

**Untersuchung einkristalliner
magnetischer Formgedächtnislegierungen
mittels Ferromagnetischer Resonanz**

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades eines
Diplom-Physikers

vorgelegt von
Christian Schöppner
geb. am 01.07.1982
in Gelsenkirchen

durchgeführt an der Fakultät für Physik
der
Universität Duisburg-Essen
bei
Prof. Dr. M. Farle

Duisburg, im April 2011

*momentan ist richtig - momentan ist gut
es ist ok - alles auf dem weg
es ist sonnenzeit unbeschwert und frei*

Herbert Grönemeyer

Zusammenfassung

Ni-Mn-basierte Heusler Legierungen zeigen bei bestimmten Konzentrationen der Legierungskomponenten einen martensitischen Phasenübergang. Dieser verläuft mit zunehmender Temperatur von der Martensitphase in die Austenitphase. Mit diesem Übergang ist das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffektes verbunden. Durch den martensitischen Übergang und das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffektes können in diesen Legierungen Dehnungen und Längenänderungen von bis zu 10%, durch Anlegen eines Magnetfeldes, erreicht werden.

Die Ursache dafür sind zum einen die feldinduzierte Reorientierung von Martensitvarianten und der feldinduzierte Phasenübergang von der Martensitphase in die Austenitphase. Magnetisch-strukturelle Eigenschaften, insbesondere die magnetische Anisotropie, sind für diese Effekte entscheidend. In verschiedenen Ni-Mn-basierten Legierungen wurden komplexe magnetische Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Temperatur gefunden und verschiedene strukturelle Ordnungen in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung.

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ ist ein Prototyp-System für den feldinduzierten Phasenübergang. Die Möglichkeit dieses Probensystem im Form einkristalliner Partikel herzustellen, erlaubt die Untersuchung der magnetischen und strukturellen Eigenschaften.

In dieser Arbeit wurde die lokale Kristallorientierung in der Martensitphase untersucht, sowie die Ausbildung von Martensitvarianten gezeigt.

Die Magnetisierung einkristalliner Proben wurde sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch in Abhängigkeit eines Magnetfeldes untersucht.

Die Ferromagnetische Resonanz gibt die Möglichkeit, die magnetische Anisotropie einkristalliner Proben zu untersuchen. Eine Charakterisierung der Proben wurde in der Nähe des Phasenübergangs und in der Austenitphase vorgenommen.

Es wurde eine gezielte Bearbeitung von Oberfläche und Form der Proben mit einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop vorgenommen und die Verbesserung der Kristallinität der Proben durch Ausheilen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Abstract

Ni-Mn-based heusler alloys exhibit a martensitic transformation at certain concentrations of the alloying elements. This transformation occurs during heating from martensite to austenite state. The existence of the martensitic transformation yields the magnetic shape memory effect. Ni-Mn-based heusler alloys can achieve field-induced strains and change of length up to 10%. Basically two effects cause these strains. First a field-induced reorientation of martensite variants and second a field-induced phase transformation from martensite to austenite. In various Ni-Mn-based alloys complex magnetic ordering, depending on temperature, and various structures, depending on the chemical composition, were observed.

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ is a prototype system for field induced phase transformation. Studies on single crystal samples can provide detailed information of magnetic-structural properties.

In this work, the local crystal orientation in the martensite phase was investigated, as well as the structural aspects of different martensite variants.

Both the temperature and the magnetic field dependence of the magnetisation of single crystal samples were also investigated.

Ferromagnetic resonance yields the possibility to determine magnetic anisotropies in single crystalline samples. An investigation of such samples was conducted both near the phase transformation and in the austenite state.

A purposeful conditioning of the sample surface and shape was carried out with a focused-ion-beam microscope and refinement of crystallinity of the samples by annealing at different temperatures was investigated.

Symbole

a	kristallografische Achse in orthorombischer Einheitszelle
A_f	Austenit-final Temperature (Austenit-Endtemperatur)
A_s	Austenit-start Temperature (Austenit-Starttemperatur)
b	kristallografische Achse in orthorombischer Einheitszelle
\vec{B}	magnetische Flussdichte(Magnetfeld)
B_{ani}	Anisotropiefeld
B_{aus}	Austauschfeld
B_{hf}	Hochfrequenz-Magnetfeld
B_{ent}	Entmagnetisierungsfeld
B_{ext}	externes Magnetfeld
B_{res}	Resonanzfeld
\vec{B}_{eff}	effektive magnetische Flussdichte(effektive Magnetfeld)
B_{eff}^{uni}	effektives uniaxiales Anisotropiefeld
c	kristallografische Achse in orthorombischer Einheitszelle
d	Gitterebenenabstand
e^-	Elektron
E_{mag}	gesamte magnetische Energie
F	freie Energiedichte
F_{Zee}	Zeemanenergie
$F_{Kristall}$	Beitrag zur freien Energiedichte der Kristallanisotropie
F_{Form}	Beitrag zur freien Energiedichte der Formanisotropie
F_{Ver-sp}	Beitrag zur freien Energiedichte der Verspannungsanisotropie
F_{tet}	Freie Energiedichte der tetragonalen Gitterstruktur
F_{kub}	Freie Energiedichte der kubischen Gitterstruktur
g	Landée-Faktor
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum
\vec{H}	Magnetfeld
K_u	uniaxiale Anisotropiekonstante
K_2	Anisotropiekonstante zweiter Ordnung
K_4	Anisotropiekonstante vierter Ordnung
K_{eff}^{uni}	effektive uniaxiale Anisotropiekonstante
\vec{M}	Magnetisierung
M_f	Martensit-final Temperature (Martensit-Endtemperatur)
M_s	Martensit-start Temperature (Martensit-Starttemperatur)
M_S	Sättigungsmagnetisierung
N_x	Element Entmagnetisierungstensor
N_y	Element Entmagnetisierungstensor

N_z	Element Entmagnetisierungstensor
T_c	Curie-Temperatur
T_c^M	Curie-Temperatur der Martensitphase
ΔT	Weite der Umwandlungshysterese
x	kartesische Koordinatenachse
X	Legierungskomponente
y	kartesische Koordinatenachse
Y	Legierungskomponente
z	kartesische Koordinatenachse
Z	Legierungskomponente
γ	gyromagnetisches Verhältnis
δ	Phasendifferenz
ϵ_0	tetragonale Verzerrung
Θ_B	Braggwinkel
λ	Wellenlänge
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_0	magnetische Feldkonstante
ν	Frequenz
σ_{ext}	von aussen angelegte mechanische Spannung
σ_{mag}	magnetisch induzierte Spannung
σ_{tw}	Spannung durch Zwillingsstruktur
ϕ_b	Oberflächenreliefwinkel
Φ_M	Potential des Entmagnetisierungsfeldes
χ	Hochfrequenzsuszeptibilität
ω	Kreisfrequenz
ω_{res}	Resonanzfrequenz

Abkürzungen

DG	Domänengrenze
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (Beugung rückgestreuter Elektronen)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ESR	Elektronenspin Resonanz
FC	Field-Cooled (in Feld eingekühlter Probenzustand)
FH	Field-Heated (in Feld erwärmter Probenzustand)
FGE	Formgedächtnis Effekt
FIB	Focused Ion Beam (Fokussierte Ionenstrahl Mikroskop)
FIR	Feldinduzierte Reorientierung (von Martensitvarianten)
FIT	Feldinduzierte Transformation (zwischen Martensit- und Austenitphase)
FMR	Ferromagnetische Resonanz
IFW	Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
MAD	mean angle deviation (mittlere Winkelabweichung bei EBSD-Messungen)
MAE	Magnetische Anisotropie Energie
MFGE	magnetischer Formgedächtnis Effekt
MFGL	magnetische Formgedächtnislegierung
REM	Rasterelektronenmikroskop
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device (supraleitendes quanten-interferenz Instrument)
VG	Variantgrenze
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)
ZFC	Zero-Field-Cooled (ohne Feld eingekühlter Probenzustand)
ZG	Zwillingsgrenze

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen	2
2.1	Die martensitische Umwandlung	2
2.2	Strukturelle und magnetische Eigenschaften Nickel-Mangan basierter Heusler Legierungen	6
2.3	Der magnetische Formgedächtniseffekt	8
2.4	Magnetische Anisotropie	12
2.4.1	Kristallanisotropie	14
2.4.2	Formanisotropie	16
2.4.3	Verspannungsanisotropie	17
3	Das Probensystem Ni₄₅Mn₃₇In₁₃Co₅	19
4	Auswahl der untersuchten Proben	20
5	Experimentelle Methoden	22
5.1	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	23
5.2	Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)	24
5.2.1	Aufbau	24
5.2.2	Theorie	25
5.3	Magnetisierungsmessungen	27
5.3.1	Theorie	27
5.3.2	Aufbau	29
5.4	Ferromagnetische Resonanz (FMR)	30
5.4.1	Theorie	31
5.4.2	Aufbau	34
6	Ergebnisse und Diskussion	37
6.1	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	37
6.2	Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)	39
6.2.1	Einheitszelle für Analyse der Kikuchi-Linien	39
6.2.2	Indizierung der Kikuchi-Linien	41
6.2.3	Untersuchung der Kristallinität der Proben	42
6.2.4	Die Informationstiefe der EBSD	52
6.3	Magnetisierungsmessungen	54
6.3.1	M(T) in Pulverprobe	54
6.3.2	M(T) von Einzelpartikelproben	59
6.3.3	M(T) von Pulverproben in Abhängigkeit von externen Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke	62

6.3.4	M(H) von Einzelpartikelproben	64
6.4	Ferromagnetische Resonanz (FMR)	69
6.4.1	Einzelpartikelprobe	69
6.4.2	Ferromagnetische Resonanz an Einkristallprobe	77
6.5	Optimierung der Oberfläche und Form der Partikel	83
6.5.1	Bearbeitung von Form und Fläche in einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop	83
6.5.2	Ausheilen der Proben	89
7	Zusammenfassung und Ausblick	94
	Literatur	97
	Danksagung	102
	Erklärung	105

1 Motivation

Magnetische Formgedächtnislegierungen (MFGL) sind vielversprechende aktive Materialien, welche zum Beispiel als Aktoren oder Sensoren Einsatz finden können, da sie magnetfeldinduzierte Dehnungen um bis zu 10% erreichen [1]. Seit Anfang der 1990er Jahre ist das Zusammenwirken von ferromagnetischer Ordnung und martensitischer Umwandlung in Heusler Legierungen durch die Arbeit von Ullako et.al. bekannt. In dieser Arbeit wurde die Kontrolle des Formgedächtniseffektes (FGE) durch externe Magnetfelder untersucht [2].

Die martensitische Umwandlung erfolgt von einer Hochtemperaturphase (Austenitphase) höherer Symmetrie in eine Tieftemperaturphase (Martensitphase) reduzierter Symmetrie. Dieser Übergang erfolgt hysteretisch in einem Temperaturbereich von mehreren 10K.

Die Mechanismen für magnetfeldinduzierte Dehnungen in MFGL sind zum einen die feldinduzierte Reorientierung von Martensitvarianten (FIR) durch Zwillingsgrenzenverschiebung [3] und zum anderen eine feldinduzierte martensitische Transformation (FIT) [4; 5]. Dabei sind für die FIR zwei physikalische Größen wichtig. Zum einen eine hohe magnetische Anisotropie Energiedichte (MAE) und zum anderen eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_s . Für eine möglichst große Dehnung ist das Vorhandensein einer einkristallinen Probe nötig [6; 7]. Abgesehen von Ni_2MnGa findet eine martensitische Transformation in Ni-Mn-basierten MFGL nur in nicht-stöchiometrischen Heusler Legierungen bestimmter Konzentrationen statt. Die Transformationstemperaturen sowie die magnetischen Eigenschaften sind stark von den chemischen Zusammensetzungen abhängig [6; 8].

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ ist ein Prototypsystem zur Nutzung der FIT. Dies beruht vor allem auf einem großen Unterschied der Sättigungsmagnetisierung in Austenit- und Martensitphase. An vorhandenen einkristallinen Proben [9] sind nun Untersuchungen der magnetischen Anisotropie möglich. Messungen der Ferromagnetischen Resonanz (FMR) sollten nun zum ersten mal an $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ durchgeführt werden.

Bisherige Untersuchungen mittels FMR beschränkten sich auf einkristalline Proben von NiMnGa [10] und Pulverproben an NiMnSn und NiMnIn [11].

Magnetisierungsmessungen wurden vielfach an NiMn-basierten Heusler Legierungen durchgeführt (siehe z.B. [12; 13] [7]). Ziel dieser Arbeit war es auch zu untersuchen, ob diese sich auf die vorliegenden Partikelproben übertragen lassen.

2 Grundlagen

2.1 Die martensitische Umwandlung

Unter einer martensitischen Umwandlung versteht man einen diffusionslos stattfindenden korrelierten Festkörper-Festkörper-Phasenübergang erster Ordnung. Anfangs und Endprodukt weisen verschiedene Symmetrie auf. Man unterscheidet die Hochtemperaturphase (Austenitphase) und die Tieftemperaturphase (Martensit). Die Austenitphase weist dabei zumeist eine höhere Symmetrie als die Martensitphase auf [14]. Die Namensgebung der Tieftemperaturphase, sowie der Umwandlung, geht auf den deutschen Metallurgen Adolf Karl Gottfried Martens (*1850 †1914) zurück, der Ende des 19. Jahrhunderts die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen an martensitischen Stählen durchgeführt hat. Die Hochtemperaturphase wird nach dem Metallurgen Sir William Chandler Roberts-Austen (*1843 †1902) benannt.

Eine diffusionslose Umwandlung ist im allgemeinen durch eine Kombination von Scherungen, Dillatationen sowie durch ein sogenanntes Shuffle des Hochtemperaturgitters charakterisiert. Dabei wird der Martensit im Falle der Scherung entlang bestimmter Ebenen geschert, wobei innerhalb dieser Scherebene alle Vektoren im Bezug auf ihre Länge und Richtung erhalten bleiben. Deswegen wird diese Ebene auch als invariante Ebene bezeichnet. Bei der Umwandlung entsteht der Martensit innerhalb der Austenitmatrix und die Scherebene ist in diesem Fall die Grenzebene. Sie wird als Habitus-Ebene bezeichnet. Im Falle eines Shuffle verschieben oder verdrehen sich Untergitter gegeneinander [15]. Durch Scherungen nimmt die elastische Verzerrungsenergie zu, durch Shuffle-Prozesse wird im wesentlichen eine Grenzschnittenergie aufgebaut. Daher kann die martensitische Umwandlung von allen anderen diffusionslosen Umwandlungen dadurch unterschieden werden, dass der dominante Umwandlungsmechanismus die Scherung des Gitters ist und Kinetik und Morphologie durch die Verzerrungsenergie bestimmt sind [16]. Als Phasenübergang erster Ordnung ist die martensitische Umwandlung durch Keimbildung und Keimwachstum bestimmt, wobei Gitterfehlstellen im Austenitgitter als Keime für die Martensitbildung dienen. Die martensitische Umwandlung ist in dem Sinne eine korrelierte Umwandlung, als dass sich die Abstände der Atome zueinander nur wenig ändern und die Umgebung für jedes Atom unverändert bleibt. Die Verschiebung der Atomlagen entspricht lediglich einem Bruchteil der interatomaren Abstände [16].

Bei Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen findet die Umwandlung von der kubischen Austenitphase in eine allgemein orthorhombische oder tetragonale Phase statt. Da Austenit- und Martensitphase unterschiedliche Symmetrien und im Allgemeinen verschiedene Volumina besitzen, entstehen während der

Umwandlung große innere Spannungen.

Die Ausbildung der tetragonalen c -Achse kann gleichberechtigt entlang der drei kubischen $\{001\}$ Achsen erfolgen, da diese symmetrisch äquivalent sind. Diese drei verschiedenen Orientierungen werden Martensit-Varianten genannt und sind durch Variantengrenzen (VG) getrennt. Da die Verzerrungen verschiedener Varianten verschieden orientiert sind, muss dieses an den Variantengrenzen kompensiert werden. Durch Verformung der Martensitvarianten erfolgt die Minimierung der Verzerrungsenergie. Die notwendige Verformung erfolgt durch Zwillingsbildung auf den sechs $\{110\}$ -Ebenen, was einem elastischen Abbau der Verzerrungsenergie entspricht. In jeder Martensitvariante erfolgt Zwillingsbildung auf den beiden $\{110\}$ -Ebenen, welche die c -Achse schneiden, wodurch innerhalb einer Variante zwischen zwei Domänen unterschieden werden kann. Dies ist in Abbildung 1 dargestellt.

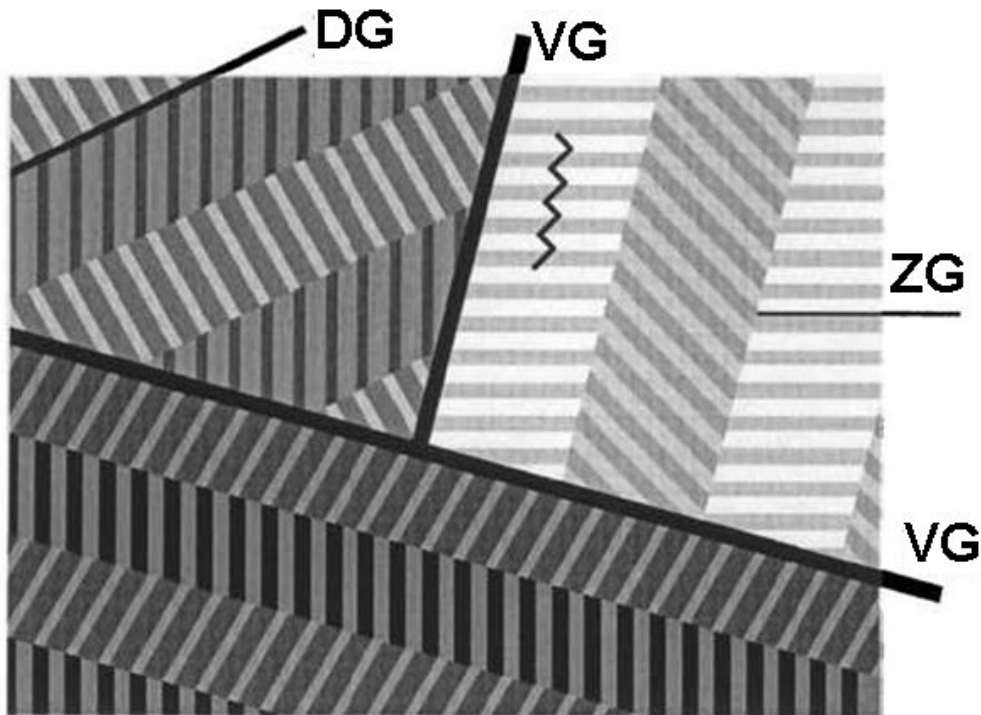


Abbildung 1: Mikrostruktur der Martensitphase: Der Austenit-Einkristall wandelt in den Martensit um, unter Bildung von Varianten die durch Variantengrenzen (VG) getrennt werden. Innerhalb der Varianten bilden sich Domänen welche durch Domänengrenzen (DG) getrennt sind. Domänen enthalten Zwillinge, welche durch Zwillingsgrenzen (ZG) voneinander getrennt sind. An den Zwillingsgrenzen verläuft die c -Achse entlang einer Zick-Zack-Linie (nach [17])

Innerhalb der Domänen verlaufen die c -Achsen in Form einer Zick-Zack-

Linie, was in Abbildung 2 am Beispiel eines AC-Zwillings dargestellt ist. AC-Zwilling verweist hierbei auf die kristallografischen Achsen, welche durch die Zwillingsgrenze geschnitten werden, sowie auf die Ausrichtung der jeweiligen Einheitszelle.

Desweiteren ist ein Oberflächen-Reliefwinkel φ_b dargestellt. Dieser bezieht sich auf das Oberflächenrelief, welches an polierten Oberflächen einer Probe in der Martensitphase beobachtet werden kann [12; 18; 17].

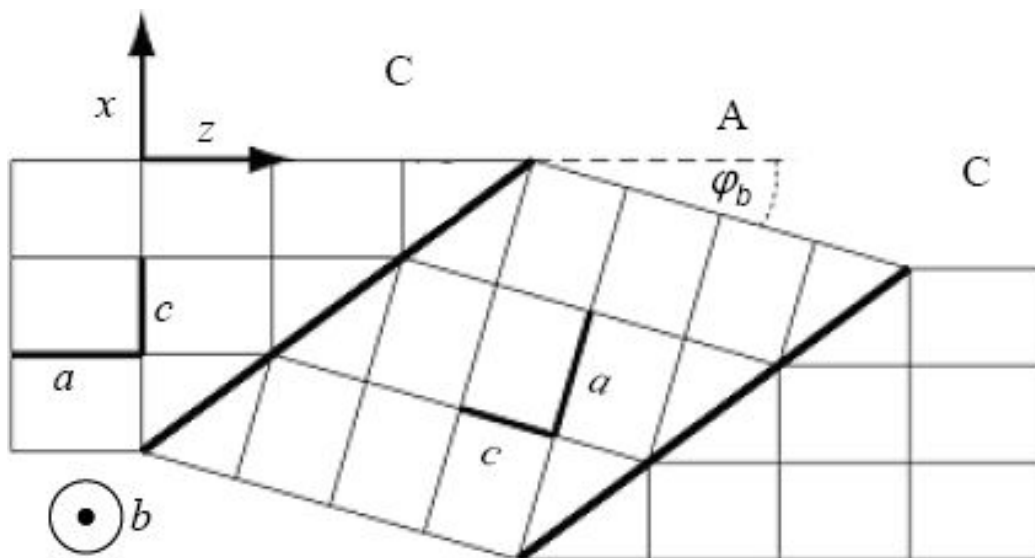


Abbildung 2: schematische Darstellung der Struktur und Orientierung der Martensit-Zwillingsstruktur an einer $\{100\}$ -Ebene am Beispiel von AC-Zwillingsgrenzen. Die orthorhombische Einheitszelle ist angedeutet und der Zick-Zack-Verlauf der c-Achse dargestellt. [18]

Der Oberflächenreliefwinkel φ_b beträgt für NiMnGa wenige Grad und ist in der Abbildung überproportional dargestellt [18].

Während der martensitischen Umwandlung ändern sich eine Reihe physikalischer Größen, wie Magnetisierung oder Dehnung bzw. Verzerrung. Durch temperaturabhängige Messungen dieser Größen können die charakteristischen Umwandlungstemperaturen bestimmt werden. Ein solcher Temperaturverlauf ist in Abbildung 3 schematisch für den Bereich der martensitischen Umwandlung gezeigt.

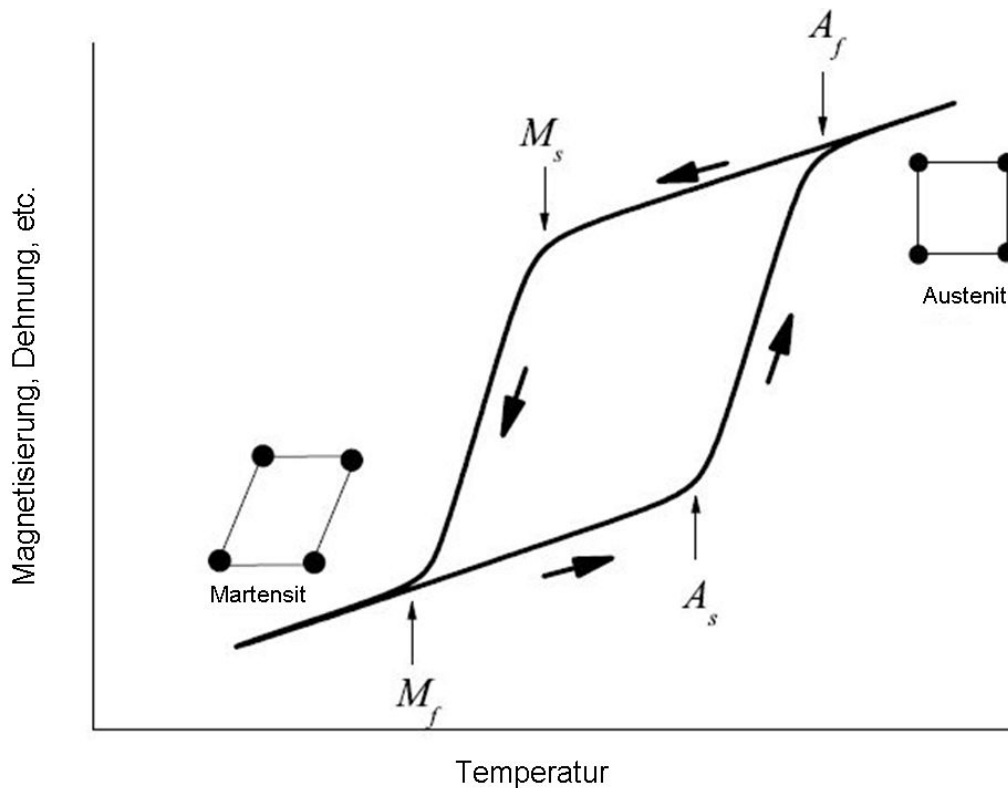


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit physikalischer Größen während der martensitischen Umwandlung. Die Anfangs- und Endtemperaturen der jeweiligen Umwandlung sind mit M_s , M_f , A_s und A_f bezeichnet. (nach [12])

Vier Temperaturen sind für den Verlauf der martensitischen Umwandlung charakteristisch, M_s , M_f , A_s und A_f , die jeweils den Anfangs- und Endpunkt der Hin- bzw. Rückumwandlung bezeichnen. Von der Hochtemperaturphase kommend, bezeichnet M_s diejenige Temperatur bei der die Bildung des Martensits innerhalb der Austenitmatrix beginnt und M_f diejenige, bei der die Martensitbildung abgeschlossen ist. Entsprechendes gilt für die Rückumwandlung. Das gezeigte hysteretische Verhalten wird durch die nötige Unterkühlung bzw. Überhitzung bei der Umwandlung hervorgerufen. Die Keimbildungsenergie wird von der Verzerrungsenergie bei der Martensitbildung bestimmt und bestimmt daher die nötige Unterkühlung und Überhitzung. Die Größe der Hysterese wird durch

$$\Delta T = A_f - M_s \quad (1)$$

angegeben. Sie spielt für die mögliche Anwendung des induzierten Phasenüber-

gangs durch ein externes Magnetfeld eine entscheidende Rolle, wie in Abschnitt 2.3 dargestellt ist.

2.2 Strukturelle und magnetische Eigenschaften Nickel-Mangan basierter Heusler Legierungen

Heusler Legierungen sind (zumeist) ternäre Legierungen, welche in stöchiometrischer Zusammensetzung X_2YZ in der Austenitphase eine Cu_2MnAl -Struktur besitzen, die auch als $L2_1$ -Struktur bezeichnet wird. In Abbildung 4a) ist die $L2_1$ -Struktur zusammen mit der B2-Struktur dargestellt. Die $L2_1$ Struktur besteht aus vier ineinander gestellten kubisch-flächenzentrierten Gittern, welche um jeweils $\frac{1}{4}$ entlang der Raumdiagonalen verschoben sind [19].

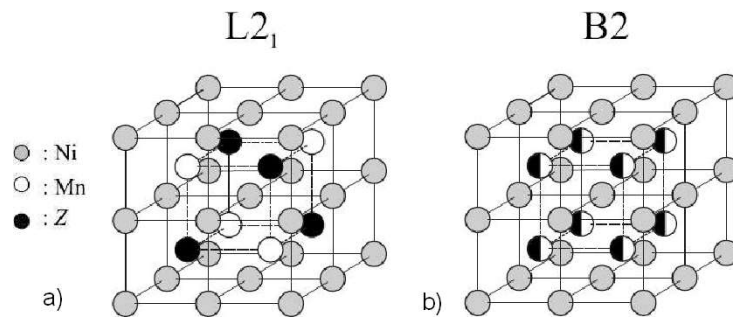


Abbildung 4: a) $L2_1$ -Struktur einer ternären Heusler Legierung (Cu_2MnAl -Struktur) b) $B2$ -Struktur nicht-stöchiometrischer Heusler Legierungen ($CsCl$ -Struktur) [12]

Von den stöchiometrischen Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen zeigt nur Ni_2MnGa einen martensitischen Übergang und den damit verbundenen Formgedächtniseffekt. Alle anderen Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen die eine martensitische Umwandlung zeigen, besitzen nicht-stöchiometrische Zusammensetzungen XYZ . Dabei sind X und Y Übergangsmetalle und Z Elemente der III-V Hauptgruppe [7]. Diese nicht-stöchiometrischen Legierungen weisen in der Austenitphase eine $CsCl$ - oder $B2$ -Struktur auf, wie sie in Abbildung 4b) gezeigt ist [13].

Beim Übergang in die Martensitphase geht die Gitterstruktur von der kubischen $L2_1$ -Phase je nach Z-Element und seiner Konzentration in die tetragonale $L1_0$ -Phase oder in eine modulierte tetragonale Phase über. In verschiedenen Arbeiten, konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Martensitphase auch von der Valenzelektronenkonzentration $\frac{e}{a}$ abhängig ist (siehe z.B. [20; 21]). Dabei zeigen Legierungen einer Reihe wie $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ eine

starke Abhängigkeit von M_s bezüglich der Konzentration x und dem damit verbundenen Wert für $\frac{c}{a}$.

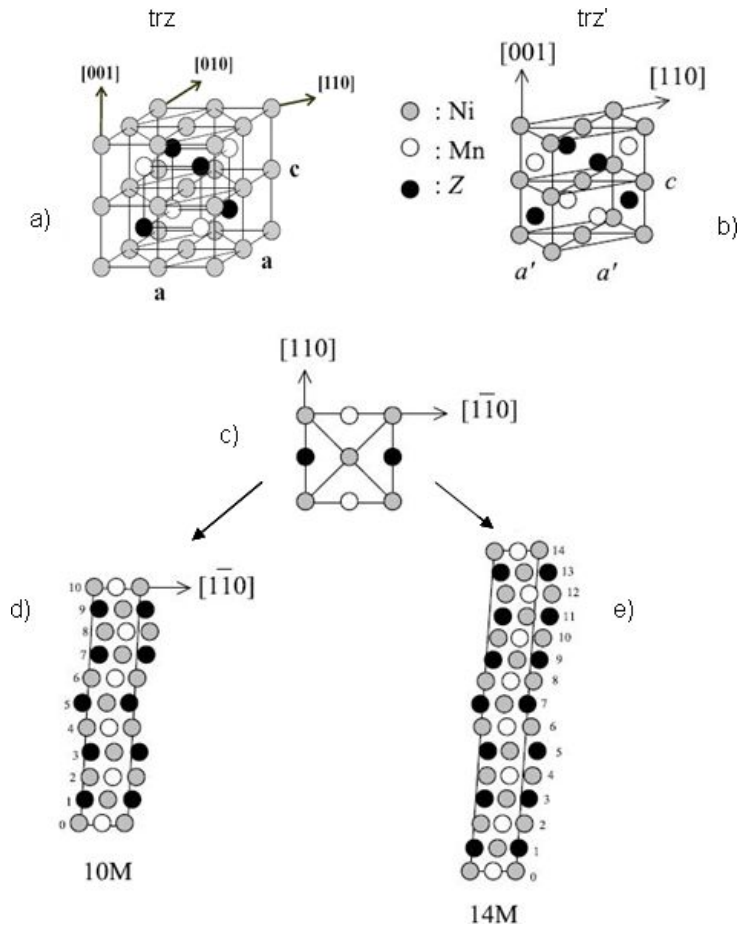


Abbildung 5: Darstellung der Einheitszelle in der Martensitphase: a) als Teil der kubischen Austenit-Zelle b) als freistehende Einheitszelle mit Koordinaten und Achsen bezüglich der kubischen Austenit-Zelle c) Aufsicht auf die tetragonale Zelle d) entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung 10-fach(5-fach) modulierte Einheitszelle e) entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung 14-fach(7-fach) modulierte Einheitszelle

Die Entstehung der modulierten tetragonalen Martensitstruktur ist in Abbildung 5 dargestellt. In Abbildung a) ist die tetragonale Zelle innerhalb der kubischen $L2_1$ -Struktur als trz-Zelle angedeutet und nebenstehend nach der Umwandlung als neue Einheitszelle trz' gezeichnet. Um die möglichen Modulationen dieser Einheitszelle zu verdeutlichen, ist in b) die Projektion der oberen Hälfte der trz'-Zelle auf die (001)-Ebene gezeigt. Die 10-fach und 14-fach entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung modulierte Einheitszelle ist jeweils in Abbildung c) und d) gezeigt (nach [12] und [13]). 10-fach und 14-fach modulierte

Einheitszelle werden auch als 5- oder 7-fach moduliert bezeichnet.

Die magnetischen Eigenschaften der Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen wurden vielfach untersucht und zeigen zum Teil große Unterschiede zwischen verschiedenen Systemen wie NiMnGa und NiMnIn, aber auch innerhalb einer Legierungsreihe in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung. Bei den Heusler Legierungen der Zusammensetzung Ni-Mn-Z die eine L₂₁-Struktur zeigen sind die Träger des magnetischen Moments die Mangan-Atome. Sowohl X als auch Y-Atome tragen kein oder nur ein geringes magnetisches Moment von etwa $0.2\mu_B$. Die X-Atome beeinflussen jedoch entscheidend die Gitterkonstante und vermitteln im Falle der Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen die magnetische Wechselwirkung zwischen den Mn-Atomen [22]. In NiMnIn-Legierungen ist das magnetische Moment des Mangan über einen Konzentrationsbereich für Indium zwischen 15 und 25% nahezu konstant und beträgt etwa $4\mu_B$ [6], was dem nahezu konstanten magnetischen Moment pro Formeleinheit in NiMn-basierten Legierungen entspricht [23].

NiMnIn zeigt in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung sowohl das Verhalten eines typischen Ferromagneten, als auch martensitische Umwandlung einer ferromagnetischen Austenitphase in eine zunächst paramagnetische Martensitphase. Das Verhalten eines typischen Ferromagneten mit Übergang zum paramagnetischen Zustand wurde für In-Konzentrationen zwischen 25-20% gezeigt. In diesen Legierungen tritt keine martensitische Umwandlung auf. Die martensitische Umwandlung konnte für In-Konzentrationen zwischen 16 und 13% nachgewiesen werden [6; 9].

