehalt (zunehmendem e/a) ist die Abfolge der Kristallstrukturen für Ni-Mn-Sn-Legierungen $4O - 14M - L_{10}$, für Ni-Mn-In-Legierungen $10M - 14M - L_{10}$. Die Periodizität der modulierten Phasen nimmt mit zunehmendem e/a zu und geht für Konzentrationen $x,y=5$ at.-% in die unmodulierte L_{10} -Struktur über. Diese Tendenz wird auch in Ni-Mn-Ga- und Ni-Mn-Al-Legierungen beobachtet [46,53,57]. Danach lassen sich Ni-Mn-Ga- und Ni-Mn-Al-Legierungen bezüglich des Verhältnisses zwischen M_s und T_C in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören Legierungen mit $M_s < T_C^A$, in denen die martensitische Umwandlung weit unterhalb von Raumtemperatur auftritt. Diese Legierungen wandeln in eine Kristallstruktur mit Periodizität 10 um. Gruppe zwei wird von Legierungen mit $M_s \approx T_C^A$ gebildet, deren Umwandlungstemperaturen in der Nähe von Raumtemperatur liegen. Die Kristallstrukturen der Legierungen dieser

Gruppe weisen Periodizitäten von 10, 12 und 14 Netzebenen auf, wobei mit zunehmender M_s -Temperatur die Häufigkeit der größeren Periodizitäten zunimmt. Eine klare Abgrenzung zwischen den Konzentrationsbereichen gleicher Periodizität gibt es dabei nicht. Vielmehr treten Übergangsbereiche mit mehreren koexistierenden Modulationen auf. Dieses Verhalten findet man auch in den hier untersuchten Legierungssystemen wieder, in denen bereits geringe Unterschiede in der Zusammensetzung wie die zwischen $x=13$ und $x=10$ zu verschiedenen Tieftemperaturphasen (4O und 14M) führen. In die dritte Gruppe fallen Legierungen, die bei hohen Temperaturen in der paramagnetischen Phase des Austenits ($M_s > T_C^A$) in die unmodulierte $L1_0$ -Phase umwandeln. In allen bisher untersuchten Ni-Mn-basierenden Systeme ist damit die Kristallstruktur bei hohen Valenzelektronenkonzentrationen jeweils die tetragonale $L1_0$ -Phase. Zudem wurde gezeigt, dass es in einigen Fällen möglich ist, durch intermartensitische Umwandlungen die $L1_0$ -Struktur auf Kosten der modulierten Phasen zu stabilisieren [42,173–175]. Eine intermartensitische Umwandlung erfolgt hierbei durch Abkühlung oder durch Anlegen einer externen mechanischen Spannung. Damit stellt sich die Frage, ob die modulierten Kristallstrukturen metastabile Phasen sind und ob die $L1_0$ -Struktur der Zustand niedrigster Energie ist. Berechnungen für die $L2_1$ -, 10M- und $L1_0$ -Struktur in Ni_2MnGa zeigen, dass die Zustandsdichten antibindender Minoritätsladungsträger an der Fermi-Kante E_F unterschiedlich groß sind [155]. Für die unmodulierte Struktur befinden sich die antibindenden Zustände des Minoritätsband oberhalb von E_F , so dass die $L1_0$ -Struktur stabiler ist als die $L2_1$ - und 10M-Zelle, die eine vergleichsweise große Zustandsdichte bei E_F aufweisen. Obwohl unterhalb von M_s experimentell modulierte Phasen beobachtet wurden, zeigen diese Ergebnisse, dass der Grundzustand die $L1_0$ -Struktur ist und die modulierten Phasen in diesem Sinne metastabil sind. Ist die M_s -Temperatur wie im Falle hoher Mangan-Konzentrationen hoch, so ist die thermische Energie genügend groß, die Stabilisierung einer modulierten Phase zu unterdrücken.

Die Abfolge von modulierten und unmodulierten Kristallstrukturen bei Zunahme der Valenzelektronenkonzentration spiegelt sich auch in den mit DSC bestimmten Entropie- und Enthalpiedifferenzen der strukturellen Umwandlungen wieder. Die Auftragung in Abbildung 5.11 zeigt, dass sowohl ΔS_t als auch ΔH_t mit zunehmendem e/a (Abnahme in x und y) ansteigen. Für Kupfer-basierende nicht-magnetische Formgedächtnis-Legierungen, welche bei Abkühlung ebenfalls in verschiedene Kristallstrukturen umwandeln, wurde gezeigt, dass ΔS_t und ΔH_t durch die jeweilige Tieftemperaturphase bestimmt wird [176]. Auch in ferromagnetischen Ni-Mn-Ga Legierungen wurde eine solche Tendenz beobachtet [25]. Legierungen mit kleinen M_s -Temperaturen weisen kleine

Werte für ΔS_t auf, die mit steigendem M_s anwachsen. In ferromagnetischen Legierungen trägt neben den Anteilen des Gitters und der Elektronen auch ein magnetischer Beitrag zu ΔS_t und ΔH_t bei. Es wurde gezeigt, dass es eine lineare Abhängigkeit zwischen ΔS_t und der Zusammensetzung von $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ -Legierungen gibt, wobei die Änderung in ΔS_t durch den magnetischen Beitrag bestimmt wird [177]. Diskontinuitäten in $\Delta S_t(x)$ werden auf unterschiedliche martensitische Kristallstrukturen zurückgeführt. Die Diskrepanz in ΔS_t und ΔH_t zwischen den Legierungen $y=15.5$ und $y=15$ (beide wandeln in die 10M-Struktur um) in Abbildung 5.11 kann somit auf den Unterschied in den magnetischen Eigenschaften zurückgeführt werden. Als qualitatives Maß für den magnetischen Beitrag kann der Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase ΔM herangezogen werden. Aus den $M(T)$ -Kurven in den Abbildungen 5.25 und 5.26 geht hervor, dass ΔM für die Umwandlung Austenit-Martensit (Martensit-Austenit) positiv (negativ) ist. Der magnetische Beitrag, der für $y=15.5$ deutlich kleiner ist als für $y=15$, hat demnach stets ein zum Gitterbeitrag umgekehrtes Vorzeichen. Daraus folgt, dass der für $y=15.5$ und $y=15$ ungefähr gleich große Gitterbeitrag im Falle von $y=15$ stärker kompensiert wird als für $y=15.5$ und infolgedessen ΔS_t und ΔH_t kleinere Werte annehmen.

6.3 Magnetfeld-induzierte Dehnungen, Bedeutung des kritischen Feldes

In einem schmalen Konzentrationsbereich zwischen $13 \text{ at.}\% \leq x \leq 15 \text{ at.}\%$ ($15 \text{ at.}\% \leq y \leq 16 \text{ at.}\%$) koexistieren in beiden Systemen sowohl eine martensitische Umwandlung als auch eine langreichweitige ferromagnetischer Ordnung. Dabei weist der martensitische Zustand stets eine kleinere Sättigungsmagnetisierung als die Heusler-Phase auf. Die Curie-Temperatur des Martensits T_C^M ist mit Ausnahme der Probe mit $x=15$ kleiner als die Curie-Temperatur des Austenits T_C^A . Damit unterscheiden sich die relativen magnetischen Eigenschaften von Martensit und Austenit in Ni-Mn-In/Sn-Legierungen fundamental von denen in Ni-Mn-Ga/Al-Legierungen, bei denen der Martensit eine größere Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur als die Heusler-Phase hat [4,86,89,119,178]. Die vielfach verzwilligten Tieftemperaturphasen der Legierungen mit $x=15$ und $y=16$ befinden sich bei $T=M_s$ in einem ferromagnetischen Zustand (Abbildungen 5.14a und 5.22a). Aufgrund dessen waren, wie in Ni-Mn-Ga-Legierungen, deutliche Magnetfeld-induzierten Dehnungen durch die Bewegung von Zwillingsgrenzen zu erwarten. Zwar wurden für die Probe $x=15\text{D}$ Dehnungen beobachtet, die auf re-

versible Zwillingsgrenzbewegungen hindeuten, jedoch sind die Dehnungen mit 10^{-3} % in Abbildung 5.42 um 3-4 Größenordnungen kleiner als die maximal erreichbaren Dehnungen in Ni-Mn-Ga-Legierungen.

Das Ausbleiben signifikanter Magnetfeld-induzierter Dehnungen könnte auf die mit $\sigma_s \approx 45 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (Abb. 5.15) vergleichsweise kleine Sättigungsmagnetisierung des Martensits zurückzuführen sein. Zum Vergleich nimmt σ_s im martensitischen Zustand von Ni-Mn-Ga-Legierungen Werte zwischen 80 und $100 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ an (z.B. [4,86]). Um bei kleinerer Sättigungsmagnetisierung eine gleich große treibende Kraft $\Delta(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H})$ auf eine Zwillingsgrenze zu erzeugen, sind dazu höhere Magnetfelder nötig. Um die gewöhnliche Rotation der Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes zu verhindern, ist hierfür eine hinreichend große magnetische Anisotropieenergie erforderlich. Es ist daher denkbar, dass in Ni-Mn-Sn-Legierungen auch die Anisotropieenergie klein ist. Zwar wurde anhand von $M(H)$ -Messungen in Abbildung 5.14 eine qualitative Erhöhung der magnetischen Anisotropie im martensitischen Zustand festgestellt (kleiner Anfangssteigung von $M(H)$ unterhalb von M_s), eine quantitative Bestimmung ist jedoch nicht möglich. Hierzu sind in Zukunft Magnetisierungsmessungen oder Untersuchungen mit ferromagnetischer Resonanz (FMR) an trainierten einvariantigen Kristallen durchzuführen. Ein weiterer Grund für das Ausbleiben des MFGE könnte eine hohe Zwillingsspannung σ_{sz} sein, so dass die elastische Energie, die in Zwillingen gespeichert ist, stets größer ist als die angebotene magnetische Energie. Die Zwillingsspannung ist durch die Bestimmung mechanischer Spannungs-Dehnungskurven experimentell zugänglich und zukünftig zu ermitteln.

Hingegen haben wir für die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ große reversible Magnetfeld-induzierte Dehnungen von 0.12 % beobachtet (Abbildung 5.45). Die Magnetisierungsmessungen in den Abbildungen 5.22, 5.36 und 5.46 zusammen mit den Ergebnissen der Neutronendiffraktometrie in externen Magnetfeldern in Abbildung 5.40 haben gezeigt, dass die Ursache der Dehnungen ein Magnetfeld-induzierter struktureller Phasenübergang (MISP) von der monoklinen 10M-Phase in die kubische $L2_1$ -Struktur ist. Die positive Dehnung ist hier auf eine Volumenexpansion zurückzuführen, weil die Heusler-Phase ein größeres Volumen als die monokline Einheitszelle hat. Der Mechanismus unterscheidet sich folglich fundamental von dem der Zwillingsgrenzbewegung im Falle des MFGE. Ein Beitrag durch die Bewegung von Zwillingsgrenzen zur resultierenden Dehnung kann aufgrund der Dehnungsmessungen in Kapitel 5.5 nicht ausgeschlossen werden. Jedoch können diese, sofern sie auftreten, gegenüber dem Beitrag des MISP vernachlässigt werden. Dies geht aus Abbildung 5.47 hervor. Anhand derer wird ersicht-

lich, dass die Magnetfeld-induzierte Dehnung für Temperaturen nahe M_f in $\mu_0 H = 5$ T um zwei Größenordnungen kleiner ist als unmittelbar unterhalb von M_s (Abbildung 5.45). Eine Erklärung für die bedingte Zwillingsgrenzenbewegung lässt sich womöglich aus einer Veröffentlichung von Kainuma ableiten [179]. In dieser Arbeit wird u.a. über den MISP und die gewöhnlichen FG-Effekte in einem Einkristall der quaternären Zusammensetzung $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ berichtet. Da die Zusammensetzung und die magnetischen Eigenschaften der Probe mit $y=16$ und $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ keine großen Unterschiede aufweisen, sind ähnliche physikalische Eigenschaften zu erwarten. Mit Hilfe von Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde sowohl der Einweg-Effekt als auch ein superelastisches Verhalten nachgewiesen. Die kritische mechanische Spannung σ_{min} zur Initiierung der Zwillingsgrenzenbewegung beträgt unterhalb von A_s ca. 60 MPa. Die Autoren geben jedoch keine genaue Beschreibung der Messgeometrie an, d.h. die Richtung der Kompressionsspannung relativ zur Kristallorientierung. Jedoch ist der für $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ bestimmte Schwellenwert σ_{min} bedeutend größer als der entlang der [100]-Richtung eines $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ -Einkristalls (~ 20 MPa) [42]. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Magnetfeld-induzierte Zwillingsgrenzenbewegung für $y=16$ durch eine verhältnismäßig große mechanische elastische Energiebarriere unterdrückt wird. Des Weiteren ist die Sättigungsmagnetisierung im martensitischen Zustand von $y=16$ mit $\sigma_s \approx 35 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$ (Abbildung 5.23) wie für $x=15$ klein, so dass auch hier eine verhältnismäßig kleine treibende Kraft auf die Zwillingsgrenzen gegenüber Ni-Mn-Ga-Legierungen zu erwarten ist. Wahrscheinlich sind das die Gründe, warum sowohl im martensitischen als auch im strukturell gemischten Zustand keine signifikanten Dehnungen auftreten, die mit einer Bewegung von Zwillingsgrenzen assoziiert werden können.