In Magnetisierungsmessungen wurde eine abrupte Reduktion der Magnetisierung beim Übergang in die Martensitphase gefunden. Dieses Verhalten wurde in Magnetfeldern bis zu einer Stärke von 5T beobachtet [7]. Die abrupte Reduktion der Magnetisierung wurde durch verschiedene Untersuchungen einer auftretenden antiferromagnetischen Ordnung zugeordnet. Dabei wurden Neutronen-Polarisationsmessungen und Messungen mittels Ferromagnetischer Resonanz an NiMnSb, NiMnIn und NiMnSn durchgeführt [21; 11]. In NiMnGa hingegen zeigt sich ein anderes Verhalten. In niedrigen externen Feldern gemessen sinkt die Magnetisierung der Martensitphase zwar auf einen niedrigeren Wert als in der ebenfalls ferromagnetischen Austenitphase, wird jedoch nicht Null im Vergleich zu NiMnIn. In genügend großen Feldern (5T) ist die Magnetisierung in der Martensitphase größer, als in der Austenitphase [7].

2.3 Der magnetische Formgedächtniseffekt

Der konventionelle Formgedächtniseffekt (FGE) tritt auf, wenn ein Material in der Martensitphase verformt wird und bei anschließendem Aufheizen bis

zu einer Temperatur $T \leq A_f$ seine ursprüngliche Form wieder erlangt. Bei der Verformung in der Martensitphase erfolgt keine plastische Verformung, sondern lediglich eine „Entzwilligung“. Zwillingsgrenzen werden dabei innerhalb der Martensitvarianten verschoben. Durch die von aussen eingebrachte Verzerrungsenergie sind die verzwilligte und die entzwilligte Struktur gleichwertig. Die Rückumwandlung in den Austenit erfolgt aus beiden Konfigurationen und erzeugt das Wiedererlangen der Form.

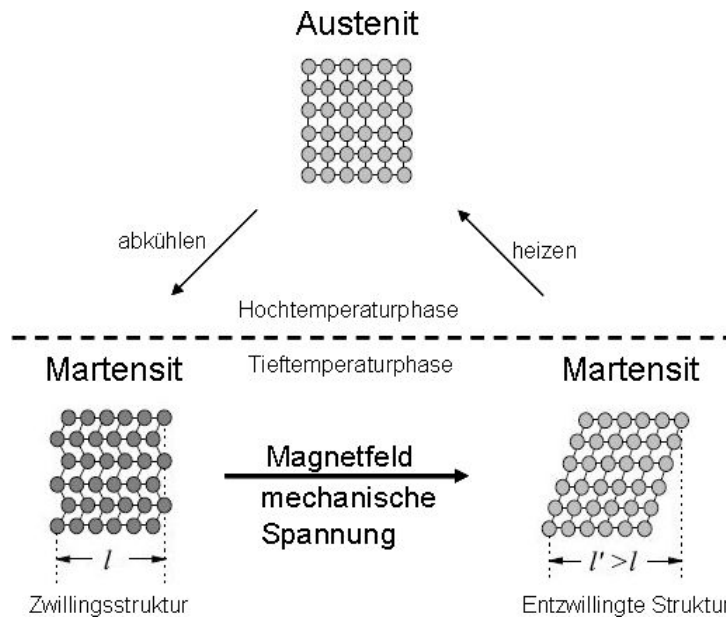


Abbildung 6: schematische Darstellung des (magnetischen)Formgedächtniseffektes beim Übergang von der (verformten) Martensitphase in die Austenitphase

Wird die Deformation der Zwillingsstrukturen in einem Material nicht durch äusserliche Verspannung sondern durch ein externes Magnetfeld verursacht, spricht man von einer magnetischen Formgedächtnislegierung (MFGL) und dem magnetischen Formgedächtniseffekt (MFGE). Beide Vorgänge sind schematisch in Abbildung 6 dargestellt, wobei der Pfeil nicht eine ausgezeichnete Richtung der Verzerrung oder des Magnetfeldes anzeigt, sondern lediglich die Abfolge der Umwandlung.

Der MFGE beruht auf der feldinduzierten Reorientierung (FIR) von Martensitvarianten die durch Zwillingsgrenzen getrennt sind [2]. Die Varianten nehmen dabei Größen zwischen einigen zehn und einigen hundert Mikrometern an (siehe z.B. [24]). Wie in Abbildung 2 dargestellt ist, haben c-Achsen benachbarter Varianten nahezu eine 90° -Orientierung zu einander.

Da die magnetisch leichte Richtung in Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen der c-Achse entspricht [25], haben benachbarte Varianten unterschiedliche Zeemann Energien in einem externen Magnetfeld.

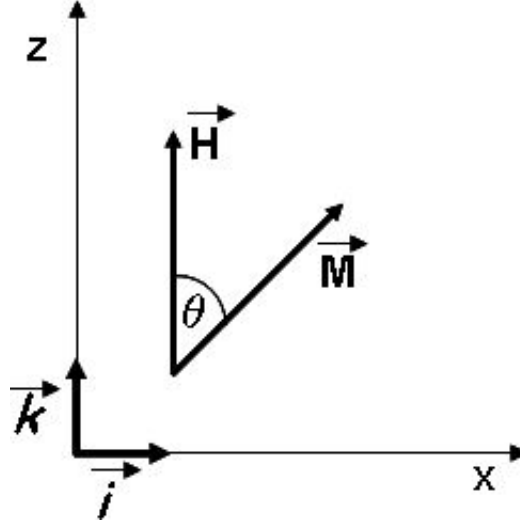


Abbildung 7: schematische Darstellung zur magnetischen Energie zweier Martensitvarianten in Anwesenheit eines Magnetfeldes \vec{H} . \vec{k} und \vec{i} bezeichnen die magnetisch leichten Achsen der Varianten und \vec{M} die Magnetisierung, die einen Gleichgewichtswinkel Θ mit dem Feld \vec{H} einnimmt.

In Abbildung 7 ist schematisch die Situation zweier Varianten gezeigt, deren leichte Achsen mit den Richtungsvektoren \vec{k} und \vec{i} bezeichnet sind. Die Summe aus Zeeman Energie und Anisotropieenergie bestimmt die magnetische Energie zu:

$$E_{mag} = -\vec{M} \cdot \vec{H} - K_u \left(\frac{\hat{u} \cdot \vec{M}}{M_s} \right)^2 \quad (2)$$

wobei \hat{u} den Einheitsvektor in Richtung der leichten Magnetisierungsrichtung, \vec{M} die Magnetisierung, M_s den Wert der Sättigungsmagnetisierung und K_u die Anisotropie bezeichnen. Im Falle des Martensits handelt es sich um ein Gitter tetragonaler Symmetrie, bei dem die leichte Achse der c-Achse entspricht. Daher ist von einem führenden uniaxialen Beitrag zur Anisotropie auszugehen [26]. Wird ein externes Magnetfeld \vec{H} entlang der z-Richtung und damit der leichten Richtung von Variant 1 angelegt, gilt für diesen Variant

$$E_{mag}^{(1)}(\Theta) = -M_s H \cdot \cos\Theta - K_u \cdot \cos^2\Theta \quad (3)$$

und für Variant 2 dessen leichte Achse senkrecht zum externen Feld orientiert ist

$$E_{mag}^{(2)}(\Theta) = -M_s H \cdot \cos\Theta - K_u \cdot (1 - \cos^2\Theta). \quad (4)$$

Der Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung Θ in jedem Variant wird durch das Minimum der Ausdrücke 3 und 4 bestimmt.

Unter der Bedingung $2K_u \geq M_s H$ ergibt sich der Energieunterschied der beiden Varianten zu:

$$\Delta E_{mag} = E_{mag}^{(2)} - E_{mag}^{(1)} = M_s H + \frac{(M_s H)^2}{4K_u}. \quad (5)$$

Für den Fall großer magneto-kristalliner Anisotropie ($K_u \gg M_s H$) gilt $\Delta E_{mag} = M_s H$. Daraus folgt, dass die Minimierung der Energie nicht durch Rotation der Magnetisierung erreicht wird, sondern durch Wachstum derjenigen Martensitvariante, für welche die leichte Richtung der Magnetisierung und die Richtung des externen Feldes übereinstimmen. Der Unterschied der Zeemann Energie benachbarter Martensitvarianten ist daher die treibende Kraft für Zwillingsgrenzbewegung in magnetischen Formgedächtnislegierungen [7].

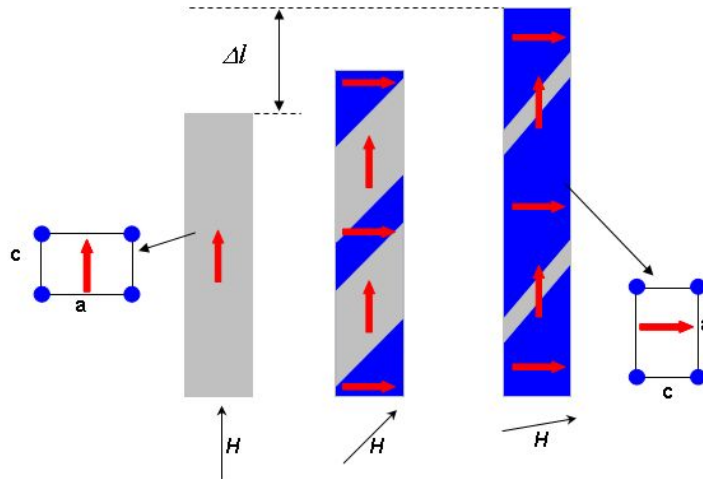


Abbildung 8: schematischen Darstellung der feldinduzierten Reorientierung von Martensitvarianten in einem rotierenden externen Magnetfeld[7]

In Abbildung 8 ist die Anwendung der FIR in der Martensitphase schematisch dargestellt. Ausgehend von einem annähernd invariante Zustand werden an Fehlstellen des Gitters Zwillingsgrenzen verschoben [17]. Varianten mit leichter Achse entlang der Feldrichtung wachsen auf Kosten der zuvor bevorzugten Varianten. Für den Fall, dass die Probe in einem externen Feld den Wert der Sättigungsmagnetisierung erreicht hat und zusätzlich einer äusseren mechanischen Spannung ausgesetzt wird, kann die Größe der magnetisch induzierten Spannung als

$$\sigma_{mag} = \frac{K_u}{\epsilon_0} \geq \sigma_{tw} + \sigma_{ext} \quad (6)$$

beschrieben werden. Hierin ist σ_{tw} die Spannung durch die Zwillingsstruktur und σ_{ext} die von aussen senkrecht zum Magnetfeld angelegte mechanische Spannung. ϵ_0 ist die tetragonale Verzerrung $\epsilon_0 = 1 - \frac{c}{a}$ wobei a und c die Gitterparameter der tetragonalen Martensitphase sind [7]. Die magnetische Anisotropie bestimmt entscheidend die durch ein Magnetfeld maximal erreichbare Dehnung. Nur bei genügend großer Anisotropie ist die magnetisch induzierte Spannung größer als diejenige der Zwillingsstruktur.

Der zweite Vorgang, welcher zu einer feldinduzierten Dehnung führt ist die feldinduzierte Transformation (FIT) zwischen Martensit- und Austenitphase. Sie ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. In dieser Abbildung zeigt der Pfeil wiederum nur eine Abfolge der Zustände an. Es wird nicht die Richtung des Magnetfeldes angezeigt. Voraussetzung für diesen Vorgang ist ein möglichst großer Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung von Martensit- und Austenitphase, sowie eine möglichst schmale Umwandlungshysterese ΔT .

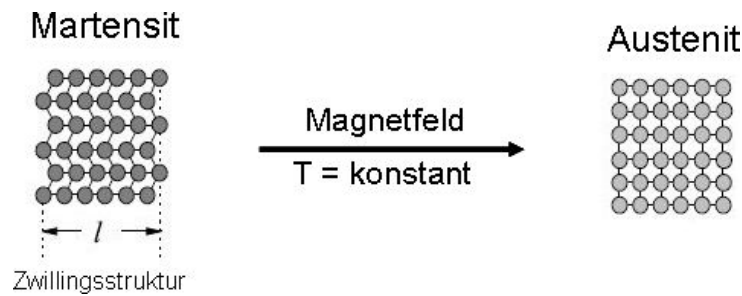


Abbildung 9: schematische Darstellung der feldinduzierten Transformation von der Martensitphase in die Austenitphase

Liegt die Temperatur A_s nahe Zimmertemperatur, bewirkt ein angelegtes Magnetfeld die Umwandlung von (verformtem) Martensit in Austenit und kann eine Längenänderung bei konstanter Temperatur erzeugen. Dieser Effekt wird auch als magnetische Superelastizität bezeichnet und erreicht bis zu 1.2% Dehnung [13; 4; 5]. Grundlage der FIT ist die Minimierung der Energie des Systems durch die Zeemann Energie. Die Phase höherer Sättigungsmagnetisierung wird energetisch in einem externen Magnetfeld bevorzugt. Ein zusätzliches Unterkühlen wird notwendig, um die nötige chemische Energie für den Phasenübergang in die Martensitphase zur Verfügung zu stellen. Für die Nutzbarkeit der FIT ist NiMnIn(Co) ein Prototyp-System.

2.4 Magnetische Anisotropie

Die magnetische Anisotropie bezeichnet den energetischen Unterschied verschiedener Orientierungen der Magnetisierung \vec{M} innerhalb einer Probe. Eine

Orientierung minimaler Energie der Magnetisierung wird leichte Richtung der Magnetisierung genannt. Um die Magnetisierung in einer anderen Richtung zu orientieren, muss dem System Energie zugeführt werden. Diejenige Richtung in welcher die größte Energie zugeführt werden muss, wird als schwere Richtung der Magnetisierung bezeichnet. Der Unterschied der freien Energiedichte F der Magnetisierung zwischen leichter und schwerer Richtung wird magnetische Anisotropie Energie (MAE) genannt. Sie entspricht der Arbeit W_{MAE} , die für eine Drehung der Magnetisierung aus einer leichten Richtung benötigt wird [26]. Die Anisotropie der freien Energiedichte wird von mehreren Faktoren getragen:

$$F = F_{Kristall} + F_{Form} + F_{Versp} \quad (7)$$

Dabei bezeichnet $F_{Kristall}$ die Kristallanisotropie, F_{Form} die Formanisotropie und F_{Versp} eine Verspannungsanisotropie. Die Kristallanisotropie wird durch die Gitterstruktur der Probe bestimmt, während die Formanisotropie durch die makroskopische Form der Probe bestimmt wird. Verspannungsanisotropien entstehen bei Änderungen der Gitterkonstanten oder Versetzungen im Gitter [26; 27]. Insgesamt ist der Beitrag der Anisotropieenergie zur gesamten magnetischen Energie eines Volumenkristalls klein (einige $\frac{\mu eV}{Atom}$ im Vergleich zu einigen $\frac{eV}{Atom}$) und insbesondere kleiner als der Energiebeitrag der Austauschwechselwirkung ($\approx 0.1 \frac{eV}{Atom}$). Je geringer die Symmetrie der Kristallstruktur oder des elektrostatischen Potentials in der Umgebung eines magnetischen Momentes ist, desto größer ist die MAE [26].

Die Ursache der Anisotropien soll im folgenden kurz dargestellt werden. Ausführliche Darstellungen finden sich z.B. bei [26] und mit Bezug auf die Ferromagnetischen Resonanz (FMR) bei [28].

Neben der Austauschwechselwirkung sind die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung die wichtigen Wechselwirkungen zwischen magnetischen Momenten im Festkörper. Die Austauschwechselwirkung ist lediglich von der relativen Orientierung zweier Momente zueinander abhängig und nicht von der Orientierung relativ zum Gitter [29]. Damit ist sie unabhängig von allen Ortskoordinaten und nicht Ursprung einer Anisotropie. Spin-Bahn-Wechselwirkung und Dipol-Dipol-Wechselwirkung hingegen koppeln die magnetischen Momente an den Ortsraum und sind quantenmechanisch relativistische Korrekturen zum Hamiltonoperator des Spinsystems. Diese Korrekturen heben die Rotationsinvarianz der Spinquantisierungsachse auf [26].

2.4.1 Kristallanisotropie

Die Kristallanisotropie wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung (LS - Kopplung) hervorgerufen [30]. Bei einem Atom in einem Gitter, werden die Bahnbewegungen der Elektronen durch die elektrischen Felder der umgebenden Atome beeinflusst. Die Symmetrie des effektiven Feldes am Ort eines Atoms wird daher durch die Symmetrie des Gitters widerspiegelt. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung werden die magnetischen Momente an die Bahnbewegungen der Elektronen und damit an die Symmetrie des Gitters gekoppelt. Um die Energiedichte der Kristallanisotropie in Abhängigkeit der Gitterstruktur ausdrücken zu können, wird ein Polarkoordinatensystem eingeführt. In diesem wird die Projektion der Magnetisierung auf die Kristallachsen durch die Richtungskosinusse α_i ($i=1,2,3$) angegeben. Das Koordinatensystem ist in Abbildung 10 gezeigt. Dabei entspricht \vec{M} der Magnetisierung, Θ dem Polarwinkel und φ dem Azimutalwinkel.

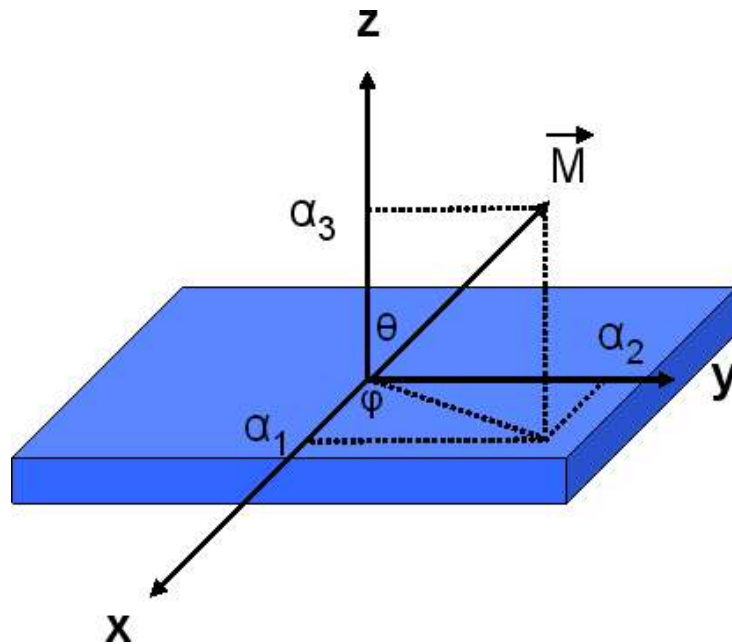


Abbildung 10: Koordinatensystem zur Definition der Richtungen für die kristalline Anisotropie

Die Richtungskosinusse sind:

$$\alpha_1 = \sin\Theta \cos\varphi \quad (8)$$

$$\alpha_2 = \sin\Theta \sin\varphi \quad (9)$$

$$\alpha_3 = \cos\Theta \quad (10)$$

und erfüllen die Bedingung

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (11)$$

Mit einem Potenzreihenansatz der Magnetisierungskomponenten kann dann die Dichte der Freien Energie ausgedrückt werden. Da die Energie der Magnetisierung invariant unter Inversion ist, gilt $F(\alpha_i) = F(-\alpha_i)$ und es müssen nur gerade Potenzen der α_i berücksichtigt werden. Damit kann die Dichte der Freien Energie als

$$F_{Kristall} = F_0 + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \quad (12)$$

geschrieben werden [30]. Die Tensoren b_{ij} und b_{ijkl} enthalten die Symmetrieminformation der Kristallstruktur der Probe. Der Term F_0 entspricht der Austauschenergie und ist unabhängig von der Orientierung. Er wird im Folgenden daher ausgelassen. Die allgemeine Gleichung 12 soll an Hand von zwei Beispielen betrachtet werden.

Kubische Symmetrie

In einem kubischen System fallen die gemischten Terme $\alpha_i \alpha_j$ in der Entwicklung weg, insbesondere sind die Tensorelemente $b_{ij}=0$ für $i \neq j$, da sie unter Symmetrieeoperationen im kubischen System nicht invariant sind ($F(\alpha_i) \stackrel{!}{=} F(\alpha_j)$). Die Indizes $i = 1, 2, 3$ sind nicht unterscheidbar.

Daher gilt $b_{11} = b_{22} = b_{33} = b$ und der Energieterm zweiter Ordnung wird zu $K_2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) = b = K_2$ und damit unabhängig von der Orientierung. Dieser uniaxiale Beitrag ist daher nicht Ursache einer Anisotropie im Falle kubischer Symmetrie.

Die Terme höherer Ordnung tragen bei und es ergibt sich der Ausdruck für die kubische Anisotropieenergie:

$$F_{kub} = K_4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_6(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) \quad (13)$$

Mit den Relationen 8 bis 10 folgt [26]:

$$F_{kub} = K_4 \sin^2 \Theta - \frac{1}{8} K_4 (\cos 4\varphi + 7) \sin^4 \Theta \quad (14)$$

wobei Terme der Ordnung > 6 vernachlässigt werden. Die Koeffizienten K_i sind die Anisotropiekonstanten und sind Funktionen der Symmetrietensoren b [30; 29].

Tetragonale Symmetrie

Auch in einem tetragonalen System fallen die gemischten Terme $\alpha_i\alpha_j$ in der Entwicklung aus Symmetriegründen weg. Auf Grund der reduzierten Symmetrie sind jedoch nur noch zwei Achsen äquivalent und der Term zweiter Ordnung wird zu: $\sum_{ij} b_{ij}\alpha_i\alpha_j = b_{11}\alpha_1^2 + b_{11}\alpha_2^2 + b_{33}\alpha_3^2 = B_0 + B_1\alpha_3^2$. Dabei sind die Koeffizienten B_i von den Tensoren b_{ij} abhängig.

Der Term vierter Ordnung wird zu $\sum_{ijkl} b_{ijkl}\alpha_i\alpha_j\alpha_k\alpha_l = b_{1111}(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) + b_{3333}\alpha_3^4 + 6 \cdot b_{1122}\alpha_1^2\alpha_2^2 + 12 \cdot b_{1133}\alpha_3^2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)$. Für die Dichte der Freien Energie folgt damit:

$$F_{tet} = -K_2\alpha_3^2 - \frac{1}{2}K_4\alpha_3^4 - \frac{1}{2}K_4(\alpha_1^4 + \alpha_2^4) \quad (15)$$

Der Index i an den Koeffizienten K_i zeigt lediglich die Symmetrie des Koeffizienten an. Die K_i sind abhängig von den Tensoren b_{ijkl} . Zur Unterscheidung der beiden vierzähligen Anteile (K_4) werden die Relationen 8 bis 10 eingesetzt. Damit ergibt sich die Dichte der Freien Energie im Falle des tetragonalen Systems zu [30; 26]:

$$F_{tet} = -K_{2\perp}\cos\Theta^2 - \frac{1}{2}K_{4\perp}\cos\Theta^4 - \frac{1}{2}K_{4\parallel}(3 + \cos 4\varphi)\sin\Theta^4 \quad (16)$$

Die Indizes \perp und \parallel zeigen dabei die Geometrie der jeweiligen Anisotropie an. Die Richtungsangabe \perp oder \parallel bezieht sich auf die c -Achse (z -Achse in Abbildung 10). Der vierzählige Anteil zerfällt in einen Anteil senkrecht und parallel zur c -Achse.

2.4.2 Formanisotropie

Die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($\propto \frac{1}{r^3}$) ist die Ursache der Formanisotropie, da sie sensitiv auf die äussere Form der Probe ist [28]. Die Energie eines Dipol $\vec{\mu}_i$ im Feld eines anderen Dipol $\vec{\mu}_j$ ist abhängig von ihrem Abstand r_{ij} :

$$E_{dip-dip} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i) \cdot (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \quad (17)$$

Die magnetischen Momente sind regelmäßig im Kristallgitter angeordnet und die Verbindungsvektoren \vec{r}_{ij} entsprechen den Kristallachsen. Die Wechselwirkung nächster Nachbarn wird durch die Austauschwechselwirkung dominiert, welche unabhängig von der kristallografischen Richtung ist. Auf Grund der endlichen Ausdehnungen einer realen magnetischen Probe entstehen jedoch an den Kanten der Probe magnetische Pole [30]. Das magnetische Moment

am Ort r_i erfährt zusätzlich zur Austauschwechselwirkung daher auch das Dipolfeld von den Momenten der Probenoberfläche. Da das Dipolfeld zwar mit $\frac{1}{r^3}$ abfällt, aber die Zahl der Dipole proportional zur dritten Potenz einer linearen Abmessung der Probe ist, hängt das Feld am Ort r_i in großem Maße von den Momenten an der Oberfläche der Probe ab [31].

Die magnetischen Pole an der Oberfläche der Probe führen zu einem äusseren Streufeld. Aus diesem Streufeld resultiert ein Entmagnetisierungsfeld im Innern der Probe \vec{B}_{ent} , was sich als

$$\vec{B}_{ent} = \mu_0 \cdot \underline{\underline{N}} \vec{M} \quad (18)$$

darstellen lässt [27]. Dabei sind μ_0 die Permeabilität, $\underline{\underline{N}}$ der Entmagnetisierungstensor und \vec{M} die Magnetisierung \vec{M} . Die Faktoren im Entmagnetisierungstensor hängen von der Geometrie der Probe ab. Die Energie des Entmagnetisierungsfeldes ergibt sich zu [30]:

$$F_{ent} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 V M^2 \underline{\underline{N}} \quad (19)$$

Eine entscheidende Größe ist die Magnetisierung, da sie quadratisch eingeht. Die Formanisotropie hängt nur von der Form der Probe und der Magnetisierung ab. Die Form geht über den Entmagnetisierungstensor ein und die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist Ursache des resultierenden Entmagnetisierungsfeldes. Die Berechnung der Elemente des Entmagnetisierungstensors für einen Quader ist in Abschnitt 6.4 diskutiert und wird dort am Beispiel einer gemessenen Probe gezeigt.

2.4.3 Verspannungsanisotropie

Die Verspannungsanisotropie oder magneto-elastische Anisotropie ist eng mit der Kristallanisotropie verbunden. Bei Verzerrung eines magnetischen Gitters oder Einbringen von Versetzungen, wird über die Spin-Bahn-WW auch eine Änderung der magnetischen Eigenschaften induziert [26]. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Beitrag zur magnetischen Anisotropie. Dieser Beitrag kann bedeutend größer sein, als die Kristallanisotropie [26]. In kubischer Symmetrie ergibt sich die Energie des Verspannungsanisotropiebeitrags zu [27]:

$$F_{Versp} = B_1 (x_{11}\alpha_1^2 + x_{22}\alpha_2^2 + x_{33}\alpha_3^3) + B_2 (x_{12}\alpha_1\alpha_2 + x_{13}\alpha_1\alpha_3 + x_{23}\alpha_2\alpha_3) \quad (20)$$

Die Koeffizienten x_{ij} bezeichnen die Komponenten des Verspannungstensors, bezüglich der Richtungen i, j . Dabei entsprechen die Fälle $i = j$ einer Dehnung und $i \neq j$ einer Rotation. Der Term mit Koeffizient B_1 zeigt, dass Verspannungen zu uniaxialen Beiträgen führen können. Da der Beitrag der

Verspannungsanisotropie bedeutend größer sein kann als die Kristallanisotropie, reichen bereits kleine Verspannungen oder Dehnungen aus um einen merkbaren Beitrag zur magnetischen Anisotropie zu erreichen [26].

3 Das Probensystem $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ wurden mittels einer Rascherstarrungsanlage (melt-spinning) am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden hergestellt.

Die chemische Zusammensetzung wurde so gewählt, dass die martensitische Umwandlung nahe bei Zimmertemperatur liegt.

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ zeigt eine ferromagnetische Austenitphase und eine Martensitphase gemischter magnetischer Ordnung. Nahe der Umwandlung ist der Martensit paramagnetisch, wodurch dieses System die Anwendung der FIT möglich macht [9].

Das Hinzufügen von Co zu einem kleinen Prozentsatz bewirkt eine Erhöhung der Curie-Temperatur der Austenitphase [4] im Vergleich zur Umwandlungstemperatur M_s .

Durch die Herstellung mittels der Rascherstarrungstechnik, werden brüchige Bänder produziert, welche anschließend zermahlen werden. Bei diesem Prozess brechen die Bänder an den Kanten der gebildeten Kristallite und die so erhaltenen Partikel sind zu einem großen Teil einkristallin [9].

Die Partikel sind bei Zimmertemperatur in der Martensitphase, welche eine orthorhombische Struktur zeigt [9].

$\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ ist eines der wenigen nicht-stöchiometrischen Probensysteme, welche auch in einkristalliner Form zur Verfügung stehen.

Die Proben liegen in Form eines Pulvers vor, welches aus den einzelnen Partikeln besteht.

4 Auswahl der untersuchten Proben

Mit Beginn dieser Arbeit musste eine Strategie entwickelt werden, wie aus dem vorliegenden Pulver des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ gezielt potentiell einkristalline Proben zur weiteren Untersuchung der magnetischen und strukturellen Eigenschaften selektiert werden können.

Dazu wurde zunächst ein Lichtmikroskop genutzt, unter welchem Partikel aus dem Pulver auf einen Glasträger gebracht wurden, um diese auf ihre Form hin zu untersuchen. Dabei wurden Partikel ausgewählt, die entweder glatte Flächen und Kanten, sowie eine regelmäßige Oberfläche zeigten oder solche, die an der Oberfläche Korngrenzen einzelner Kristallite zeigten.

Es zeigte sich, dass etwa die Hälfte der Partikel auf Grund ihrer äusseren Gestalt als Proben genutzt werden können.

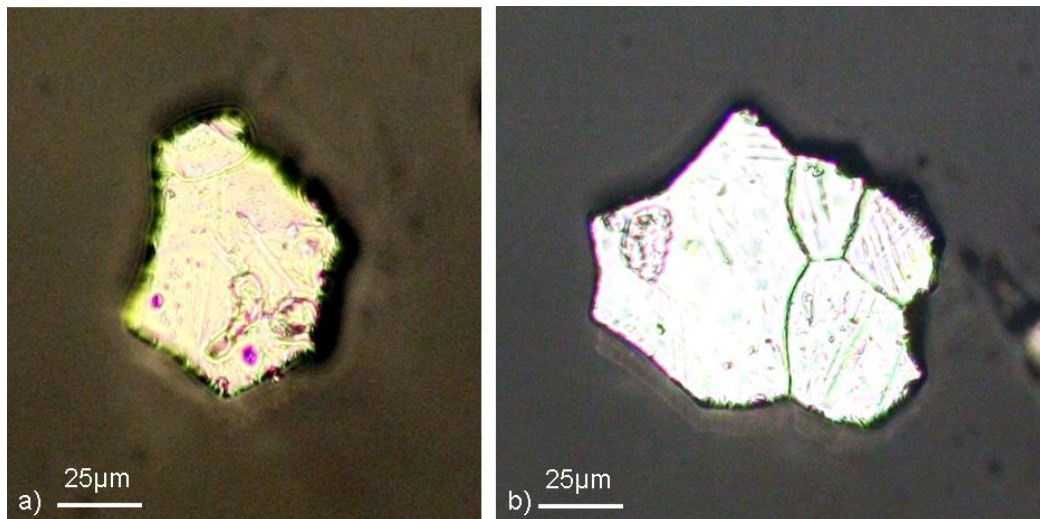


Abbildung 11: Aufnahmen von Partikeln unter dem Lichtmikroskop

In Abbildung 11 sind zwei Fotografien von Partikeln unter dem Lichtmikroskop gezeigt. In Abbildung 11a) ist eine potentiell einkristalline Probe gezeigt, während in Abbildung 11b) deutliche Korngrenzen auf der Oberfläche der Probe zu erkennen sind. Bis auf wenige Stellen sind die Oberflächen beider Proben recht glatt im Vergleich zu anderen Partikeln des Pulvers. Der Partikel in b) zeigt auf der Oberfläche bereits gradlinig verlaufende Erhebungen. Diese Erhebungen zeigen die Bildung von Martensitvarianten an und entsprechen dem bereits in Abschnitt 2 in Abbildung 2 schematisch gezeigten Oberflächenrelief.

Nach der so erfolgten Selektion wurden die Proben mit einer keramischen

4 AUSWAHL DER UNTERSUCHTEN PROBEN

Pinzette auf einen Probenhalter für das Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) gebracht.

Im REM wurden die anschließend notwendigen Untersuchungen bezüglich chemischer Zusammensetzung, kristallografischer Ordnung und Orientierung durchgeführt. Die im Laufe der Arbeit untersuchten Proben ließen sich dabei grob in drei Größenklassen einteilen, wie an den REM-Aufnahmen in Abbildung 12 gezeigt wird.

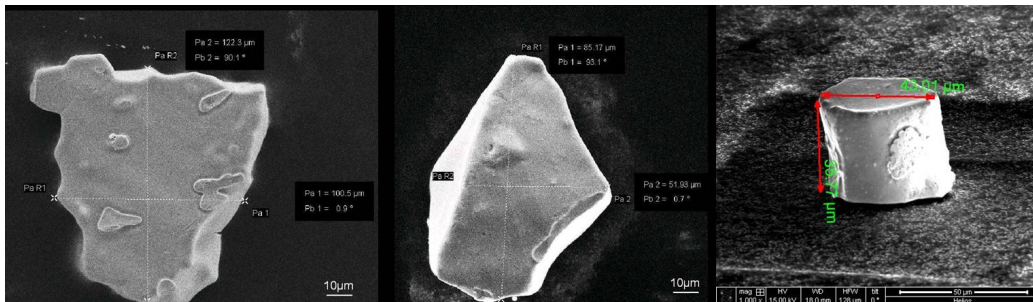


Abbildung 12: REM-Aufnahmen von Partikeln mit Größenangaben

Von den drei dargestellten Bildern sind zwei im REM im Rahmen einer Untersuchung der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) aufgenommen worden und das dritte in einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop (FIB) um die typische Höhe der Proben zu zeigen. Die typischen Abmessungen in μm sind in der folgenden Übersicht zusammengefasst (B x T x H):

große Partikel 120 x 100 x 35 μm^3

mittlere Partikel 85 x 50 x 35 μm^3

kleine Partikel 45 x 30 x 35 μm^3

5 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden die im Laufe dieser Arbeit verwendet wurden kurz mit der zu Grunde liegenden Theorie und dem experimentellen Aufbau vorgestellt. Das Ziel der Arbeit, Ferromagnetische Resonanz an einzelnen einkristallinen nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen durchzuführen, machte vorherige Untersuchungen zu Charakterisierung der Proben notwendig.

Zunächst musste die chemische Zusammensetzung der einzelnen Partikelproben untersucht werden, da von dieser die Umwandlungscharakteristik des martensitischen Phasenübergangs empfindlich bestimmt wird. zu diesem Zweck wurde energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.1 gezeigt.

Als wichtiger Schritt musste die Einkristallinität der Proben nachgewiesen werden und darüber hinaus die kristallografische Orientierung der einzelnen Proben im Bezug auf z.B. eine ihrer Oberflächen. Dazu wurde die Technik der Beugung rückgestreuter Elektronen (electron backscatter diffraction EBSD) zum Einsatz gebracht. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.2 zusammengestellt. Es gab bis zu Beginn dieser Arbeit lediglich eine weitere Arbeit an einem stöchiometrischen NiMnGa Probensystem mit dieser Technik [24].

Wie in Abschnitt 2 gezeigt wurde, ist die Magnetisierung eine der physikalischen Größen, welche in ihrem Temperaturverlauf die martensitische Umwandlung charakterisieren können. $M(T)$ -Kurven wurden daher in dieser Arbeit sowohl an einer Pulverprobe als auch an Einzelpartikelproben durchgeführt. Die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen sowie der Umwandlungshysterese wurde an einzelnen Partikeln durchgeführt. Magnetisierungskurven in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes können eine Unterscheidung von magnetisch leichten und schweren Richtungen ermöglichen [5]. $M(H)$ -Kurven an Einzelpartikeln des Systems NiMnInCo wurden in dieser Arbeit aufgenommen. Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen werden in Abschnitt 6.3 zusammengefasst.

Ferromagnetische Resonanz (FMR) wurde anschließend an Einzelpartikelproben durchgeführt. Im Bereich magnetischer Heusler Legierungen nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung gab es bis zu Beginn dieser Arbeit lediglich zwei publizierte Untersuchungen. Eine wurde an NiMnGa-Systemen (vgl. [10]) durchgeführt. In der zweiten Arbeit wurden polykristalline Proben der Systeme $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13.1}$ und $\text{Ni}_{49.1}\text{Mn}_{35.4}\text{In}_{15.5}$ untersucht [11]. Die FMR-Messungen wurden sowohl winkel- als auch temperaturabhängig durch-

geführt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.4 zusammengefasst.

Um Wege zur Verbesserung der Messungen mittels EBSD und FMR zu finden, wurde an der Beeinflussung sowohl der Oberflächen als auch der Form und Abmessungen der Proben gearbeitet. Dabei wurde ein Focused-Ion-Beam-Mikroskop (FIB) zur Bearbeitung der Proben genutzt. Desweiteren wurde ein Probenhalter entwickelt, um einzelne Partikel gezielt in Schutzatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen ausheilen zu können. Auf die Ergebnisse der Arbeit an der FIB und das Ausheizen wird im Abschnitt 6.5 eingegangen.

5.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Das Auftreffen eines Elektronenstrahls in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) auf eine Probe erzeugt mehrere Prozesse, die jeweils unterschiedliche Informationen über die Probe enthalten. Ein Teil der Primärelektronen wird in der Probe gestreut und kann für Bilderzeugung, sowie die Analyse der chemischen Zusammensetzung genutzt werden.

Für kristallografische Untersuchungen des Volumens der Probe können elastisch gestreute, sogenannte reflektierte, Elektronen genutzt werden.

Für die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) in einem REM werden die Elektronen im Primärstrahl mit einer Energie von bis zu 20keV auf die Probe beschleunigt. Die Elektronen des Primärstrahls wechselwirken mit den Elektronen der untersuchten Probe durch Energieübertragung auf Elektronen kernnaher Niveaus, wodurch diese Elektronen ausgelöst werden. Elektronen höherer Energieniveaus besetzen die frei gewordenen Niveaus wobei die Energiedifferenz in Form von Photonen abgegeben wird. Die Energie des Photons $E = h\nu$ entspricht dabei dem Energieunterschied der Orbitale, die am Übergang beteiligt sind. Dieser ist charakteristisch für jede Atomsorte.

Da in jedem Atom mehrere Übergänge stattfinden können, emittiert jede Atomsorte ein charakteristisches Spektrum, in dem die verschiedenen Photonenenergien nach dem zu Grunde liegenden Übergang bezeichnet werden. Übergänge auf die innerste Schale, die K-Schale, werden mit K_i bezeichnet. Der Index i wird mit griechischen Buchstaben α, β, \dots durchnummeriert, je nach Abstand der Ausgangsschale des Elektrons von der K-Schale. Ein Übergang der M- zur K-Schale wird z.B. als K_β -Linie bezeichnet [32].

In der EDX-Analyse wird die Intensität des Signals in Abhängigkeit der Energie der Photonen untersucht und daraus die relative Häufigkeit der emittierenden Elemente bestimmt. Die Proben werden für EDX-Messungen auf einem leitenden Kohlenstoff-Klebeband fixiert.

5.2 Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)

5.2.1 Aufbau

Die Technik der Beugung rückgestreuter Elektronen, im englischen **E**lectron **B**ack-**S**catter **D**iffraction, kurz EBSD, gibt die Möglichkeit mit Hilfe eines REM die Kristallstruktur von Proben zu untersuchen und die kristalline Orientierung der Probe bezüglich des Probenhalters im REM zu bestimmen. Dabei werden die Interferenzmuster der an der Probenoberfläche rückgestreuten Primärelektronen analysiert. Aus diesen wird auf die Kristallorientierung zurückgeschlossen. Die entstehenden Interferenzmuster sind sogenannte Kikuchi-Muster (Kikuchi-Patterns), die in Form von Linien auf einem Fluoreszenzschirm detektiert werden. Die relative Orientierung dieser Linien und ihre Breite sind direkt und eindeutig auf die Kristallstruktur und -orientierung zurückführbar und ermöglichen somit die eindeutige Analyse dieser Eigenschaften der Probe [33].

Im REM werden für EBSD-Untersuchungen typischerweise Elektronen mit einer Energie von 20keV benutzt. Durch den Einsatz von Elektronen und deren kleiner Wellenlänge, ist es möglich die Kristallorientierung und eine mögliche Mikrotextrur mit einer Auflösung von bis zu $0.5\mu\text{m}$ untersuchen zu können. Wobei die Auflösung vor allem durch die Größe des fokussierten Elektronenstrahls begrenzt wird. Durch den Einsatz eines REM ist es somit möglich, eine schnelle automatisierte Aufnahme der kristallografischen Daten einer Probe durchzuführen. Zu diesem Zweck wird die Probe so in das REM eingebaut, dass der Elektronenstrahl unter einem Winkel von 20° auf die Oberfläche der Probe trifft. Unter einem nicht zu großen Winkel ist der Anteil an rückgestreuten interferierenden Elektronen größer und damit die Bildung der Kikuchi-Linien deutlicher vom Hintergrund abgesetzt [33].

Der verwendete EBSD-Aufbau ist in Abbildung 13 gezeigt. Oben im Bild ist die Austrittsöffnung des Elektronenstrahls zu erkennen, aus welcher die Elektronen mit einer Primärenergie von 20keV austreten.

Unter Verwendung eines speziellen Probenhalters wird die Probenoberfläche unter einem Winkel von 20° in den Elektronenstrahl gebracht. Die rückgestreuten Primärelektronen treffen nach Verlassen der Probe auf den Fluoreszenzschirm, dessen Bild von einer CCD-Kamera (nicht im Bild) aufgenommen wird. Dieses Bild wird anschließend im Bezug auf Lage und Breite der Kikuchi-Linien analysiert. Die einzelnen Proben sind auf einem REM-Probenhalter mit einem Kohlenstoffklebepad fixiert, wie im Falle der EDX-Analyse. EDX- und EBSD-Untersuchungen können so prinzipiell direkt nacheinander durchgeführt werden.

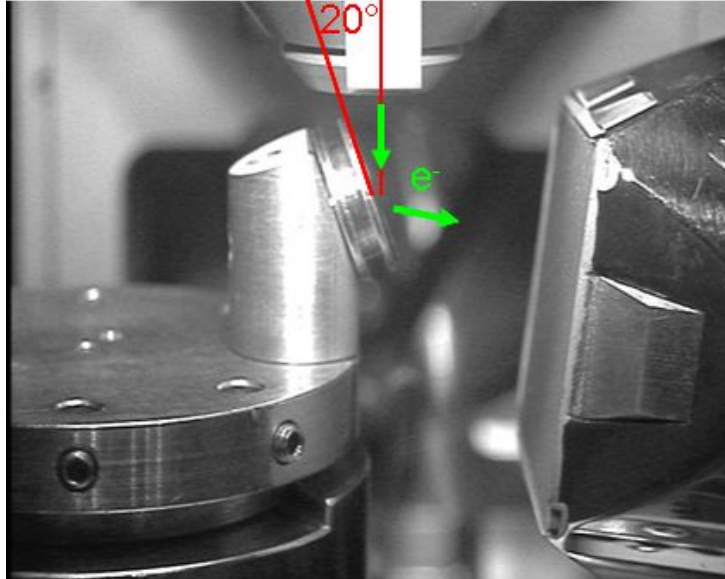


Abbildung 13: Aufbau für EBSD-Messung im REM mit um 20° gekipptem Probenhalter und Phosphorschirm

Für die Auswertung der EBSD ist zu beachten, dass Elektronen nur eine begrenzte Informationstiefe für die Proben besitzen. Diese kann mit einer Monte-Carlo-Simulation (Software: Casino) simuliert werden und mit etwa 200nm angegeben werden. EBSD ist in diesem Sinne eine oberflächensensitive Technik. Auf diesen Punkt wird noch einmal im Abschnitt 6.2.4 eingegangen.

5.2.2 Theorie

Die Bestimmung der kristallografischen Orientierung der Probe wird durch die Analyse der Beugungsmuster erreicht, welche durch die Interferenz von gestreuten Primärelektronen an Gitterebenen erzeugt werden. Die Beugung der als Welle betrachteten Elektronen an den individuellen Atomen im Gitter einer Kristalls kann als Reflektion von Wellen an einem Satz von Spiegeln betrachtet werden [33]. Diese Spiegel haben in bestimmten kristallografischen Richtungen einen eindeutigen Abstand d zu einander. Dieser Abstand d ist direkt mit den Millerschen Indizes hkl verknüpft. Für die Beschreibung der Interferenz gilt das Bragg'sche Gesetz, wobei auf Grund der Geometrie des EBSD-Aufbaus lediglich die erste Beugungsordnung betrachtet wird. Damit lautet das Bragg'sche Gesetz

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta \quad (21)$$

Der Winkel $\Theta = \Theta_B$ bei dem Reflektion auftritt wird als Braggwinkel bezeichnet. Aufgrund der bekannten Wellenlänge der Elektronen ist damit die Bestimmung von Gitterebenen möglich. Obwohl es sich hierbei um einen Beugungsvorgang und nicht um Reflektion handelt, wird der gebeugte Strahl oftmals als reflektierter Strahl und die Gitterebenen an denen die Beugung auftritt als Reflektionsebenen bezeichnet.

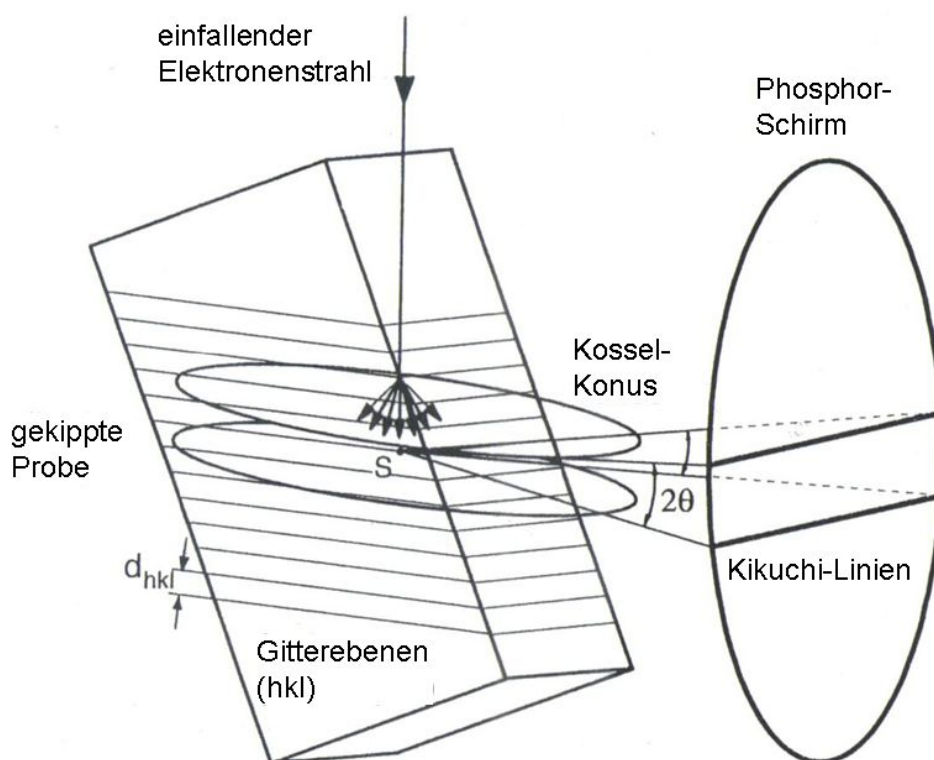


Abbildung 14: Entstehung der Kikuchi-Linien (nach [33])

Die Entstehung der Kikuchi-Linien ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Da einfallende Elektronen diffuse und inelastische Streuung in alle Richtungen erfahren, treffen immer Elektronen unter dem Braggwinkel auf Gitterebenen. Dort können sie elastisch gestreut werden und zu einem intensiven Strahl interferieren.

Da die Beugung der Elektronen an den Gitterebenen auf Grund der diffus gestreuten Primärelektronen in allen Richtungen erfolgt, ist die Ortslinie der gebeugten Elektronen die Oberfläche eines Konus, auch Kossel-Konus genannt. Dieser Kossel-Konus besitzt einen halben Öffnungswinkel gegenüber der Gitternormalen von $90^\circ - \Theta_B$. Die Quelle der gebeugten Elektronen kann ebenfalls auf Grund der diffusen Streuung der Primärelektronen als zwischen

den Gitterebenen liegend betrachtet werden, woraus zwei Koni resultieren. Diese können als ausgehend von beiden Seiten einer Ebene betrachtet werden. Der Braggwinkel für Elektronen ergibt sich für typische Werte der Wellenlänge und Gitterebenenabstände zu etwa 0.5° . Daraus ergibt sich ein Öffnungswinkel von annähernd 180° , weshalb die Koni fast flach verlaufen [33]. Der Phosphorschirm wird im Experiment so in den Strahl der reflektierten Elektronen gebracht, dass er als Schnittebene durch die Koni verläuft und daher zwei parallel verlaufende Linien auf dem Schirm resultieren. Diese werden als Kikuchi-Linien bezeichnet und haben einen Abstand von 2Θ . Sie sind direkt mit dem Abstand der Gitterebenen verbunden, an denen die Elektronen gebeugt wurden. Winkel zwischen den Kikuchi-Linien entsprechen direkt den Winkeln zwischen den entsprechenden Ebenen im Kristallgitter [34]. Ist die Einheitszelle des untersuchten Materials in der Datenbank der EBSD-Software programmiert, können die Kikuchi-Linien zu jeder möglichen Orientierung des Kristalls berechnet werden. In der Auswertung werden diese Linien so lange orientiert, bis sie mit den detektierten Linien in Breite und Lage übereinstimmen. Damit wird die Kristallorientierung indiziert. Dies wird vom Copmuter automatisiert an jedem Punkt des REM-Rasters durchgeführt. Auf diesen Vorgang wird in Abschnitt 6.2 noch einmal eingegangen.

5.3 Magnetisierungsmessungen

Zur Messung der Magnetisierung wurde in dieser Arbeit ein SQUID Magnetometer vom Typ MPMS XL der Firma Quantum Design verwendet. SQUID steht für **s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice, supraleitendes quanten-interferenz Instrument, und ist der Detektor für magnetischen Fluss mit der höchsten erreichbaren Sensitivität [35].

5.3.1 Theorie

Ein SQUID besteht aus einer Supraleiterschleife, welche von einem (rf-SQUID) oder zwei (dc-SQUID) Josephson-Kontakten unterbrochen wird. Eine schematische Darstellung des rf-SQUID ist in Abbildung 16a) gezeigt. Das Kürzel rf steht für „radio-frequency“ und indiziert die Verwendung eines Wechselstroms im Bereich zwischen 20 und 30MHz [35] im SQUID. Das Kürzel dc steht für „direct current“ und indiziert die Verwendung eines Gleichstroms im SQUID.

In Abbildung 15 ist ein Josephson-Kontakt schematisch dargestellt.

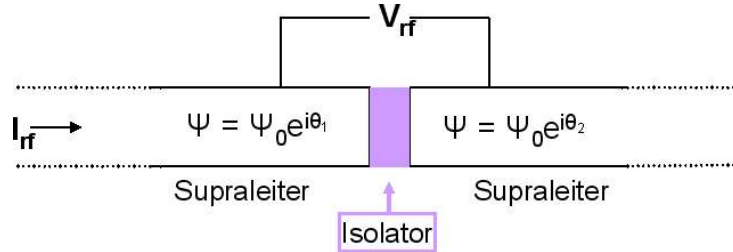


Abbildung 15: schematische Darstellung eines Josephson-Kontakts.

Zwei Supraleiter werden von einem dünnen Isolator getrennt. Auf beiden Seiten des Kontakts, wird ein Elektronenpaar mit der Wellenfunktion $\Phi = \Phi_0 e^{i\Theta_j}$, $j=1,2$, beschrieben. Durch den Josephsonkontakt fließt auch ohne von Aussen angelegte Spannung ein Tunnelstrom. Dies wird durch den Josephson-Gleichstrom-Effekt beschrieben. Der Tunnelstrom ist durch

$$I = I_0 \cdot \sin(\Theta_2 - \Theta_1) \quad (22)$$

gegeben und hängt von der Phasendifferenz $\delta = \Theta_2 - \Theta_1$ der beiden Elektronenpaare ab. Bei Anlegen einer Gleichspannung V an den Tunnelkontakt folgt eine Potentialdifferenz von $2eV$, da es sich um Elektronenpaare handelt. Daraus resultiert eine zeitliche Änderung der Phasenbeziehung zwischen den Elektronenpaaren auf den beiden Seiten des Josephson-Kontakts:

$$\frac{\partial(\Theta_2 - \Theta_1)}{\partial t} = \frac{\partial\delta}{\partial t} = -\frac{2eV}{\hbar} \quad (23)$$

$$V = \frac{\hbar}{2e} \left(\frac{\partial\delta}{\partial t} \right) \quad (24)$$

Die Folge einer zeitlichen Änderung der Phasenbeziehung ist nach Gleichung 22 ein Wechselstrom mit der Frequenz:

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar} \quad (25)$$

Dies wird als Wechselstrom-Josephson-Effekt bezeichnet.

In einem supraleitenden Ring ist der magnetische Fluss quantisiert und kann nur ganzzahlige Vielfache des Flußquants oder Fluxoids

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} Tm^2 \quad (26)$$

annehmen[36; 35]. In einem geschlossenen Kreis, welcher einen magnetischen Fluss Φ einschließt, ist die Phasendifferenz entlang eines geschlossenen Weges durch

$$\Theta_2 - \Theta_1 = \frac{2e}{\hbar} \Phi \quad (27)$$

gegeben[37]. Eine zeitliche Änderung des magnetischen Flusses Φ führt daher zu einer zeitlichen Änderung der Phasendifferenz am Josephsonkontakt. Die resultierende Spannungsänderung ist das Messsignal im SQUID-Magnetometer. Im Falle des rf-SQUID wird die Amplitude des Stroms I_{rf} konstant gehalten und die periodische Änderung der Spannung V_{rf} gemessen. Über den induktiv an das SQUID gekoppelten Schwingkreis wird die Spannung V_{rf} ausgelesen und der Strom I_{rf} eingespeist.

5.3.2 Aufbau

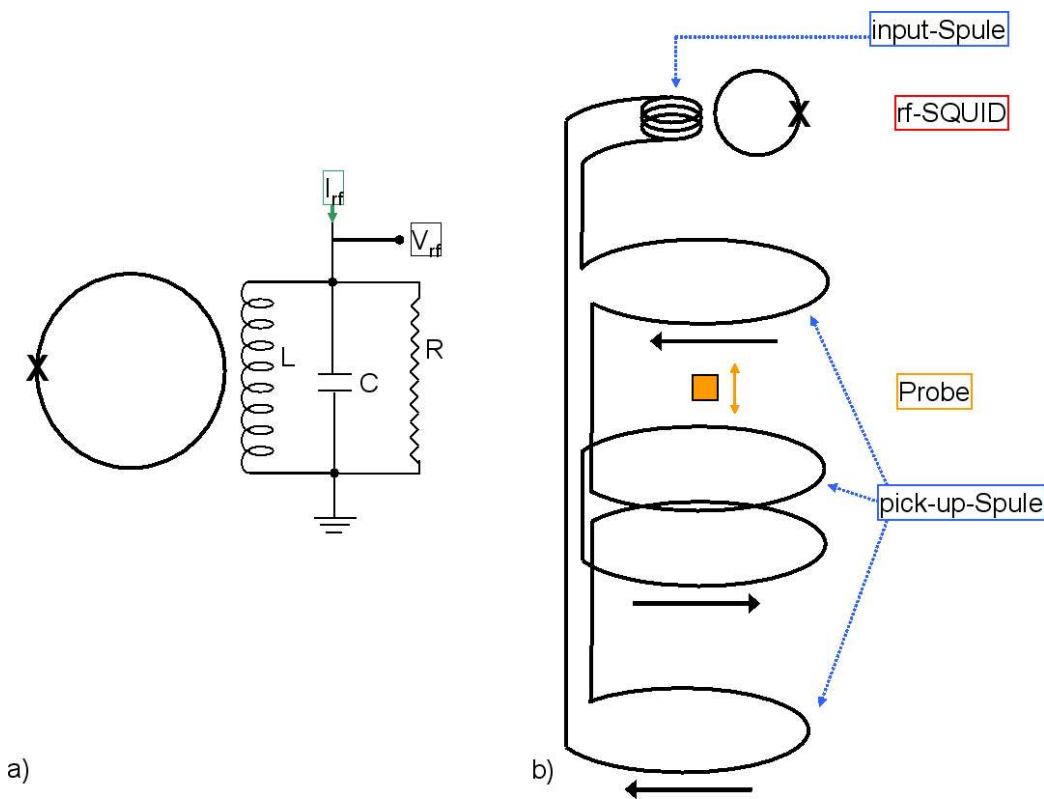


Abbildung 16: schematische Darstellung zur Messung der Magnetisierung mit einem SQUID-Magnetometer. a) schematische Darstellung des rf-SQUID-Kreises mit Josephson-Kontakt an der Stelle X und induktiv angekoppeltem Schwingkreis. b) schematischer Aufbau des verwendeten Gradiometers 2. Ordnung mit pick-up-Spulen, Probe, input-Spule und induktiv daran gekoppeltem rf-SQUID

Der gemessene magnetische Fluss entspricht der Projektion einer magnetischen Flussdichte \vec{B} auf eine Fläche \vec{A} . Die magnetische Flussdichte ist in

diesem Falle $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ und wird durch die Magnetisierung der Probe \vec{M} und ein externes Magnetfeld $\mu_0\vec{H}$ hervorgerufen. Durch Bewegung der Probe in diesem Magnetfeld folgt eine zeitliche Änderung des Flusses. Da die Magnetisierung einer Probe dem magnetischen Moment μ pro Volumen entspricht, wird in einem Magnetometer zunächst die Projektion des magnetischen Moments der Probe auf die Richtung des Magnetfeldes bestimmt. Bei Kenntnis des Probenvolumens kann daraus die Magnetisierung der Probe bestimmt werden.

Das SQUID selbst detektiert nicht direkt die Änderung des magnetischen Flusses. Dies erfolgt durch sogenannte pick-up-Spulen, die induktiv mit dem SQUID gekoppelt sind [35]. Dabei unterscheidet man verschiedene Magnetometer nach der Art der Konfiguration der pick-up-Spulen. Wird lediglich eine pick-up-Spule benutzt, wird das Gerät als Magnetometer bezeichnet. Im Falle von zwei pick-up-Spulen spricht man von einem Gradiometer-Magnetometer [35]. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät ist ein Gradiometer-Magnetometer zweiter Ordnung [38]. Es verfügt über drei pick-up-Spulen und sein Aufbau, sowie das Messprinzip ist in Abbildung 16b) gezeigt.

Ein solches System von pick-up-Spulen wird verwendet, um Störungen durch äussere Felder [35] und das angelegte Magnetfeld zu minimieren [38]. Die Probe wird durch den Bereich der pick-up-Spulen bewegt und das Gradiometer zweiter Ordnung detektiert in der Folge ein Signal, welches proportional zu $\frac{\Delta\mu_z^2}{\Delta z^2}$ ist.

Wie in Abbildung 16b) gezeigt ist, wird eine Änderung des magnetischen Flusses durch die pick-up-Spule mit Induktion L_p detektiert. Diese induziert eine Änderung des Feldes an der input-Spule mit Induktion L_i . Die input-Spule wiederum ist induktiv mit dem SQUID gekoppelt, in welchem das Messsignal proportional zu $\frac{\Delta\mu_z^2}{\Delta z^2}$ ist generiert wird [35].

Am verwendeten Magnetometer können Magnetisierungsmessungen in Magnetfeldern von bis zu $\pm 5\text{T}$ bei Temperaturen von $1.9\text{-}400\text{K}$ durchgeführt werden. Das Magnetometer kann das magnetische Moment in einem Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-8}\text{emu}$ und 300emu messen [38].

5.4 Ferromagnetische Resonanz (FMR)

Die Ferromagnetische Resonanz (FMR) ist eine vielfältige und mächtige experimentelle Technik zur Bestimmung magnetischer und struktureller Eigenschaften von Festkörpern. Insbesondere bietet FMR die Möglichkeit magnetische Anisotropien und die Magnetisierungsdynamik im Festkörper zu un-

tersuchen.

Sie beruht auf der Anregung eines gekoppelten Spinsystems zur Präzession um ein effektives Feld mittels Mikrowelleneinstrahlung. Dabei kommt es zur resonanten Absorption der Mikrowellenenergie durch das gekoppelte Spinsystem bei einem ausgezeichneten Wert des externen Magnetfeldes.

Im Unterschied zur Elektronenspinresonanz handelt es sich bei der FMR um eine kollektive Anregung. Resonanz tritt auf, wenn die Eigenfrequenz des Spinsystems mit der Frequenz des Mikrowellenfeldes übereinstimmt.

5.4.1 Theorie

Für die Betrachtung der Resonanzbedingung, soll zunächst ein paramagnetischer Festkörper betrachtet werden. Der Bahndrehimpuls und der Spin eines Elektrons koppeln zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Mit diesem Drehimpuls ist das magnetische Moment $\mu_J = -\frac{g_J \mu_B}{\hbar} \cdot \vec{J}$ verbunden. Darin bezeichnen g_J den Landeéschen g-Faktor, μ_B das Bohr'sche Magneton und \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum.

Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes B_{ext} ist ein magnetischer Dipol nicht mehr entartet und es kommt zur Zeemannaufspaltung in $2J + 1$ äquidistante Niveaus der Energie $E(m_J) = m_J g_J \mu_B B_{ext}$. m_J ist die magnetische Quantenzahl. Mit der Auswahlregel für Dipolübergänge $\Delta m_J = \pm 1$ folgt für den Abstand der Energieniveaus $\Delta E = g_J \mu_B B_{ext}$.

Magnetische Dipolübergänge zwischen diesen Niveaus können durch ein Wechselfeld senkrecht zu B_{ext} induziert werden, wenn für die Frequenz f des Wechselfeldes gilt: $h \cdot f = g_J \mu_B B_{ext}$ und die allgemeine Form der Resonanzbedingung ergibt sich zu:

$$\omega = \gamma \cdot B_{ext} \quad (28)$$

wobei $\gamma = \frac{g_J \mu_B}{\hbar}$ das gyromagnetische Verhältnis und $\omega = 2\pi f$ die Resonanzfrequenz bezeichnet. Im Experiment kann diese Resonanzbedingung entweder dadurch erfüllt werden, dass die Frequenz ω bei festem Feld B_{ext} variiert wird oder umgekehrt. Der Vorgang wird als Elektronenspin Resonanz (ESR) oder Electron Paramagnetic Resonance (EPR) bezeichnet. Im Falle eines Paramagneten mit reinem Spinmoment folgt aus Gleichung 28 die Resonanzgleichung $B_{res} = \frac{\omega}{\gamma}$ und für Mikrowellenfrequenzen von etwa 9GHz, liegt daher die Resonanz beim einem Wert von $B_{res} \approx 330\text{mT}$. Dieser Wert wird auch als isotroper Wert bezeichnet, da in Abwesenheit innerer Felder, wie der in Abschnitt 2.4 diskutierten Anisotropiefelder nur das externe Magnetfeld die Lage der Resonanz bestimmt.

In einem Ferromagneten hingegen führt die Austauschwechselwirkung zur Kopplung der magnetischen Momente wodurch die kollektive Anregung des Spinsystems folgt. Die resultierende Magnetisierung führt zu internen Feldern und die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu den in Abschnitt 2.4 diskutierten Anisotropiefeldern. Dies muss in der Resonanzbedingung dadurch berücksichtigt werden, dass das externe Feld durch die genannten internen Felder zu einem effektiven Feld ergänzt wird.

Das effektive Feld B_{eff} setzt sich daher allgemein aus drei Komponenten zusammen. Diese sind das externe Feld B_{ext} , das Hochfrequenzfeld B_{rf} und das innere Feld der Probe B_{ani} (siehe auch [26; 27; 29; 28]).

Durch die Anisotropie der inneren Felder, ist die Resonanzbedingung nun abhängig von der Orientierung der Probe bezüglich des externen Feldes. Die Resonanzbedingung für den Ferromagneten wird zu

$$\omega = \gamma \cdot B_{eff}. \quad (29)$$

Da das effektive Feld B_{eff} neben dem externen Feld auch die Felder B_{ani} und B_{rf} enthält, wird die Resonanzbedingung im allgemeinen sowohl bei Feldwerten unterhalb des isotropen Wertes als auch oberhalb dieses Wertes erfüllt. Dies ist lediglich von der Stärke und Richtung der inneren Felder abhängig. Der Wert des externen Feldes, bei dem die Resonanz auftritt, wird als Resonanzfeld B_{res} bezeichnet.

Im Falle antiferromagnetischer Kopplung zweier Untergitter mittels eines Austauschfeldes B_{aus} ergibt sich ebenfalls eine Verschiebung des Resonanzfeldes. In [39] wird gezeigt, dass eine Resonanz sowohl oberhalb als auch unterhalb des isotropen Feldwertes resultiert und

$$B_{res} = \frac{\omega}{\gamma} \mp \sqrt{B_{ani}(2B_{aus} + B_{ani})} \quad (30)$$

gilt. Dabei wird die Austauschwechselwirkung zwischen den antiferromagnetisch gekoppelten Untergittern als Austauschfeld B_{aus} bezeichnet und als Molekularfeld betrachtet [39].

Die zeitliche Entwicklung der Bewegung der Magnetisierung wird durch die Landau-Lifschitz-Gleichung beschrieben. Sie ist die Bewegungsgleichung für die Präzession der Magnetisierung um ein effektives Magnetfeld [40]:

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = - \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right) = -\vec{M} \times \left(\vec{B}_{ext} + \vec{B}_{ani} + \vec{B}_{rf} \right) \quad (31)$$

wobei die linke Seite der Gleichung die zeitliche Änderung des Magnetisierungsvektors darstellt und die rechte Seite das auf die Magnetisierung wirkende Drehmoment. Die Beschreibung der Magnetisierung als vektorielle

Größe, ist dadurch gerechtfertigt, dass sich in jedem kleinen Volumen eines magnetischen Festkörpers genügend viele Spins befinden, die dem Gesamtspin nahezu jede beliebige Einstellung ermöglichen (vgl. [27]). Im Falle der 3d-Metalle beträgt die Austauschlänge $\approx 10nm$ [41]. Zu der in Gleichung 31 gezeigten ungedämpften Präzession muss auf Grund von Wechselwirkungen (WW) des Spinsystems mit dem Festkörper (Magnon-Phonon-WW) und der Spins untereinander (Magnon-Magnon-WW) ein Dämpfungsterm berücksichtigt werden. Dieser wird in der Landau-Lifschitz-Gleichung additiv hinzugefügt.

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{M}}{dt} = - \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right) + \frac{\alpha}{\gamma M} \left(\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (32)$$

α ist ein dimensionsloser Dämpfungsparameter. Dieser Ausdruck wurde von Gilbert eingeführt. Gleichung 32 wird als Landau-Lifschitz-Gilbert Gleichung bezeichnet. Die Dämpfung der Präzession führt zur Energiedissipation und trägt zur Linienbreite der FMR bei. Eine homogene Linienverbreiterung resultiert aus der endlichen Lebensdauer Δt des durch die Mikrowelle angeregten Zustandes. Durch die Heisenberg'sche Unschärferelation ist die endliche Lebensdauer Δt mit einer Energieunschärfe ΔE über $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ verbunden. Daraus resultiert eine Verbreiterung der Resonanzfrequenz von $\Delta f = \frac{1}{2\pi\Delta t}$ [29].

Die Kompensation der Energiedissipation wird durch das Mikrowellenfeld gewährleistet. Die Präzession der Magnetisierung um ein effektives Feld unter Berücksichtigung einer Dämpfung wird in Abbildung 17b) schematisch dargestellt. Der Term $-\vec{M} \times \left(\vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right)$ ist der Dämpfungsterm, welcher eine Relaxation der Magnetisierung in Richtung des effektiven Feldes bewirkt.