Dehnungen treten in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ für $T < M_s$ ausschließlich oberhalb einer kritischen Feldstärke H_c auf. Die Magnetisierungs- und Dehnungsmessungen zeigen, dass H_c mit kleiner werdender Temperatur sukzessive ansteigt. Dabei haben wir uns bisher keine Gedanken darüber gemacht, mit welcher Temperatur H_c verknüpft ist. Von einem naiven Standpunkt aus betrachtet, ist zu erwarten, dass dem kritischen Feld stets mit der Magnetfeld-abhängigen Rückumwandlungstemperatur $A_s(H)$ assoziiert ist, da bei A_s die Umwandlung Martensit-Austenit einsetzt. Dass diese Annahme im Allgemeinen nicht richtig ist, soll im folgenden diskutiert werden. Dazu sei zunächst die Magnetfeldabhängigkeit einer $M(T)$ -Kurve betrachtet, wie sie schematisch in Abbildung 6.6a dargestellt ist. Der Einfachheit halber nehmen wir eine symmetrische Hysterese an, d.h. die im Nullfeld gemessenen Temperaturdifferenzen $(A_s - M_f)$ und $(A_f - M_s)$ sind gleich groß. Bei einer beliebigen Messtemperatur T_{Mess} mit $M_f < T_{Mess} < M_s$ wird nun eine

$M(H)$ -Kurve gemessen (Abbildung 6.6b). Die Probe wurde zuvor aus der $L2_1$ -Phase in einem kleinen Magnetfeld H_1 (z.B. 5 mT) auf $T_{Mess} < M_s$ abgekühlt, so dass der Messwert der Magnetisierung auf dem Ast der martensitischen Umwandlung (Abkühlung) wiederzufinden ist (schwarzer Punkt in Abbildung 6.6a). Bei dieser Temperatur hat sich ein Verhältnis der Volumina von Austenit und Martensit $x = V_M/V_A$ eingestellt, welches bei konstanter Temperatur zunächst thermodynamisch stabil ist. Wird das Magnetfeld auf $H = H_2$ erhöht, so erhöht sich die Magnetisierung (Abb. 6.6b), d.h. die $M(T)$ -Kurve wurde vertikal verschoben (Abb. 6.6a). Aufgrund der Magnetfeldabhängigkeit der Übergangstemperaturen wird die Hysterese zudem horizontal nach links verschoben, wobei das Verhältnis der Volumina von Austenit und Martensit für $H < H_c$ konstant bleibt. Da

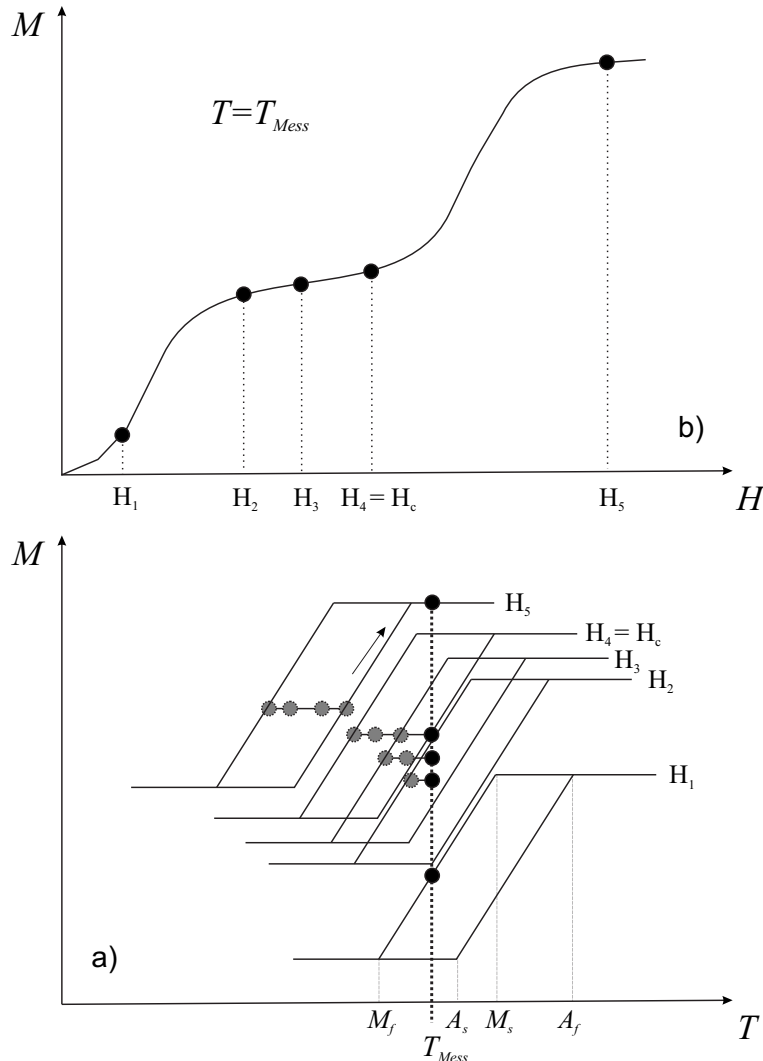


Abb. 6.6: Schematische Darstellung der (a) $M(T)$ - und (b) $M(H)$ -Abhängigkeiten zur Erläuterung der Bedeutung des kritischen Feldes bei Magnetfeld induzierten strukturellen Phasenübergängen mit $\Delta M_s < 0$.

die martensitische Umwandlung bei T_{Mess} nicht vollständig ist, liegt der zugehörige Wert der Magnetisierung nun nicht mehr auf der ursprünglichen $M(T)$ -Kurve, sondern folgt einer so genannten *minor loop*, d.h. einer unvollständigen Hystereseschleife. Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes auf $H=H_3$ ändert sich die Magnetisierung nur geringfügig, weil der strukturell gemischte Zustand nahezu magnetisch gesättigt ist (Abbildung 6.6b). Das kritische Feld H_c wird bei $H=H_4$ erreicht. Der Messpunkt der Magnetisierung liegt nun auf dem Ast der Rückumwandlung Martensit-Austenit in Abbildung 6.6a. Bei der folgenden sukzessiven Erhöhung des Magnetfeldes wird eine sprunghafte Erhöhung der Magnetisierung beobachtet, die auf die Destabilisierung des martensitischen Zustandes bzw. der Stabilisierung der Heusler-Phase mit der größeren Sättigungsmagnetisierung zurückzuführen ist. Das Verhältnis $x=V_M/V_A$ ist nun nicht mehr thermodynamisch stabil und wird sukzessive verringert, so dass bei $H=H_5$ die Rückumwandlung abgeschlossen ist. Das bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes für Messtemperaturen $M_f < T_{Mess} < M_s$ ein Maß für die thermische Hysterese ist und in *keiner* Relation zur Feldabhängigkeit der A_s -Temperatur steht. In dem hier betrachteten idealen Fall einer symmetrischen $M(T)$ -Kurve, bei der für jede Messtemperatur $M_f < T_{Mess} < M_s$ die Hysterese ΔT als konstant angenommen wurde, wäre H_c eine konstante Größe. Ist hingegen $T_{Mess} < M_f$, so dass der FC-Ast der $M(T)$ -Kurve vollständig durchlaufen wurde, ist $H_c(T)$ ein direktes Maß für die Feldabhängigkeit von A_s .

Die Relationen zwischen H_c und ΔT bzw. A_s sollen anhand der Messwerte für $y=16$ näher erläutert werden. Abbildung 6.7a zeigt die aus Abbildung 5.51a bestimmten kritischen Felder (schwarze Kreise) von $y=16$ im Temperaturintervall $180 \text{ K} \leq T \leq 225 \text{ K}$. H_c wurde aus der Abweichung der $M(H)$ -Kurven von der Linearität bestimmt (siehe Abbildung 5.46). Die Grafik wurde durch die strukturellen Übergangstemperaturen im Nullfeld sowie die M_s -Temperatur in 5 Tesla erweitert (schwarze Rechtecke). Unter der Annahme, dass sich die Änderung der Übergangstemperaturen gemäß Clausius-Clapeyron linear mit dem Magnetfeld verhält und für alle Übergangstemperaturen gleich ist, können die gestrichelten Verläufe für $A_s(H)$, $A_f(H)$, $M_s(H)$ und $M_f(H)$ in Abbildung 6.7a angenommen werden. Man sieht deutlich, dass H_c mit abnehmender Temperatur zunehmend größer wird. Wie oben bereits erläutert, folgt $H_c(T)$ für $T < M_f^0$ der Magnetfeldabhängigkeit von A_s , da die $M(T)$ -Kurve vollständig durchlaufen wurde. Im Temperaturbereich $M_f < T < M_s$ beobachtet man ebenfalls eine Zunahme von H_c mit abnehmender Temperatur, deren Änderung jedoch kleiner als für $T < M_f^0$ ist. Nach den vorangegangenen Überlegungen sollte das kritische Feld in diesem Temperaturbereich konstant sein. Für die Temperaturabhängigkeit von H_c gibt es jedoch eine einfache Er-

klärung. Im obigen idealisierten Beispiel haben wir angenommen, dass die $M(T)$ -Kurve symmetrisch ist. Bei Betrachtung der Übergangstemperaturen im Nullfeld stellt man fest, dass $(A_s^0 - M_f^0) < (A_f^0 - M_s^0)$ ist und folglich $M(T)$ eine Asymmetrie aufweist. Abbildung 6.7b zeigt eine vereinfachte linearisierte Darstellung der $M(T)$ -Abhängigkeit im Bereich der martensitischen Umwandlung. Aufgrund der Asymmetrie von $M(T)$ nimmt ΔT mit abnehmender Meßtemperatur zu und erreicht den Maximalwert von $\Delta T^{max} = (A_s^0 - M_f^0)$ bei $T_M = M_f^0$. Zu diesem Maximalwert existiert ein im Temperaturintervall $M_f < T < M_s$ maximales kritisches Magnetfeld $H_c(\Delta T^{max})$ von 2.4 Tesla, welches durch die horizontale Linie in Abbildung 6.7b gekennzeichnet ist. In einem Feld von 2.4 Tesla wird die $M(T)$ -Kurve soweit nach links verschoben (gestrichelte $M(H)$ -Kurve in Abb. 6.7b), dass $A_s(H) = M_f^0$ entspricht. Für höhere Temperaturen nimmt das kritische Feld aufgrund der kleineren Hysterese sukzessive ab.

Ein weiterer Größe, die für $T > M_f^0$ zu einer Abnahme von H_c führt und die bisher nicht beachtet wurde, ist die innere Reibung während der Umwandlung. In phänomenologischen Theorien wurde gezeigt, dass die Steigung der Umwandlungskurve durch elas-

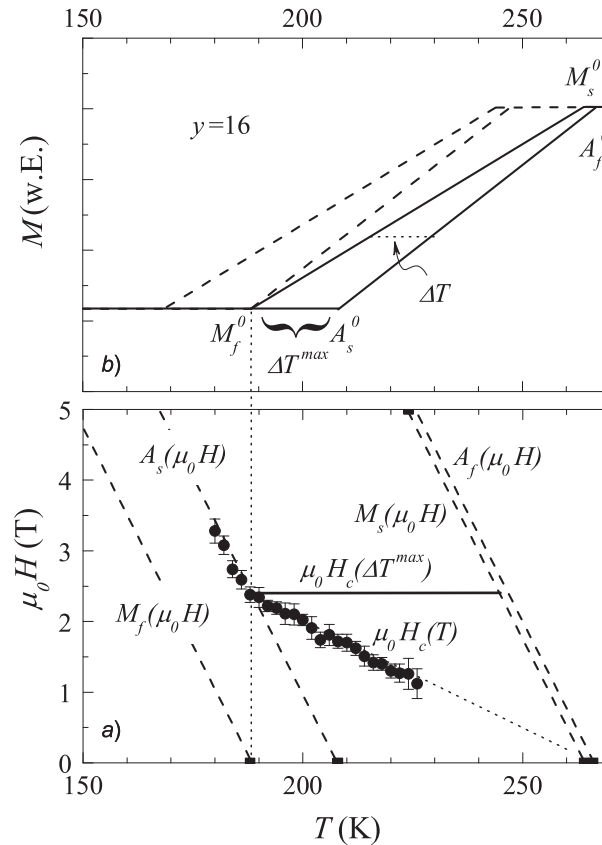


Abb. 6.7: (a) Die aus Abbildung 5.51 bestimmte Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes für $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$. (b) Vereinfachte linearisierte Darstellung der $M(T)$ -Kurve.

tische Beiträge bestimmt ist, während die thermische Hysterese durch innere Reibung von Phasengrenzen verursacht wird [151,180,181]. In einer experimentellen Arbeit von Wang wurden die hysteretischen Eigenschaften eines Ni-Mn-Ga-Einkristalls als Funktion des Volumenverhältnisses Martensit zu Austenit x untersucht [182]. Zu diesem Zweck wurden mehrere $M(T)$ -minor-loops gemessen, wobei sich zeigt, dass ΔT linear mit x ansteigt. Neben der Asymmetrie der Umwandlungskurve bestimmt auch das sich einstellende Volumenverhältnis $x=x(T_M)$ die Breite der Umwandlungskurve und folglich H_c . Als Endresultat der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von H_c kann festgehalten werden, dass das kritische Feld im Temperaturintervall $M_f < T < M_s$ in keiner Relation zur austenitischen Starttemperatur steht, sondern vielmehr mit ΔT verknüpft ist. Eine Bestimmung der $A_s(H)$ -Abhängigkeit mit Hilfe von $H_c(T)$ ist nur für $T < M_f^0$ in hinreichenden großen Magnetfeldern möglich.

Um einen MISP bei einer Temperatur mit $M_f < T < M_s$ experimentell zu beobachten, muss die Verschiebung der Umwandlungskurve im Rahmen der experimentellen Gegebenheiten (maximales Magnetfeld) größer sein als die thermische Hysterese, wobei die Verschiebung der Umwandlungskurve gleichbedeutend mit der Verschiebung der M_s -Temperatur ist. Diese Bedingung ist für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ erfüllt, für die die Änderung der M_s -Temperatur in $\mu_0 H = 5$ T mit $\Delta M_s = -40$ K ($y=16$) bzw. $\Delta M_s = -55$ K ($y=16D$) mehr als doppelt so groß ist als die thermische Hysterese von $\Delta T = 16$ K ($y=16$) bzw. $\Delta T = 20$ K ($y=16D$). In den untersuchten Ni-Mn-Sn-Legierungen mit $x=15$ und $x=13$ ist hingegen ΔM_s (3 K bzw. 4 K) stets kleiner als $\Delta T = 19$ K, so dass folglich kein MISP beobachtbar ist. Um dennoch einen strukturellen Phasenübergang in Ni-Mn-Sn-Legierungen mit Hilfe eines Magnetfeldes zu induzieren, ist es daher notwendig die Legierung nach vorherigen Kühlung auf $T < M_s$ anschließend auf eine Temperatur zu erwärmen, so dass der Phasenübergang durch die verhältnismäßig kleine Verschiebung der Umwandlungskurve induziert werden kann. Über ein solches Experiment an einer $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ -Legierung ($x=14$) wurde in einer neulich erschienenen Publikation berichtet, in der ein MISP durch $M(H)$ -Messungen und Röntgenbeugung im Magnetfeld nachgewiesen wurde [183].