Die verschiedenen Anteile am effektiven inneren Magnetfeld, Anisotropien, Entmagnetisierungsfeld oder Austauschkopplung, müssen bezüglich ihrer allgemeinen Energiedichteverteilung in der Resonanzbedingung der FMR berücksichtigt werden. Dazu wird die Dichte der freien Energie F mit $dF = \vec{B}_{eff} \cdot \vec{M}$ eingeführt. Darin wird der Anteil des externen Magnetfeldes mit einem zur Zeemanenergie der ESR analogen $F_{Zee} = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ beschrieben und ist der einzige Beitrag zur freien Energie der vom externen Feld abhängig ist.

Zur Beschreibung der Verhältnisse in kubischen Symmetrievarianten werden sowohl die freie Energie als auch die Resonanzbedingung unter Polarkoordinaten dargestellt (vgl. Abschnitt 2.4). Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation der Bewegungsgleichung zu (vgl. [27]):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = \frac{1 + \alpha^2}{M_S^2 \sin^2 \Theta} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta^2} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Theta \partial \varphi} \right)^2 \right] \quad (33)$$

wobei Θ und φ den Polar- bzw. Azimutalwinkel der Gleichgewichtslage der Magnetisierung bezeichnen. Der Dämpfungsterm α ist in der Regel klein ($\alpha_{Eisen} \approx 10^{-3}$) und kann daher ohne großen Einfluss auf die Resonanzlage, vernachlässigt werden [27]. Die Resonanzbedingung ist durch die Minimierung der freien Energiedichte F gegeben

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} \stackrel{!}{=} 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \Phi} \stackrel{!}{=} 0 \quad (34)$$

Dabei sind folgende Annahmen wichtig. Zum einen ist angenommen, dass sich die Größe der Magnetisierung nicht ändert, also die Länge von \vec{M} konstant ist und die Magnetisierung nur kleine Auslenkungen erfährt. Darüber hinaus wird angenommen, dass die Probe homogen vom Mikrowellenfeld durchdrungen wird. Dabei spielt die Dicke der Probe eine entscheidende Rolle. Im Resonator kann das Mikrowellenfeld von zwei Seiten in die Probe eindringen, jedoch ist in [27] gezeigt, dass beispielsweise für Eisen eine Eindringtiefe von $\delta_{Fe} = 60nm$ in Resonanz gilt. Da in Folge der inhomogenen Anregung nur ein Teil der magnetischen Momente zur Präzession angeregt werden, wird die Signalstärke reduziert im Vergleich zu einer homogen angeregten Probe.

Mit den in Abschnitt 2.4 diskutierten Beiträgen der Anisotropien ergibt sich die gesamte Dichte der Freien Energie zu

$$F_{ges} = -F_{Zee} + F_{Ani} \quad (35)$$

Die Abhängigkeit der Anisotropiebeiträge von den Winkeln Θ und φ ist in den Gleichungen 16 und 14 am Beispiel der Kristallanisotropie gezeigt. Bei winkelabhängigen Messungen der FMR bezüglich der Winkel Θ und φ wird daher die Freie Energiedichte für eine Probe bezüglich ihrer Kristallstruktur und Form vermessen. Insbesondere wird durch die zweiten Ableitungen die Variation der Änderung der Freien Energiedichte untersucht (vgl. Gleichung 33). Bei Kenntnis der Resonanzfrequenz und des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Winkel Θ und φ , sowie der Sättigungsmagnetisierung und dem Entmagnetisierungsfeld der Probe, können mit Hilfe der Gleichungen 33 und 34 die Anisotropiekonstanten K_i bestimmt werden.

5.4.2 Aufbau

Im FMR-Experiment wird meist bei fester Mikrowellenfrequenz das externe Feld variiert, um die Resonanz messen zu können. Dazu wird ein Hohlraumresonator verwendet, dessen Eigenfrequenz im GHz-Bereich liegt. In den Resonator wird Mikrowellenstrahlung eingekoppelt und bildet innerhalb des

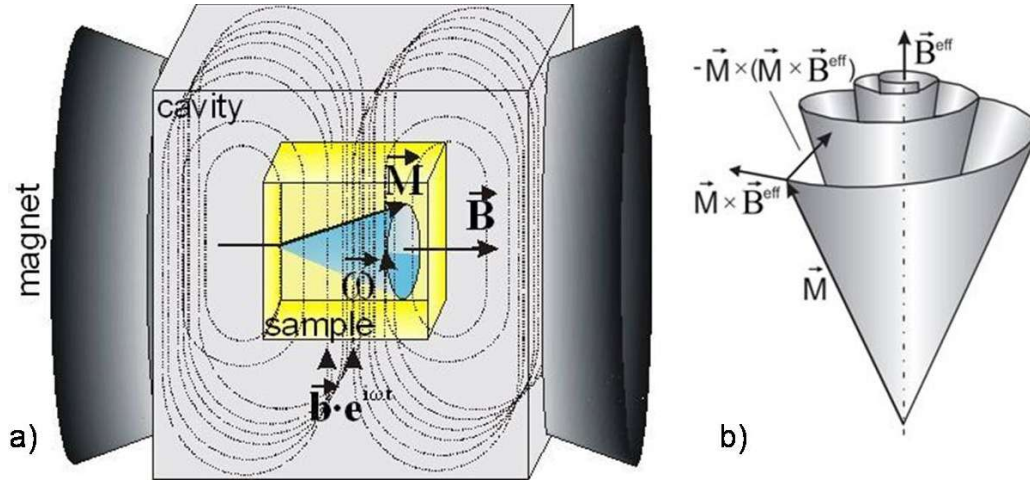


Abbildung 17: Experimentelles Prinzip der Ferromagnetischen Resonanz und Präzession der Magnetisierung um ein effektives Magnetfeld mit Dämpfung. Die Magnetisierung der Probe wird in einem externen Magnetfeld durch ein dazu senkrecht angelegtes Hochfrequenzmagnetfeld zur Präzession um ein effektives Feld angeregt (nach[27; 29]).

Resonators ein stehendes Mikrowellenfeld aus. In diesem wird die Probe positioniert.

In Abbildung 17a) ist das Prinzip des experimentellen Aufbaus gezeigt. Ein Mikrowellenresonator wird zwischen den Polschuhen eines Magneten eingebracht. Die Probenposition innerhalb des Resonators wird so justiert, dass der Anteil des Hochfrequenzmagnetfeldes maximal und der Anteil des elektrischen Feldes minimal ist. Im Experiment wird die von der Probe reflektierte Mikrowellenleistung mit einer Diode gemessen. Die Reflexion ist proportional zum Imaginärteil der Hochfrequenzsuszeptibilität χ'' und damit zur Resonanzabsorption[29].

In den in Abschnitt 6.4 gezeigten Messungen wird das Signal mittels Lock-In Technik detektiert. Dazu wird das externe Magnetfeld moduliert. Daher wird das Resonanzsignal als Ableitungssignal angezeigt [28; 26]. Die Modulation wird im Experiment durch zusätzliche Spulen erreicht, die im Resonator verbaut sind. In den in Abschnitt 6.4 gezeigten Messungen wurde das externe Feld mit einer Frequenz von 100kHz und einer Amplitude von 1mT moduliert.

Das Resonanzsignal und das Ableitungssignal sind in Abbildung 18a) und b) gezeigt. Im Falle des Resonanzsignals in Abbildung 18a) entspricht das Maximum des Signals der Lage des Resonanzfeldes (hier H_{res}), bei der die maximale Absorption der Mikrowellenleistung durch das Spinsystem erfolgt.

Das Ableitungssignal ist in Abbildung 18b) gezeigt. In diesem Fall wird die Lage des Resonanzfeldes durch den Wendepunkt der Kurve bestimmt. Die Breite der Resonanzlinie wird durch die Dämpfung der Präzession hervorgerufen.

Die Linienbreite ist mit ΔH_{pp} bezeichnet. Ihre Bestimmung erfolgt im Falle des Ableitungssignals durch den Abstand der Maxima im Resonanzsignal (peak to peak Abstand).

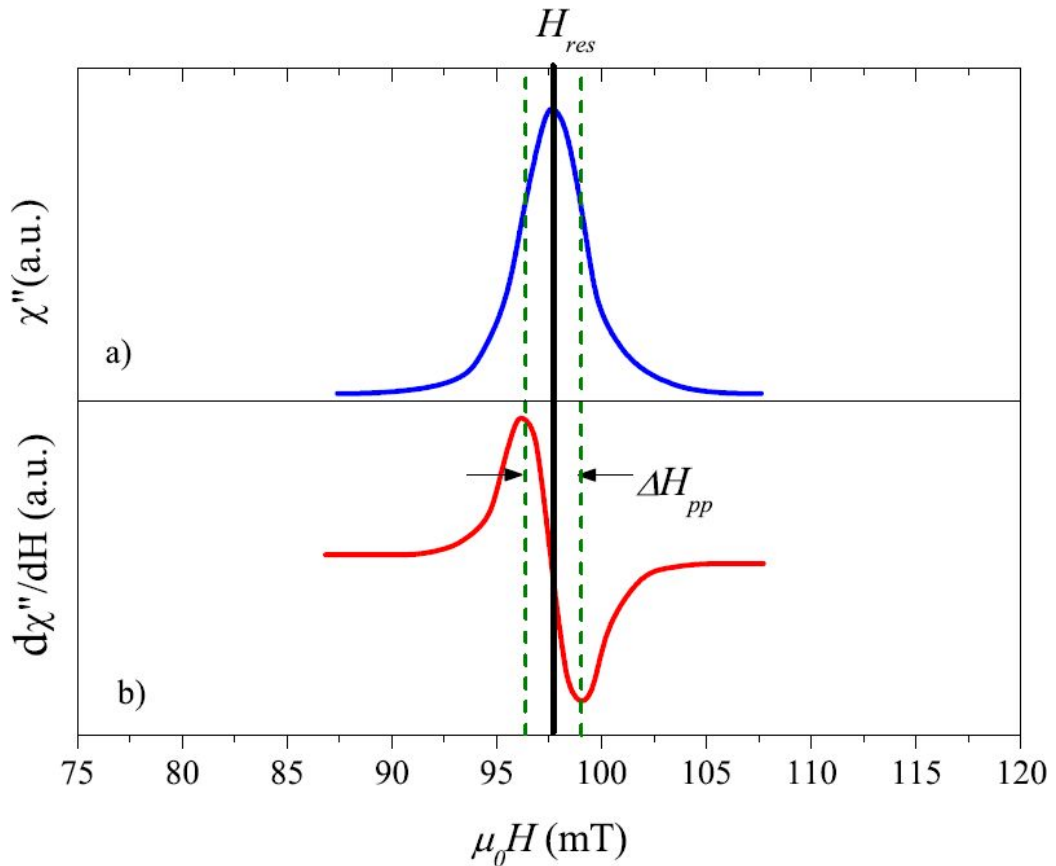


Abbildung 18: schematische Darstellung: a) des Imaginärteils des Hochfrequenz-Suszeptibilitätstensors im Bereich der Ferromagnetischen Resonanz. b) des abgeleiteten Signals welches in der FMR detektiert wird (aus [13])

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Da die chemische Zusammensetzung der Formgedächtnislegierungen starken Einfluss auf die Temperaturlage der martensitischen Phasenumwandlung hat, ist eine Analyse der Zusammensetzung bei jeder Probe nötig. Daher wurde für diese Arbeit jeder Partikel der aus dem Pulver ausgewählt wurde, zunächst mit EDX analysiert. Auf Grund dieser Analyse können die magnetischen und strukturellen Eigenschaften der NiMnInCo-Proben mit den berichteten Eigenschaften anderer Zusammensetzungen verglichen werden.

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde stets die gleiche Herangehensweise gewählt. Es wurden jeweils sowohl 7-10 Punktspektren an verschiedenen Stellen der Oberfläche des Partikels aufgenommen, als auch flächendeckende Messungen auf der Partikeloberfläche, sogenannte Mappings, um mögliche Inhomogenitäten untersuchen zu können.

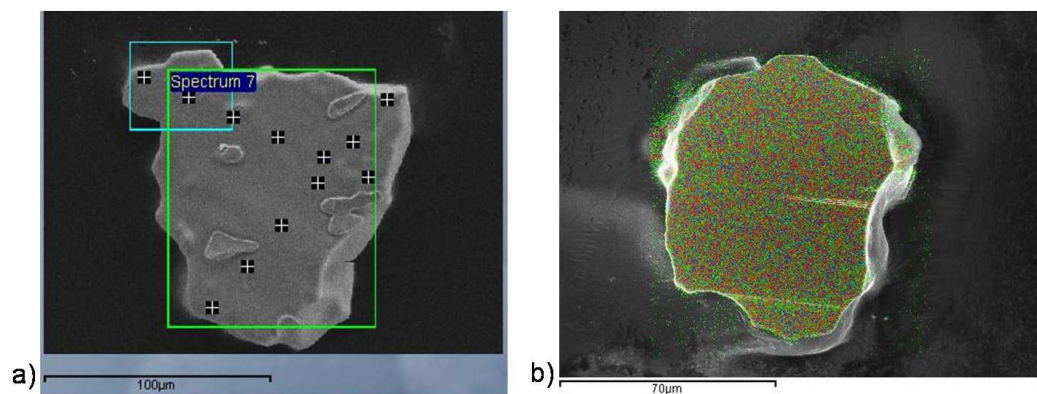


Abbildung 19: typische EDX-Spektrenaufnahme an einem NiMnInCo Partikel. a) mit Punktspektren und Flächenspektrum b) EDX-Mapping auf der Oberfläche (Details siehe Text)

In Abbildung 19a) sind typische Messpunkte an einem NiMnInCo Partikel gezeigt. Dabei wurden sowohl Punktspektren aufgenommen, um mögliche Konzentrationsgradienten festzustellen, als auch Flächenspektren, um die mittlere Zusammensetzung der gesamten Probe zu bestimmen. Farblich hervorgehoben ist die zum Zeitpunkt der Bildaufnahme aktuelle Flächenmessung, deren Spektrum in Abbildung 20 gezeigt ist. In dem gezeigten Spektrum sind sowohl die elementspezifischen Peaks zu erkennen und mit dem entsprechenden Element bezeichnet, als auch der breite Untergrund der Bremsstrahlung

zu erkennen. Diese tritt immer dann auf, wenn elektrisch geladene Teilchen eine Geschwindigkeitsänderung erfahren. Die Elektronen des Primärstrahls werden beim Auftreffen auf die Probe gebremst und emittieren daher in einem breiten Energiebereich. Neben den Elementen der untersuchten Legierung treten noch Sauerstoff (O), Fluor (F) und Kohlenstoff (C) in merkbarer Konzentration auf. Die Probe befindet sich auf einem Kohlenstoff-Klebeband welches in diesem Spektrum ebenfalls erfasst wird. Sauerstoff und Fluor treten lediglich mit geringen Intensitäten auf. In keinem der erstellten Mappings konnte eine Oxidation der Proben oder Fluor auf den Proben festgestellt werden, so dass die Kontamination lediglich auf dem Klebeband vorhanden ist.

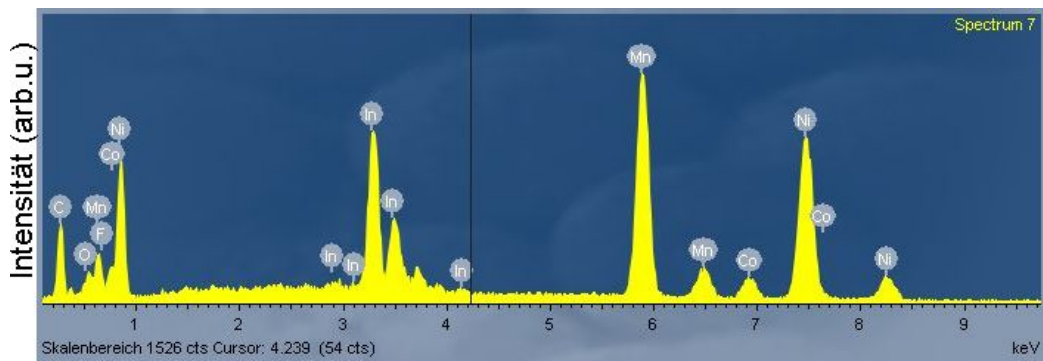


Abbildung 20: Spektrum einer typischen EDX-Flächenmessung an einem NiMnInCo Partikel (vergl. Abbildung 19)

Abbildung 19b) zeigt ein Mapping, bei dem der farblich hervorgehobene Bereich auf der Partikeloberfläche fünfzig mal mit dem Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskop (REM) abgerastert und jeweils das Röntgenspektrum aufgenommen wurde. In der Farbdarstellung wird jedem der vier in der Legierung vorhandenen Elemente eine Farbe zugewiesen, um eine mögliche Segregation der Elemente innerhalb der Probe zu untersuchen. Auf dieses Mapping wird im Abschnitt 6.5.1 noch einmal eingegangen.

Bei allen untersuchten Partikeln konnte eine homogene Verteilung der Elemente Nickel, Mangan, Indium und Kobalt nachgewiesen werden, was in Abbildung 19 b) an einem typischen Mapping veranschaulicht werden soll. Die Ergebnisse der in Abbildung 19 a) dargestellten Messpunkte sind in Tabelle 1 zusammen gefasst. Die Genauigkeit der chemischen Zusammensetzung wird durch die Standardabweichung angegeben. Sie bezieht sich auf die Konzentration der Elemente in $\%_{atom}$ und erfasst alle aufgenommenen Spektren dieser Probe. Die chemische Zusammensetzung stimmt bei dieser exemplarisch gezeigten sowie bei allen untersuchten Proben im Rahmen der

Tabelle 1: chemische Zusammensetzung der Proben in Atom-Prozent

atom%	Ni	Mn	In	Co
Mittelw.	44.8	36.6	13.6	5.0
Standartabw.	0.7	0.3	0.9	0.2

Messgenauigkeit mit den Angaben in [9] überein. Daher können die Angaben über Gitterkonstanten und Kristallstruktur in der Martensitphase aus [9] für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit übernommen werden.

Die Messgenauigkeit der EDX-Messungen wird auf Grund der Energieauflösung des Detektors mit $\pm 1\%$ angegeben [32]. Die gezeigte Standardabweichung ist die Varianz der bestimmten Konzentrationen an den einzelnen Messpunkten.

Eine EDX-Analyse wurde an jeder Probe durchgeführt, nachdem diese im Lichtmikroskop aus dem vorhandenen Pulver ausgewählt wurde. Im Laufe dieser Arbeit wurden rund 20 Partikel auf diese Art untersucht. Die chemische Zusammensetzung hat dabei stets im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Werten in Tabelle 1 übereingestimmt. Aus diesen Ergebnissen wird eine große Homogenität der chemischen Zusammensetzung des Pulvers abgeleitet. Diese wird durch die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen in Abschnitt 6.3.2 bestätigt.

EDX-Analysen wurden ebenfalls nach Behandlung der Partikel in der FIB und im Anschluss an das Ausheizen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um mögliche Verunreinigungen nachzuweisen oder Änderungen der Zusammensetzung kontrollieren zu können. Auf diese Analysen wird im Abschnitt 6.5.1 eingegangen.

6.2 Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD)

6.2.1 Einheitszelle für Analyse der Kikuchi-Linien

Damit aus der Breite und Lage der Kikuchi-Linien die Orientierung des Kristalls der Probe bestimmt werden kann, muss die Kristallstruktur der untersuchten Probe in das EBSD-Analyse Programm eingegeben werden. Dazu wurde eine Einheitszelle der Martensitphase konstruiert. Dieser Einheitszelle wurden Daten aus [9] zu den Gitterkonstanten und die chemische Zusammensetzung aus der EDX-Messung zu Grunde gelegt. Grundlage ist die tetragonale Einheitszelle mit den Abmessungen $a=0.626\text{nm}$, $b=0.594\text{nm}$, $c=0.571\text{nm}$. Eine in [42] gefundene 7M-modulierte Struktur wurde dabei nicht berücksichtigt, da die Winkel in der modulierten Einheitszelle etwa $1-1.5^\circ$ entsprechen [12]. Eine Abweichung von $1^\circ-1.5^\circ$ liegt im Rahmen der Genauigkeit der

EBSD-Untersuchungen, wie im Laufe dieses Kapitels gezeigt wird. Eine Vernachlässigung der Modulation ist daher gerechtfertigt und wurde auch in [24] bei einer EBSD-Untersuchung an NiMnGa berichtet.

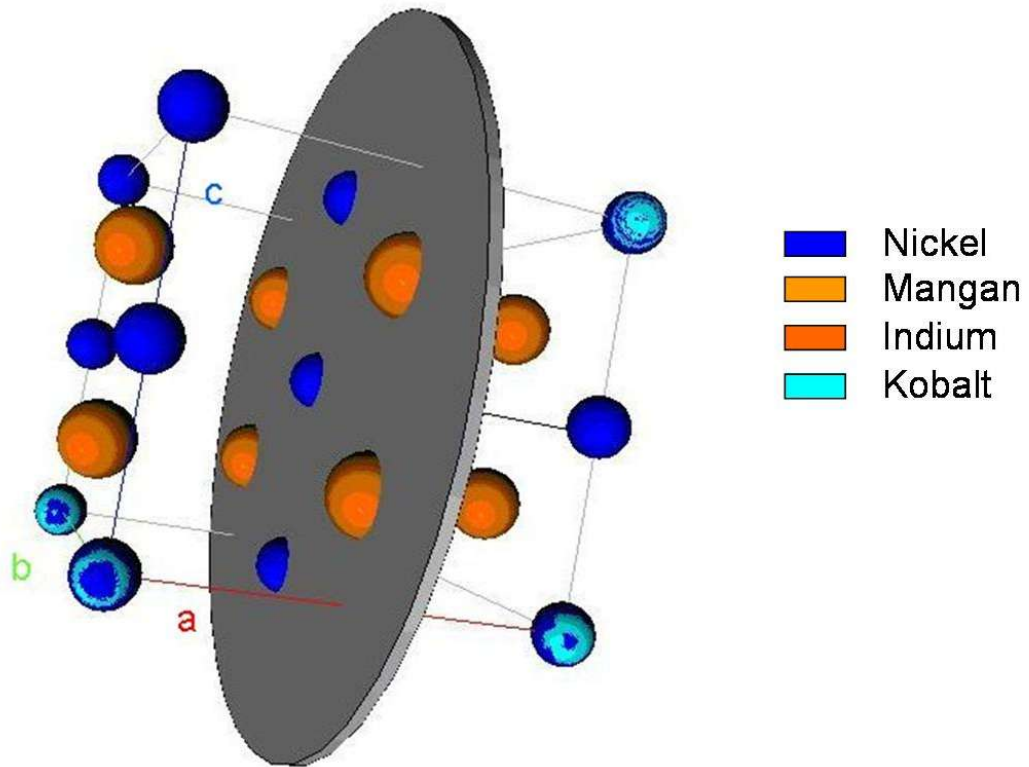


Abbildung 21: konstruierte Einheitszelle für EBSD-Messungen

Die nicht-stöchiometrische Zusammensetzung wurde in dieser Einheitszelle dadurch berücksichtigt, dass die einzelnen Gitterplätze mit einer entsprechende Besetzungswahrscheinlichkeit für jede Atomsorte versehen wurden. Das ist in Abbildung 21 durch die Farbvariation zwischen Hell- und Dunkelblau beziehungsweise Orange und Rot dargestellt. Dabei werden die Gitterplätze entsprechend der B2-Struktur (vgl. Abbildung 4) besetzt. Mangan und Indium besetzen entsprechend ihrer Konzentration die gleichen Gitterplätze mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Für Nickel und Kobalt gilt gleiches. Zu dieser Einheitszelle werden die möglichen Kikuchi-Linien errechnet. Das entstandene Linienmuster wird mit der Einheitszelle in einer Datenbank gespeichert. In der Auswertung der detektierten Kikuchi-Linien wird die Einheitszelle mit den berechneten Linien so orientiert, dass sie zur Deckung mit den experimentell detektierten Kikuchi-Linien kommen. In Grau ist eine Ebene parallel zur [100]-Ebene zur Orientierung dargestellt.

6.2.2 Indizierung der Kikuchi-Linien

Es wurden EBSD-Messungen an verschiedenen Proben durchgeführt. Dabei stand zunächst im Vordergrund bei möglichst vielen Proben eine flächendeckende Indizierung der Kristallorientierung zu erhalten. Dies gelang nur zum Teil, da die Proben keine glatten Oberflächen zeigen und daher vielfach Abschattungseffekte und Reflexion der Elektronen vom Phosphorschirm weg keine Indizierung ermöglichten.

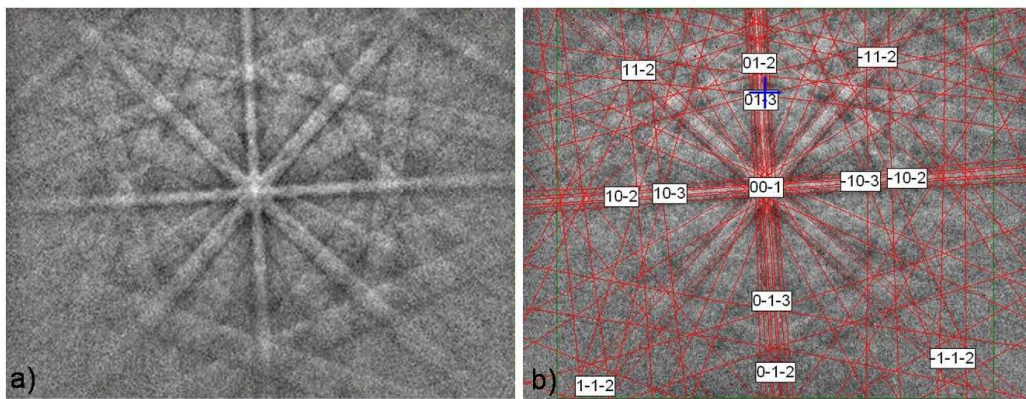


Abbildung 22: a) typische Kikuchi-Linien einer NiMnInCo-Probe.
b) Indizierung der aufgenommenen Kikuchi-Linien

In Abbildung 22a) sind typische Kikuchi-Linien einer Messung an einer Ni-Mn-In-Co Probe gezeigt. Das Hintergrundsignal wird von Sekundärelektronen generiert, die diffus gestreut werden und ebenfalls auf den Schirm treffen.

Zur Reduktion dieses Rauschens wird stets das Hintergrundsignal bei einem größeren Bildausschnitt des REM aufgenommen. Dieser Hintergrund wird bei der Aufnahme der Kikuchi-Linien von jedem aktuellen Bild des Schirmes abgezogen.

In Abbildung 22b) ist ein aufgenommenes Kikuchi-Muster gezeigt, dem Kikuchi-Linien des Kristalls aus der Datenbank in der passenden Orientierung überlagert wurden. Ist die Übereinstimmung ausreichend, wird die Kristallorientierung an dieser Messstelle im REM-Raster gespeichert und die Messung an der nächsten Stelle des Raster fortgesetzt. Können die detektierten Kikuchi-Linien nicht mit der Einheitszelle zur Übereinstimmung gebracht werden, wird an dieser Stelle keine Indizierung angegeben. Dies kann beispielsweise auf Grund eines zu großen Rauschens im Bild der Fall sein. Ebenso wird keine Indizierung angegeben, wenn keine Kikuchi-Linien detektiert wurden. Während der Messung können nicht indizierte Bilder gespeichert

werden. Diese können anschließend weiterhin analysiert werden. Sind in diesen Bildern Muster identisch mit benachbartem Messpunkten und lediglich auf Grund erhöhten Rauschens nicht indiziert worden, kann an diesen Messpunkten die selbe Kristallorientierung angenommen werden, wie an den umgebenden Punkten.

Die Abweichung der Kikuchi-Linien die aus der Einheitszelle der Datenbank errechnet werden und den aufgenommenen Kikuchi-Linien wird im MAD-Wert ausgedrückt. MAD steht für „mean angle deviation“ und der Wert entspricht einer Verzerrung der Linien des indizierten Kristalls gegenüber der idealen Einheitszelle der Datenbank. In den gemessenen Proben lag der MAD stets um 1° .

6.2.3 Untersuchung der Kristallinität der Proben

Für diese Arbeit wurden mehrere NiMnInCo-Partikel mit EBSD untersucht um einkristalline Proben zu bestimmen. Darüber hinaus erfolgte die Bestimmung der kristallographischer Ausrichtung der Probe oder einzelner Kristallite innerhalb der Probe.

Bei allen Proben gab es auf Grund unebener Oberflächen Bereiche, in denen keine Kristallorientierung indiziert werden konnte. Grundsätzlich ist bei den EBSD-Messungen zu beachten, dass die Proben bei Zimmertemperatur im REM untersucht werden. Da sich die Proben nach [9] bei Zimmertemperatur in der Martensitphase befinden, kann streng genommen nicht von einkristallinen Proben gesprochen werden. Die Martensitbildung ist durch Variantbildung geprägt (vgl. Abschnitt 2) und zeigt daher in den EBSD-Messungen multiple Kristallorientierungen innerhalb einer Probe.

Die EBSD-Messungen zeigen eine Fülle von wichtigen Informationen über das System NiMnInCo mit der oben beschriebenen chemischen Zusammensetzung.

Es werden im Folgenden diese Ergebnisse anhand zweier Proben dargestellt.

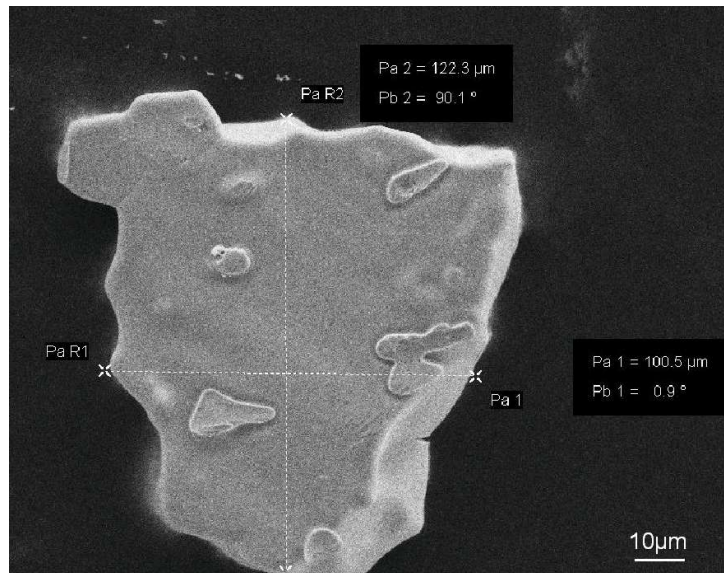


Abbildung 23: REM-Bild von Probe 1 vor den EBSD-Untersuchungen mit Größenangaben (vergl. 19)

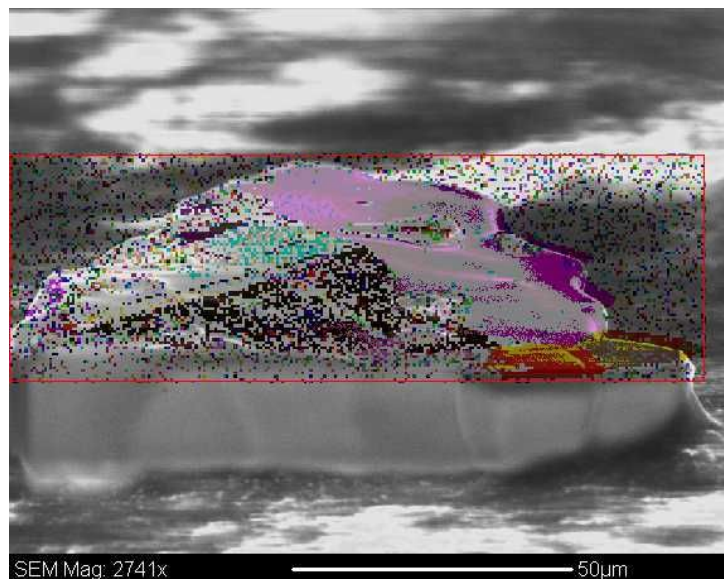


Abbildung 24: REM-Aufnahme von Probe 1 (vergl. 19) unter einem Winkel von 20° nach der EBSD-Untersuchung. Farblich dargestellt, sind diejenigen Messpunkte, an denen die Kristallorientierung indiziert werden konnte.

Probe 1 ist in Abbildung 23 in einem REM-Bild gezeigt. Sie hat etwa die Maße 122 x 100 μm und eine Dicke von etwa 35 μm . Auf dem REM-Bild

sind im oberen linken Bereich zwei Einzelkristallite durch Korngrenzen andeutungsweise zu erkennen. Auf der gesamten Oberfläche des Partikels sind Bereiche großer Unebenheiten zu erkennen. An vier Stellen sind inselförmige Erhebungen zu erkennen. An diesen Stellen ist mit starken Abschattungseffekten zu rechnen, so dass keine Kikuchi-Linien zu erwarten sind. Der größte Teil der Oberfläche ist jedoch genügend eben.

In Abbildung 24 ist ein REM-Bild der selben Probe gezeigt, welches nach der EBSD-Messung unter einem Winkel von 20° zum Elektronenstrahl aufgenommen wurde. In diesem Bild sind diejenigen Rasterpunkte farblich hervorgehoben, an denen Kikuchi-Linien aufgezeichnet und indiziert werden konnten. Deutlich ist zu erkennen, dass keine flächendeckende Indizierung möglich war. Dieses Ergebnis kann jedoch dadurch verbessert werden, dass eine Glättung der Messpunkte vorgenommen wird.

Dabei werden zunächst Punkte, die eine starke Abweichung der Kristallorientierung bezüglich der umgebenden Punkte aufweisen, gelöscht und anschließend an solchen Messpunkten an denen keine Indizierung möglich war, die jedoch von mindestens sechs indizierten Messpunkten umgeben sind, die mittlere Orientierung dieser Umgebungspunkte angenommen. Solch eine Glättung wurde bei einer EBSD-Studie an NiMnGa ebenfalls durchgeführt [24].

Nach einer solchen Glättung konnten Indizierungen von bis zu 80% der Probenoberfläche erreicht werden, wie bei Probe 1 in Abbildung 25 gezeigt ist.

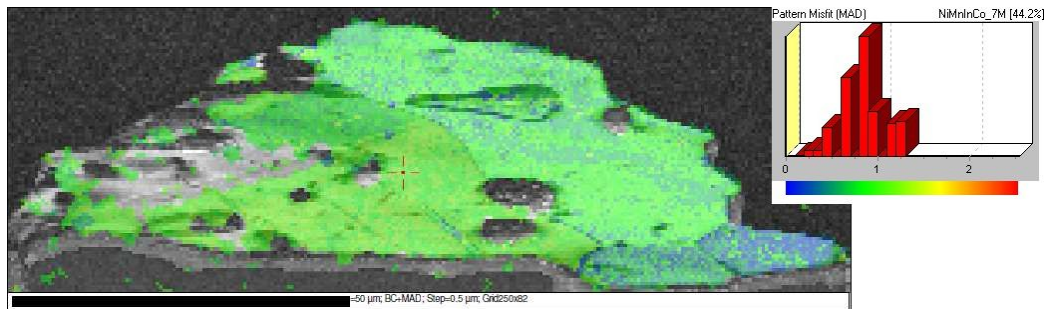


Abbildung 25: Darstellung der Abweichung der Winkel der Kikuchi-Linien zueinander im Vergleich zur idealen Einheitszelle der Datenbank

In Abbildung 25 ist zunächst jeder der nach Glättung indizierten Messpunkte farblich gezeigt. In grau ist im Hintergrund das REM-Bild nach der EBSD-Messung hinterlegt. Als zusätzliche Information ist in einem Farbcode der MAD dieser Messung gezeigt. Der MAD-Wert gibt die Verzerrung der detektierten Kikuchi-Linien im Vergleich zu den Linien der programmierten Einheitszelle an. Die verwendete Farbdarstellung verwendet eine dem Regenbo-

gen entsprechende Farbskala. Mit blau werden Messstellen dargestellt, welche keine Abweichung der Muster zeigen. Mit Rot werden diejenigen Messstellen dargestellt, welche eine maximale Abweichung aufweisen. Die maximale Abweichung wird durch den Benutzer festgelegt. Für die gezeigte Analyse wurde als maximale Abweichung 2.5° gewählt. Die Balken in dem in Abbildung 25 eingefügten Histogramm zum MAD-Wert zeigen die Häufigkeit des jeweiligen MAD-Wertes. Der häufigste MAD-Wert auf der indizierten Probenoberfläche ist $\leq 1^\circ$. Nur ein kleiner Teil der indizierten Messstellen zeigt einen MAD-Wert leicht über 1° .

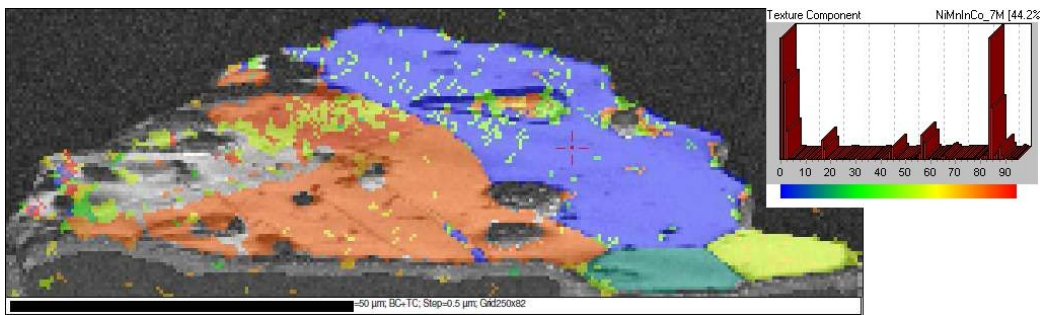


Abbildung 26: Farbcodedarstellung der relativen Verkippung der indizierten Kristallorientierungen zur Referenzstelle

In Abbildung 26 ist die relative Orientierung der indizierten Kristallstruktur an jeder Messstelle gezeigt. Zur Veranschaulichung ist eine Farbdarstellung verwendet worden. Die relative Orientierung der indizierten Kristallstruktur wird bezüglich einer Referenzstelle angegeben. Die Referenzstelle wird durch den Benutzer festgelegt und ist in Abbildung 26 mit einem roten Kreuz markiert. Die verwendete Farbskala weist jeder Verkippung zu dieser Referenzstelle eine bestimmte Farbe zu. Die Farbskala entspricht einer Regenbogenskala, so dass die Referenzstelle, mit Verkippung 0° , einer blauen Färbung entspricht. Die maximale Verkippung von 90° wird durch eine rote Färbung repräsentiert. Im gezeigten Histogramm in Abbildung 26 ist die relative Häufigkeit der detektierten Verkippungen gezeigt.

Bei dieser Probe sind zwei Beobachtungen wesentlich. Zunächst zeigt die Probe vier größere Bereiche, zwischen denen die Kristallorientierung jeweils relativ stark zueinander variiert.

Gegenüber dem Referenzpunkt zeigen zwei etwa gleichgroße Bereiche im unteren rechten Bildbereich eine stark homogene Verkippung der Kristallorientierung um 20° und 60° . Dies deutet darauf hin, dass diese Probe aus einzelnen

Kristalliten besteht, die durch Korngrenzen getrennt sind. Ein weiterer Bereich der gleichen Größe wie der Referenzbereich zeigt eine Verkippung zu diesem um $\approx 90^\circ$.

Desweiteren zeigen beide großflächig gleich indizierten Bereiche eine innere Variation der Kristallorientierung, was an den jeweils grün und gelb gefärbten Bereichen zu erkennen ist. Die grundsätzliche Verkippung von $\approx 90^\circ$ dieser Bereiche weist auf zwei Martensitvarianten hin. Diese nehmen einen Winkel von $\approx 90^\circ$ zueinander ein, wie im Abschnitt 2 dargestellt wurden. Die zusätzlichen Verkippungen zeigen Domänenbildung innerhalb der Varianten an. Die indizierten Varianten zeigen eine Größe von etwa $50 \times 20 \mu m^2$ und liegen im Bereich beobachteter Varianten in Ni_2MnGa -Proben [24].

Zunächst soll auf die beiden homogen gefärbten Bereiche im unteren rechten Bereich des Bildes eingegangen werden. Diese Bereiche sind exakt diejenigen, die bereits auf dem REM-Bild in Abbildung 23 durch die Korngrenzen als mögliche Einzelkristallite zu erkennen waren. Die auffällige homogene Kristallorientierung deutet einen einvarianten Martensitzustand in diesen Kristalliten an. Sicher zeigt dies einen einvarianten Zustand in diesen Kristalliten bis zu der Informationstiefe der EBSD-Untersuchung, welche etwa 200nm beträgt. Diese zwei Bereiche können daher in diesem Sinne als einkristallin bezeichnet werden und wären ideale Proben für Untersuchungen mittels Ferromagnetischer Resonanz (FMR).

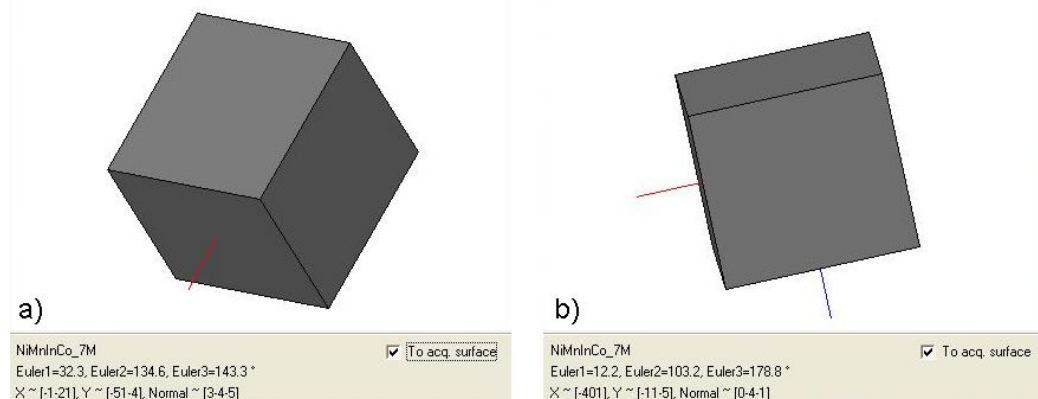


Abbildung 27: relative Kristallorientierung der indizierten Bereiche in Abbildung 26 a) für gelb gefärbte Bereiche b) für grün gefärbte Bereiche

Da die detektierten Kikuchi-Linien in ihrem Abstand und den Winkeln zueinander eindeutige bestimmten Gitterebenen zugeordnet sind, ist es möglich die Gitterebene anzugeben, an der Elektronen an jeder Messstelle reflektiert

wurden. Zur Veranschaulichung kann dies mit der schematischen Einheitszelle des Gitters erfolgen. Die Orientierung der Reflektionsebenen für die beiden diskutierten einkristallinen Bereiche ist in Abbildung 27 gezeigt. Abbildung 27a) zeigt die indizierte Kristallorientierung des gelb gefärbten Bereiches und Abbildung 27b) diejenige des grün gefärbten Bereiches. Die indizierte Gitterebene für den gelben Bereich ist die $(3\bar{4}5)$ -Ebene, während im grünen Bereich die $(0\bar{4}1)$ -Ebene indiziert wurde. Die Indizierung der Gitterebenen wird stets im Bezug auf die Ebene des Probenhalters angegeben. Da nicht garantiert werden kann, dass die Partikelprobe exakt parallel zum Probenhalter auf dem Kohlenstoff-Klebeband aufgebracht ist, ist eine exakte Angabe der Gitterebene die parallel zur Partikeloberfläche verläuft nicht möglich. Da das Klebeband beim Aufbringen der Probe auf Grund gewisser Elastizität nachgibt, kann die Probe um bis zu 15° von einer idealen Orientierung abweichen. Als ideal wird dabei eine parallele Ausrichtung der Oberfläche des Partikels mit dem Probenhalter angesehen.

Trotzdem kann hieran gezeigt werden, dass die relativen Orientierungsvariationen der Kristallstruktur innerhalb eines Partikels sehr genau untersucht und einkristalline Bereiche identifiziert werden können.

Zu diesem Zeitpunkt ist es jedoch noch nicht möglich diese Kristallite gezielt von dem restlichen Partikel abzutrennen und somit für FMR-Messungen nutzbar zu machen.

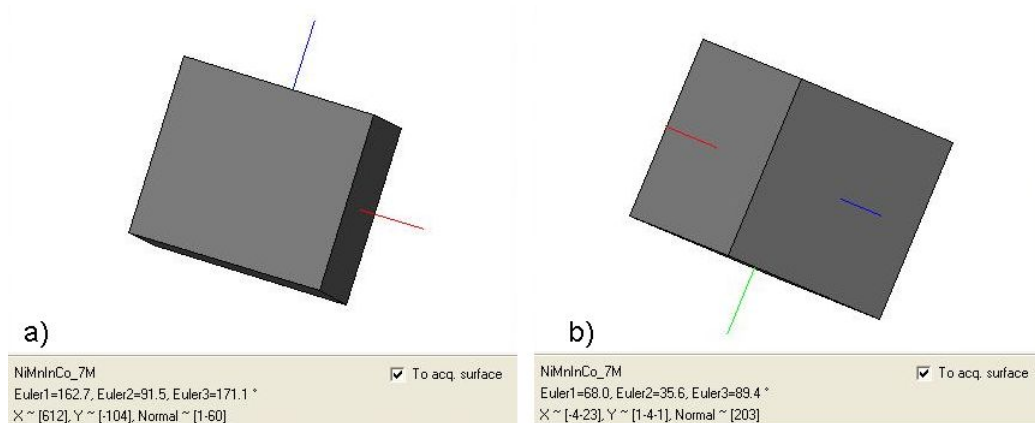


Abbildung 28: relative Kristallorientierung der indizierten Bereiche in Abbildung 26 a) für blau gefärbte Bereiche b) für rot gefärbte Bereiche

In den jeweils in blau und rot eingefärbten großflächigen Bereichen, zeigt sich währenddessen eine innere Variation der Kristallorientierung um bis zu 85° . Innerhalb des blauen Bereiches zeigen sich jedoch größtenteils Probenbereiche mit einer Kristallverkipfung von 45° (blau zu grün) dazu zwei kleinere

Bereiche mit einer Verkippung von 85° (blau zu rot). Dabei ist auffällig, dass die Verkippung von etwa 45° in vollständig indizierten Bereichen liegt, während diejenigen Bereiche einer Verkippung von etwa 85° auch an den Rändern nicht indizierter Bereiche liegen. Daher kann die starke Verkippung sowohl von tatsächlicher Variation der Kristallorientierung auf Grund von Variantbildung in der Martensitphase hervorgerufen werden, als auch von starken Unebenheiten auf der Probenoberfläche. Diese sind ebenfalls die Ursache für Nicht-Indizierung. Die Verkippung von 45° zeigt demgegenüber eine der möglichen Domänenbildungen innerhalb der Martensitvarianten.

In dem größtenteils rot gefärbten Bereich zeigt sich die häufigste Verkippung in den gelb gefärbten Bereichen. Die indizierte Verkippung entspricht einem Winkel von $\approx 60^\circ$ zur Referenzposition und $\approx 30^\circ$ zu der Hauptkristallorientierung des rot gefärbten Bereiches. Die Domänenbildung ist nicht auf der gesamten Oberfläche zu beobachten. Der Hauptteil wurde in einem Bereich geringer Indizierungsdichte bestimmt. Durch die Glättung lässt sich die Ausdehnung dieser Domäne nicht endgültig bestimmen. Damit ist ebenfalls nicht auszuschließen, dass es sich um einen weiteren Kristallit handelt, ähnlich der beiden diskutierten Bereiche.

In Abbildung 28 sind die indizierten Gitterebenen parallel zur Probenhalterebene mit der Einheitszelle des Gitters visualisiert. Dabei wurde in den blau gefärbten Bereichen die $(\bar{1}\bar{6}0)$ -Ebene indiziert und in den rot gefärbten Bereichen die (203) -Ebene.

Wie zuvor diskutiert sind dies nicht exakt die Gitterebenen, die parallel zur Oberfläche der Probe liegen. An der gezeigten Einheitszelle ist jedoch zu erkennen, dass die indizierten Kristallorientierungen durch zwei Rotationen von etwa 90° verbunden sind. Ausgehend von der in Abbildung 28a) dargestellte Einheitszelle, folgt zunächst eine 90° Rotation bezüglich der rot gefärbten Achse. Eine anschließende 90° Rotation um die grün gefärbte Achse überführt die Einheitszelle in die Orientierung in Abbildung 28b).

Dies zeigt den Zusammenhang der beiden Bereiche als Martensitvarianten, in denen die Kristallorientierung um $\approx 90^\circ$ variiert. Dass diese relative Orientierung zueinander bezüglich der drei gleichwertigen kubischen Achsen erfolgt, ist die zweite Rotation prinzipiell nicht nötig.

Die hier untersuchte Probe zeigt sowohl die Bildung der Martensitvarianten innerhalb der Probe, als auch zwei Bereiche die als einkristallin bezeichnet werden können.

Probe 2 ist in Abbildung 29 in einem REM-Bild dargestellt und in Abbildung 30 die in der EBSD-Messung indizierten Rasterpunkte. Diese Probe ist mit $85 \times 52 \mu\text{m}$ deutlich kleiner als Probe 1 und zeigt überdies glatte Kanten und Seitenflächen, was auf das Wachstum einer einkristallinen Probe hin-

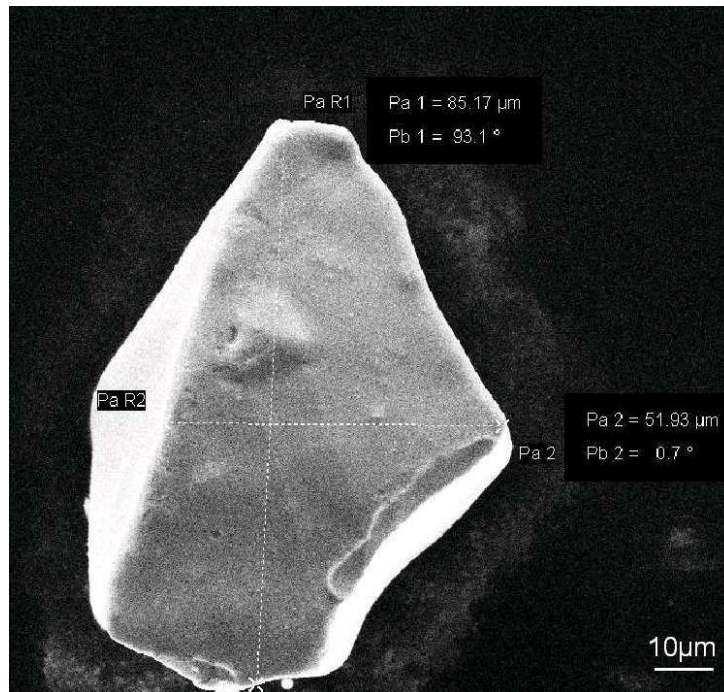


Abbildung 29: REM-Bild von Probe 2 vor den EBSD-Untersuchungen mit Größenangaben

deutet. Die Oberfläche zeigt wie auch bei Probe 1 größere Erhebungen und Senken. Vor allem ist aber eine leichte Wölbung der Oberfläche zu erkennen, welche auch in der REM-Aufnahme nach der EBSD-Messung in Abbildung 30 zu erkennen ist. Hierbei ist zu beachten, dass die Probe zwischen den beiden gezeigten Aufnahmen um 90° gedreht ist. In Abbildung 30 entspricht die vordere Kante des Partikels der Spitze an der rechten Kante in Abbildung 29, an welcher die waagerechte Längenmessung endet. Eine nicht perfekt glatte Oberfläche führt auch hier zu keiner flächendeckenden Indizierung der Kristallorientierung. Lediglich einzelne Bereiche konnten indiziert werden. Die Indizierung konnte durch das beschriebene Glättungsverfahren verbessert werden, so dass eine Indizierung auf etwa 70% der Probenoberfläche erreicht wurde. Dies ist in Abbildung 31 gezeigt. Es ist der MAD an jeder Messstelle in Farbcodierung dargestellt. Bei dieser Probe ergibt sich $\text{MAD} \leq 1^\circ$ für die gesamte Probe.

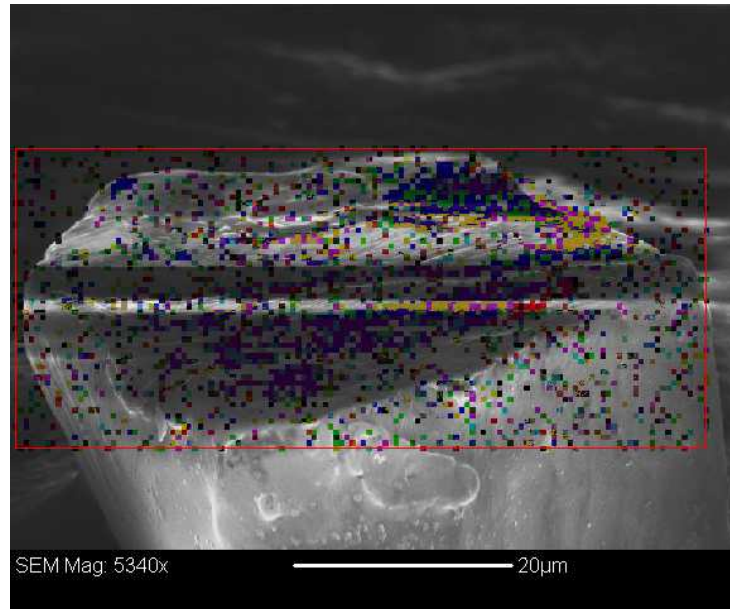


Abbildung 30: REM-Aufnahme von Probe 2 unter einem Winkel von 20° nach der EBSD-Untersuchung. Farbige dargestellt, sind diejenigen Messpunkte, an denen die Kristallorientierung indiziert werden konnte.

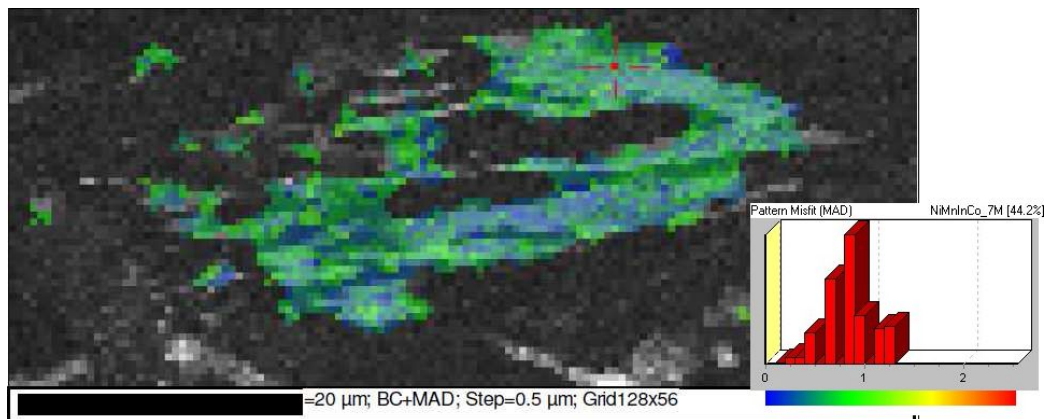


Abbildung 31: Darstellung der Abweichung der Winkel der Kikuchi-Linien zueinander im Vergleich zur idealen Einheitszelle der Datenbank

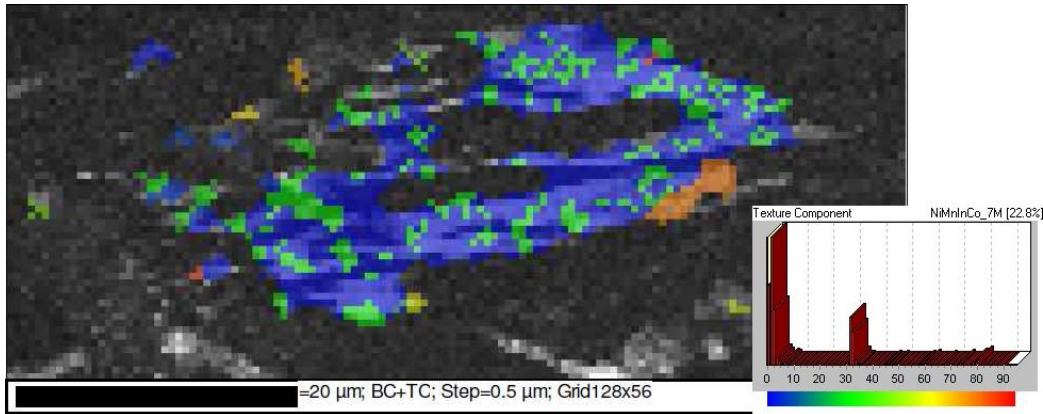


Abbildung 32: Farb-codedarstellung der relativen Verkippung der indizierten Kristallorientierungen zur Referenzstelle

In Abbildung 32 ist die relative Orientierung der indizierten Kristallorientierung in Bezug auf die Referenzstelle in Farbcode gezeigt. Der Referenzbereich ist blau gefärbt. Das Kreuz zur Markierung der exakten Referenzstelle ist nicht gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass im wesentlichen zwei Orientierungen der Kristallstruktur indiziert wurden. Die blau gekennzeichneten Bereiche entsprechen dabei der Referenzorientierung und zeigen die $[5 \bar{3} 0]$ -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche. Dazu um 30° verkippt zeigen die grün dargestellten Messstellen die $[5 \bar{2} 2]$ -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche.

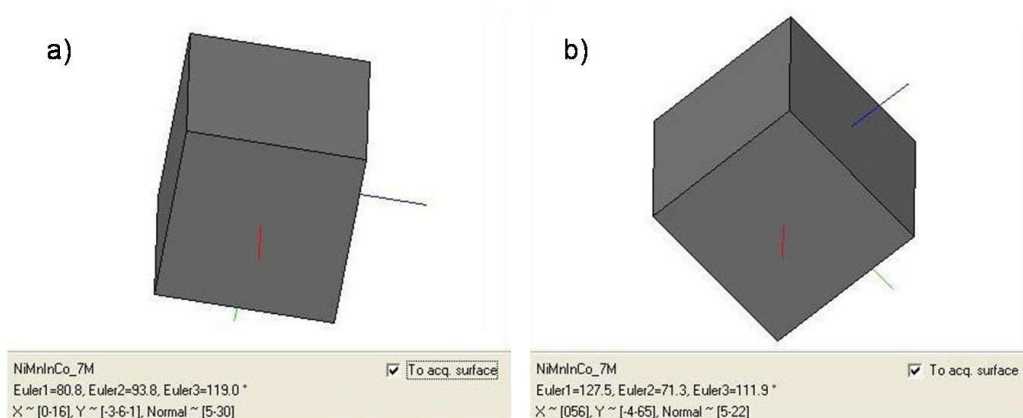


Abbildung 33: relative Kristallorientierung der in Abbildung 32 blau (a) und grün (b) dargestellten Bereiche im Bezug auf die Oberfläche des Probenhalters.

Wenn man die Orientierung der Einheitszelle bezüglich der Probenoberfläche durch einen Würfel anzeigt, wie in Abbildung 33a) und 33b), so kann man

erkennen, dass die indizierten Bereiche um die a-Achse, um etwa 30° gedreht sind. Da diese Probe auf Grund ihrer Formgebung auf ein homogen gewachsenen einkristallinen Partikel schließen lässt, können die Ergebnisse an den indizierten Stellen der Oberfläche auf den Rest der Probe übertragen werden. Diese Probe ist sehr wahrscheinlich im Austenitzustand ein Einkristall und bildet die gezeigten Domänen innerhalb der Martensitvarianten aus. Diese Domänen konnten mit einem Winkel von 30° Verkippung zueinander bei EBSD-Untersuchungen gezeigt werden.

Die Probe zeigt auf der Oberfläche desweiteren die Ausbildung einer weiteren Martensitvariante in einem kleinen Bereich. Dieser ist durch die rote Färbung angezeigt und weist eine Verkippung gegenüber dem blauen Referenzbereich von $\approx 90^\circ$ auf. Die Ausbildung der Martensitvarianten erfolgt in dieser Probe offensichtlich in Bereichen, die annähernd parallel zur Oberfläche verlaufen. Da die Informationstiefe der EBSD nur etwa 200nm beträgt und keine Verkippungen im Winkelbereich von 90° detektiert wurden, ist dieser Bereich ein invarianter Probenbereich.

Diese beiden Proben zeigen sehr deutlich die Möglichkeiten der Analyse mit der EBSD-Technik. An den Partikelproben konnte sowohl zwischen einzelnen Kristalliten unterschieden werden, als auch die Variantbildung innerhalb der Kristallite, mit der Möglichkeit die Kippwinkel zwischen Domänen zu untersuchen.

Es ist aber auch deutlich, wo die Grenzen dieser Technik bei diesen Proben liegen. Als erstes ist das Problem der nicht genügend glatten Oberfläche durch die Herstellung der Proben gegeben. Einzelne Bereiche sind durch Erhebungen nicht für EBSD-Messungen zugänglich. Ein weiteres Problem ist die Einschränkung der EBSD-Messungen auf Raumtemperatur im REM. Für die endgültige Bestimmung einkristalliner Proben und der Kristallorientierung in der Austenitphase ist eine temperaturabhängige EBSD-Messung nötig.

6.2.4 Die Informationstiefe der EBSD

Wie bereits im Abschnitt 5.2.1 erwähnt, ist die Informationstiefe der EBSD beschränkt durch die Eindringtiefe der verwendeten Elektronen. Dabei ist vor allem zu beachten, dass die Tiefe entscheidend ist, aus welcher gebeugte Elektronen wieder aus der Probe austreten können. Um eine Abschätzung der Informationstiefe für EBSD bei $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ im verwendeten REM geben zu können, wurde die Software „CASINO“ verwendet. Diese führt eine Monte-Carlo-Simulation für ein programmiertes Probensystem bei $T=0\text{K}$ durch und berechnet die Trajektorien für eine definierte Anzahl an Elektro-

nen. Als Parameter gehen die chemische Zusammensetzung der Probe, die Dicke der Probe, die Beschleunigungsspannung der Elektronen und der Einfallswinkel der Elektronen auf die Probenoberfläche ein. Des weiteren ist es möglich die Probe als Schichtsystem zu programmieren. In Abbildung 34 ist das Ergebnis der Simulation gezeigt.

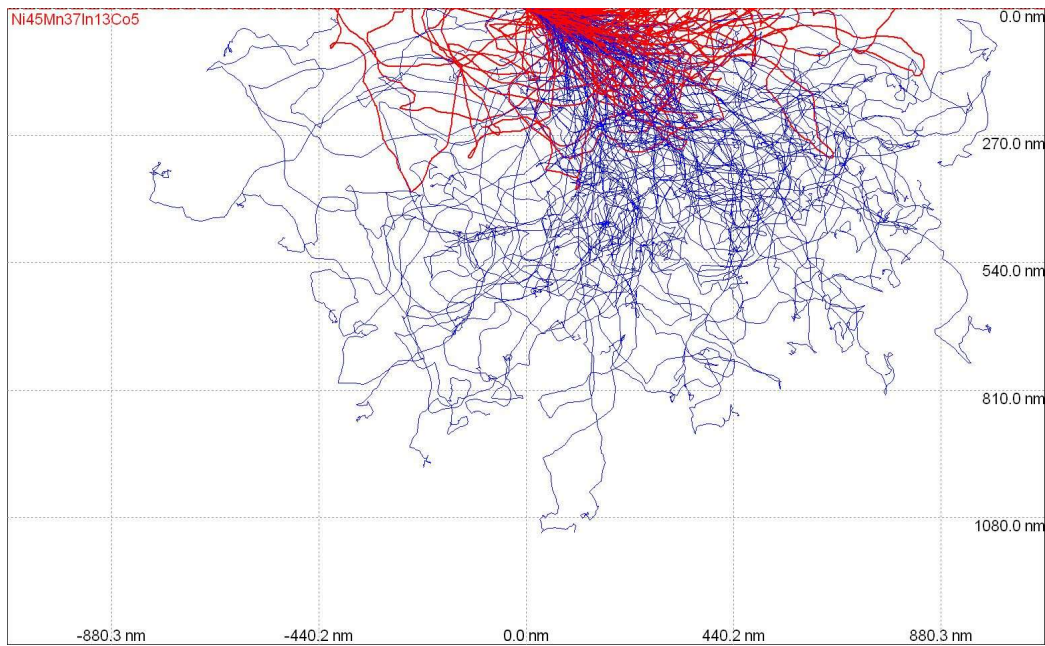


Abbildung 34: Simulations zur Abschätzung der Informationstiefe der EBSD in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$

Die obere Kante entspricht der Probenoberfläche, auf die der Elektronenstrahl unter einem Winkel von 20° trifft. Die Elektronen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20kV simuliert und die Probendicke wurde mit $40\mu\text{m}$ angegeben. In der Darstellung sind die Trajektorien der Primärelektronen welche die Probe wieder verlassen, in Rot dargestellt. Die blauen Trajektorien entsprechen den generierten Sekundärelektronen. Diese erzeugen bei Verlassen der Probe ein Hintergrundsignal in der EBSD. Die für die Bildung der Kikuchi-Linien relevanten reflektierten Primärelektronen kommen hier aus einer Tiefe von bis zu 270nm. Da diese Simulation jedoch nur für $T=0\text{K}$ gilt, ist die reale Informationstiefe geringer und wird auf etwa 200nm geschätzt. Dieser Wert kann jedoch lediglich als Orientierung dienen. Die Abschätzung zeigt, dass es sich bei EBSD um eine in diesem Sinne oberflächensensitive Messmethode handelt, die keine Aussagen über die gesamte Probe zulässt. Die gewonnenen Orientierungsinformation und Kristallinitätsaussagen gelten daher streng nur für eine geringe Tiefe der untersuchten Par-

tikel.

Eine gute Überprüfung der Kristallinität der Proben kann durch zusätzliche FMR-Messungen erfolgen, wie in Abschnitt 6.4.2 beschrieben wird. EBSD stellt nichts desto trotz eine gute Möglichkeit dar, lokale Kristallorientierungen zu untersuchen, was an Variantbildungen im Martensit gezeigt werden konnte und für zukünftige Arbeiten an martensitisch umwandelnden Proben-systemen vielfältige Möglichkeiten bietet.

6.3 Magnetisierungsmessungen

Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen des magnetischen Momentes wurden sowohl an einer Pulverproben als auch an einzelnen Partikeln bzw. einkristallinen Proben durchgeführt. Die Messungen wurden in Abhängigkeit der Temperatur und des externen Magnetfeldes durchgeführt.

Die Pulverprobe wurde dafür in eine Kapsel gefüllt. Die Einzelproben wurden in einem Stück Tesafilm eingeschlossen und anschließend an einer Kapsel mit Tesafilm fixiert. Es wurde mit Test-Messungen sichergestellt, dass das verwendete Tesafilm kein magnetisches Signal in der FMR zeigt.

Ziel der Magnetisierungsmessungen war es zu untersuchen, ob $M(T)$ - und $M(H)$ -Messungen an den einkristallinen Proben des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ auf Grund der Größe überhaupt möglich sind. Diese Messungen wären dann mit anschliessenden Messungen der FMR vergleichbar und könnten ergänzend zu diesen, zu einem tieferen Verständnis der magnetischen Wechselwirkungen in magnetischen Formgedächtnislegierungen, insbesondere während der martensitischen Umwandlung, führen.

Da in der Messung das magnetische Moment gemessen wird, ist dies in den Graphen angegeben. Da dies bei Bezug auf das Volumen der untersuchten Probe der Magnetisierung entspricht, wird in den folgenden Abschnitten jeweils auf den Verlauf des magnetischen Momentes als Verlauf der Magnetisierung Bezug genommen.

6.3.1 $M(T)$ in Pulverprobe

Die magnetische Wechselwirkung, vor allem in der Nähe der martensitischen Umwandlung, ist in Systemen wie $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ -Systemen noch nicht vollständig verstanden [4]. Man beobachtet einen stark unterschiedlichen Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur, nicht nur bei verschiedenen Legierungen, wie NiMnSb , NiMnSn , NiMnIn und NiMnGa [13; 8; 43], sondern auch innerhalb einer Legierungsreihe mit verschiedenen

Konzentrationen [6].