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen enorm großen Änderungen der M_s -Temperatur von -8 KT^{-1} für $y=16$ bzw. -11 KT^{-1} für $y=16D$, die einen MISP als direkte Konsequenz haben, sind neuartig und wurden zuvor in keiner Heusler-basierenden Legierung beobachtet. Kürzlich erschienene Arbeiten berichten ebenfalls über große Änderungen der Martensit-Starttemperatur in $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{41}\text{In}_{13}$ (-6.8 K T^{-1}), $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ (-4.2 KT^{-1}) und $\text{Ni}_{43}\text{Co}_7\text{Mn}_{39}\text{Sn}_{11}$ (-4 KT^{-1}), die zu einem MISP führen [179,184,185]. Die Absolutbeträge von $dM_s/d(\mu_0 H)$ der Zinn-Legierungen mit $x=15$ und $x=13$ liegen hin-

gegen mit 0.6 KT^{-1} bzw. 0.8 KT^{-1} in der gleichen Größenordnung wie die Änderung in Ni-Mn-Ga-Legierungen, in denen $dM_s/d(\mu_0 H)$ Werte zwischen $+0.1 \text{ KT}^{-1}$ und $+1 \text{ KT}^{-1}$ annimmt [119,186,187]. Des Weiteren wurden in den hier untersuchten Ni-Mn-Sn/In-Systemen Heusler-Legierungen gefunden, die ein negatives Vorzeichen von $dM_s/d(\mu_0 H)$ aufweisen, welches gleichbedeutend mit einer Stabilisierung der kubischen $L2_1$ -Struktur in Anwesenheit eines Magnetfeldes ist. In allen bisher veröffentlichten Untersuchungen an Ni-Mn-Ga-Legierungen ist $dM_s/d(\mu_0 H)$ stets positiv, so dass im Magnetfeld immer der martensitische Zustand thermodynamisch begünstigt wird. Die Änderungen in Ni-Mn-Ga sind mit $+0.1$ bis $+1 \text{ KT}^{-1}$ äußerst gering, so dass außer der $M_s(H)$ -Bestimmung durch Magnetisierungs- oder DSC-Messungen ein direkter Beweis mit Hilfe einer Strukturanalyse als Funktion des Magnetfeldes schwierig ist. Eine Strukturanalyse von Inoue an $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ zeigt, dass sich das Volumenverhältnis von Martensit zu Austenit x in einem Magnetfeld von $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ nur geringfügig um ca. 10 % erhöht [188]. Durch die geringe Änderung der relativen Volumina sind die Dehnungen, die durch den MISP erzeugt werden, gegenüber den Dehnungen durch die Verschiebung von Zwillingsgrenzen von bis zu 10 % vernachlässigbar.

System	Hochtemperaturphase Symmetrie (Magnetismus)	Tieftemperaturphase Symmetrie (Magnetismus)	$dT_t/d(\mu_0 H)$ (KT^{-1})
$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	kubisch (FM)	monoklin (FM+AF)	-11(-8)
$\text{Ni}_{54.75}\text{Mn}_{20.25}\text{Ga}_{25}$ [186]	kubisch (PM)	monoklin (FM)	+0.8
$\text{Gd}_5\text{Si}_{1.8}\text{Ge}_{2.2}$ [189]	monoklin (PM)	orthorhombisch (FM)	+4.5
$\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ [190,191]	rhomboedrisch (FM)	orthorhombisch (FM)	-8
MnAs [192,193,195]	hexagonal (PM)	orthorhombisch (FM)	+3.8

Tab. 6.1: Auflistung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften sowie die Änderung der strukturellen Übergangstemperatur $dT_t/d(\mu_0 H)$ bekannter Legierungen, die einen Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang aufweisen.

Neben $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ und den oben angegebenen Heusler-basierenden Legierungen sind nur wenige weitere Systeme bekannt, in denen ein externes Magnetfeld einen strukturellen Phasenübergang erzwingt. Dazu gehören $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ - und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -

Legierungen sowie die binäre Verbindung MnAs [106,189–193,195]. Eine Auflistung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften sowie die Änderung der strukturellen Übergangstemperatur $dT_t/d(\mu_0 H)$ sind für einige Legierungen, die repräsentativ für die jeweiligen Systeme sind, in Tabelle 6.1 aufgeführt. In den aufgelisteten Legierungen werden durch Anlegen eines Magnetfeldes sowohl Hochtemperatur- als auch Tieftemperaturphasen stabilisiert. Das Kriterium, welches das Vorzeichen von $dT_t/d(\mu_0 H)$ bestimmt, ist der Unterschied in den Sättigungsmagnetisierungen $\Delta\sigma_s = \sigma_s^{HT} - \sigma_s^{LT}$ der beteiligten Kristallstrukturen. Durch ein externes Magnetfeld wird immer der Zustand mit größerer Sättigungsmagnetisierung energetisch begünstigt, weil der Zeeman-Term der freien Energie $F_z = -\mu_0 M dH$ bei gleicher Feldstärke stärker abgesenkt wird als der Zustand mit kleinerer Magnetisierung. In den hier untersuchten Ni-Mn-Sn/In-Legierungen ist $\sigma_s^{HT} > \sigma_s^{LT}$, wodurch eine Stabilisierung der Heusler-Phase erfolgt.

Ferner werden Magnetfeld-induzierte strukturelle Phasenübergänge nur in gewissen Konzentrationsbereichen der oben genannten Legierungssysteme beobachtet. In diesen Konzentrationsbereichen liegt die strukturelle Umwandlungstemperatur in der unmittelbaren Nähe einer magnetischen Ordnungstemperatur oder fällt mit dieser zusammen [107,186,187,189,191,193]. Die magnetische Ordnungstemperatur ist dabei immer die Ordnungstemperatur der durch das Magnetfeld destabilisierten Phase. In der Tat findet man dieses Merkmal auch in den hier untersuchten Ni-Mn-Sn/In-Legierungen wieder. Nur für $y=16$ liegt die Curie-Temperatur des Martensits T_C^M ca. 60 Kelvin knapp unterhalb von M_s , während die Differenz zwischen T_C^M und M_s für die übrigen Legierungen wesentlich größer ist und ein MISP ausbleibt (siehe Abbildung 6.1). Trotz dieser Reihe von offensichtlichen Gemeinsamkeiten, fehlt bis heute eine Theorie, die den mikroskopischen Mechanismus Magnetfeld-induzierter Phasenübergänge erklärt. Welcher Zusammenhang dabei zwischen der Differenz zwischen M_s und T_C^M , dem angelegten Magnetfeld und der Sättigungsmagnetisierung der beteiligten Kristallstrukturen besteht, ist bisher nicht verstanden. Erste ab-initio Rechnungen von Entel et al. an $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ zeigen, dass die Frequenzen des Dips im TA_2 -Phononenzweig in [110]-Richtung mit zunehmendem Magnetfeld ansteigen. Bei weiterer Erhöhung des Magnetfeldes zeigt dieser akustische Phononenzweig normale Dispersion, eine phononische Instabilität der L_{21} -Struktur existiert nicht [194].

6.4 Magnetokalorische Eigenschaften

Eine weitere Konsequenz der magnetostrukturellen Phasenumwandlung erster Ordnung in den Konzentrationsbereichen $13 \text{ at.-%} \leq x \leq 15 \text{ at.-%}$ Zinn und $15 \text{ at.-%} \leq y \leq 16 \text{ at.-%}$ Indium ist ein großer magnetokalorischer Effekt. Als Maß für den MKE wurden in Kapitel 5.6 mit Hilfe von $M(H)$ -Kurven und einer der drei Maxwell-Relationen des totalen Differentials der Gibbs'schen freien Energie die isothermen Entropieänderungen ΔS bestimmt. Abbildung 6.8 zeigt zusammenfassend die maximale Entropieänderung ΔS_{max} für Magnetfeldänderungen bis 5 Tesla der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen (Kapitel 5.6). ΔS_{max} steigt monoton mit zunehmendem Magnetfeld an und sättigt nur für $y=16$. Für alle anderen Legierungen ist ein weiteres Anwachsen von ΔS_{max} bei größeren Magnetfeldänderungen zu erwarten. Der Grund dafür ist, dass zum einen die Differenz der Magnetisierungen von Martensit und Austenit ΔM mit zunehmendem Magnetfeld anwächst. Zum anderen werden die Umwandlungskurven bei Zunahme des Magnetfeldes steiler (siehe z.B. Abbildung 5.41). Da ΔS nach Gl. 9 proportional zu ΔM und antiproportional zu ΔT ist, führen beide Effekte dazu, dass ΔS_{max} für $x=15$, $x=13$, $y=15.5$ und $y=15$ nicht sättigt.

Wie in Kapitel 3. erwähnt, wird die Anwendbarkeit der indirekten Methode zur Bestimmung von ΔS unter Benutzung der Maxwell-Relation bei Phasenübergängen erster Ordnung in der Literatur kontrovers diskutiert (vgl. Kapitel 3.). Um eventuelle Zweifel an der Richtigkeit der gewonnenen Entropieänderungen auszuräumen, haben wir

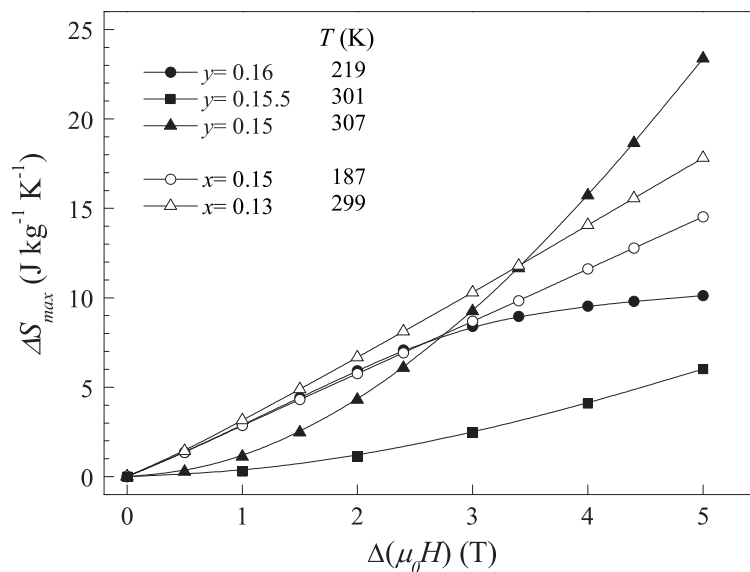


Abb. 6.8: Die maximale isotherme Entropieänderung ΔS_{max} als Funktion der Magnetfeldänderung für $x=15$ und $x=13$ sowie $y=16$, $y=15.5$ und $y=15$.

ΔS beispielhaft für $x=15$ aus einer *direkten* Messungen der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Temperatur in Magnetfelder bis 3 Tesla bestimmt [196]. Es zeigt sich, dass die gewonnen Entropieänderungen in sehr guter Übereinstimmung mit denen aus $M(H)$ -Messungen sind, wobei ΔS aus direkten Messungen verglichen mit denen der indirekten Methode geringfügig kleiner ist. Die Ursache ist auf die Umwandlungskinetik zurückzuführen, die bei direkten Messungen ein bestimmender Faktor für die Größe des MKE ist und in einigen Systemen zu einem Ausbleiben des Effektes führen kann [137,197].

Die bestimmten Absolutwerte für ΔS_{max} nehmen bei einer Änderung des Magnetfeldes von 5 T Werte von 10-23 Jkg⁻¹K⁻¹ an und sind damit vergleichbar mit denen der Riesen-magnetokalorischen Materialien, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Die Entropieänderungen der in dieser Arbeit untersuchten Ni-Mn-Sn/In-Legierungen sind im Temperaturbereich der martensitischen Umwandlung durchweg positiv. Damit verknüpft ist ein *inverser* MKE wodurch diese Legierungen bei Magnetisierung unter adiabatischen Konditionen abkühlen. Ein inverses magnetokalorisches Verhalten wurde bisher nur in wenigen Legierungssystemen beobachtet (siehe Kapitel 3.). Die physikalische Ursache des inversen MKE beruht dabei entweder auf der Änderung der Konfigurationsentropie im Falle von rein magnetischen Phasenübergängen oder ist die Folge des Festkörper-Pomeranchuk-Effektes. Bei Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergängen wie in Gd₅Si₂Ge₂, MnAs und Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ ist die Entropieänderung hauptsächlich auf die strukturelle Umwandlung zurückzuführen, da die Umwandlungstemperatur eine starke Magnetfeldabhängigkeit zeigt [198]. Die beobachtete Entropieänderung setzt sich daher aus magnetischen, strukturellen und elektronischen Beiträgen zusammen. Da $dM_s/d(\mu_0 H) < 0$ und die Magnetisierung des Martensits kleiner als die des Austenits ist, resultiert eine positive Entropieänderung während des MISP.

Eine mikroskopische Erklärung der Entropieerhöhung bei Anlegen eines Magnetfeldes für die Legierungen $x=15$, $x=13$, $y=15.5$ und $y=15$ ist bisher noch nicht gefunden. Die Magnetisierungsmessungen in Kapitel 5.3 zeigen, dass nicht-stöchiometrische Ni-Mn-Sn/In-Legierungen sowohl im martensitischen als auch im austenitischen Zustand magnetisch gemischt sind. Die FM- und AF-Austauschwechselwirkungen der Hoch- und Tieftemperaturphasen sind aufgrund der Änderung der Gitterkonstanten während der Phasenumwandlung verschieden. Im Temperaturbereich der martensitischen Umwandlung koexistieren daher AF- und FM-Wechselwirkungen des Martensits und der Heusler-Phase. Im Falle der Legierungen $x=13$, $y=15.5$ und $y=15$ zeigt der Martensit unterhalb von M_s keine langreichweitige magnetische Ordnung (Abbildungen 5.16, 5.25 und 5.26).

Worauf das Ansteigen der Entropie des magnetisch gemischten Zustand zurück zu führen ist, ist bisher nicht verstanden und bedarf weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Womöglich ist bei Separation der Entropiebeiträge zur Gesamtentropie in Gleichung (3) ein neuer Entropieterm hinzuzufügen, der die Kopplung der strukturellen und magnetischen Freiheitsgrade berücksichtigt. Des Weiteren gilt es den Kühlungseffekt durch ΔT_{ad} -Messungen bei adiabatischer Magnetisierung nachzuweisen.

Die hier untersuchten Ni-Mn-Sn/In-Legierungen weisen die bisher größten beobachteten positiven Entropieänderungen auf. Im Gegensatz zu Ni-Mn-Ga-Legierungen ist ΔS für alle Magnetfeldänderungen positiv. Der MKE sättigt bei Änderungen des Magnetfeldes von 5 Tesla nicht. Die ternäre Legierung $\text{Mn}_{1.96}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ zeigt bei einer Änderung des Feldes von 0 auf 2 Tesla mit $7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ einen vergleichbaren Effekt. Der MKE für $\text{Mn}_{1.96}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ ist jedoch bei 2 Tesla nahezu gesättigt und steigt bei weiterer Erhöhung Magnetfeldes nur unwesentlich an. Des Weiteren schmiert die Umwandlung für $\text{Mn}_{1.96}\text{Cr}_{0.05}\text{Sb}$ bei Erhöhung des Magnetfeldes über ein breiteres Temperaturintervall aus, so dass die gesamte Entropieänderung über einen größeren Temperaturbereich verteilt wird. Für $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ wurde zwar ein größerer Wert von $11.7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ in 2 Tesla beobachtet, jedoch ist der MKE irreversibel. Nach Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes verschwindet der Effekt bei Wiederholung des Magnetisierungsprozesses. Ein weiterer Vorteil von Ni-Mn-Sn/In-Legierungen ist der einstellbare Arbeitsbereich, der wie wir gesehen haben durch die Wahl der Zusammensetzung zwischen $T=160 \text{ K}$ bis Raumtemperatur gewählt werden kann.

Aufgrund der hohen Entropieänderungen sind die Heusler-Legierungen mögliche neue Kandidaten für die Anwendungen der magnetischen Kühlung, insbesondere bei Raumtemperatur. Für einen Vergleich bezüglich der Kühl-*Qualität* als Entscheidungskriterium für mögliche Anwendungen sind in Abbildung 6.9a die aus den Abbildungen 5.50 und 5.53 durch Integration ermittelten Kühlkapazitäten als Funktion der Magnetfeldänderung $\Delta(\mu_0 H)$ dargestellt. q nimmt für alle Legierungen stetig mit $\Delta(\mu_0 H)$ zu und nimmt für die Probe $y=16$ die größten Werte an. Zudem wird keine Sättigung bei einer Magnetfeldänderungen von $\Delta(\mu_0 H)=5 \text{ T}$ beobachtet, obwohl wir zuvor gesehen haben, dass ΔS_{max} für $y=16$ in 5 Tesla sättigt und gegenüber $x=15$, $x=13$ und $y=15$ vergleichsweise kleine Entropieänderungen hat. Der Grund hierfür ist, dass die große Entropieänderung des MISP für $y=16$ auf ein breiteres Temperaturintervall verschmiert wird. Folglich ist die Fläche unter $\Delta S(T)$ und somit die Kühlkapazität für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ groß. Abbildung 6.9b zeigt eine vergleichende Auftragung von q bekannter Riesen-magnetokalorischer Materialien bei Magnetfeldänderungen von $\Delta(\mu_0 H)=5 \text{ T}$. Die Daten wurden dem

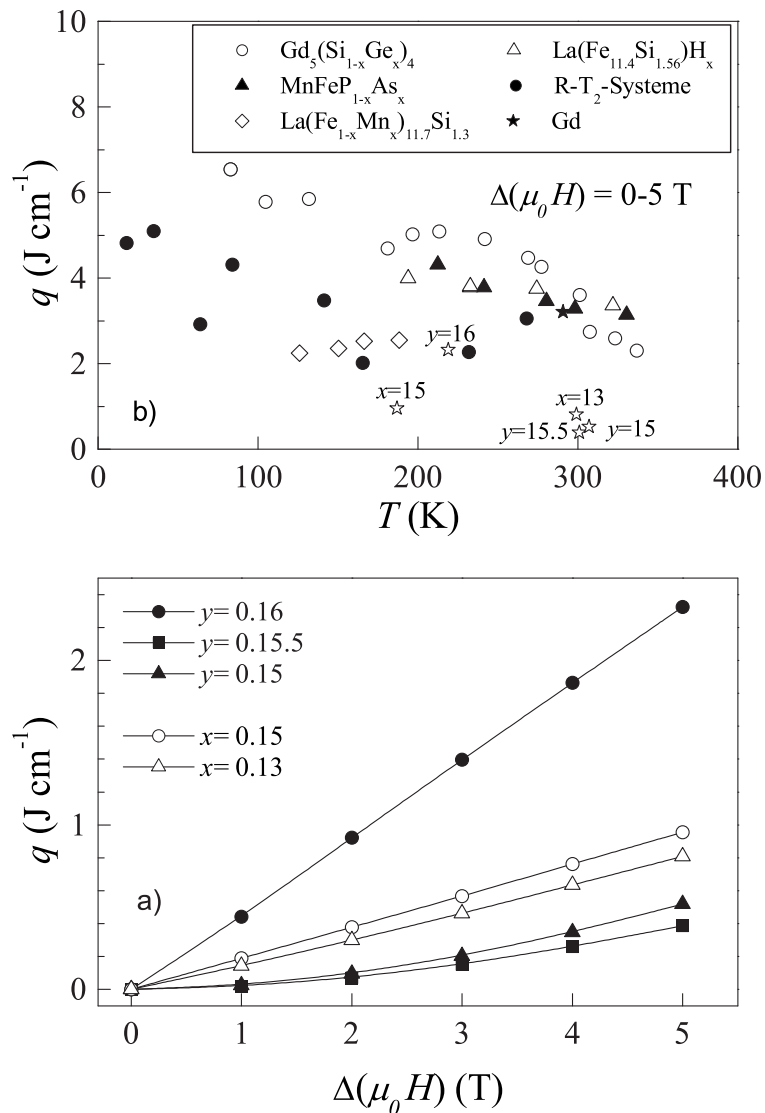


Abb. 6.9: (a) Die aus den Abbildungen 5.50 und 5.53 bestimmte Kühlkapazität q als Funktion der Magnetfeldänderung. (b) Vergleich der ermittelten Kühlkapazitäten aus (a) bei $\Delta(\mu_0 H)=0-5$ T mit bekannten Riesen-magnetokalorischen Materialien. Die Daten wurden dem Übersichtsartikel von K.A. Gschneidner entnommen [134].

Übersichtsartikel von K.A. Gschneidner entnommen [134]. Die Ni-Mn-Sn/In-Heusler-Legierungen sind mit offenen Sternen gekennzeichnet und zur Unterscheidung untereinander beschriftet. Man erkennt, dass die Kühlkapazitäten der Heusler-Legierungen mit Ausnahme von $y=16$ weit unterhalb derer von Riesen-magnetokalorischen Systemen liegen. Dennoch sei festzuhalten, dass in Ni-Mn-Sn/In-Heusler-Legierungen die bisher bemerkenswertesten inversen magnetokalorischen Eigenschaften nachgewiesen wurden.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl die martensitische Umwandlung als auch die magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ - und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen mit $5 \text{ at.-%} \leq x(y) \leq 25 \text{ at.-%}$ untersucht. Der Hintergrund war die Suche nach ferromagnetischen Heusler-Systemen mit martensitischer Umwandlung, die womöglich wie Ni-Mn-Ga-Legierungen Magnetfeld-induzierte Dehnungen zeigen. Dabei war die Auswahl der hier untersuchten Legierungssysteme bzw. Legierungsreihen das Ergebnis einer gründlichen Selektion ternärer Legierungssysteme bezüglich magnetischer und struktureller Aspekte.

Polykristalline Proben wurden im Lichtbogenofen hergestellt und anschließend unter Argonatmosphäre bei hohen Temperaturen ausgelagert, um einen aus metallkundlicher Sicht definierten und homogenen Zustand zu erzielen. Die martensitische Umwandlung und die strukturellen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Kalorimetrie-Messungen, Gefüge-Abbildungen, Röntgen- und Neutronenbeugung charakterisiert. Es zeigt sich, dass Legierungen nahe den stöchiometrischen Zusammensetzungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ bzw. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ strukturell nicht umwandeln und in der Heusler $L2_1$ -Phase vorliegen. Legierungen mit $x \leq 15 \text{ at.-%}$ Zinn bzw. $y \leq 16 \text{ at.-%}$ Indium weisen eine martensitische Umwandlung auf. Die Umwandlungstemperaturen wurden sowohl mit Hilfe von Kalorimetrie-Messungen als auch durch $M(T)$ -Messungen bestimmt. Alle in dieser Arbeit bestimmten Übergangstemperaturen sind noch einmal in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Umwandlungstemperaturen steigen dabei linear mit abnehmendem Zinn-(Indium-) Gehalt bzw. mit steigender Valenzelektronenkonzentration e/a an. Hingegen den Erwartungen, dass die Umwandlungstemperaturen einem universellen linearen Verhalten (Hume-Rothery) folgen, wird für beide Legierungsreihen eine lineare Abhängigkeit $M_s(T)$ jedoch unterschiedlicher Steigung gefunden (Abbildung 6.3). Vielmehr deutet sich an, dass neben der Valenzelektronenkonzentration e/a die Gitterkonstante des Austenits eine wesentliche Rolle bezüglich der Instabilität der Hochtemperaturphase spielt (6.5). Alle Legierungen mit martensitischer Umwandlung haben bei Raumtemperatur eine $L2_1$ -Gitterkonstante, die unterhalb eines kritischen Wertes von $a_k \approx 5.98 \text{ \AA}$ liegt.

Die Kristallstrukturen wurden mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenbeugung bei Raumtemperatur bzw. als Funktion der Temperatur bestimmt. Legierungen ohne martensitische Umwandlung zeigen eine $L2_1$ -Überstruktur. Als Tieftemperaturphasen der martensitisch umwandelnden Legierungen treten sowohl modulierte als auch unmodulierte Phasen auf. $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen weisen mit abnehmender Zinn-

Probe	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	T_C^A (K)	T_C^M (K)	Struktur Austenit/Martensit
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Sn ₂₅	–	–	–	–	340	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₀ Sn ₂₀	–	–	–	–	340	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₂ Sn ₁₈	–	–	–	–	340	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₅	189	174	190	202	320	~450	L2 ₁ /4O
Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃	307	289	300	318	311	230	–/4O
Ni ₅₀ Mn ₄₀ Sn ₁₀	444	437	445	453	–	135	–/14M
Ni ₅₀ Mn ₄₅ Sn ₅	711	693	718	743	–	–	–/L1 ₀
Ni ₅₀ Mn ₂₅ In ₂₅	–	–	–	–	290	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn _{26.5} In _{23.5}	–	–	–	–	310	–	L2 ₁
Ni _{50.5} Mn ₂₇ In _{22.5}	–	–	–	–	310	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn _{28.5} In _{21.5}	–	–	–	–	315	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₀ In ₂₀	–	–	–	–	310	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn _{32.5} In _{17.5}	–	–	–	–	310	–	–
Ni ₅₀ Mn ₃₃ In ₁₇	–	–	–	–	300	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn _{33.5} In _{16.5}	–	–	–	–	310	–	L2 ₁
Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆	264	188	208	266	300	~200	L2 ₁ (B2)/10M
Ni _{51.5} Mn ₃₃ In _{15.5}	304	287	293	308	280	135	–/10M
Ni ₅₀ Mn ₃₅ In ₁₅	309	300	306	311	280	105	–/10M
Ni ₅₀ Mn ₄₀ In ₁₀	546	543	541	549	–	–	–/14M
Ni ₅₀ Mn ₄₅ In ₅	760	737	789	789	–	–	–/L1 ₀

Tab. 7.1: Zusammenstellung der strukturellen und magnetischen Übergangstemperaturen sowie der Kristallstrukturen aller in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

Konzentration (Zunahme in e/a) eine Abfolge von 4O-, 14M- und L1₀-Strukturen, in Ni₅₀Mn_{50-y}In_y-Legierungen eine Abfolge von 10M-, 14M- und L1₀-Strukturen im martensitischen Zustand auf. Damit verhalten sich Ni-Mn-Sn- und Ni-Mn-In-Legierungen ähnlich den bekannten Ni-Mn-basierenden Heusler-Systeme Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Al, in denen ebenfalls eine Abfolge sowohl modulierter und unmodulierter Kristallstrukturen als Funktion von e/a auftritt.

Die magnetischen Eigenschaften wurden mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen sowohl als Funktion der Temperatur $M(T)$ als auch als Funktion des Magnetfeldes $M(H)$ bestimmt. Es zeigt sich, dass Legierungen nahe den stöchiometrischen Zusammensetzungen Ni₅₀Mn₂₅Sn₂₅ bzw. Ni₅₀Mn₂₅In₂₅ ferromagnetisch ordnen. Mit zunehmenden-

der Mangan-Konzentration nehmen in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen antiferromagnetische Wechselwirkungen zu. Das magnetische Moment der Heusler-Zelle und die Curie-Temperatur T_C^A (Tabelle 7.1) nehmen dabei sukzessive ab. Hingegen werden die antiferromagnetischen Wechselwirkung in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ -Legierungen mit zunehmender Mangan-Konzentration kleiner. Das magnetische Moment der Heusler-Zelle und T_C^A steigen an. Für Ni-Mn-basierenden Heusler-Legierungen ist ein solches Verhalten anormal und ist im Detail bisher noch nicht verstanden.

In Legierungen nahe der binären Zusammensetzung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ dominieren in beiden Systemen antiferromagnetische Wechselwirkungen ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$: Antiferromagnet). Diese Legierungen wandeln bei Temperaturen weit oberhalb von Raumtemperatur martensitisch um. Da die M_s -Temperatur mit zunehmendem Zinn- bzw. Indium-Gehalt abnimmt, kommt es in einem schmalen Konzentrationsbereich zwischen $13 \text{ at.-%} \leq x \leq 15 \text{ at.-%}$ Zinn bzw. $15 \text{ at.-%} \leq y \leq 16 \text{ at.-%}$ Indium zu einer Koexistenz von ferromagnetischer Ordnung und martensitischer Umwandlung. Dabei hat der Martensit eine kleinere Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur als der Austenit. Eine Ausnahme ist hierbei die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ mit $T_C^M > T_C^A$. Die Tatsache, dass einige Legierungen eine Tieftemperaturphase mit kleinerer Curietemperatur haben, ist für Ni-Mn-basierende Heusler-Systeme ein Novum.