Die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur ist eine der physikalischen Größen, welche die martensitische Umwandlung und ihren Temperaturverlauf anzeigen können (siehe Abbildung 3 in Abschnitt 2). Das Magnetisierungsverhalten einzelner Partikel wurde daher in dieser Arbeit untersucht und mit den etablierten Magnetisierungsmessungen an Pulverproben verglichen.

Die Messungen im Magnetometer sind sensitiv auf das longitudinale magnetische Moment, aus welchem bei bekanntem Volumen der Probe die Magnetisierung bestimmt werden kann, wenn die Probe bis zur Sättigung magnetisiert ist. Daher werden im folgenden die Messungen des magnetischen Momentes in Abhängigkeit der Temperatur mit $M(T)$ bezeichnet und die Messungen des magnetischen Momentes in Abhängigkeit des Feldes mit $M(H)$.

Alle $M(T)$ -Kurven wurden in gleicher Weise als Abfolge von drei Messungen aufgezeichnet. Die Probe wurde im entmagnetisierten Zustand ohne externes Magnetfeld auf eine Temperatur von 5K abgekühlt und damit in den sogenannten Zero-Field-Cooled-Zustand (ZFC) gebracht. Anschließend wird ein externes Magnetfeld angelegt, die Temperatur bis auf 380K erhöht und das magnetische Moment gemessen. Bei weiterhin eingeschaltetem Magnetfeld wird anschliessend die Temperatur auf 5K gesenkt und währenddessen das magnetische Moment im Field-Cooled-Zustand (FC) gemessen. Abschließend wird die Temperatur erneut auf 380K erhöht und das magnetische Moment im Field-Heated-Zustand (FH) gemessen.

Die Abfolge der ZFC- FC- und FH-Messungen wird durchgeführt um mögliche magnetisch-strukturelle Änderung der Probe charakterisieren zu können, die typisch in magnetischen Formgedächtnislegierungen auftreten. Eine auftretende Hysterese zwischen einer FC- und FH-Kurve zeigt einen auftretenden strukturellen Übergang in der Probe an (vgl. Abschnitt 2). Eine Trennung von ZFC- und FC-Kurve deutet auf pinning-Effekte hin, die in einem magnetischen Feld überwunden werden. Dies können beispielsweise schwache antiferromagnetische Korrelationen sein [6].

In Abbildung 35 ist die $M(T)$ -Kurve von $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ in einem Magnetfeld von 500mT gezeigt. Für die gezeigte Messung wurden etwa 8.5mg der vorhandenen Partikel abgemessen. Die Probe wird im folgenden als Pulverprobe bezeichnet.

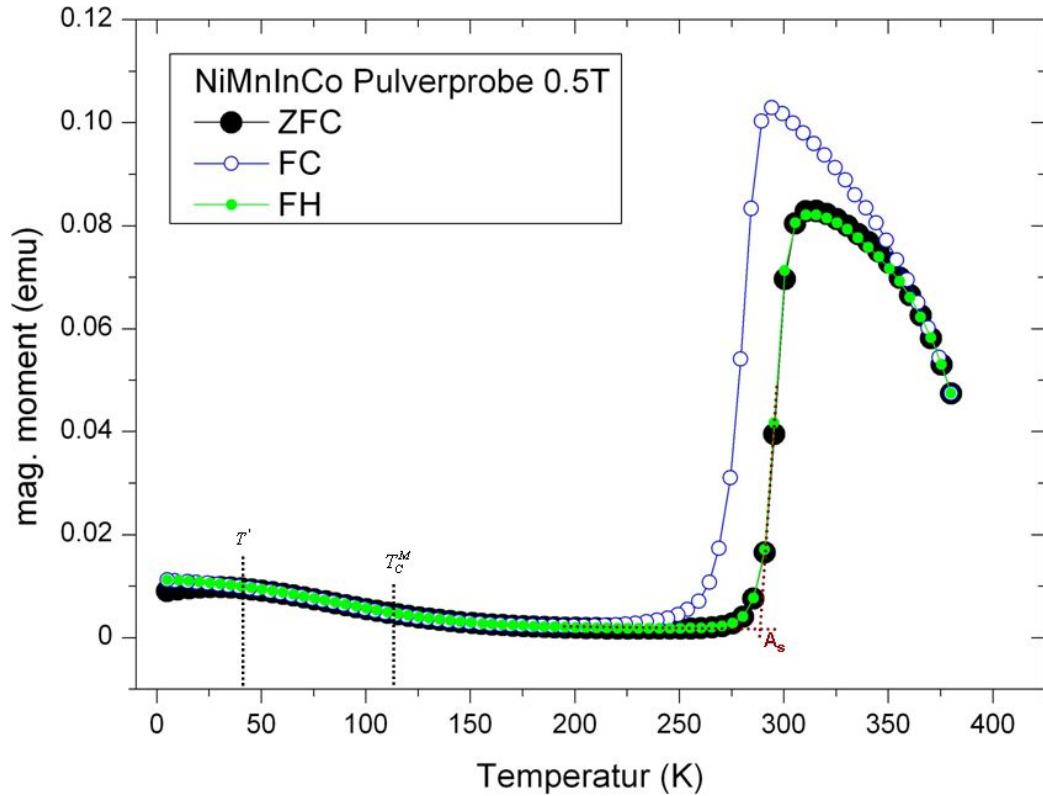


Abbildung 35: $M(T)$ -Kurve einer NiMnInCo-Pulverprobe in einem Magnetfeld von 500mT

Im $M(T)$ -Verhalten der Pulverprobe weist die Hysterese zwischen der FC- und der ZFC- bzw. FH-Kurve auf die strukturelle Änderung der Probe durch die martensitische Umwandlung hin. Die Austenitphase ist dabei durch ein höheres magnetisches Moment von maximal 0.103emu im Vergleich zu einem verschwindenden magnetischem Moment von 0.002emu in der Martensitphase ausgezeichnet.

In der Austenitphase zeigt die Probe ein typisch ferromagnetisches Verhalten einer hohen Magnetisierung die mit zunehmender Temperatur bis zur Curie-Temperatur abfällt. Die Curie-Temperatur liegt hier ausserhalb des gemessenen Temperaturbereiches.

Die martensitische Umwandlung vollzieht sich in dem angelegten Feld von 500mT ab einer Temperatur von $M_s \approx 284\text{K}$ bis zu einer Temperatur von $M_f \approx 265\text{K}$ und ist durch eine steil und scharf abfallende $M(T)$ -Kurve gekennzeichnet. Die Rückumwandlung verläuft gleichermaßen scharf, ist durch eine steil ansteigende $M(T)$ -Kurve gekennzeichnet und vollzieht sich zwischen den Temperaturen $A_s \approx 290\text{K}$ und $A_f \approx 310\text{K}$. Die nach Gleichung 1

eingeführte Hysterese ergibt sich damit in einem Messfeld von 500mT zu:

$$\Delta T = A_f - M_s = 310K - 285K \approx 25K. \quad (36)$$

Der große Unterschied in der Magnetisierung zwischen Martensit und Austenit in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ macht dieses System zu einem Prototyp-System für die Nutzung der feldinduzierten Transformation (FIT) [5]. Daher wurde in einer weiteren Messung das M(T)-Verhalten der Pulverprobe in einem weitaus kleineren externen Feld untersucht (Abbildung 37)).

Der abrupte Anstieg in der M(T)-Kurve zwischen Martensit und Austenit mit einer Breite von etwa 20K zeigt eine hohe Homogenität der Komposition der einzelnen Partikel, welche die Pulverprobe bilden.

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, wie stark die vier Temperaturen M_s , M_f , A_s und A_f von den Konzentrationen abhängig sind. So wurde in [6] die magnetische Ordnung und der martensitische Übergang in NiMnIn-Legierungen verschiedenener In-Konzentrationen untersucht. Dabei variieren z.B. M_f und A_s um bis zu 17K bei einer Konzentrationsänderung von 0.5%. Bei noch stärkeren Konzentrationsänderungen sind die Unterschiede noch größer. M_s variiert bei einer Konzentrationsänderung von 5% um bis zu 240K. ΔT hingegen ändert sich bei Variation der Konzentration von 0.5% nicht.

Daraus kann hier eine Variation der Konzentration von weniger als 0.5% innerhalb der Pulverprobe angenommen werden. Dies ermöglicht einen Vergleich der Ergebnisse von Messungen an verschiedenen Partikeln untereinander, ohne mögliche Änderungen der Eigenschaften durch Variation der Zusammensetzung als Hauptursache berücksichtigen zu müssen. Wie in Abschnitt 6.1 schon die EDX-Untersuchungen gezeigt haben, kann an jedem der Partikel die chemische Zusammensetzung mit einer Genauigkeit von 1% gemessen werden. Diese Genauigkeit kann im Zusammenhang mit der Information aus der integralen Magnetisierungsmessung nun auf 0.5% verbessert werden.

Die Abnahme der Magnetisierung bei A_s durch die martensitische Umwandlung deutet auf einen Übergang zu einer paramagnetischen oder antiferromagnetischen Kopplung in der Martensitphase hin. Im Vergleich zu einem Übergang Ferro- zu Paramagnetismus bei T_c wie er z.B. in der Austenitphase stattfindet, erfolgt die Abnahme der Magnetisierung jedoch ungewöhnlich steil. Durch die strukturelle Änderung während der martensitischen Umwandlung ändern sich die interatomaren Abstände, so dass eine Änderung der magnetischen Kopplung zwischen Mn-Atomen von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Kopplung erfolgen kann. Damit kann der steil abfallenden Verlauf der Magnetisierung erklären werden.

Auch andere Ni-Mn-basierte Heusler Legierungen wie NiMnSn zeigen ein ähnlich starkes Abfallen der Magnetisierung bei Temperaturen leicht unterhalb von M_s . In Polarisationsuntersuchungen mit Neutronen an $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ wurde die magnetische Ordnung unterhalb von M_s als antiferromagnetische Ordnung identifiziert, während oberhalb von M_s ferromagnetische Ordnung nachgewiesen wurde [21]. Die mit der Umwandlungstemperatur M_s beginnende antiferromagnetische Ordnung wurde ebenfalls in FMR-Messungen an Pulverproben in $\text{Ni}_{49.1}\text{Mn}_{35.4}\text{In}_{15.5}$ und $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13.1}$ gezeigt [11]. In diesen Messungen konnte die antiferromagnetische Ordnung jedoch nur unterhalb einer Curie-Temperatur des Martensits T_c^M nachgewiesen werden.

Im Vergleich mit diesen Ergebnissen kann im hier untersuchten System $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ der starke Abfall der Magnetisierung bei $M_f \leq T \leq M_s$ ebenfalls der Ausbildung von antiferromagnetischen Kopplungen zwischen Mn-Atomen während der martensitischen Umwandlung zugeschrieben werden. Der erneute Anstieg in der Magnetisierung bei $T \leq 100\text{K}$ deutet die Ausbildung einer ferromagnetischen Martensitphase mit einem $T_c^M \approx 100\text{K}$ an, wobei T_c^M die Curie-Temperatur der Martensitphase bezeichnet.

Die Trennung von ZFC- und FC-Kurve unterhalb von $\approx 50\text{K}$ ist im Feld von 500mT kaum zu erkennen jedoch präsent und in Abbildung 37 im $M(T)$ -Verlauf in 5mT deutlich zu erkennen. Diese Trennung unterhalb von T' kann durch die gleichzeitige Existenz von antiferromagnetischer und ferromagnetischer Kopplung in der Martensitphase erklärt werden. Bei genügend niedrigen Temperaturen dominiert die antiferromagnetische Kopplung in der Probe, die ferromagnetischen Anteile werden an diesen Bereichen fixiert (pinning) und dies führt zu einer verschwindenden Magnetisierung in der ZFC-Messung bei $T = 5\text{K}$. Mit erhöhter Temperatur wird die antiferromagnetische Kopplung überwunden und eine Ausrichtung der magnetischen Momente im Feld kann erfolgen. Die Magnetisierung steigt an, bis T' erreicht ist.

Wird die Probe im Feld wiederum abgekühlt, reicht ein Feld von 5mT aus, um die antiferromagnetische Ordnung zu überwinden und zumindest teilweise eine ferromagnetische Kopplung mit resultierender Magnetisierung zu erreichen. Dadurch erreichen ZFC- und FC-Kurven erst bei T' den gleichen Wert der Magnetisierung [13].

In diesem Temperaturbereich kann, zumindest in genügend großen Feldern, der Effekt der feldinduzierten Reorientierung während des Abkühlens ebenfalls eintreten. Welche Feldstärken nötig sind, um den Zustand der Sättigungsmagnetisierung zu erreichen, lässt sich aus den gemachten $M(T)$ -Messungen nicht bestimmen. Ein Feld von 500mT reicht jedoch nicht aus, um in der ZFC-Kurve die Magnetisierung der FC- oder FH-Kurve zu erreichen.

Ein weiterer auffälliger Punkt der $M(T)$ -Kurven an der Pulverprobe ist die weithin vorhandene Trennung von FC- und FH-Kurve in der Austenitphase, die erst ab einer Temperatur von 350K aufgehoben ist. In diesem Temperaturbereich wird eine reduzierte Magnetisierung bei der FH-Kurve im Vergleich zur FC-Kurve beobachtet, die durch einen gewissen Anteil von Restmartensit innerhalb der gebildeten Austenitphase erklärt werden kann. Erst mit höheren Temperaturen oder stärkeren Magnetfeldern wird dieser vollständig abgebaut (vgl. [44] und Abbildung 37).

Die Bestimmung der Austenitstarttemperatur ist in Abbildung 35 gezeigt. Der Wert $A_s \approx 290\text{K}$ entspricht $\approx 17^\circ\text{C}$. Die $M(T)$ -Messung indiziert daher eine beginnende Austenit-Bildung im Bereich der zimmertemperatur. Für nachfolgende Messungen bei Zimmertemperatur ist daher ein möglicher Mischzustand von Martensit und Austenit zu berücksichtigen.

6.3.2 $M(T)$ von Einzelpartikelproben

Als notwendiger Teil der Untersuchung magnetischer und struktureller Eigenschaften einkristalliner Partikel, ist es notwendig auch Magnetisierungskurven an einzelnen Partikeln aufzunehmen.

Dafür wurden in dieser Arbeit sowohl $M(T)$ -Kurven als auch $M(H)$ -Kurven aufgenommen. Die $M(H)$ -Kurve wird im Abschnitt 6.3.4 gezeigt. Für diese Messung wurde ein Partikel unter dem Lichtmikroskop ausgewählt, der ähnlich der Probe in Abbildung 12c) eine klar definierte Oberfläche und gerade Seitenflächen, sowie gerade Kanten zeigt. Die ausgewählte Probe gehört zur Probengruppe der mittleren Größe mit den Maßen $85 \times 50 \times 35 \mu\text{m} = 148750 \mu\text{m}^3 = 1.49 \cdot 10^{-13} \text{m}^3$.

Dieser Partikel wurde mit einem Tesafilm-Streifen an einer Kapsel befestigt, welche typischerweise für Magnetisierungsmessungen an Pulverproben verwendet wird. Eine solche Kapsel wurde ebenfalls bei den Messungen in Abschnitt 6.3.1 verwendet. Analog zur $M(T)$ -Messung der Pulverprobe wurde eine Sequenz von ZFC- FC- und FH-Messungen durchgeführt. Die Messung konnte nicht in einem kleinen Messfeld von 5mT durchgeführt werden, da die Signalstärke zu gering war. Es wurde daher ein Messfeld von 500mT gewählt. Damit können $M(T)$ -Kurven des Einzelpartikels und der Pulverprobe direkt miteinander verglichen werden.

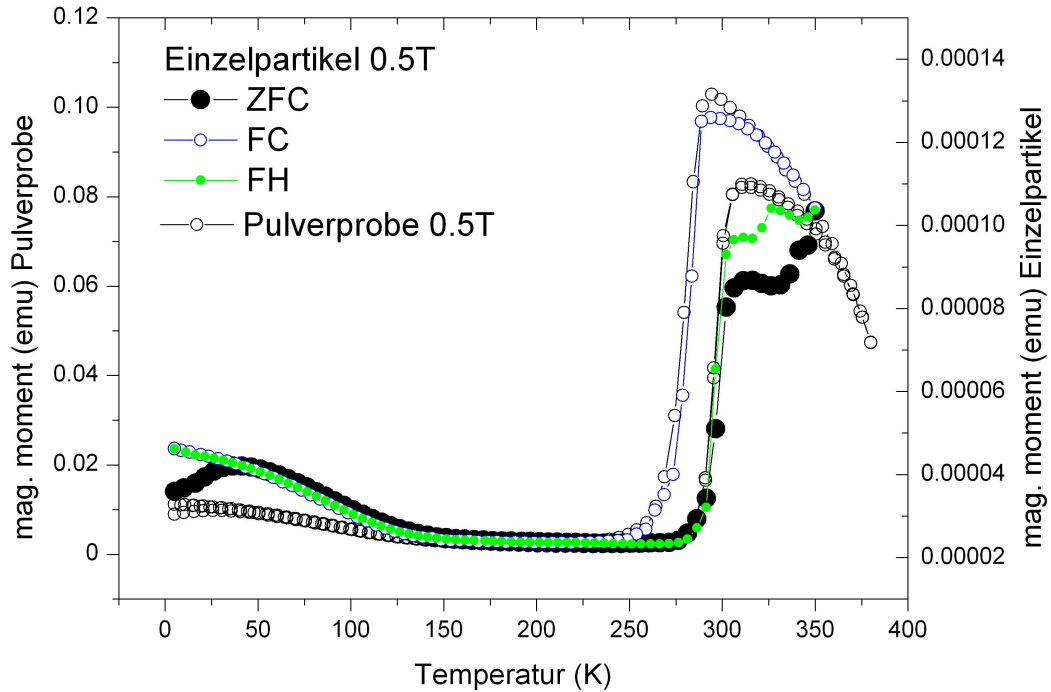


Abbildung 36: Vergleich von $M(T)$ -Kurve einer NiMnInCo-Pulverprobe mit $M(T)$ -Kurve einer Einzelpartikelprobe in einem Magnetfeld von 500mT

In Abbildung 36 ist die $M(T)$ -Kurve des einzelnen Partikel zusammen mit der $M(T)$ -Kurve der Pulverprobe dargestellt, wobei die linke Abszisse die Skala für die Pulverprobe zeigt und die Rechte die Skala der Partikelprobe. Das $M(T)$ -Verhalten des Einzelpartikels zeigt dabei im wesentlichen den Verlauf der Pulverprobe, wobei vor allem die martensitische Umwandlung den gleichen scharfen Übergang in der Temperatur zeigt. Beide FC-Kurven liegen fast exakt übereinander und ZFC-, FC- und FH-Kurven laufen bei 350K zusammen. Die Trennung von ZFC- und FC-Kurven fällt deutlich stärker aus und sowohl die ZFC- als auch FH-Kurve zeigen Stufen in der Magnetisierungskurve mit steigender Temperatur, welche in der Pulvermessung nicht beobachtbar waren.

Die deutlichere Trennung von ZFC- und FC-Kurve im Falle der Einzelpartikelmessung ist auf die Skala der Messung zurück zu führen. Die Aufspaltung zwischen den beiden Kurven hat ihren Ursprung, wie zuvor beschrieben, in dem Verhältnis der Kopplungsstärke zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung unterhalb T_c^M . Die Skala der Messung wird jedoch durch das gemessene magnetische Moment bestimmt, welches in der Pulverprobe, durch die größere Menge an Material, um vier Größenordnungen größer ist. Dieser Effekt der Aufspaltung wird daher auf der feineren Skala

der Messung für die Partikelproben deutlicher dargestellt, als auf der Skala der Pulverprobe. In beiden Messungen beträgt der Unterschied in der Magnetisierung zwischen ZFC- und FC-Kurve bei $T = 4\text{K} \approx 20\%$.

$$\Delta M_{\text{singpart.}} = \frac{3.6 \cdot 10^{-5}}{4.6 \cdot 10^{-5}} = 0.78 \quad (37)$$

$$\Delta M_{\text{powder}} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{1.1 \cdot 10^{-2}} = 0.81 \quad (38)$$

Die vornehmlich ferromagnetisch koppelnde Martensitphase die in der FC- und FH-Kurve unterhalb von T_c^M beobachtet wird, bieten überdies die Möglichkeit für feldinduzierte Reorientierung der Martensitvarianten.

Die auftretenden Stufen in den $M(T)$ -Kurven bei steigender Temperatur für den Einzelpartikel könnten auf die bereits beschriebenen Restmartensitbereiche zurückzuführen sein. Da die Stufen in den $M(T)$ -Kurven auf unterschiedlichen Niveaus des gemessenen magnetischen Moments liegen, lässt sich auf einen unterschiedlichen Grad der Umwandlung und einen unterschiedlichen Anteil an Restmartensit schließen. Der Anteil Restmartensit, der erst bei höheren Temperaturen umgewandelt wird, ist dabei abhängig vom Zustand der Probe in der Martensitphase vor der Umwandlung. Der Restmartensitanteil ist in der ZFC-Kurve höher als in der FH-Kurve. Während in der ZFC-Kurve die antiferromagnetische Kopplung vorherrscht und in Abwesenheit eines externen Feldes Reorientierung der Martensitvarianten nicht auftreten kann, ist dies im Falle der FH-Kurve möglich.

Die Probe wurde vor der FH-Messung bereits im externen Magnetfeld eingekühlt. Beim Durchgang durch T_c^M und auftretender ferromagnetischer Kopplung könnte hierbei feldinduzierte Reorientierung (FIR) der zuvor gleichwertig vorhandenen Martensitvarianten eintreten. Diese Änderung der Struktur würde nicht bei Abschalten des Feldes oder Übergang in die paramagnetische Phase rückgängig gemacht werden, sondern wie bereits in Abschnitt 2.3 dargestellt, bei der martensitischen Umwandlung. Während der Rückumwandlung in die Austenitphase wird daher eine im Magnetfeld energetisch bevorzugte Konfiguration mit einer solchen verglichen, die ohne Magnetfeld energetisch bevorzugt wird.

Dabei scheint die Bedingung der vorhergegangenen martensitischen Umwandlung eine wichtige Rolle zu spielen. Die Rückumwandlung in einem Magnetfeld erfolgt mit einem geringeren Anteil an Restmartensit, wenn die Martensitbildung in einem Magnetfeld erfolgte. Dies wird im Falle der FH-Kurve gezeigt. Die Rückumwandlung in einem Magnetfeld erfolgt mit einem höheren Anteil des Restmartensits, wenn die Martensitbildung ohne externes Magnetfeld erfolgt ist, wie im Falle der ZFC-Kurve gezeigt wird.

Das dieser Effekt in der Pulverprobe nicht beobachtet wird, könnte auf mehrere Punkte zurück zu führen sein. Zum einen, wird hier wiederum ein kleiner Effekt zwischen ZFC- und FH-Kurve beobachtet, der im Verhältnis zu der großen Änderung der Magnetisierung kaum aufgelöst wird. Bei genauer Betrachtung von ZFC- und FH-Kurve der Pulverprobe, sieht man, dass die Kurven nicht exakt aufeinander liegen. Der Unterschied der Magnetisierung zwischen ZFC- und FH-Kurve im Bereich der diskutierten Stufen ist etwa genauso groß, wie die zuvor diskutierte Trennung zwischen ZFC- und FC-Kurve unterhalb von T_c^M .

Desweiteren könnte es sich bei der nur unvollständigen Umwandlung in die Austenitphase auch um einen anisotropen Effekt im Bezug auf die Kristallorientierung der Austenitphase handeln. Eine solche Anisotropie könnte in einer Pulverprobe beliebig orientierter Partikel nicht beobachtet werden.

Weitere $M(T)$ -Messungen an einkristallinen Proben, können diesen Punkt in Zukunft klären. Zur Untersuchung möglicher anisotroper Effekte ist allerdings die Kenntnis der kristallographischen Orientierung der Probe notwendig. Die dafür notwendigen EBSD-Untersuchungen konnten erst im Laufe dieser Arbeit zu einem späten Zeitpunkt realisiert werden. Orientierungsabhängige $M(H)$ -Kurven einkristalliner Proben wurden noch im Laufe dieser Arbeit begonnen (siehe Abschnitt 6.3.4). Entsprechende $M(T)$ -Messungen sind einer Fortsetzung dieser Arbeit überlassen.

Der Vergleich der beiden $M(T)$ -Kurven zeigt deutlich, dass $M(T)$ -Kurven einzelner Partikel im μm -Bereich sehr gut bestimmt werden können und mit dem Verlauf der Pulverprobe sehr gut übereinstimmen. Dadurch werden ebenfalls Untersuchungen von Anisotropien prinzipiell durchführbar.

6.3.3 $M(T)$ von Pulverproben in Abhängigkeit von externen Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke

Der bereits in Abschnitt 6.3.1 gezeigte große Unterschied in der Sättigungsmagnetisierung zwischen Austenit- und Martensitphase macht $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ zu einem Prototyp-System zur Nutzung der FIT. Daher wurden $M(T)$ -Kurven an der Pulverprobe ebenfalls bei verschiedenen starken Magnetfeldern vorgenommen, um das Verschieben der Umwandlungshysterese mit einem externen Magnetfeld zu charakterisieren.

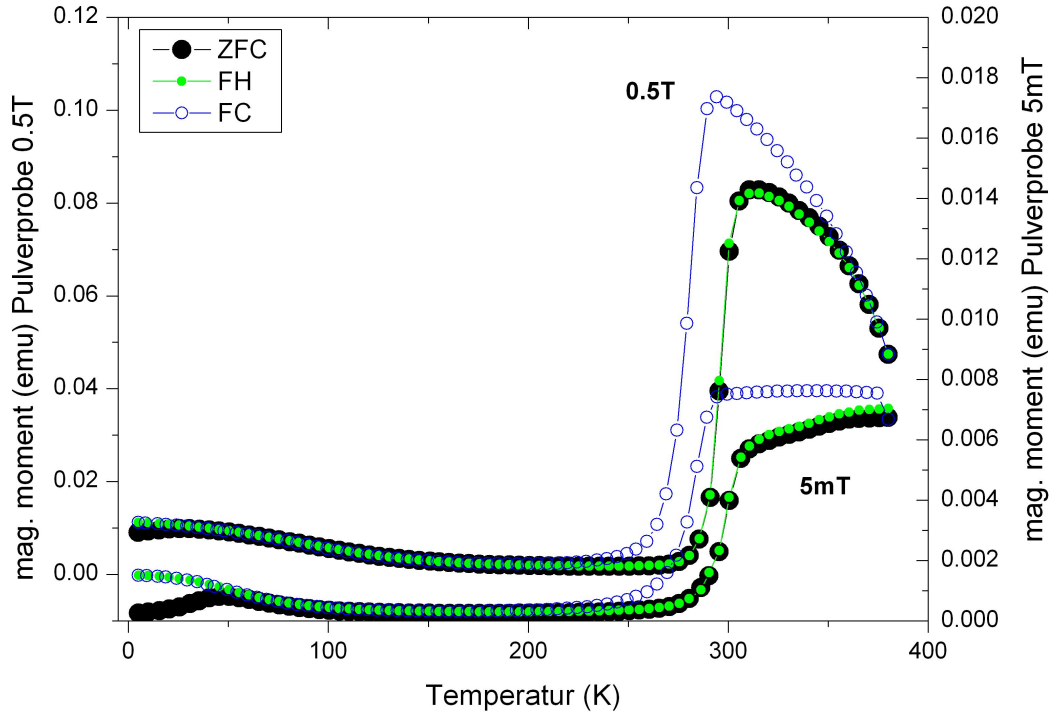


Abbildung 37: Vergleich von $M(T)$ -Kurven einer NiMnInCo-Pulverprobe für Magnetfelder von 5mT und 500mT

In Abbildung 37 sind die $M(T)$ -Kurven der Pulverprobe für Messfelder von 5mT und 500mT zusammen dargestellt. Dabei sind drei Unterschiede deutlich zu erkennen.

Zunächst der bereits diskutierte Unterschied in der Stärke der Trennung von ZFC- und FC-Kurve. Dieser tritt in diesem Vergleich auf, da die kleine Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurve bei $T=4\text{K}$ auf der Skala der 0.5T-Messung nicht genügend gut aufgelöst wird. Es gilt die gleiche Argumentation wie in Abschnitt 6.3.2.

Der zweite Unterschied ist die Verschiebung der Umwandlungshysterese zu niedrigeren Temperaturen in stärkeren Magnetfeldern.

Untersuchungen mit Hilfe von Neutronen-Streuung an $\text{Ni}_{49.7}\text{Mn}_{34.3}\text{In}_{16}$ haben gezeigt, dass es sich hierbei um eine feldinduzierte Transformation zwischen der $L2_1$ -Struktur der Austenitphase und einer 10M modulierten monoklinen Struktur der Martensitphase handelt [45].

In der hier gezeigten Messung zeigt sich eine Verschiebung der Austenit-Starttemperatur von $\Delta A_s \approx -5\text{K}$ bei einem Feldunterschied $\Delta\mu_0 H = 0.495\text{T}$

woraus eine Verschiebung der Umwandlungstemperaturen in einem externen Magnetfeld für $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ von $\approx -10\frac{\text{K}}{\text{T}}$ resultiert. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie berichtete feldinduzierte Verschiebungen der Umwandlungstemperatur A_s [5; 9]. Bei dem in Gleichung 36 angegebenen Wert $\Delta T = 25\text{K}$ wird daher theoretisch ein Magnetfeld der Größe $\mu_0 H \geq 2.5\text{T}$ für eine vollständige feldinduzierte martensitische Umwandlung benötigt.

In [9] wird gezeigt, dass mechanische Behandlungen einen zum Teil großen Einfluss auf die Hysterese der Umwandlung und die Verschiebung der Hystere durch ein externes Feld haben können. Daher werden für ein Probensystem verschiedene Werte der Hystereseverschiebung erwartet.

Der dritte Unterschied in Abbildung 37 liegt in der erreichten Magnetisierung der Austenitphase. Die gemessenen Werte des magnetischen Moments betragen $7.5 \cdot 10^{-3}\text{emu}$ für 5mT und $102.9 \cdot 10^{-3}\text{emu}$ für 500mT. In einem Messfeld von 5mT ist ausserdem zu erkennen, dass die Öffnung der FC- und FH-Kurven über einen größeren Temperaturbereich auftritt. Die Magnetisierung nimmt darüber hinaus nicht ab, sondern bleibt auf einem konstanten Niveau. Der Unterschied der maximalen Magnetisierung in der Austenitphase ist darauf zurückzuführen, dass die genutzten Feldstärken des Magnetfeldes nicht zur Sättigung der Probe ausreichen und das Feld von 5mT lediglich für eine geringe Netto-Magnetisierung der Probe ausreichend ist.

Dies ist auch an dem konstanten Wert der Magnetisierung mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Ein Feld von 5mT reicht nicht aus, um die magnetischen Momente vollständig entlang seiner Orientierung auszurichten. Im gemessenen Temperaturbereich bis 380K ist die verbleibende Unordnung der Momente größer als die thermisch induzierte Unordnung bei Annäherung an T_c . Daher bleibt der gemessene Wert des magnetischen Momentes nahezu konstant.

6.3.4 M(H) von Einzelpartikelproben

Wie in Abschnitt 6.3.2 diskutiert, zeigen M(T)-Messungen an Einzelpartikeln sehr gute Übereinstimmung mit M(T)-Messungen an Pulverproben. Daher wurden Untersuchungen einzelner einkristalliner Partikel auch im Bezug auf ihr M(H)-Verhalten hin durchgeführt. Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes und der Orientierung einer einkristallinen Probe in diesem Feld, lassen eine Untersuchung magnetischer Anisotropie zu [5]. Zum besseren Verständnis der in Abschnitt 6.4.2 gezeigten Ergebnisse der Ferromagnetischen Resonanz wurde für die hier gezeigte M(H)-Messung dieselbe Probe verwendet. Im Anschluss an die hier gezeigte

M(H)-Kurve wurde versucht die Probenorientierung zum Magnetfeld um 90° zu drehen. Dabei wurde die Probe jedoch verloren und konnte nicht erneut gemessen werden.