Aufgrund der Koexistenz von ferromagnetischer Ordnung und martensitischer Umwandlung treten interessante magnetoelastische Effekte auf. Die Legierung $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ zeigt einen Magnetfeld-induzierten strukturellen Phasenübergang, bei dem durch Anlegen eines externen Magnetfeldes im martensitischen Zustand der Austenit stabilisiert wird. Der Beweis für diesen strukturellen Phasenübergang wurde durch Neutronenbeugungsexperimente im Magnetfeld geführt. Dabei wurde eine nahezu Verdopplung der Intensitäten der L_{21} -Struktur auf Kosten derer der 10M-Struktur in $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ beobachtet (Abbildung 5.40). Die Umwandlungstemperaturen zeigen eine starke Magnetfeldabhängigkeit. Mit Hilfe von DSC-Messungen, $M(T)$ -Untersuchungen und temperaturabhängigen Dehnungsmessungen wurden Änderungen der M_s -Temperatur von bis zu -11 K/Tesla gemessen. Solche starken Temperaturabhängigkeiten, bei denen zudem die L_{21} -Phase stabilisiert wird, wurde bisher in keiner Heusler-Legierung beobachtet. Die bis dato größten Änderungen wurden mit $+1\text{-}2 \text{ K/Tesla}$ an einer Ni-Mn-Ga-Legierung gemessen. Da während der Umwandlung eine *Volumenänderung* auftritt, wurden zudem reversible Magnetfeld-induzierte Dehnungen von 0.12 \% beobachtet. Diese sind in der gleichen Größenordnung wie Dehnungen untrainierter Ni-Mn-Ga-Legierungen, die einen magnetischen Formgedächtnis-Effekt zeigen.

Daneben wurden an den Legierungen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$, $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ bemerkenswerte magnetokalorische Eigenschaften festgestellt. Aufgrund der Tatsache, dass die Sättigungsmagnetisierung des Martensits für alle Magnetfelder stets kleiner ist als die des Austenits und zudem die Umwandlungen in einem schmalen Temperaturinterall ablaufen, weisen die $M(T)$ -Kurven in der Umgebung der Umwandlung einen abrupten Anstieg auf. Diese Legierungen zeigen einen inversen magnetokalorischen Effekt, bei dem sich die Proben bei Anlegen eines Magnetfeldes unter adiabatischen Bedingungen abkühlen. Die Entropieänderung ΔS sind, bedingt durch das Vorzeichen von $M(T)$, immer positiv und nehmen die bisher größten gemessenen Werte von $+23 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$) bei Raumtemperatur an (Abbildung 5.53c).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Darstellung der in den Heusler-Systemen auftretenden Überstrukturen $L2_1$, B2, DO_3 und $C1_b$	4
2.2	Ternäres Zustandsdiagramm von Ni-Mn-Ga	6
2.3	Ternäres Zustandsdiagramm von Ni-Mn-Sn	7
2.4	Ternäres Zustandsdiagramm von Ni-Mn-In	8
2.5	Martensitische Starttemperaturen M_s als Funktion von e/a für Ni-Mn-Ga und Ni-Mn-Al	9
2.6	Das quasi-binäre Gleichgewichtsphasendiagramm $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}-Ni_{50}Mn_{50}$	10
3.1	Gefügeabbildung einer Fe-Ni-Legierung im martensitischen Zustand . . .	12
3.2	Schematische Darstellung der gitterinvarianten Verformungen	13
3.3	Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit physikalischer Größen im Bereich der martensitischen Umwandlung	14
3.4	Schematische Gegenüberstellung der Umwandlungstemperaturen in magnetischen Fe-basierenden Systemen und nicht-magnetischen Hume-Rothery-Legierungen.	15
3.5	Schematische Darstellung der Gibbs'schen freien Energie als Funktion der Temperatur.	16
3.6	Darstellung der Tieftemperaturphasen in Nickel-Mangan basierenden Heusler-Systemen.	20
3.7	Magnetisierungsmessung $M(T)$ für $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	25
3.8	Schematische Darstellung des magnetischen Formgedächtnis-Effektes. . .	26
3.9	Schematische Darstellung der adiabatischen Entmagnetisierung eines Paramagneten.	28
3.10	Schematische Darstellung der Gesamtentropie eines Paramagneten bei tiefen Temperaturen mit und ohne Magnetfeld.	30
3.11	Schematische Darstellung von $S(T)$ eines Materials mit Phasenübergang 1. Ordnung mit und ohne Magnetfeld.	32
4.1	Schematische Darstellung der benutzten Dehnungsmeßstreifen-Geometrie	43

5.1	Gefügeabbildungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$) bei Raumtemperatur . . .	45
5.2	Gefügeabbildungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$), $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$) bei Raumtemperatur	46
5.3	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{16.5}$ ($y=16.5$) nach metallographischer Präparation	47
5.4	Die Röntgendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$) bei Raumtemperatur	48
5.5	Auftragung der Heusler-Gitterkonstanten als Funktion der Zinn- bzw. der Indium-Konzentration	50
5.6	Die Röntgendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$)	51
5.7	Die Röntgendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$)	52
5.8	Die Röntgendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$)	53
5.9	Die aus DSC-Messungen bestimmten Thermogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$)	55
5.10	Die aus DSC-Messungen bestimmten Thermogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$), $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$), $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$)	57
5.11	Grafische Zusammenfassung der gemessenen Umwandlungsentropien ΔS_t und Umwandlungsenthalpien ΔH_t	59
5.12	$M(T)$ -Abhängigkeiten für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ ($x=20$) sowie die $M(H)$ -Abhängigkeiten von $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ($x=25$)	60
5.13	$M(T)$ -Abhängigkeit für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{32}\text{Sn}_{18}$ ($x=18$) und die $M(H)$ -Abhängigkeiten bei $T=5$ K für die $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen, die nicht martensitisch umwandeln	61
5.14	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$) . . .	62

5.15	$M(T)$ -Abhängigkeit für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T	63
5.16	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$) . . .	65
5.17	$M(T)$ -Abhängigkeit für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T	66
5.18	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ ($x=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{Sn}_5$ ($x=5$)	67
5.19	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ ($y=25$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$ ($y=20$)	68
5.20	$M(T)$ -Abhängigkeiten für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33}\text{In}_{17}$ ($y=17$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{33.5}\text{In}_{16.5}$ ($y=16.5$).	69
5.21	$M(H)$ -Abhängigkeiten und magnetisches Moment pro Formeleinheit (pro Manganatom) bei $T=5$ K aller $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen, die keine martensitische Umwandlung zeigen.	70
5.22	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$) . . .	71
5.23	$M(T)$ -Abhängigkeit für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16.0}$ ($y=16$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T	73
5.24	$\dot{Q}(T)$ für Magnetfelder $0 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0.75 \text{ T}$ an $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$). . . .	74
5.25	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$) .	75
5.26	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$) . . .	76
5.27	$M(T)$ -Abhängigkeiten für $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$) in einem externen Magnetfeld von $\mu_0 H=5$ T	77
5.28	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ ($y=10$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{45}\text{In}_5$ ($y=5$)	78
5.29	$M(T)$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{N}$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13\text{N}$).	79
5.30	Neutronendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{N}$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13\text{N}$) bei $T=5$ K.	80
5.31	Schematische Darstellung der 4O-Struktur.	81
5.32	Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{N}$) im Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 317 \text{ K}$	82

5.33	Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13\text{N}$) im Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$	83
5.34	Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und der Zellvolumina für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{N}$).	85
5.35	Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und des Zellvolumens für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13\text{N}$).	86
5.36	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{N}$). . .	88
5.37	Neutronendiffraktogramm für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{N}$) bei $T=5 \text{ K}$	89
5.38	Temperaturentwicklung der Neutronendiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{N}$) im Temperaturintervall $5 \text{ K} \leq T \leq 318 \text{ K}$	90
5.39	Temperaturabhängigkeiten der Gitterkonstanten und des Zellvolumens für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{N}$).	92
5.40	Neutronenbeugungsdiffraktogramme für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{N}$) bei $T=180 \text{ K}$ als Funktion des externen Magnetfeldes.	93
5.41	Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{D}$) als Funktion der Temperatur.	96
5.42	Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{D}$) als Funktion des Magnetfeldes bei $T=295 \text{ K}$, 120 K , 110 K und 90 K	98
5.43	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15\text{D}$). . .	99
5.44	Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{D}$) als Funktion der Temperatur im Nullfeld und in Magnetfeldern von $\mu_0 H=2$ und 5 T . .	100
5.45	Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{D}$) als Funktion des Magnetfeldes bei $T=295 \text{ K}$, 195 K und 181 K	101
5.46	$M(H)$ -Kurven für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{D}$) bei $T=195 \text{ K}$, 180 K , 160 K und 140 K	102
5.47	Relative Längenänderung $\Delta l/l$ für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16\text{D}$) als Funktion des Magnetfeldes bei $T=160 \text{ K}$ und 140 K	102
5.48	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen zur Ermittlung der magneto-kalorischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$).	104
5.49	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen zur Ermittlung der magneto-kalorischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$).	105

5.50	Die berechneten Entropieänderungen ΔS für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ($x=15$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ($x=13$) als Funktion der Temperatur.	106
5.51	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$).	107
5.52	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen zur Ermittlung der magnetokalorischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$).	109
5.53	Die berechneten Entropieänderungen ΔS für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ ($y=16$), $\text{Ni}_{51.5}\text{Mn}_{33}\text{In}_{15.5}$ ($y=15.5$) und $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ($y=15$) als Funktion der Temperatur.	110
6.1	Magnetische und strukturelle Übergangstemperaturen als Funktion des Zinn- und Indium-Gehaltes bzw. der Valenzelektronenkonzentration e/a für Ni-Mn-Sn und Ni-Mn-In.	111
6.2	Magnetisches Moment pro Formeleinheit als Funktion von e/a für Ni-Mn-Y-Legierungen ($Y=\text{Ga, In, Sn und Sb}$).	113
6.3	Vergleichende Darstellung der ermittelten M_s -Temperaturen für Ni-Mn-Y-Legierungen ($Y=\text{Ga, Al, In, Sn, Sb}$) als Funktion von e/a	114
6.4	Schematische Darstellung der Deformation der äußeren 3d-spin-down Elektronenhüllen von Nickel-Atomen in einer instabilen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ -Zelle.	115
6.5	Auftragung der L_{21} -Gitterkonstanten bei Raumtemperatur als Funktion von e/a für die untersuchten Legierungsreihen $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Y}_x$ ($Y=\text{In, Sn, Sb}$) sowie für die isoelektronische Konzentrationsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-x}\text{In}_x$ und einige ausgewählte Ni-Mn-Ga-Legierungen mit FM Grundzustand.	117
6.6	Schematische Darstellung der $M(T)$ - und $M(H)$ -Abhängigkeiten zur Erläuterung der Bedeutung des kritischen Feldes bei Magnetfeld induzierten strukturellen Phasenübergängen mit $\Delta M_s < 0$	122
6.7	Schematische $M(T)$ -Kurve und das kritische Magnetfeld H_c als Funktion der Temperatur für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	124
6.8	Die maximale isotherme Entropieänderung ΔS_{max} als Funktion der Magnetfeldänderung.	128
6.9	Kühlkapazität q als Funktion der Magnetfeldänderung sowie der Vergleich zu bekannten Riesen-magnetokalorischen Materialsystemen.	131

Tabellenverzeichnis

3.1	Auflistung magnetokalorischer Eigenschaften bekannter Riesenmagnetokalorischer Legierungen.	34
4.1	Übersicht aller hergestellten Proben der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$.	39
4.2	Übersicht aller hergestellten Proben der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$.	39
4.3	Übersicht der für die Gefügeabbildungen verwendeten Ätzlösungen und -Zeiten	41
5.1	Zusammenfassung der bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung bestimmten strukturellen Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$	49
5.2	Zusammenfassung der bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung bestimmten strukturellen Eigenschaften der Legierungsreihe $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$	52
5.3	Zusammenstellung der Kalorimetrie-Ergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ -Legierungen mit martensitischer Umwandlung	56
5.4	Zusammenstellung der Kalorimetrie-Ergebnisse für $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$ -Legierungen mit martensitischer Umwandlung	58
6.1	Auflistung der magnetischen und strukturellen Eigenschaften bekannter Legierungssystemen mit MISP.	126
7.1	Zusammenstellung der strukturellen und magnetischen Übergangstemperaturen sowie der Kristallstrukturen aller in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.	133

Literatur

- [1] C. Rice, *Shape memory alloys, applications*, in: M. Schwartz (Ed.) *Encyclopedia of Smart Materials*, John Wiley and Sons, New York, 921ff (2001).
- [2] *Shape Memory Materials*, edited by K. Otsuka and C.M. Wayman, Cambridge University Press, (1998).
- [3] O. Heusler, *Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen*, *Ann. Phys.* **19**, 155 (1934).
- [4] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, and M.S. Peak, *Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa* , *Phil. Mag. B* **49**, 295 (1984).
- [5] K. Ullakko, *Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials*, *J. Mater. Eng. Perform.* **5**, 405 (1996).
- [6] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, R.C. O'Handley, and V.V. Kokorin, *Large magnetic field induced strains in Ni_2MnGa single crystals*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996).
- [7] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, *Giant magnetic-field-induced strain in Ni-Mn-Ga seven-layered martensitic phase*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1746 (2002).
- [8] G.H. Haertling, *Ferroelectric Ceramics: History and Technology*, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [9] A.E. Clark, *Magnetostrictive Rare Earth - Fe_2 compounds*, in *Ferromagnetic materials Vol.1*, edited by E.P. Wohlfahrt, North-Holland, Amsterdam, 531ff (1999).
- [10] T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima, and S. Muto, *Giant magnetostriction in an ordered Fe_3Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation* *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1502 (2000).
- [11] T. Yamamoto, M. Taya, Y. Sutou, Y. Liang, T. Wada, and L. Sorensen, *Magnetic field-induced reversible variant rearrangement in Fe-Pd single crystals*, *Acta Mater.* **52**, 5083 (2004).
- [12] K. Oikawa, L. Wulff, T. Iijima, F. Gejima, T. Ohmori, A. Fujita, K. Fukamichi, and K. Ishida, *Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3290 (2001).
- [13] M. Wuttig, J. Li, and C. Craciunescu, *A new ferromagnetic shape memory system*, *Scripta Mater.* **44**, 2393 (2001).
- [14] H. Morito, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, and K. Oikawa, *Magnetic-field-induced strain of Fe-Ni-Ga in single-variant state*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4993 (2003).
- [15] C.M. Fang, G.A. de Wijs, and R.A. de Groot, *Spin-polarization in half-metals*, *J. Appl. Phys.* **91**, 8340 (2002).
- [16] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, and X. X. Zhang, *Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and $NiMnSb$* , *Phys. Rev. B* **68**, 104430 (2003).
- [17] F.-X. Hu, B.-G. Shen, and J.-R. Sun, *Magnetic entropy change in $Ni_{51.5}Mn_{22.7}Ga_{25.8}$ alloy*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3460 (2000).
- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Heusler alloys*, *Landolt-Börnstein new series III 19c*, p75ff.