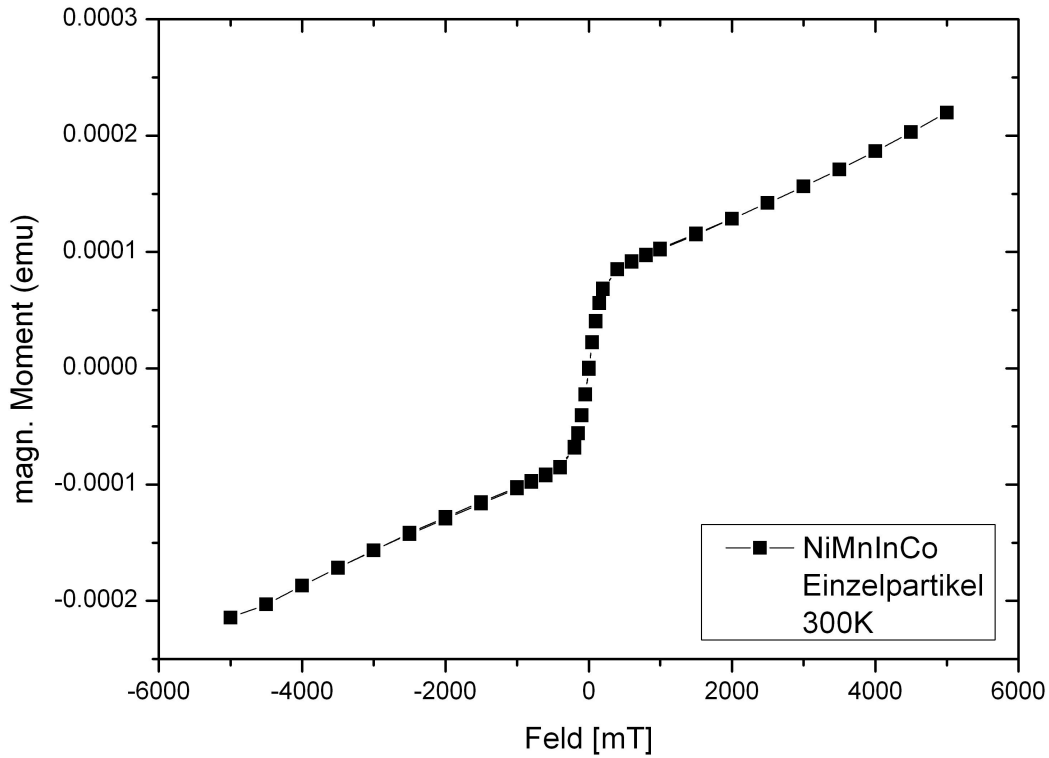


Abbildung 38: magnetisches Moment einer NiMnInCo-Einzelpartikelprobe bei 300K in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes im Bereich von -5T bis 5T

Die Messung wurde bei einer Temperatur von 300K mit einer Genauigkeit von $\pm 0.01\text{K}$ in einem Feldbereich von $-5\text{T} \leq \mu_0 H \leq 5\text{T}$ durchgeführt. Das externe Feld wurde zunächst auf 5T erhöht und anschliessend die Messung gestartet. Während der Messung wurde das magnetische Moment bei verschiedenen weiten Feldschritten gemessen. Im Bereich von 0 bis 200mT wurde mit einer Schrittweite von 50mT gemessen, im Feldbereich zwischen 200 und 1000mT mit einer Schrittweite von 200mT und im Feldbereich zwischen 1T und 5T mit einer Schrittweite von 500mT. Bei jedem Feldwert wurde das magnetische Moment aus drei Messzyklen bestimmt. Vor Beginn der Messung wurde ein Feldwert von $\mu_0 H = 5\text{T}$ eingestellt. Das magnetische Moment wurde anschliessend mit sinkender Feldstärke bis zu einem Wert von -5T gemessen, wobei nach Erreichen des Nullfeldes die Polarität des Magnetfeldes umgekehrt wurde. Im Anschluss wurde das magnetische Moment bei ansteigender Ma-

gnetfeldstärke bis zum Ausgangswert von 5T gemessen.

Der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke zeigt zwei Bereiche unterschiedlicher Änderung der Magnetisierung mit dem externen Feld. Diese werden durch ein Feld von $\mu_0 H \approx 400 \text{ mT}$ getrennt. Die $M(H)$ -Kurve in Abbildung 38 zeigt keine erkennbare Hysterese um den Wert 0T. Zur genaueren Betrachtung des Feldbereiches zwischen -150mT und 150mT wird Abbildung 39 herangezogen.

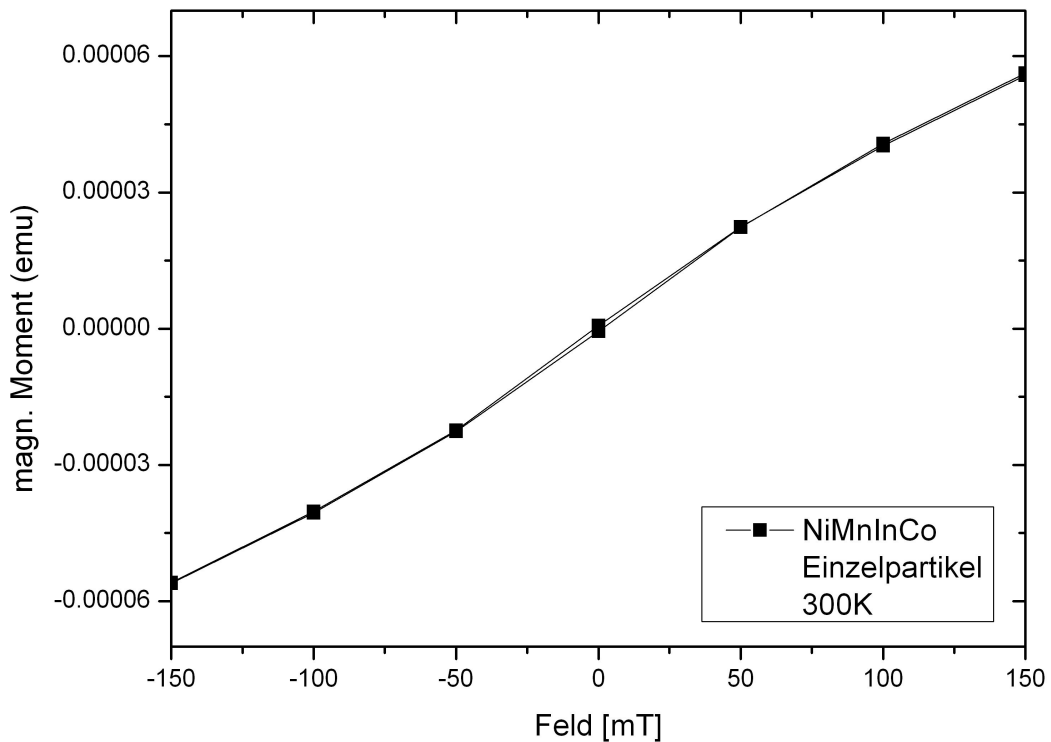


Abbildung 39: magnetisches Moment einer NiMnInCo-Einzelteilchenprobe bei 300K in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes im Bereich von -150mT bis 150mT

In Abbildung 39 ist ein Ausschnitt der $M(H)$ -Kurve für den Feldbereich $\pm 150 \text{ mT}$ gezeigt. In diesem Feldbereich ist eine geringe Hysterese zu erkennen. Die Werte des magnetischen Moments betragen bei 0T $6.7 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$ und $5.6 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$. Der Unterschied von $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ emu}$ liegt eine Größenordnung über dem minimal detektierbaren magnetischen Moment bei diesem Magnetometers ($1.0 \cdot 10^{-8} \text{ emu}$ [38]). Die Varianz der Werte des magnetischen Moments innerhalb der drei Messzyklen beträgt jeweils $8.0 \cdot 10^{-8} \text{ emu}$. Die beobachtete Hysterese kann daher nicht allein durch diese Messung einer

ferromagnetischen Ordnung zugewiesen werden, da sie innerhalb der Grenzen der experimentell erreichbaren Genauigkeit liegt. Im Zusammenhang mit den gezeigten $M(T)$ -Kurven ist gezeigt worden, dass bei $T=300\text{K}$ eine teilweise Umwandlung in die Austenitphase stattfindet. Damit verbunden ist die Ausbildung ferromagnetischer Ordnung. Die in Abbildung 39 gezeigte Hysterese kann im Zusammenhang mit dieser Messung einer ferromagnetischen Ordnung zugeordnet werden. Damit wird die Existenz des ferromagnetischen Austenits bei $T=300\text{K}$ innerhalb des Martensitst in NiMnInCo im Zusammenhang verschiedener Messungen gezeigt. Dieser Punkt wird in den FMR-Messungen in Abschnitt 6.4 noch einmal diskutiert.

Abbildung 37 zeigt indirekt die bereits diskutierte Verschiebung der Umwandlungshysterese durch ein externes Magnetfeld und den damit verbundenen feldinduzierten Phasenübergang der Martensit- in die Austenitphase.

Mit dem in Abschnitt 6.3.3 gefundenen Wert der Verschiebung von $\approx -10\frac{\text{K}}{\text{T}}$ und der Breite der Hysterese von $\Delta T \approx 25\text{K}$ ist die feldinduzierte martensitische Umwandlung in die Austenitphase theoretisch bei 2.5T vollzogen. In wie weit ein Restmartensit bei der feldinduzierten martensitischen Umwandlung auftritt oder unterdrückt wird ist noch nicht bekannt.

Wenn man von einem möglichen Restmartensit absieht, ist die Probe in einem Messfeld von 5T zu Beginn der Messung des magnetischen Momentes in der ferromagnetischen Austenitphase und bei Erreichen des Nullfeldes im Mischzustand von Martensit- und Austenitphase. Da der Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeldes symmetrisch zum Nullfeld ist, wird die Diskussion auf den positiven Feldbereich zwischen 0 und 5T beschränkt.

Der starke Anstieg der Magnetisierung im Bereich zwischen 0 und 400mT ist mit dem starken Anstieg der Magnetisierung bei der martensitischen Umwandlung in die Austenitphase zu erklären. Dieser wurde für $M(T)$ -Kurven diskutiert. Da die Probe bei 300K bereits im Bereich der Umwandlung ist, führt eine kleine Erhöhung der Feldstärke zur weiteren Umwandlung und zur damit verbundenen Erhöhung der Magnetisierung. Bei Erreichen eines Feldwertes von etwa 400mT nimmt die Änderung der Magnetisierung mit Erhöhung der Feldstärke deutlich ab. Dies deutet darauf hin, dass die martensitische Umwandlung in die Austenitphase größtenteils vollzogen wurde. Die weiterhin ansteigende Magnetisierung könnte dann durch das Auftreten von Restmartensitbereichen in der Probe und deren weitere feldinduzierte Umwandlung erklärt werden. Die Umwandlung des Restmartensits über einen weiten Feldbereich würde dann einem weiten Temperaturbereich in Abbildung 37 entsprechen. Der Anstieg der Magnetisierung mit zwei unterschiedlichen Steigungen ist für andere NiMnIn-Legierungen in [6] gezeigt

worden.

Ein zweiter Grund für den weiteren Anstieg der Magnetisierung oberhalb von 400mT könnte eine paramagnetische Verunreinigung sein. Wie bereits beschrieben, wurde der einkristalline Partikel in einem Tesafilmstreifen fixiert in das Magnetometer gebracht. Dabei wurde darauf geachtet Tesafilm zu benutzen, welches auch für Messungen der Ferromagnetischen Resonanz benutzt wird und dort keinerlei magnetisches Signal zeigt. Eine Verunreinigung beim Fixieren der Probe auf dem Tesafilm und bei der Fixierung am Probenhalter kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es wurde bereits diskutiert, dass nach der gezeigten M(H)-Messung die Orientierung des Partikels um 90° geändert werden sollte. Während des dafür notwendigen Ablösens des Tesafilmstreifens ist sowohl der Partikel verloren gegangen, als auch eine Verunreinigung des Klebestreifens erfolgt. Eine Beurteilung einer möglichen Verunreinigung vor der Messung konnte dadurch nicht mehr vorgenommen werden.

Die vorhandene M(H)-Messung zeigt auch, dass es prinzipiell gelingen kann magnetische Anisotropien aus Magnetisierungsmessungen an einkristallinen Proben im μm -Bereich zu bestimmen und mit Messungen der Ferromagnetischen Resonanz zu vergleichen. Desweiteren kann an Hand dieser Messung die tatsächliche Magnetisierung für $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ zumindest abgeschätzt werden. Die hier gemessene Probe gehört zu der Probengruppe der mittleren Größe mit den Maßen $85 \times 50 \times 35 \mu\text{m} = 148750 \mu\text{m}^3 = 1.49 \cdot 10^{-13} \text{m}^3$. Unter der Annahme das bei einem Feld von 2T die feldinduzierte martensitische Umwandlung im wesentlichen vollzogen ist, ergibt sich mit dem gemessenen magnetisches Moment von $1.24 \cdot 10^{-4} \text{emu} = 1.24 \cdot 10^{-7} \text{Am}^2$ und mit dem angegebenen abgeschätzten Probenvolumen eine Magnetisierung von $M \approx 864 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$. Die Ungenauigkeit ist jedoch recht hoch. Gilt beispielsweise bereits bei einer Feldstärke von 1T Sättigung, ergibt sich eine Magnetisierung von $M \approx 675 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$. $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{21}$ zeigt eine Sättigungsmagnetisierung von $520 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ [17] und liegt in der selben Größenordnung. Im Vergleich dazu zeigt Eisen eine Sättigungsmagnetisierung in Volumenproben von $M = 1750 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ und Nickel eine Sättigungsmagnetisierung von $522 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ [26]

Eine erneute Untersuchung des M(H)-Verhaltens einer einkristallinen Probe wurde für die vorliegende Arbeit erst nach weitergehenden Untersuchungen mittels EBSD angestrebt, um mögliche Anisotropien und Vergleiche mit FMR-Messungen direkt bezüglich kristallografischer Richtungen vornehmen zu können. Da die weitere Verbesserung der EBSD-Untersuchungen und die anschließende Bestimmung einkristalliner Proben jedoch einen Großteil der

Zeit in Anspruch genommen hat, ist die Weiterführung der hier gezeigten Magnetisierungsmessungen ein wichtiger Teil zukünftiger Untersuchungen an NiMnInCo und weiteren NiMn-basierten einkristallinen Probensystemen.

6.4 Ferromagnetische Resonanz (FMR)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Ferromagnetischen Resonanz an zwei verschiedenen Partikelproben gezeigt. Bis zu Beginn dieser Arbeit gab es lediglich zwei Arbeiten zu FMR-Untersuchungen an Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen. Dabei wurden in einer Arbeit vier einkristalline nicht-stöchiometrische $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ga}_y$ -Systeme untersucht, unter denen die Konzentrationen um etwa 1%_{atom} variiert wurden (siehe[10]). Eine dieser Proben wurde ebenfalls mit der Methode der Rascherstarrung hergestellt. Die zweite Arbeit umfasste temperaturabhängige FMR-Messungen an Pulverproben der Systeme $\text{Ni}_{49.9}\text{Mn}_{37.0}\text{Sn}_{13.1}$ und $\text{Ni}_{49.1}\text{Mn}_{35.4}\text{In}_{15.5}$ (siehe[11]). Die im Laufe dieser Arbeit erfolgten Messungen sind die ersten an einkristallinen Proben des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ und damit in einem Ni-Mn-basierten System, welches eine martensitische Umwandlung zwischen einer ferromagnetischen Austenitphase und einer im wesentlichen paramagnetischen Martensitphase zeigt.

6.4.1 Einzelpartikelprobe

Zu Beginn dieser Arbeit, sollte eine erste FMR-Messung an einem Einzelpartikel zeigen, ob die Sensitivität des konventionellen Resonatoraufbaus ausreichend ist, um an den vorhandenen $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ -Proben FMR-Untersuchungen vornehmen zu können. Da zu diesem Zeitpunkt der Arbeit die EBSD-Analyse für dieses System noch nicht etabliert war, wurde zunächst ein Partikel nach den in Abschnitt 4 genannten Kriterien unter dem Lichtmikroskop ausgewählt. Eine EDX-Analyse zeigte die gleiche chemische Zusammensetzung die in Abschnitt 6.1 gezeigt wurde. Die Probe wurde anschließend ebenfalls unter dem Lichtmikroskop auf einen Tesafilmstreifen gebracht, dieser wurde gefaltet und somit die Probe eingeschlossen. Es wurde ein Tesafilm benutzt, welches in vorherigen FMR-Messungen getestet wurde und keine paramagnetischen Signale gezeigt hat. Der Klebestreifen mit eingeschlossener Probe wurde auf die Größe des Probenhalters zugeschnitten und mit einem weiteren Tesafilmstreifen am Probenhalter befestigt. Der Tesafilmstreifen mit der Probe im Innern lag in der Ebene des externen Magnetfeldes und wurde in dieser Ebene während der Messung rotiert, um eine komplette Winkelabhängigkeit aufzunehmen. Während einer temperaturabhängigen FMR-Messung konnte der Tesafilmstreifen bei Temperaturen bis zu 90°C ein-

gesetzt werden.

Die Probe wurde so innerhalb des Tesafilm fixiert, dass ihre beiden längeren Kanten (vgl. Abschnitt 4) in der Ebene der Unterkante des Probenhalters lagen. Damit wurde die Probe mit ihren zwei längeren Kanten in der Ebene des externen Magnetfeldes positioniert. Die Rotation während der Messung wurde in dieser Ebene ausgeführt. An dieser Probenoberfläche wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine EBSD-Untersuchung vorgenommen. Darauf wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch einmal eingegangen.

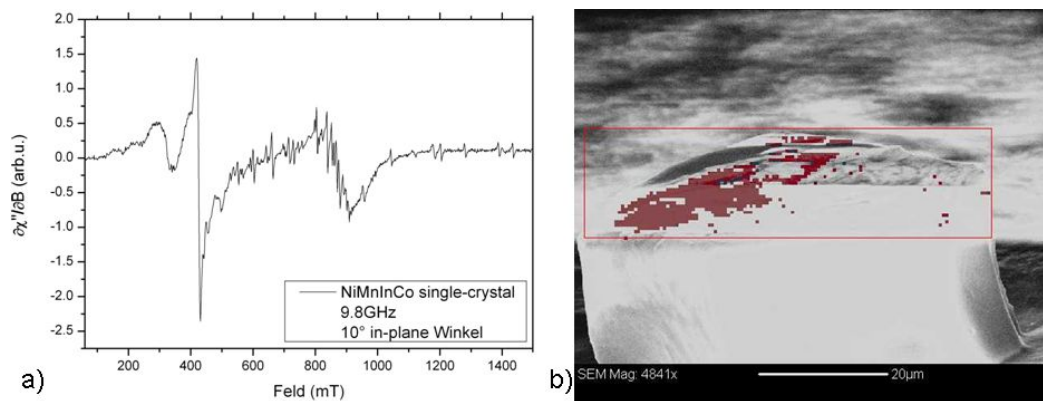


Abbildung 40: a) FMR-Spektrum bei 300K und einem In-Plane-Winkel von 10° bezüglich des Startpunktes der Messung b) REM-Bild nach der EBSD-Untersuchung an dem FMR-gemessenen Partikel mit farblich markierten Bereichen, in denen eine Indizierung erfolgte

In Abbildung 40a) ist ein Spektrum der winkelabhängigen Messung gezeigt. Aufgetragen ist das FMR-Signal über dem externen Feld. Das Signal ist proportional zur Änderung der Hochfrequenz-Suszeptibilität mit dem Feld. Der Verlauf dieses Spektrums ist in Abbildung 41 durch eine rote Linie markiert. In Abbildung 41 ist die vollständige winkelabhängige Messung gezeigt. In Graustufen ist die Intensität in Abhängigkeit des externen Feldes aufgetragen.

Die Resonanz der Probe liegt bei 425mT und entspricht im verwendeten Graustufenplot der scharfen Änderung von Weiß nach Schwarz.

Durch die Graustufendarstellung kann in Abbildung 41 der Verlauf der Resonanz in Abhängigkeit des in-plane Winkels der Probe zum externen Magnetfeld verfolgt werden. In-plane Winkel bezeichnet hierbei einen Winkel zwischen dem externen Feld und einer ausgezeichneten Richtung der Probe. Da vor Beginn der FMR-Messung keine kristallographische Orientierung der

Probe bestimmt werden konnte, gibt der in-plane Winkel lediglich eine Rotation der Probe relativ zur Startposition an.

Im Spektrum in Abbildung 40a) treten zwei weitere Resonanzen bei $\approx 330\text{mT}$ und $\approx 880\text{mT}$ auf. Das erste Signal kann dem Probenhalter zugeordnet werden. Das Signal und bei $\approx 880\text{mT}$ ist das Signal des paramagnetischen Sauerstoffs im Resonator. Beide Signale sind auch in der Winkelabhängigkeit in Abbildung 41 als konstante waagerechte Linie zu erkennen.

Zusätzlich sind im gezeigten Spektrum scharfe ESR-Signale zu beobachten. Diese werden Rückständen des Kohlenstoff-Klebe pads von der EDX-Analyse zugeordnet. Sie sind ebenfalls in der Darstellung der Winkelabhängigkeit als konstante waagerechte Linien zu erkennen.

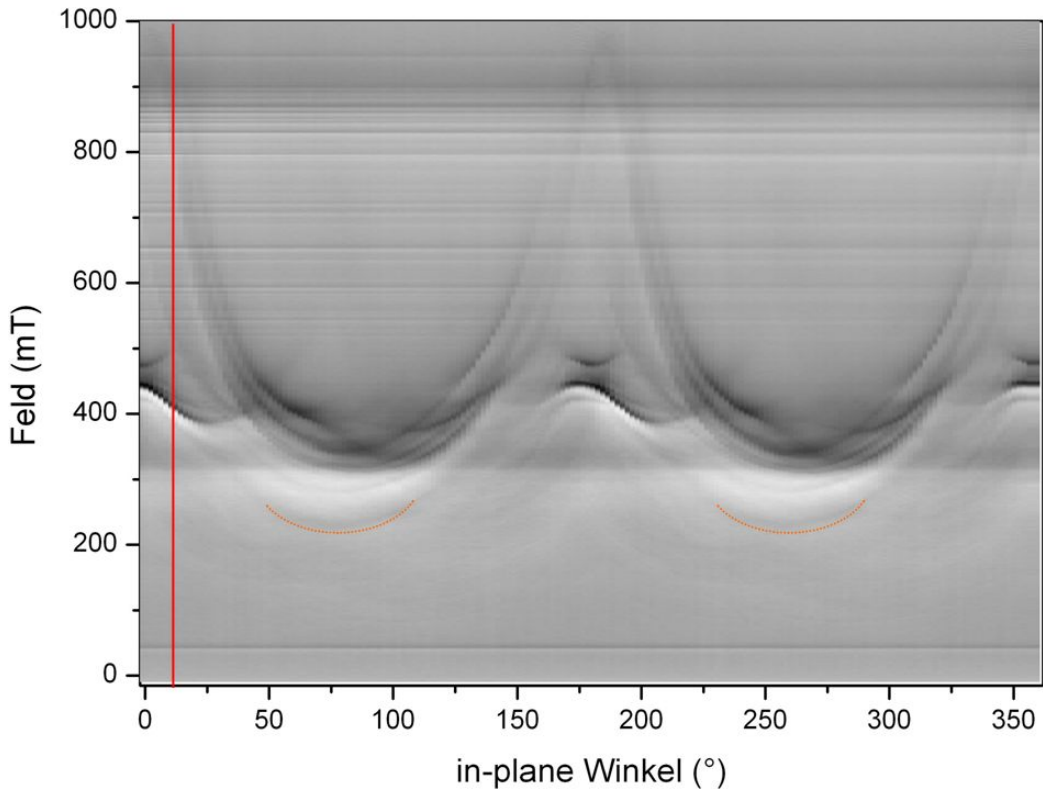


Abbildung 41: Winkelabhängige Messung der Ferromagnetischen Resonanz eines NiMnInCo-Einzelpartikels bei 300K

In Abbildung 41 ist die vollständige winkelabhängige Messung gezeigt. Sie wurde bei $T = 300\text{K} \pm 0.5\text{K}$ durchgeführt, bei der die Probe im wesentlichen in der Martensitphase ist. Wie diskutiert wurde, liegt jedoch eine beginnende Phasenumwandlung in die ferromagnetische Austenitphase vor. Aufgetragen

ist der Intensitätsverlauf der aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit des in-plane Winkels und des externen Feldes in einer Graustufendarstellung. Die Messung wurde mit einer Winkelschrittweite von 2° über einen Bereich von 0° bis 358° durchgeführt. Die Mikrowellenfrequenz betrug 9.29GHz und das externe Magnetfeld wurde in einer Stärke von 0 bis 1.2T angelegt. Die Intensität des Spektrums wird durch die Grauskala wiedergegeben, wobei ein Übergang von Weiß nach Schwarz einer Änderung von positivem Signal zu negativem Signal entspricht und ein Resonanzsignal anzeigt.

Es sind mehrere Resonanzverläufe in Abbildung 41 zu erkennen. Im Folgenden wird auf zwei deutliche Resonanzverläufe genauer eingegangen. Zunächst wird die in Abbildung 40a) gezeigte Resonanz beschrieben. Sie ist im Winkelbereich von 0° bis 30° deutlich zu beobachten und liegt in einem Feldbereich zwischen 450mT (0°) und $\approx 390\text{mT}$ (30°). Desweiteren ist diese Resonanzlinie deutlich zwischen den Winkeln 160° und 210° und erneut zwischen 340° und 358° zu beobachten. Diese Linie ist nicht über die gesamte winkelabhängige Messung beobachtbar. Daher kann ihr keine Symmetrie oder Zähligkeit zugeordnet werden.

Es ist jedoch unterhalb des isotropen Wertes von $\approx 330\text{mT}$ eine weitere schwache Resonanz zu erkennen. Diese wird durch einen geringen Kontrast im Farbton Hellgrau angezeigt. Zur Verdeutlichung wurden zwei orange farbene Linien unterhalb des Resonanzverlaufes eingezeichnet. In den Spektren ist die Resonanz nicht eindeutig zu erkennen, die Winkelabhängigkeit zeigt jedoch ihren Verlauf, der eine Fortsetzung der diskutierten Resonanz bedeuten könnte. In diesem Falle durchläuft diese Resonanz einen Feldbereich zwischen $\approx 250\text{mT}$ und 450mT und zeigt eine zweizählige Symmetrie.

Eine zweite Resonanzlinie verläuft über einen deutlich größeren Feldbereich. Ein scharfer Übergang in der Graustufendarstellung ist im Winkelbereich zwischen 40° und 140° , sowie zwischen 210° und 320° zu erkennen, wobei die Resonanz dabei einen Feldbereich von $\approx 330\text{mT}$ bis 500mT durchläuft. Mit schwächer werdendem Kontrast ist jedoch in einem Winkelbereich zwischen 142° und 208° sowie zwischen 322° über 358° und 0° bis zu 38° die Fortsetzung dieser Resonanz bis zu Feldwerten von $\approx 900\text{mT}$ zu erkennen. Der schwächer werdende Kontrast hat seine Ursache in einer Abnahme der Intensität der Resonanzlinie. Insgesamt umfasst diese Resonanz einen Feldbereich zwischen 330mT und $900\text{mT} \pm 50\text{mT}$ und zeigt ebenfalls eine zweizählige Symmetrie mit einer schweren Richtung der Magnetisierung. Mit der bestimmten Magnetisierung von $M \approx 860 \frac{\text{kA}}{\text{m}} \text{pm} 100 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ($M(H=2\text{T}), T=300\text{K}$) aus der $M(H)$ -Kurve und einem effektiven Anisotropiefeld von $B_{eff}^{uni} \approx 500\text{mT}$ ergibt sich

damit eine effektive uniaxiale Anisotropie K_{eff}^{uni} von

$$K_{eff}^{uni} = B_{eff}^{uni} \cdot M = 4.3 \cdot 10^5 \frac{J}{m^3} \pm 5 \cdot 10^4 \frac{J}{m^3} \quad (39)$$

In Gleichung 39 wird die Anisotropie durch ein effektives uniaxiales Feld B_{eff} repräsentiert. Nach [46] gilt $B_{eff}^{uni} = \frac{K_{eff}^{uni}}{M}$ für den Fall, dass die Magnetisierung in der Ebene der Messung liegt. Im Vergleich zu der hier bestimmten effektiven Anisotropie für $Ni_{45}Mn_{37}In_{13}Co_5$ wurde in [17] eine uniaxiale Anisotropie von $2.45 \cdot 10^5 \frac{J}{m^3}$ für $Ni_{51}Mn_{28}Ga_{21}$ angegeben. Die Anisotropien liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Existenz mindestens zweier Resonanzen, die sich unabhängig voneinander über den gesamten Winkelbereich beobachten lassen, deutet darauf hin, dass es sich bei der gewählten Probe nicht um eine einkristalline Probe handelt, sondern in diesem Falle mindestens zwei Kristallite beobachtet werden. Diese sind deutlich gegeneinander verkippt. Durch eine unterschiedliche Kristallorientierung der Kristallite zum externen Feld, ergibt sich in jedem Kristallit ein unterschiedliches effektives Feld, woraus unterschiedliche Resonanzfelder resultieren. In diesem Falle entspricht die Resonanz, welche über den weiten Feldbereich von 330mT bis 900mT beobachtet wird, einer Messung in einer Ebene großer magnetischer Anisotropie, wohingegen die zweite Resonanz in einer Ebene deutlich geringerer Anisotropie gemessen wurde. Die effektive Anisotropie hier entspricht $K_{eff}^{uni} \approx 1.7 \cdot 10^5 \frac{J}{m^3}$.

Eine im Anschluss an diese FMR-Messung durchgeführte EBSD-Untersuchung zeigte lediglich teilweise eine Indizierung der Kristallorientierung. In Abbildung 40b) ist eine REM-Aufnahme nach der EBSD-Untersuchung gezeigt, in welcher dem REM-Bild die indizierten Bereiche farblich überlagert wurden. Die Indizierung dieses Bereiches zeigt die $(\bar{1}31)$ -Ebene parallel zur Probenoberfläche. Da lediglich dieser Bereich der Probe indiziert werden konnte, ist eine weitere Aussage zur Kristallinität der Probe nicht möglich.

Da sich die Probe bei Zimmertemperatur größtenteils in der Martensitphase befindet, ist grundsätzlich die Möglichkeit zu betrachten, dass es sich bei den zwei diskutierten Resonanzen um zwei hauptsächlich auftretende Martensitvarianten handelt. Eine Beobachtung unterschiedlicher magnetischer Anisotropien entlang der nicht äquivalenten a - und b -Achsen in der orthorhombischen Einheitszelle des Martensits wurde für NiMnGa in [10] gezeigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich allerdings nicht auf die hier gezeigten Messungen in der Martensitphase übertragen, da $Ni_{45}Mn_{37}In_{13}Co_5$ in der Martensitphase über einen weiten Temperaturbereich für $T \geq T_c^M$ keine ferromagnetische Ordnung zeigt und T_c^M bei etwa 100K liegt. Die Martensitphase

von NiMnGa hingegen ist ferromagnetisch und zeigt eine höhere Sättigungsmagnetisierung als die Austenitphase [7].

Für den Bereich der martensitischen Umwandlung wurde in [21; 11] eine gemischt auftretende antiferromagnetische und ferromagnetische Kopplung gezeigt. Ebenso liegt unterhalb einer Curie-Temperatur der Martensitphase für NiMnIn, NiMnSb und NiMnSn eine gemischt antiferromagnetisch und ferromagnetische Phase vor. In FMR-Messungen konnte die antiferromagnetische Kopplung lediglich unterhalb von T_c^M gezeigt werden. Für die in Abbildung 41 gezeigte Messung ist ebenfalls keine antiferromagnetische Kopplung zu erkennen. Die beobachteten Resonanzlinien kreuzen sich zum Teil und verlaufen vollkommen unabhängig voneinander, so dass ein antiferromagnetisches Resonanzsignal mit zwei zusammenhängenden Resonanzlinien nicht beobachtet wird.

Die beobachteten Resonanzverläufe müssen daher der Austenitphase zugeordnet werden. Da die Austenitphase eine kubische B2-Struktur besitzt, ist das Auftreten einer rein zweizähligen Anisotropie nicht zu erwarten. Die möglichen Ursachen für die auftretende uniaxiale Anisotropie werden im folgenden diskutiert.

Ein wichtiger Faktor kann die Form der Probe sein, welche das Entmagnetisierungsfeld und damit die Formanisotropie bestimmt. Da die Formanisotropie, ebenso wie die magnetokristalline Anisotropie, den Unterschied der Resonanzlage zwischen leichten und schweren Richtungen bestimmt, ist ihr Einfluss auf die Größe der beobachteten Anisotropie in der winkelabhängigen Messung zu berücksichtigen. Für eine Abschätzung des Einflusses der Formanisotropie auf den Resonanzverlauf wurde die Sättigungsmagnetisierung aus der $M(H)$ -Kurve verwendet. Da diese nicht genau bestimmt werden konnte, wurden die Werte $M_s \approx 864 \frac{kA}{m}$ und $M_s \approx 675 \frac{kA}{m}$ zur Abschätzung herangezogen (vgl. Abschnitt 6.3.4). Die Form der Probe wurde als Quader angenommen. REM-Aufnahmen der Probe, unter anderem in Abbildung 40b), zeigen, dass es sich bei der gewählten Probe um einen Partikel der dritten Größenkategorie aus der Tabelle in Abschnitt 4 handelt. Die Abmessungen von etwa $45 \times 30 \times 35 \mu m$ wurden im folgenden zur Berechnung des Entmagnetisierungsfeldes verwendet. Die exakte Form der Probe sowie die relativ rauen Probenflächen wurden nicht berücksichtigt. Damit kann lediglich ein mittleres Entmagnetisierungsfeld bestimmt werden, nicht aber lokale Effekte, welche durch lokale Felder die Resonanzlinie der FMR verbreitern würden. Desweiteren kann auf Grund der Näherung der Probenabmessungen lediglich eine Größenordnung des Entmagnetisierungsfeldes angegeben

werden. Die komplexe Form der Proben ist daher auch für zukünftige FMR-Messungen genauer zu berücksichtigen oder zu bearbeiten (vgl. Abschnitt 6.5).

Nach [47] gilt für die Resonanzfrequenz der FMR, die sich aus dem Entmagnetisierungsfeld ergibt:

$$\omega_{res} = \gamma \sqrt{[B_{res} + (N_y - N_z) \mu_0 M_s] \cdot [B_{res} + (N_x - N_z) \mu_0 M_s]} \quad (40)$$

wobei $N_x=N_{xx}$, $N_y=N_{yy}$ und $N_z=N_{zz}$ den Tensorelementen des Entmagnetisierungstensors in x-, y- und z-Richtung entsprechen. Diese berechnen sich wie folgt(vgl. [48; 49]):

Entmagnetisierungstensorelement für die z-Richtung $N_{zx} = (-\nabla\Phi_M)_z$:

$$N_{zx} = (-\nabla\Phi_M)_z = \mu_0 M_s \left(\begin{aligned} & \ln \left[(b-y) + \sqrt{(c-z)^2 + (b-y)^2 + (a-x)^2} \right] \\ & - \ln \left[-(b+y) + \sqrt{(c-z)^2 + (b-y)^2 + (a-x)^2} \right] \\ & - \ln \left[(b-y) + \sqrt{(c-z)^2 + (b-y)^2 + (a+x)^2} \right] \\ & + \ln \left[-(b+y) + \sqrt{(c-z)^2 + (b+y)^2 + (a+x)^2} \right] \\ & - \ln \left[(b-y) + \sqrt{(c+z)^2 + (b-y)^2 + (a-x)^2} \right] \\ & + \ln \left[-(b+y) + \sqrt{(c+z)^2 + (b+y)^2 + (a-x)^2} \right] \\ & + \ln \left[(b-y) + \sqrt{(c+z)^2 + (b-y)^2 + (a+x)^2} \right] \\ & - \ln \left[-(b+y) + \sqrt{(c+z)^2 + (b+y)^2 + (a+x)^2} \right] \end{aligned} \right) \quad (41)$$

Dabei ist $(-\nabla\Phi_M)_i$ die i-te Komponente des Gradienten des Potentials Φ_M welches das Entmagnetisierungsfeld hervorruft. Eine ausführliche Herleitung findet sich bei [49].