- [19] M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Second Edition, McGraw-Hill, New York (1958).
- [20] R.P. Elliot, *Constitution of binary alloys, first supplement*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [21] F.A. Shunk, *Constitution of binary alloys, second supplement* McGraw-Hill, New York (1969).
- [22] E. Wachtel, F. Henninger, and B. Predel, *Constitution and magnetic properties of Ni-Mn-Sn alloys - Solid and liquid state*, J. Magn. Magn. Mater. **38**, 305 (1983).
- [23] Y. Murakami, Y. Watanabe, T. Kanaizuka, and S. Kachi, *Magnetic properties and phase change of $Ni_{3-y}Mn_ySn$ alloys*, Trans. Japan Inst. Metals **22**, 551 (1981).
- [24] R. Kainuma, H. Nakano, and K. Ishida, *Martensitic transformations in NiMnAl β phase alloys*, Metall. Mater. Trans. A **27**, 4153 (1996).
- [25] V.A. Chernenko, E. Cesari, V.V. Kokorin, and I.N. Vitenko, *The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system*, Scr. Metall. Mater. **33**, 1239 (1995).
- [26] R. Kainuma, F. Gejima, Y. Sutou, I. Ohnuma, and K. Ishida, *Ordering, martensitic and ferromagnetic transformations in Ni-Al-Mn Heusler shape memory alloys*, Mater. Trans. JIM **41**, 943 (2000).
- [27] M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya, and R.D. James, *Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys*, J. Appl. Phys. **87**, 4707 (2000).
- [28] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S.M. Allen, R.C. O'Handley, and T.Y. Hsu, *Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration*, J. Appl. Phys. **91**, 8222 (2002).
- [29] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Academic Press, New York (1978).
- [30] M. Cohen, G.B. Olson, and P.C. Clapp, *On the Classification of Displacive Phase Transformations*, Proc. ICOMAT-79, 1 (1979).
- [31] E.F. Wassermann, J. Kästner, M. Acet, and P. Entel, *Electronic origin of the martensitic transition in Fe-based systems and Hume-Rothery systems: a comparison*, Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, (JIMIC-3), The Japan Inst. of Metals, 807 (1999).
- [32] E. Hornbogen *Reversibility and hysteresis of martensitic transformations*, Phys. Stat. Sol. B **172**, 161 (1992).
- [33] T. Tadaki and K. Shimizu: *High tetragonality of the martensitic Fe_3Pt martensite and small volume change during the transformation*, Scripta Metall. **9**, 771 (1975).
- [34] P.J. Webster, *Heusler alloys*, Contemp. Phys. **10**, 559 (1969).
- [35] A. Szytuła, A. Kołodziejczyk, H. Rżany, J. Todorović, and A. Wanic, *Atomic and magnetic structure of the Heusler alloys Ni_2MnSb , Ni_2MnSn , and Co_2MnSn* , Phys. Stat. Sol. A **10**, 57 (1972).
- [36] M. Kreissl, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, T. Stephens, and K.R.A. Ziebeck, *The influence of atomic order and residual strain on the magnetic and structural properties of Ni_2MnGa* , J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2033 (2004).

- [37] R.W. Overholser, M. Wuttig, and D.A. Neumann, *Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys*, Scr. Mater. **40**, 1095 (1999).
- [38] M. Acet, E. Duman, E.F. Wassermann, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni_2MnAl Heusler alloys*, J. Appl. Phys. **92**, 3867 (2002).
- [39] J. Sołtys, *X-ray diffraction research of the order-disorder transitions in the ternary Heusler alloys B_2MnAl ($B = Cu, Ni, Co, Pd, Pt$)*, Phys. Stat. Sol. A **66**, 485 (1981).
- [40] R. Kainuma, M. Ise, K. Ishikawa, I. Ohnuma, and K. Ishida, *Phase equilibria and stability of the $B2$ phase in the Ni-Mn-Al and Co-Mn-Al systems*, J. Alloys Comp. **269**, 173 (1998).
- [41] R.B. Helmholdt and K.H.J. Buschow, *Crystallographic and magnetic structure of Ni_2MnSn and $NiMn_2Sn$* , J. Less Comm. Met. **128**, 167 (1987).
- [42] V.V. Martynov and V.V. Kokorin, *The crystal structure of thermally- and stress-induced martensites in Ni_2MnGa single crystals*, J. Phys. III France **2**, 739 (1992).
- [43] A.T. Zayak, *A first-principles investigation of the magnetic, structural and dynamical properties of Ni_2MnGa* , Dissertation Universität Duisburg-Essen (2003).
- [44] A.T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara, A. Ayuela, and R.M. Nieminen, *First-principles investigations of homogeneous lattice-distortive strain and shuffles in Ni_2MnGa* , J. Phys.: Condens. Matter **15**, 159 (2003).
- [45] K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami, and C.M. Wayman, *New description of long period stacking order structures of martensites in β -phase alloys*, Scr. Metall. Mater. **29**, 1359 (1993).
- [46] J. Pons, V.A. Chernenko, R. Santamarta, and E. Cesari, *Crystal structure of martensitic phases in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*, Acta. Mater. **48**, 3027 (2000).
- [47] Ll. Mañosa and A. Planes, *Phonon softening in Ni-Mn-Ga alloys*, Phys. Rev. B **64**, 024305 (2001).
- [48] J. Pons, R. Santamarta, V.A. Chernenko, and E. Cesari, *Long-period martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy*, J. Appl. Phys. **97**, 083516 (2005).
- [49] V.V. Kokorin, V.V. Martynov, and V.A. Chernenko, *Stress-induced martensitic transformations in Ni_2MnGa* , Scr. Met. Metall. **26**, 175 (1992).
- [50] P.J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, and K.R.A. Ziebeck, *The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni_2MnGa* , J. Phys.: Condens. Matter **14**, 10159 (2002).
- [51] J. Pons, C. Seguí, V.A. Chernenko, E. Cesari, P. Ochin, and R. Portier, *Transformation and ageing behaviour of melt-spun Ni-Mn-Ga shape memory alloys*, Mater. Sci. Eng. A **273-275**, 315 (1999).
- [52] S. Morito and K. Otsuka, *Electron microscopy of new martensites with long period stacking order structures in $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$ alloys - I. Structures and morphologies*, Mater. Sci. Eng. A **208**, 47 (1996).
- [53] S. Morito, T. Kakeshita, K. Hirata and K. Otsuka, *Magnetic and martensitic transformations in $Ni_{50}Al_xMn_{50-x}$ alloys*, Acta Mater. **46**, 5377 (1998).
- [54] V.A. Chernenko, *Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys*, Scr. Mater. **40**, 523 (1999).

- [55] V. Chernenko, V. L'vov, E. Césari, J. Pons, R. Portier, and S. Zagorodnyuk, *New aspects of structural and magnetic behaviour of martensites in Ni-Mn-Ga alloys*, Materials Transactions JIM **43**, 856 (2002).
- [56] K. Tsuchiya, H. Nakamura, D. Ohtoyo, H. Nakayama, H. Ohtsuka, and M. Umemoto, *Composition dependence of phase transformations and microstructures in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys*, Proceedings of ISAEM 2000: 2nd International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials; Guilin; China; 20-21 Oct. 2000, 409 (2001).
- [57] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, and V.K. Lindroos, *Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys*, J. Appl. Phys. **95**, 8074 (2004).
- [58] A. Planes and Ll. Mañosa, *Vibrational properties of shape-memory alloys*, Solid State Phys. **55**, 159 (2001).
- [59] F. Zuo, X. Su, and K.H. Wu, *Magnetic properties of the premartensitic transition in Ni_2MnGa alloys*, Phys. Rev. B **58**, 11127 (1998).
- [60] Ll. Mañosa, A. Gonzàlez-Comas, E. Obrado, A. Planes, V.A. Chernenko, V.V. Kokorin, and E. Cesari, *Anomalies related to the TA_2 -phonon-mode condensation in the Heusler Ni_2MnGa alloy*, Phys. Rev. B **55**, 11068 (1997).
- [61] M. Stipcich, Ll. Mañosa, A. Planes, M. Morin, J. Zarestky, T. Lograsso, and C. Stassis, *Elastic constants of Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, Phys. Rev. B **70**, 054115 (2004).
- [62] G. Fritsch, V.V. Kokorin, and A. Kempf, *Soft modes in Ni_2MnGa single crystals*, J. Phys.: Condens. Matter **6**, L107 (1994).
- [63] G. Fritsch, V.V. Kokorin, V.A. Chernenko, A. Kempf, and I.K. Zaslachuk, *Martensitic transformations in Ni-Mn-Ga alloys*, Phase Transitions **57**, 233 (1996).
- [64] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, and L.E. Tanner, *Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **51**, 11310 (1995).
- [65] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, and L.E. Tanner, *Precursor effects and premartensitic transformation in Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **54**, 15045 (1996).
- [66] Ll. Mañosa, A. Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D.L. Schlagel, and C. Stassis, *Phonon softening in Ni-Mn-Ga alloys*, Phys. Rev. B **64**, 024305 (2001).
- [67] U. Stuhr, P. Vorderwisch, V.V. Kokorin, and P.-A. Lindgård, *Premartensitic phenomena in the ferro- and paramagnetic phases of Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **56**, 14360 (1997).
- [68] C. Zener, *Contributions to the theory of beta-phase alloys*, Phys. Rev. **71**, 846 (1947).
- [69] X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, O. Garlea, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, and J. Zarestky, *Lattice dynamics and phonon softening in Ni-Mn-Al alloys*, Phys. Rev. B **73**, 064303, (2006).
- [70] A. Planes, E. Obradó, A. Gonzàlez-Comas, and Ll. Mañosa, *Premartensitic transition driven by magnetoelastic interaction in bcc ferromagnetic Ni_2MnGa* , Phys. Rev. Lett. **79**, 3926 (1997).
- [71] C. Bungaro, K.M. Rabe and, A. Dal Corso, *First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **68**, 134104 (2003).

- [72] A.T. Zayak and P. Entel, *A critical discussion of calculated modulated structures, Fermi surface nesting and phonon softening in magnetic shape memory alloys $Ni_2Mn(Ga, Ge, Al)$ and $Co_2Mn(Ga, Ge)$* , J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 874 (2005).
- [73] A.T. Zayak and P. Entel, K.M. Rabe, W.A. Adeagbo, and M. Acet, *Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys*, Phys. Rev. B **72**, 054113 (2005).
- [74] J. Kübler, A.R. Williams, and C.B. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*, Phys. Rev. B **28**, 1745 (1983).
- [75] P.J. Webster and M.R.I. Ramadan, *Magnetic order in palladium-based Heusler alloys - Part 1: $Pd_2MnIn_{1-x}Sn_x$ and $Pd_2MnSn_{1-x}Sb_x$* , J. Magn. Magn. Mat. **5**, 51 (1977).
- [76] P.J. Webster and M.R.I. Ramadan, *Magnetic order in palladium-based Heusler alloys - Part 2: $Pd_2MnIn_{1-y}Sb_y$* , J. Magn. Magn. Mat. **13**, 301 (1979).
- [77] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R.M. Nieminen, *Structural properties of magnetic Heusler alloys*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2017 (1999).
- [78] K.R.A. Ziebeck and P.J. Webster, *Helical magnetic order in Ni_2MnAl* , J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 1756 (1975).
- [79] Ll. Mañosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, and E.F. Wassermann, *Magnetic shape memory in $Ni-Mn-Ga$ and $Ni-Mn-Al$* , J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2090 (2004).
- [80] Ll. Mañosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, and E. F. Wassermann, *Magnetic properties and martensitic transition in annealed $Ni_{50}Mn_{30}Al_{20}$* , J. Appl. Phys. **93**, 8498 (2003).
- [81] W.H. Wang, F.X. Hu, J.L. Chen, Y.X. Li, Z. Wang, Z.Y. Gao, Y.F. Zheng, L.C. Zhao, G.H. Wu, and W.S. Zan, *Magnetic properties and structural phase transformations of $NiMnGa$ alloys*, IEEE Trans. Magn. **37**, 2715 (2001).
- [82] A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovai'lo, I.E. Dikshtein, V.G. Sharov, V.D. Buchel'nikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani, *Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$* , Phys. Rev. B **59**, 1113 (1999).
- [83] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, and R.M. Nieminen, *Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **67**, 212405 (2003).
- [84] T. Büsgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, A. Zayak, and P. Entel, *Ab initio calculations of structure and lattice dynamics in $Ni-Mn-Al$ shape memory alloys*, Phys. Rev. B **70**, 014111 (2004).
- [85] C.V. Stager and C.C.M. Campbell, *Antiferromagnetic order in the Heusler alloy, $Ni_2Mn(Mn_xSn_{1-x})$* , Can. J. Phys. **56**, 674 (1978).
- [86] R. Tickle and R.D. James, *Magnetic and magnetomechanical properties of Ni_2MnGa* , J. Magn. Magn. Mater. **195**, 627 (1999).
- [87] R.C. O'Handley, D.I. Paul, M. Marioni, C.P. Henry, M. Richard, P.G. Tello, and S.M. Allen, *Micromagnetics and micromechanics of $Ni-Mn-Ga$ actuation*, J. Phys. IV France **112**, 973 (2003).
- [88] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi, and K. Kishio, *Rearrangement of variants in Ni_2MnGa under magnetic field*, Sci. Tech. Adv. Mater. **5**, 29 (2004).
- [89] Ll. Mañosa, A. Planes, M. Acet, E. Duman, and E.F. Wassermann, *Magnetic shape memory in $Ni-Mn-Ga$ and $Ni-Mn-Al$* , J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2090 (2004).

- [90] X. Zhao, G. Wu, J. Wang, K. Jia, and W. Zhan, *Stress dependence of magnetostrictions and strains in $\langle 111 \rangle$ -oriented single crystals of Terfenol-D*, J. Appl. Phys. **79**, 6225 (1996).
- [91] R.C. O'Handley and S.M. Allen, *Shape memory alloys, magnetically activated ferromagnetic shape- memory materials*, in: M. Schwartz (Ed.) Encyclopedia of Smart Materials, John Wiley and Sons, New York, 936ff (2001).
- [92] A. Sozinov, A.A. Likhachev, and K. Ullakko, *Crystal structures and magnetic anisotropy properties of Ni-Mn-Ga martensitic phases with giant magnetic-field-induced strain.*, IEEE Trans. Magn. **38**, 2814 (2002).
- [93] S.J. Murray, M.A. Marioni, S.M. Allen, R.C. O'Handley, and T.A. Lograsso, *6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni-Mn-Ga*, Appl. Phys. Lett. **77**, 886 (2000).
- [94] V. Soolshenko, N. Lanska, and K. Ullakko, *Structure and twinning stress of martensites in non-stoichiometric Ni_2MnGa single crystals*, J. Phys. IV (France) **112**, 947 (2003).
- [95] R.C. O'Handley, *Model for strain and magnetization in magnetic shape memory alloys*, J. Appl. Phys. **83**, 3263 (1998).
- [96] O. Heczko, *Magnetic shape memory effect and magnetization reversal*, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 787 (2005).
- [97] P. Müllner, V.A. Chernenko, and G. Kostorz, *A microscopic approach to the magnetic-field-induced deformation of martensite (magnetoplasticity)*, J. Magn. Magn. Mater. **267**, 325 (2003).
- [98] O. Söderberg, A. Sozinov, and V.K. Lindroos, *Giant magnetostrictive materials*, in: K.H.J. Buschow (Ed.) The Encyclopedia of Materials: Science and Technology Vol. **1**, Elsevier (2004).
- [99] P. Müllner, V.A. Chernenko, M. Wollgarten, and G. Kostorz, *Large cyclic deformation of a Ni-Mn-Ga shape memory alloy induced by magnetic fields*, J. Appl. Phys. **92**, 6708 (2002).
- [100] E. Warburg, *Magnetische Untersuchungen*, Ann. Phys. **13**, 141 (1881).
- [101] P. Debye, *Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur*, Ann. Phys. **81**, 1154 (1926).
- [102] W.F. Giaque, *A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute.*, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1864 (1927).
- [103] A.M. Tishin, *Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions*, in: K.H.J. Buschow (Ed.) Handbook of magnetic materials Vol. 12, Elsevier (1999).
- [104] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration*, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 44 (1999).
- [105] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Thermodynamics of the magnetocaloric effect*, Phys. Rev. B **64**, 144406 (2001).
- [106] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Giant magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$* , Phys. Rev. Lett. **78**, 4494 (1997).
- [107] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *$Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$: An extremum material*, Adv. Mat. **13**, 683 (2001).

- [108] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications*, Nature **415**, 150 (2002).
- [109] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~ 20 to ~ 290 K*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3299 (1997).
- [110] O. Tegus, E. Brück, L. Zhang, Dagula, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Magnetic-phase transitions and magnetocaloric effects*, Physica B **319**, 174 (2002).
- [111] S.Yu. Dankov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr., *Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium*, Phys. Rev. B **57**, 3478 (1998).
- [112] M.P. Annaorazov, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, and A.Kh. Dvoretov, *Anomalously high entropy change in FeRh alloy*, J. Appl. Phys. **79**, 1689 (1996).
- [113] S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, and A.L. Tyurin, *The magnetocaloric effect in Fe₄₉Rh₅₁ compound*, Phys. Lett. A **148**, 363 (1990).
- [114] V.V. Ivchenko, V.K. Pecharsky, and K.A. Gschneidner, Jr., *Magnetothermal properties of Dy₅(Si_xGe_{1-x})₄ alloys*, Adv. Cryog. Eng. A **46**, 405 (2000).
- [115] L. Morellon, C. Magen, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, and C. Ritter, *Magnetocaloric effect in Tb₅(Si_xGe_{1-x})₄*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1318 (2001).
- [116] S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ itinerant-electron metamagnetic compounds*, Appl. Phys. Lett. **81**, 1276 (2002).
- [117] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides*, Phys. Rev. B **67**, 104416 (2003).
- [118] H. Wada and Y. Tanabe, *Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sb_x*, Appl. Phys. Lett. **79**, 3302 (2001).
- [119] J. Marcos, A. Planes, Ll. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, and B. Martínez, *Magnetic field induced entropy change and magnetoplasticity in Ni-Mn-Ga alloys*, Phys. Rev. B **66**, 224413 (2002).
- [120] A.A. Cherechukin, T. Tagaki, M. Matsumoto, and V.D. Buchel'nikov, *Magnetocaloric effect in Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga Heusler alloys*, Phys. Lett. A **326**, 146 (2004).
- [121] F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, and G.-H. Wu, *Large magnetic entropy change in Ni_{52.6}Mn_{23.1}Ga_{24.3} single crystal*, Phys. Rev. B **64**, 132412 (2000).
- [122] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, and D. Schlögl, *Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in Ni₅₅Mn₂₀Ga₂₅ single crystals*, Phys. Rev. B **72**, 094435 (2005).
- [123] S. Stadler, M. Khan, J. Mitchell, N. Ali, A.M. Gomes, I. Dubenko, A.Y. Takeuchi, and A.P. Guimarães, *Magnetocaloric properties of Ni₂Mn_{1-x}Cu_xGa*, Appl. Phys. Lett. **88**, 192511 (2006).
- [124] K.G. Sandeman, R. Daou, S. Özcan, J.H. Durrel, N.D. Mathur, and D.J. Fray, *Negative magnetocaloric effect from highly sensitive metamagnetism in CoMnSi_{1-x}Ge_x*, arXiv: cond-mat/0603858 (2006).
- [125] Y.Q. Zhang and Z.D. Zhang, *Giant magnetoresistance and magnetocaloric effects of the Mn_{1.82}V_{0.18}Sb compound*, J. Alloys Comp. **365**, 35 (2004).

- [126] M.A. Continentino and A.S. Ferreira, *Pomeranchuk effect in unstable materials based on YbInCu_4* , Phys. Rev. B **69**, 233104 (2004).
- [127] M.A. Continentino and A.S. Ferreira, *A solid state Pomeranchuk refrigerator*, Cryogenics **45**, 331 (2005).
- [128] F.-X. Hu, B.-G. Shen, J.-R. Sun, and G.-H. Wu, *Large magnetic entropy change in a Heusler alloy $\text{Ni}_{52.6}\text{Mn}_{23.1}\text{Ga}_{24.3}$ single crystal*, Phys. Rev. B **64**, 132412 (2001).
- [129] J. Marcos, Ll. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, and A. Labarta, *Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*, Phys. Rev. B **68**, 094401 (2003).
- [130] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, and A. Paoluzi, *Giant entropy change at the occurrence of structural and magnetic transitions in the $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$ Heusler alloy*, Eur. Phys. J. B **32**, 303 (2003).
- [131] X. Zhuo, W. Li, H.P. Kunkel, and G. Williams, *A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni-Mn-Ga) - a promising new system for magnetic refrigeration*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, L39 (2004).
- [132] V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Jr., *Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials*, J. Appl. Phys. **90**, 4614 (2001).
- [133] K.A. Gschneidner, Jr. and V.K. Pecharsky, *Magnetocaloric materials*, Annu. Rev. Mater. Sci. **30**, 387 (2000).
- [134] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, and A.O. Tsokol, *Recent developments in magnetocaloric materials*, Rep. Prog. Phys. **68**, 1479 (2005).
- [135] M. Földeàki, R. Chahine, and T.K. Bose, *Magnetic measurements: A powerful tool in magnetic refrigerator design*, J. Appl. Phys. **77**, 3528 (1995).
- [136] A. Giguère, M. Földeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, A. Frydman, and J.A. Barclay, *Direct measurement of the "giant" adiabatic temperature change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$* , Phys. Rev. Lett. **83**, 2262 (1999).
- [137] K.A. Gschneidner, Jr., V.K. Pecharsky, E. Brück, H.G.M. Duijn, and E.M. Levin, *Comment on "Direct measurement of the 'giant' adiabatic temperature change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ "*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4190 (2000).
- [138] J.R. Sun, F.X. Hu, and B.G. Shen, *Comment on "Direct measurement of the 'giant' adiabatic temperature change in $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ "*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4191 (2000).
- [139] Ll. Mañosa, M. Bou, C. Calles, and A. Cirera, *Low-cost differential scanning calorimeter*, Am. J. Phys. **64**, 283 (1996).
- [140] J. Marcos, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, A. Planes, and Ll. Mañosa, *A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions*, Rev. Sci. Instr. **74**, 4768 (2003).
- [141] Ch. Somsen. *Magnetowiderstand von granularen 3d-Übergangmetalllegierungen* Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Duisburg, (1997).
- [142] Ch. Somsen. *Strukturelle Untersuchungen an Ni-reichen Ni-Ti Formgedächtnislegierungen*. Dissertation, Universität-Gesamthochschule Duisburg, (2001).
- [143] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, and D.B. de Mooij, *Magnetic and magneto-optical properties of Heusler alloys of the type $\text{Ni}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sn}$* , J. Magn. Mater. **40**, 339 (1984).

- [144] A.G. Gavriluk, G.N. Stepanov, V.A. Sidorov, and S. M. Irkaev, *Hyperfine magnetic fields and Curie temperature in the Heusler alloy Ni_2MnSn at high pressure*, J. Appl. Phys. **79**, 2609 (1995).
- [145] W. Kleber, H.-J. Bautsch und J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik Berlin - München, 17. Auflage (1990).
- [146] E. Duman, M. Acet, Y. Elerman, A. Elmali, and E.F. Wassermann, *Magnetic interactions in $Pr_{1-x}Tb_xMn_2Ge_2$* , J. Magn. Magn. Mater. **238**, 11 (2002).
- [147] I. Nowik, I. Felner, and E.R. Bauminger, *Phase transitions of europium valency and manganese magnetic order and thermal hysteresis phenomena in $EuMn_2Si_{2-x}Ge_x$* , Phys. Rev. B **55**, 3033 (1997).
- [148] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Oxford University Press, Oxford (2001).
- [149] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, *Magnetic and martensitic transformations of $NiMnX$ ($X=In,Sn,Sb$) ferromagnetic shape memory alloys*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4358 (2004).
- [150] P.J. Brown, A.P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K.R.A. Ziebeck, *The magnetic and structural properties of the magnetic shape memory compound $Ni_2Mn_{1.44}Sn_{0.56}$* , J. Phys.: Condens. Matter **18**, 2249 (2006).
- [151] J. Ortin and A. Planes, *Thermodynamics of thermoelastic transformations*, Acta Metall. **37**, 1433 (1989).
- [152] E. Krén, E. Nagy, I. Nagy, L. Pál, and P. Szabá, *Structures and phase transformations in the Mn-Ni system near equiatomic concentration*, J. Phys. Chem. Solids **29**, 101 (1968).
- [153] A.T. Zayak, P. Entel, J. Enkovaara, A. Ayuela, and R.M. Nieminen, *First-principles investigations of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **68**, 132402 (2003).
- [154] Y. Lee, J.Y. Rhee, B.N. Harmon, *Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa* , Phys. Rev. B **66**, 054424 (2002).
- [155] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, and E.F. Wassermann, *Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 865 (2006).
- [156] A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, P. Entel, and K.M. Rabe, *e/a dependence of the lattice instability of cubic Heusler alloys from first principles*, Appl. Phys. Lett. **88**, 111903 (2006).
- [157] O. Heczko and L. Straka, *Compositional dependence of structure, magnetization and magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys*, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2045 (2004).
- [158] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, and P. Bruno, *First-principles calculation of the intersublattice exchange and Curie temperatures of the full Heusler alloys Ni_2MnX ($X=Ga,In,Sn,Sb$)*, Phys. Rev. B **70**, 024427 (2004).
- [159] W. Pepperhoff and M. Acet, *Constitution and magnetism of iron and its alloys*, Springer, Berlin (2001).
- [160] K.A. Kilian and R.H. Victoria, *Electronic structure of Ni_2MnIn for use in spin injection*, J. Appl. Phys. **87**, 7064 (2000).

- [161] S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, and Y. Elerman, to be published.
- [162] V.V. Khovaiño, T. Takagi, J. Tani, R.Z. Levitin, A.A. Cherechukin, M. Matsumoto, and R. Note, *Magnetic properties of $Ni_{2.18}Mn_{0.82}Ga$ Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition*, Phys. Rev. B **65**, 092410 (2002).
- [163] P.J. Brown, A.Y. Bargawi, J. Crangle, K.-U. Neumann, and K.R.A. Ziebeck, *Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition on Ni_2MnGa* , J. Phys.: Condens. Matter **11**, 4715 (1999).
- [164] T. Kaneko, H. Yoshida, S. Abe, and K. Kamigaki, *Pressure effect on the Curie point of the Heusler alloys Ni_2MnSn and Ni_2MnSb* , J. Appl. Phys. **52**, 2046 (1981).
- [165] T. Kanomata, K. Shirakawa, and Kaneko, *Effect of hydrastatic pressure on the Curie-temperature of the Heusler alloys Ni_2MnZ ($Z=Al, Ga, In, Sn$ and Sb)*, J. Magn. Magn. Mater. **65**, 76 (1987).
- [166] V.V. Kokorin, I.A. Osipenko, and T.V. Shirina, *Phase transitions in alloys $Ni_2MnGa_xIn_{1-x}$* , Phys. Met. Metall. **67**, 173 (1989).
- [167] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, *Magnetic and structural phase transitions in Heusler type alloys $Ni_2MnGa_{1-x}In_x$* , J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5259 (2004).
- [168] A. Ayuela, J. Enkovaara and R.M. Nieminen, *Ab initio study of tetragonal variants in Ni_2MnGa alloy*, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 5325 (2002).
- [169] F. Xiong, Y. Liu, and E. Pagounis, *Fracture mechanism of a Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloy single crystal*, J. Magn. Magn. Mater. **285**, 410 (2005).
- [170] A.A. Likhachev and K. Ullakko, *Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in Ni-Mn-Ga shape memory alloy*, Phys. Lett. A **275**, 142 (2000).
- [171] S. Wirth, A. Leithe-Jasper, A.N. Vasil'ev, and J.M.D. Coey, *Structural and magnetic properties of Ni_2MnGa* , J. Magn. Magn. Mater. **167**, L7 (1997).
- [172] F.Q. Zhu, F.Y. Yang, C.L. Chien, L. Ritchie, G. Xiao, and G.H. Wu, *Magnetic and thermal properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloy with martensitic transition near room temperature*, J. Magn. Magn. Mater. **288**, 79 (2005).
- [173] V.A. Chernenko, E. Cesari, V. Khovaiño, J. Pons, C. Seguí, and T. Takagi, *Intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga studied under magnetic field*, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 871 (2005).
- [174] C. Seguí, V.A. Chernenko, J. Pons, E. Cesari, V. Khovaiño, and T. Takagi, *Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga single crystal*, Acta Mater. **53**, 111 (2005).
- [175] V.V. Kokorin, A.O. Perekos, A.A. Tshcherba, O.M. Babiy, and T.V. Efimova, *Intermartensitic phase transitions in Ni-Mn-Ga alloy, magnetic field effect*, J. Magn. Magn. Mater. **302**, 34 (2006).
- [176] E. Obrado, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Stability of the bcc phase of Cu-Al-Mn shape-memory alloys*, Phys. Rev. B **56**, 20 (1997).
- [177] V.V. Khovaiño, K. Oikawa, T. Abe, and T. Tagaki, *Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$* , J. Appl. Phys. **93**, 8483 (2003).

- [178] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napolitano, A. Paoluzi, L. Pareti, and M. Solzi, *Composition dependence of magnetic and magnetothermal properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys*, J. Magn. Mater. **272**, 2111 (2004).
- [179] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, Nature **439**, 957 (2006).
- [180] Y. Deng and G.S. Ansell, *Investigation of thermoelastic martensitic transformation in a Cu-Zn-Al alloy*, Acta Metall. **38**, 69 (1990).
- [181] Y. Deng and G.S. Ansell, *Boundary friction for thermoelastic martensitic transformations*, Acta Metall. Mater. **39**, 1995 (1991).
- [182] W.-H. Wang, J.-L. Chen, Z.H. Liu, G.-H. Wu, and W.-S. Zhan, *Thermal hysteresis and friction of phase boundary motion in ferromagnetic $Ni_{52}Mn_{23}Ga_{25}$* , Phys. Rev. B **65**, 012416 (2001).
- [183] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida, *Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$* , Appl. Phys. Lett. **88**, 132505 (2006).
- [184] K. Oikawa, W. Ito, Y. Imano, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Effect of magnetic field on martensitic transition in $Ni_{46}Mn_{41}Sn_{13}$* , Appl. Phys. Lett. **88**, 122507 (2006).
- [185] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita, K. Ishida, S. Okamoto, O. Kitakami, and T. Kanomata, *Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type $Ni_{43}Co_7Mn_{39}Sn_{11}$* , Appl. Phys. Lett. **88**, 192513 (2006).
- [186] I.E. Dikshtein, D.I. Ermakov, V.V. Koledov, L.V. Koledov, T. Takagi, A.A. Tulaikova, A.A. Cherechukin, and V.G. Shavrov, *Reversible structural phase transition in Ni-Mn-Ga alloys in a magnetic field*, JETP Lett. **72**, 373 (2000).
- [187] A.D. Bozhko, A.N. Vasil'ev, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.V. Koledov, S.M. Seletski, A.A. Tulaikova, A.A. Cherechukin, V.G. Shavrov, and V.D. Buchel'nikov, *Magnetic and structural phase transitions in the shape-memory ferromagnetic alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$* , JETP **88**, 954 (1999).
- [188] K. Inoue, K. Enami, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, Y. Morii, Y. Matsuoka, and K. Inoue, *Magnetic-field-induced martensitic transformation in Ni_2MnGa -based alloys*, J. Phys. Soc. Japan **69**, 3485 (2000).
- [189] L. Morellon, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, J. Blasco, B. García-Landa, Z. Arnold, and F. Albertini, *Magnetic-field-induced structural phase transition in $Gd_5(Si_{1.8}Ge_{2.2})$* , Phys. Rev. B **58**, R14721 (1998).
- [190] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *Giant magnetotransport phenomena in filling-controlled Kondo lattice system: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , J. Phys. Soc. Japan **63**, 3931 (1994).
- [191] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomoika, T. Arima, and Y. Tokura, *A structural phase transition induced by an external magnetic field*, Nature London **373**, 407 (1995).
- [192] C.P. Bean and D.S. Rodbell, *Magnetic disorder as a first-order phase transition*, Phys. Rev. **126**, 104 (1962).
- [193] A. Zięba, Y. Shapira, and S. Foner, *Magnetic phase diagram of MnAs: Effect of magnetic field on structural and magnetic transitions*, Phys. Lett. A **91**, 243 (1982).

- [194] P. Entel, M.E. Gruner, W.A. Adeagbo, and A.T. Zayak, *Magnetic field-induced changes in magnetic shape memory alloys*, to be published (ESOMAT06).
- [195] J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P.G. Radaelli, and J.B. Goodenough, *Structural transformation induced by magnetic field and "colossal-like" magnetoresistance response above 313 K in MnAs*, Phys. Rev. Lett. **90**, 097203 (2003).
- [196] X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, E. Duman, M. Acet, and E.F. Wassermann, *Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn*, submitted to J. Magn. Magn. Mater. (ESOMAT06).
- [197] E. Brück, H. Nakotte, F.R. de Boer, P.F. de Châtel, H.P. van der Meulen, J.J.M. Franse, A.A. Menovsky, N.H. Kim-Ngan, L. Havela, V. Sechovsky, J.A.A.J. Perenboom, N.C. Tuan, and J. Šebek, *Electronic properties of UNiAl in high magnetic fields*, Phys. Rev. B **49**, 8852 (1994).
- [198] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Entropy change and magnetocaloric effect in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$* , Phys. Rev. B **66** 100401(R) (2002).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. em. E.F. Wassermann für die Unterstützung und die interessante Fragestellung bedanken, die letzten Endes zu dieser Arbeit geführt haben. Bedanken möchte ich mich auch für die kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit.

Ganz herzlich danke ich Herrn Prof. Dr. M. Acet für die Unterstützung und die kritische Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit. Seine ständige Diskussionsbereitschaft bei der Verwirklichung neuer Ideen, seine langjährige Erfahrung gepaart mit seinem offenen und herzlichen Wesen waren mir eine große Hilfe. Ebenfalls möchte ich mich bei ihm für die Hilfe bei der Verfassung der zahlreichen Publikationen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Farle für die Förderung der Arbeit und die Bereitstellung eines alternierenden Sitzplatzes in seiner Arbeitsgruppe. Obwohl er *wissenschaftlich mit meiner Arbeit nichts zu tun* hatte, durfte ich dennoch seine Räumlichkeiten und Laborräume für *Wassermann-Physik an Klötzen* benutzen.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ll. Mañosa und Herrn Prof. Dr. Antoni Planes für die gute und freundschaftliche Zusammenarbeit während der letzten drei Jahre bedanken. Ohne die fruchtbare Zusammenarbeit mit der Universität Barcelona wäre die Arbeit in dieser Form nicht entstanden. Meinem spanischen Kollegen und Freund Herrn Dipl.-Phys. X. Moya danke ich gleichermaßen für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein Dankeschön geht an Frau Dr. E. Suard und Herrn Dr. B. Ouladdiaf vom Institut Laue-Langevin in Grenoble für die Hilfe bei der Durchführung der Neutronbeugungsexperimente.

Ein besonderer Dank gilt meinem langjährigen Büro-*Antikollegen* und *Fenerli, Mach Tee Fatma!* Herrn Dr. E. Duman, der mir mit zahlreichen Diskussionen über den Magnetismus und den magnetokalorischen Effekt unterstützen zur Seite stand. Ich kenne niemanden, der mehr Angst vor Druckgasflaschen hat als Dich.

Ein großes Dankeschön gilt meinen langjährigen Kommilitonen und Freunden, Herrn Dipl.-Phys. T. Kebe, Herrn Dipl.-Phys. B. Stahlmecke, Herrn Dipl.-Phys. T. Turi, Herrn Dipl.-Phys. R. Peters und Herrn Dipl.-Phys. E. Akyildiz, die einen großen Teil dazu beitrugen, dass mir die Studienzeit in angenehmer Erinnerung bleibt.

Den Herren D. Schädel, Dipl.-Ing. H. Zähres, Dipl.-Ing. M. Vennemann und W. Kunze danke ich für die Durchführung von Werkstattarbeiten und die stete Bereitschaft zur Lösung technischer Probleme jeglicher Art.

Frau S. Schremmer und Herrn P. Hinkel vom Fachbereich Maschinenbau danke ich für die wertvolle Unterstützung bzgl. Werkstoff-kundlicher Fragestellungen, die Hilfe bei der Anfertigung von Schliffbildern und die zahllosen EDX-Analysen. Es war immer sehr angenehm und eine große Freude mit Euch zusammen zu arbeiten.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Teamassistenz der Arbeitsgruppe, Frau S. Grubba, Frau G. Ciolek, Frau H. Mundt und Herrn T. Fridrich für die schnelle Abwicklung aller "finanziellen" Angelegenheiten.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern, Diplomanden und Doktoranden der AG Farle danke ich für die stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Meiner lieben Familie danke ich von ganzen Herzen. Dir Maria, dass Du in den letzten Jahren sehr rücksichtsvoll und unterstützend an meiner Seite standest. Dir Hannah danke ich für die vielen schönen und entspannenden Spielstunden nach langen Arbeitstagen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs GK277 "Struktur und Dynamik heterogener Systeme" gefördert.

Tabellarischer Lebenslauf

Vor- und Zuname : Thorsten Krenke
Geburtsdatum/-ort : 01.04.1976 in Duisburg
Staatsangehörigkeit : Deutsch
Familienstand : Verheiratet, eine Tochter

Schulbildung : 1982-1986 Katholische Grundschule
Salzmannstrasse in Duisburg-Neumühl
1986-1995 Gottfried Wilhelm Leibniz Gesamtschule
in Duisburg-Hamborn
06.1995 Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst : 10.1995-07.1996 3./ Wachbataillon BMVg, Siegburg

Hochschulbildung : 10.1996-04.1999 Grundstudium der Physik
an der Philipps-Universität Marburg
04.1999 Diplom-Vorprüfung
04.1999-10.2001 Hauptstudium der Physik (DII) an der
Gerhard Mercator-Universität Duisburg
10.2001 Diplom-Hauptprüfung

Thema der Diplomarbeit: *Strukturelle
und magnetische Eigenschaften
von (Co/Pt)_n-Schichten und
Leiterbahnen mit senkrechter
magnetischer Anisotropie*

03.2003-07.2006 Promotionsstudium an der Universität
Duisburg-Essen, Standort Duisburg

Beruf : seit 08.2006 Projektingenieur in der Forschungs-
und Entwicklungsabteilung bei
ThyssenKrupp Electrical Steel
Gelsenkirchen

Liste der Veröffentlichungen

1. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys*, Nature Materials **4**, 450-454, (2005).
2. T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys*, Phys. Rev. B **72**, 014412, (2005).
3. T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, and A. Planes, *The nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys*, Phys. Rev. B **73**, 174413, (2006).
4. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M.Acet, O. Garlea, T.A. Lograsso, D.L. Schlagel, and J. Zarestky, *Lattice dynamics and phonon softening in Ni-Mn-Al alloys*, Phys. Rev. B **73**, 064303, (2006).
5. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M.Acet, M. Morin, J. Zarestky, and T.A. Lograsso, *Temperature and magnetic-field dependence of the elastic constants of Ni-Mn-Al magnetic Heusler alloys*, Phys. Rev. B **74**, 024109 (2006).
6. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M.Acet, and E.F. Wassermann, *Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys*, Mat. Sci. Eng. A. **438-440**, 911 (2006).
7. T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, *Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in NiMnIn*, Phys. Rev. B, **75**, 104414 (2007).
8. Y. Oner, O. Kamer, E. Alveroglu, M. Acet, and T. Krenke, *Superconductivity in the Heusler alloy Pd₂YbPb*, J. Alloys Comp., **429**, 64 (2007).
9. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M.Acet, E.F. Wassermann, and T. Krenke, *Cooling and heating by adiabatic magnetization in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ magnetic shape memory alloy*, Phys. Rev. B, **75**, 184412 (2007).
10. T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, Ll. Mañosa, A. Planes, and E.F. Wassermann, *Electronic aspects of the martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys*, J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2788 (2007).
11. T. Krenke, E. Duman, M. Acet, X. Moya, Ll. Mañosa, and A. Planes, *Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn*, J. Appl. Phys., **102**, 033903 (2007).
12. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, E. Duman, M. Acet, and E.F. Wassermann, *Calorimetric study of the inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn*, J. Magn. Magn. Mater., **316**, e527 (2007).

13. A. Planes, Ll. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E.F. Wassermann, *Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys*, J. Magn. Magn. Mater., **310**, 2767 (2007).
14. O. Cakir, I. Dincer, E. Duman, T. Krenke, A. Elmali, and Y. Elerman, *Magnetic properties of the $\text{HoMn}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_6$ compounds*, J. Alloys Comp., **441**, 19 (2007).
15. Ll. Mañosa, X. Moya, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, and E.F. Wassermann, *Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys: Magnetic properties and martensitic transformation*, Mat. Sci. Eng. A, in press.
16. X. Moya, Ll. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet, E.F. Wassermann, M. Morin, V.O. Garlea, T.A. Lograsso, and J.L. Zarestky *Lattice dynamics of Ni-Mn-Al Heusler alloys*, Mat. Sci. Eng. A, in press.
17. S. Aksoy, A. Yucel, Y. Elerman, T. Krenke, M. Acet, and E.F. Wassermann, *The influence of gallium on the magnetocaloric properties of $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$* , J. Alloys Comp., in press.