Entmagnetisierungstensorelement in x-Richtung $N_{xx} = (-\nabla\Phi_M)_x$:

$$N_{xx} = -\mu_0 M_s \int_{-c}^c dz \int_{-b}^b dy \left[\frac{c-x}{\sqrt{(z-z)^2+(y-y^2)+(a-x)^2}} - \frac{c+z}{((z-z)^2+(y-y^2)+(a+x)^2)^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (42)$$

Entmagnetisierungstensorelement in y-Richtung $N_{yx} = (-\nabla\Phi_M)_y$:

$$N_{yx} = \mu_0 M_s \int_{-c}^c dz \int_{-b}^b dy \left[\frac{y-y}{\sqrt{(z-z)^2+(y-y^2)+(a-x)^2}} - \frac{y-y}{((z-z)^2+(y-y^2)+(a+x)^2)^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (43)$$

Für die genannten Sättigungsmagnetisierungen und Probenabmessungen ergeben sich damit folgende Resonanzfelder für die untersuchte Probe aus Gleichung 40:

$$M_s = 864 \frac{kA}{m} \quad B_{ent} = 60mT$$

$$M_s = 675 \frac{kA}{m} \quad B_{ent} = 47mT$$

Dabei soll hier nur eine Abschätzung für die resultierende Linienlage durch das Entmagnetisierungsfeld gegeben werden. Da diese Feldwerte um eine Größenordnung kleiner sind, als das in der winkelabhängigen Messung beobachtete Anisotropiefeld, hat das Entmagnetisierungsfeld keinen entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Anisotropie. Da der Wert des Entmagnetisierungsfeldes hier nur grob abgeschätzt werden konnte, sind für zukünftige Messungen dennoch weiterführende Untersuchungen des Einflusses der Probenform nötig.

Da auf der einen Seite die beobachteten Resonanzen dem ferromagnetischen Austenitanteil innerhalb der Probe zuzuordnen sind, sich die Probe auf der anderen Seite bei Zimmertemperatur jedoch größtenteils in der Martensitphase befindet, ist die wahrscheinliche Ursache der beobachteten uniaxialen Anisotropie durch diesen Mischzustand gegeben. Der kubische Austenit bildet sich innerhalb der Martensitstruktur. Die Martensitstruktur ist durch eine verzerrte Gitterstruktur im Vergleich zum Austenit charakterisiert. Diese Verzerrung wird durch die Bildung von Versetzungsebenen, den Zwillingebenen, kompensiert. Versetzungsebenen induzieren eine uniaxiale Anisotropie. Die Versetzungsebenen entstehen, wie in Abschnitt 2 gezeigt, entlang der sechs $\{110\}$ -Ebenen. Die sich bildenden Austenit-Bereiche können daher im allgemeinen die uniaxiale Anisotropie in verschiedenen Richtungen ausbilden.

Die Probe verhält sich in diesem Sinne, als wäre sie aus wenigen einzelnen Kristalliten zusammengesetzt. Dadurch können die verschiedenen Resonanzverläufe in der gezeigten Messung qualitativ erklärt werden.

Wie im Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, können die Anisotropiekonstanten der magneto-elastischen Anisotropien deutlich größer sein, als die der Kristallanisotropie [26].

Zusammengefasst wurden in dieser ersten FMR-Messung an $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ folgende Ergebnisse erzielt.

Der Verlauf der verschiedenen Resonanzen, die unabhängig voneinander einen uniaxiale Verlauf zeigen, wird auf eine magneto-elastische Anisotropie zurückgeführt. Die Probe ist bei Zimmertemperatur in einem Mischzustand aus Martensit und Austenit. Die Austenitbereiche erfahren in der Martensitumgebung Verzerrungsspannungen entlang von Versetzungsebenen. Diese führen zu einer starken uniaxialen Anisotropie. Da die Versetzungsebenen in sechs gleichwertigen Richtungen ausgebildet werden können, verhält sich die Probe, als wäre sie aus wenigen einzelnen Kristalliten zusammengesetzt.

Unter Berücksichtigung der Abmessungen von etwa $45 \times 30 \times 35 \mu\text{m}$ und einer Eindringtiefe des Mikrowellenfeldes in der Größenordnung von 60nm , ist die Anregung der Magnetisierung inhomogen. Da bei einer inhomogenen Anregung die kollineare Anregung der Momente nicht mehr über die gesamte Probe erfolgt, resultiert eine Verbreiterung der FMR-Linie [50]. Damit verbunden ist eine Reduktion der Signalintensität. Diese Reduktion wird in magnetisch schweren Richtungen verstärkt und ist in der winkelabhängigen Messung in Abbildung 41 gezeigt.

Für weiterführende Arbeiten, ist es daher wichtig, die Dicke der Proben zu verringern um eine homogene Anregung zu ermöglichen. In dieser Arbeit untersuchte Möglichkeiten der gezielten Beeinflussung der Probenform werden in Abschnitt 6.5 dargestellt.

6.4.2 Ferromagnetische Resonanz an Einkristallprobe

Auf Grund der martensitischen Umwandlung in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ in der Nähe von Zimmertemperatur, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine winkelabhängige FMR-Messung in der Austenitphase vorgenommen. Dazu wurde ein Gasflusskryostat mit gasförmigem Stickstoff verwendet. Mit diesem Aufbau sind Messungen der FMR im Temperaturbereich zwischen $\approx 100\text{K}$ und 600K möglich.

Aus einem Vorratsbehälter wird flüssiger Stickstoff verdampft und durch

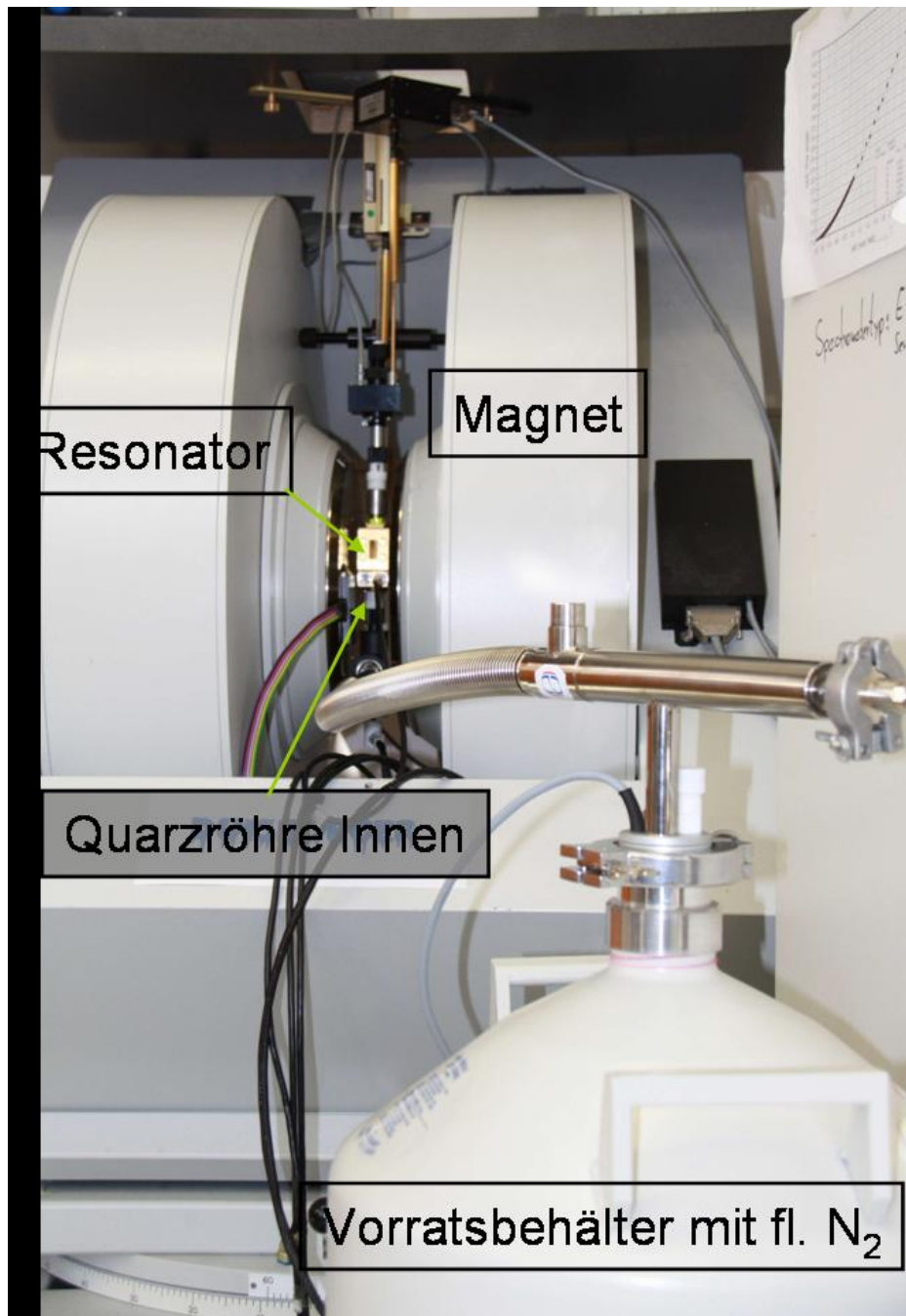


Abbildung 42: Messaufbau für temperaturabhängige FMR mit Stickstoff-Kryostat

einen Quarzeinsatz innerhalb des Resonators an der Probe vorbei geleitet. Dabei strömt das Gas nur durch das Quarzrohr, nicht durch den Resonator selbst und wird oberhalb des Resonators wieder aus dem Quarzrohr entlassen.

Gegen den Gasstrom kann geheizt werden und es können Temperaturen bis zu 600K erreicht werden. Dieser Aufbau wurde so wie er in Abbildung 42 gezeigt ist, im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen. In Abbildung 42 ist auch die Positionierung des Resonators zwischen den Polschuhen des Magneten gezeigt, welche in Abbildung 17 schematisch dargestellt ist.

Mit diesem Aufbau wurde an einer zuvor mit EBSD charakterisierten Probe eine winkelabhängige Messung bei $T=360\text{K}$ durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Probe in der Austenitphase. Die EBSD-Untersuchung zeigt auf dem Großteil der Oberfläche eine Indizierung, wie in Abbildung 43b) in einer REM-Aufnahme gezeigt ist. Wie zuvor, sind die durch EBSD indizierten Bereiche farblich hervorgehoben und dem REM-Bild überlagert.

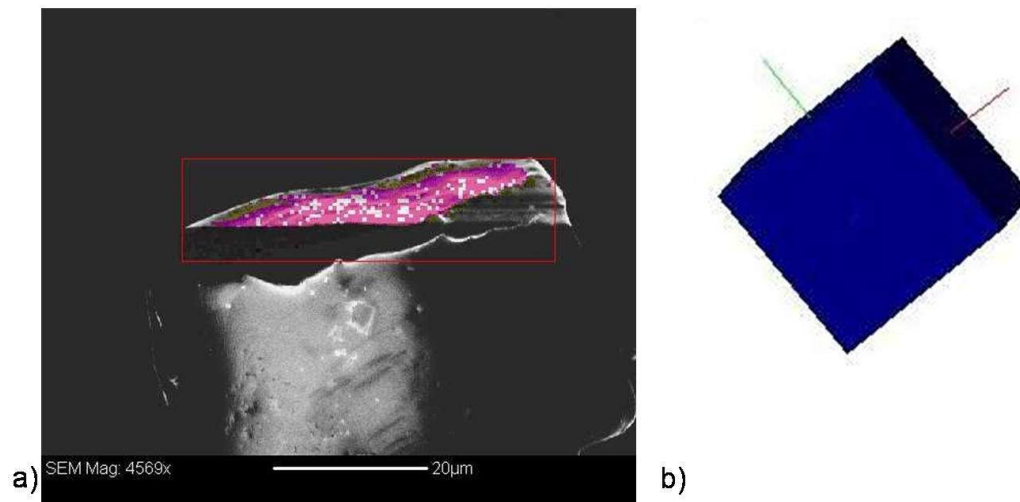


Abbildung 43: rechts: REM-Aufnahme der Probe nach EBSD-Untersuchung. Farblich hervorgehoben sind die indizierten Bereiche in denen eine $(\bar{5}10)$ -Ebene indiziert werden konnte) links: Orientierung der Einheitszelle des indizierten Kristallits, bezüglich der Probenebene in der EBSD-Untersuchung.

Wie in Abbildung 43b) die schematische Orientierung der Einheitszelle zeigt, ist die Probenoberfläche im wesentlichen durch die $[\bar{5}10]$ -Richtung ausgezeichnet. Der Partikel wurde so an einem FMR-Probenstab fixiert, dass die anschließende winkelabhängige Messung im wesentlichen in der $(\bar{5}10)$ -Ebene durchgeführt wurde. Hierbei ist eine Verkippung der Probe gegenüber die-

ser Orientierung nicht auszuschließen, da die Probe, wie zuvor beschrieben, in einem Tesafilmstreifen fixiert wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass die untersuchte Probenoberfläche parallel zu der Ebene des Tesafilmstreifens ausgerichtet ist und so am Probenstab montiert werden konnte. Vor Fixierung im Tesafilmstreifen wurden Reste des Kohlenstoff Klebepads entfernt.

Für die Messung wurde ein Suprasil-Probenstab verwendet, welcher kein zusätzliches Signal in der FMR verursacht und damit eine klarere Beobachtung der Resonanz ermöglicht. Der Resonator wurde während der Messung zusätzlich mit Stickstoffgas bei Zimmertemperatur durchströmt, um die Bildung von Eis bei niedrigen Temperaturen zu vermeiden und den Sauerstoffgehalt im Resonator zu verringern. In Folge dessen wird das Sauerstoffsignal in den FMR-Spektren reduziert. Der bei dieser Messung verwendete Resonator zeigte allerdings ein kleines winkelunabhängiges Hintergrundsignal bei $\approx 300\text{mT}$.

Die verwendete Probe ist ebenfalls in die Größenordnung Klein einzuordnen, wie in der REM-Aufnahme in Abbildung 43a) gezeigt ist und in weiteren Aufnahmen untersucht wurde.

Die Messung erfolgte bei einer Frequenz von 9.24GHz , einer Temperatur von 360K und in einem Winkelbereich von 0° - 358° mit einer Winkelschrittweite von 2° . Das externe Magnetfeld wurde während der Messung mit einer Stärke zwischen 0 und 1.2 Tesla angelegt. Während der Messung war die Temperatur auf $\pm 0.3\text{K}$ stabil. In Abbildung 44 ist die komplette Winkelabhängigkeit gezeigt. Abbildung 44 zeigt die winkelabhängige FMR-Messung an der einkristallinen Probe. Für die Darstellung wurde ebenfalls der Graustufenplot der Intensität verwendet. Die Winkelabhängigkeit zeigt wie in der zuvor gezeigten Messung einen zweizähligen Resonanzverlauf, welcher über einen weiten Feldbereich von 250mT bis $\approx 740\text{mT}$ auftritt. Es ist jedoch im Unterschied zur vorher gezeigten Messung nur eine einzelne Resonanzlinie zu beobachten. Dies bestätigt, dass es sich hierbei um eine einkristalline Probe handelt.

Die in Abbildung 44 auffälligen Intensitätsschwankungen in einzelnen Spektren konnten keiner Systematik zugeordnet werden. Sie traten auch in einer Leermessung des Resonators zu unkorrelierten Zeitpunkten auf.

Die Probe ist nach den in Abschnitt 6.3 gezeigten Messungen bei $T=360\text{K}$ nahezu vollständig in der kubischen Austenitphase. Eine vollständige Unterdrückung vierzähliger Beiträge zur Anisotropie, wie sie in dieser FMR-Messung zu beobachten ist, muss auf einen großen Beitrag der Verzerrungs-

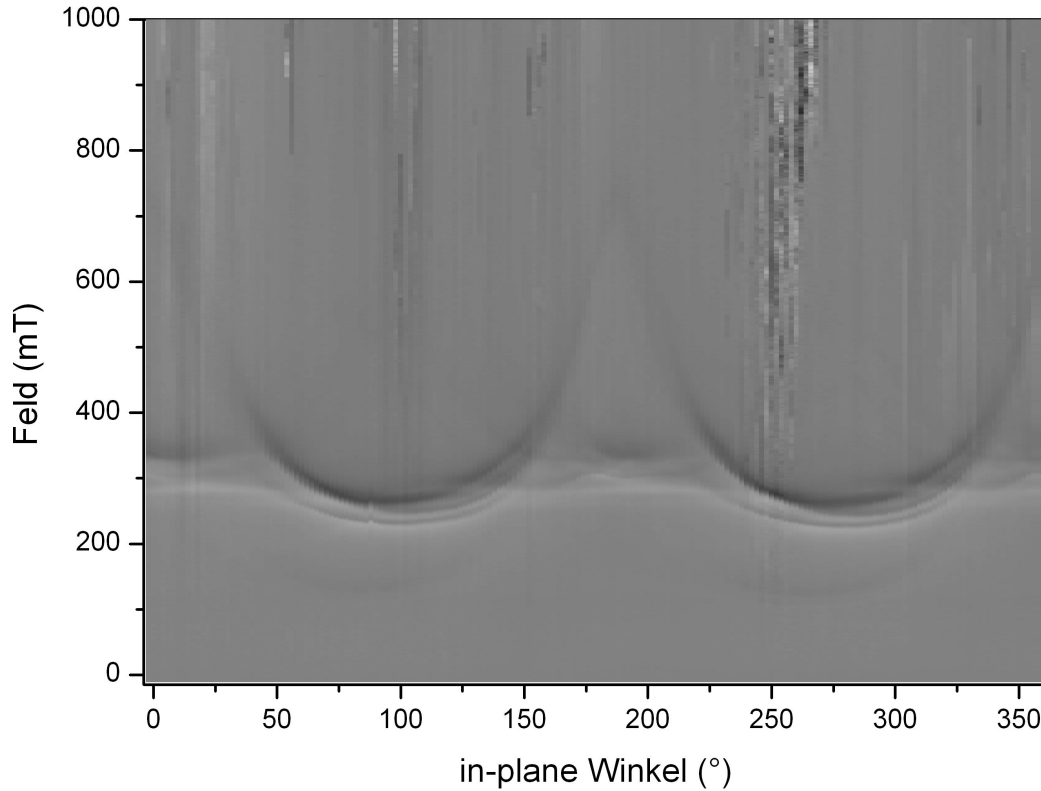


Abbildung 44: Winkelabhängige FMR-Messung an einkristalliner Probe bei $T=360\text{K}$ und einer Mikrowellenfrequenz von 9.24GHz

nisotropie zurück geführt werden. Wie im Abschnitt 2.4 beschrieben, können schon geringe Verzerrungen einen großen Beitrag zur magnetischen Anisotropie leisten.

Die beobachtete uniaxiale Anisotropie in der Messung bei Zimmertemperatur wird dem Auftreten von Versetzungsebenen innerhalb des Martensits zugeschrieben.

Die hier auftretende uniaxiale Anisotropie kann, wie zuvor, nicht allein durch die Kristallanisotropie und die Formanisotropie erklärt werden, da die hier gemessene Probe die gleichen Größenverhältnisse zeigt, wie die erste Probe. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die Versetzungsebenen, welche während der Martensitbildung entstanden sind, auch in der Austenitphase Versetzungen induzieren. Diese würden weiterhin einen deutlichen uniaxialen Beitrag zur magnetischen Anisotropie ergeben.

In [51] wurden martensitische Phasenübergänge zyklisch an NiMnFeGa durchgeführt. Dabei wurden Reste der Martensitbereiche in Form von Störstellen und lokalen Verspannungen in der Austenitphase nach der ersten Um-

wandlung gefunden. Während der folgenden Umwandlungszyklen haben die Störstellenbereiche und die Verspannungen entlang ihrer Richtungen zugenommen. Während der Phasenübergangszyklen wurde eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Martensitvarianten gefunden. Dies wird als Training des Martensitzustandes bezeichnet.

Im Vergleich zu dieser Arbeit ist anzunehmen, dass auch im Falle von $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ Versetzungsebenen des Martensitzustandes Störstellen und Verspannungen im Austenitzustand induzieren. Diese tragen wiederum einen großen uniaxialen Beitrag zur magnetischen Anisotropie in der Austenitphase. Dieser Vorgang wurde im Falle der gezeigten FMR-Messung auch durch die Vorbereitung der Probe vor der Messung unterstützt.

Die Probe wurde zunächst bei Zimmertemperatur in den Resonator gebracht und anschließend die Temperatur auf 360K erhöht. Auf Grund der Remanenz des Magneten, war die Probe während des Aufwärmens zumindest einem kleinen Feld von etwa 10mT ausgesetzt.

Da die Umwandlungshysterese in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ wie gezeigt sehr scharf verläuft, ist auch bei kleinen Feldwerten ein induzierter teilweiser Phasenübergang zu erwarten. Vergleicht man beide hier gezeigten FMR-Messungen miteinander, zeigt sich, dass das effektive Anisotropiefeld in der Austenitphase mit $740mT - 250mT = 490mT$ geringer ist, als in der Messung bei Zimmertemperatur ($900mT - 330mT = 570mT$). Die Versetzungsebenen sind ein Bestandteil der Martensitstruktur, während in der Austenitphase lediglich ein Teil dieser Versetzungen erhalten bleibt. Dieser reicht jedoch für einen merkbaren Beitrag zur magnetischen Anisotropie aus.

In zukünftigen Messungen kann ein möglicher Trainingseffekt auch in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ mittels FMR an einkristallinen Proben untersucht werden. Hierin kann die Größe der uniaxialen Anisotropie in der Austenitphase als Indikator für die Effektivität des Trainings genutzt werden.

6.5 Optimierung der Oberfläche und Form der Partikel

6.5.1 Bearbeitung von Form und Fläche in einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop

Im Laufe dieser Arbeit haben sich Unzulänglichkeiten der vorhandenen Proben bei der Indizierung der Kristallorientierung mittels Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD) und der Messung mittels Ferromagnetischer Resonanz (FMR) an einzelnen Partikeln in konventionellen Resonatoren gezeigt. Vor allem die Unebenheiten der Partikelflächen verhinderten eine vollständig flächendeckende Indizierung bei EBSD-Messungen bei jeder Probe. Daher kann keine der Proben nur auf Grund der EBSD-Untersuchungen als vollständig einkristallin bezeichnet werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurde daher versucht, die Oberflächen einzelner Partikel gezielt zu glätten, wofür ein Dual-Beam Mikroskop, auch Focused-Ion-Beam-Mikroskop (FIB), genutzt wurde. In einer FIB kann die Probe sowohl mit einem Elektronen-, als auch mit einem Ionenstrahl untersucht werden.

Im Ionenstrahl werden Galliumionen verwendet, mit denen die Probenoberfläche auch einem Sputtervorgang unterzogen werden kann. Im Laufe dieser Arbeit wurde versucht, einen Sputtervorgang unter streifendem Einfall des Ionenstrahls auf der Probenoberfläche einzelner Partikel zu realisieren. Mit diesem sollte die Oberfläche in gewissem Sinne poliert werden. Dafür wurden verschiedene Stromstärken des Ionenstrahls zwischen 0.27nA und 20nA an verschiedenen Partikeln getestet. Um einen streifenden Einfall des Ionenstrahls auf die Probe zu erreichen, wurden die Proben wie in Abbildung 45 gezeigt in der FIB orientiert.

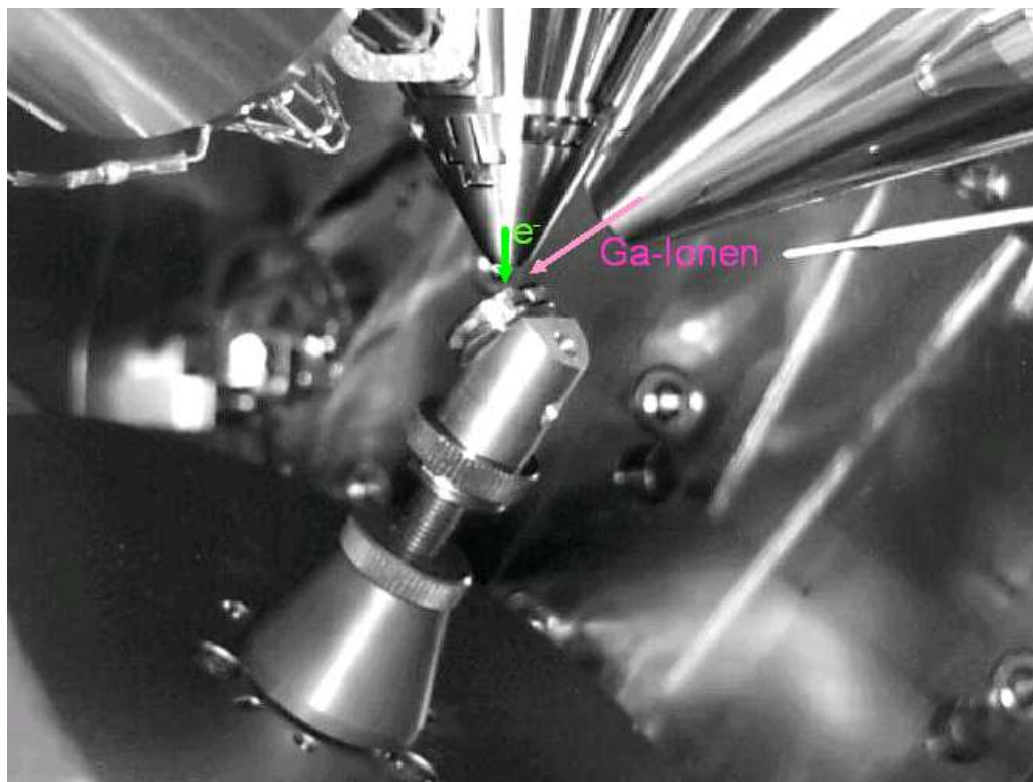


Abbildung 45: Orientierung der Probe im Innern der FIB zur Glättung der Probenoberfläche

In Abbildung 45 ist eine Aufnahme des Inneren der FIB gezeigt. Es wird ein typischer Probenhalter für das Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet, um die Probe unter dem Ionen- und Elektronenstrahl zu positionieren. Elektronen- und Ionenstrahl nehmen einen Winkel von 42° zueinander ein.

Die Austrittsöffnung für Elektronen ist in Abbildung 45 zentral im oberen Bereich zu erkennen, die Ionenaustrittsöffnung rechts davon. Die Probe wird mit dem Probenhalter gekippt, so dass die Galliumionen parallel zu Probenoberfläche einfallen. Die Position der Probe kann sowohl im Elektronen- als auch im Ionenbild überprüft werden. Um eine genügend große Kippung der Probe zum Ionenstrahl zu erreichen, wurde der bereits um 20° gekippte Probenhalter der EBSD-Untersuchungen verwendet.

In den Abbildungen 46 bis 47 ist die Abtragung des Probenmaterials durch das Ionensputtern anhand von Einzelaufnahmen gezeigt. Dabei zeigen die ersten drei Bilder die Abtragung bei einem Strahlstrom von 20nA bis zum Ende der Behandlung, während das letzte Bild einen weiteren Partikel nach

Ende der Behandlung mit einem Strahlstrom von 0.27nA zeigt. Der Ionenstrahl trifft in den Bildern von oben auf die Probe.

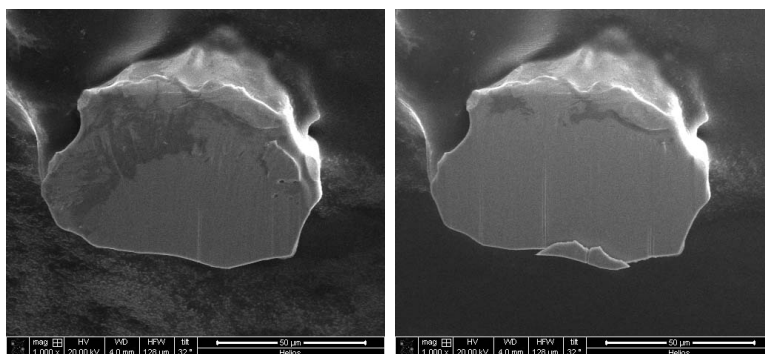


Abbildung 46: Fortschritt der Oberflächenbehandlung eines Partikels durch Beschuss mit Gallium-Ionen mit einem Strahlstrom von 20nA. links: Ausgangssituation, rechts: nach etwa 40min Beschuss

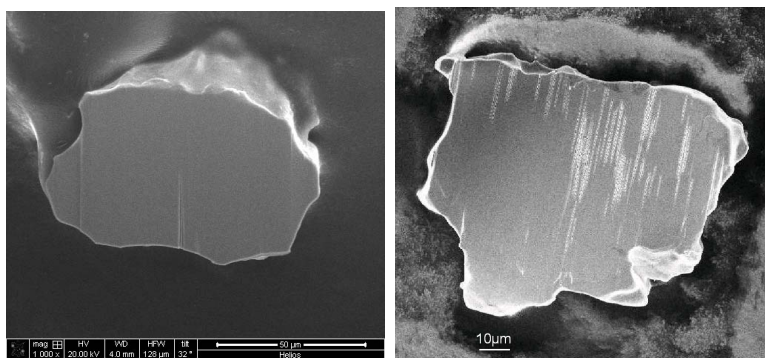


Abbildung 47: Ende der Oberflächenbehandlung von Partikeln durch Beschuss mit Gallium-Ionen. links: nach etwa 60min mit einem Strahlstrom von 20nA, rechts: nach etwa 180min Beschuss mit einem Strahlstrom von 0.27nA

Die Ionen wurden mit einer Spannung von 30kV auf die Probe beschleunigt. Auf die möglichen Wechselwirkungen der Gallium-Ionen mit den Proben soll im folgenden eingegangen werden.

Der folgende Überblick orientiert sich an den Ausführungen in [52]. Wird ein Festkörper mit Ionen beschossen, welche Energien im Bereich von keV besitzen, kommt es zu Wechselwirkungen der Ionen mit den oberflächennahen Atomen der Probe. Diese Wechselwirkungen können unterschiedlich ausfallen, je nach Energie der Ionen. Mögliche Wechselwirkungen sind die Umordnung der oberflächennahen Atome der Probe, Emission von Teilchen wie Elektronen, Ionen oder Atomen aus der Probe oder die Implementation der Ionen in der

Probe. Einer der wichtigen Prozesse ist der elastische Stoß mit den Kernen der Probe. Diese erlangen dadurch einen Teil der kinetischen Energie des einkommenden Ions und geben diese entweder direkt über Phononen an das Gitter weiter, oder indirekt, falls das Probenatom ganz aus dem Festkörper entfernt wird. Der Wechselwirkungsbereich der Ionen im Festkörper ist durch einen birnenförmigen Bereich charakterisiert, ähnlich wie in Abbildung 34 zur Beschreibung der Eindringtiefe der Elektronen in die Probe bei EBSD-Untersuchungen gezeigt wurde. Der hauptsächliche Energieübertrag auf die Atome des Gitters erfolgt in Richtung des Primärstrahls, weswegen für das Polieren der Partikeloberflächen ein streifender Einfall gewählt wurde. In dieser Geometrie tragen im wesentlichen bereits gestreute Ionen oder Atome zur Störung des Gitters bei. Die entstehenden Fehlstellen im Gitter der Probe entstehen im wesentlichen entlang der Einfallsrichtung des Ionenstrahls. Wenn bei längerem Ionenbeschuss eine gewisse Anzahl an Fehlstellen entstanden ist, wird die Gitterordnung der Probe aufgehoben, und es entstehen lokal amorphe Bereiche. Unter streifendem Einfall sollte die Amorphisierung der Probe so gering wie möglich gehalten werden, da als Ziel des Polierens eine glatte Oberfläche für folgende EBSD-Untersuchungen stand.

Die Abbildungen 46 und 47 zeigen in REM-Aufnahmen nach der Behandlung durch die FIB bei verschiedenen Strömen verschieden gute Glättung der Oberfläche. In Abbildung 47 ist links die Oberfläche nach einstündigem Polieren mit einem Strahlstrom von 20nA zu sehen. Diese zeigt, bis auf einen kleinen Bereich eine glatte Oberfläche. Es ist in der Mitte eine langgezogene Störung zu erkennen, welche an der Kante des Partikels beginnt, an der der Ionenstrahl zuerst aufgetroffen ist. Hier ist der oben beschriebene Effekt der Entstehung und Fortsetzung von Fehlstellen entlang der Einfallsrichtung des Ionenstrahls deutlich zu beobachten. Da Störungen nicht überall auf der Oberfläche auftreten, ist davon auszugehen, dass als Ursache ein bereits vorhandener Kristalldefekt wirkte. Im Vergleich dazu, erkennt man im rechten Bild der Abbildung 47 eine höhere Anzahl an Störungen auf der Oberfläche. Da diese Probe mit einem deutlich geringeren Strahlstrom von 0.27nA beschossen wurde, wurde im gleichen Zeitraum weniger Energie in die Probe gebracht. Die Defektentstehung beim Auftreffen eines Ions in den Festkörper ändert sich dadurch nicht, da die Ionen mit der gleichen Primärenergie von 30keV auf die Probe treffen, jedoch die Anzahl der Defekte pro Zeit ist deutlich unterschiedlich. Daher ist die oben diskutierte Amorphisierung der Probe im Falle eines höheren Stromes größer und entstandene Defekte sind weniger sichtbar.

Da bei Ionenbeschuss ebenfalls die Implementierung der Ionen in den Festkörper

Tabelle 2: chemische Zusammensetzung der Proben nach FIB-Behandlung in Atom-Prozent

Strahlstrom	atom%	Ni	Mn	In	Co
20nA	Mittelw.	44.5	36.3	14.1	5.2
	Stand.Abw.	0.3	0.2	0.2	0.3
0.27nA	Mittelw.	45.2	36.7	13.3	4.8
	Stand.Abw.	0.3	0.2	0.1	0.2

auftreten kann, wurde nach der FIB-Behandlung an diesen Proben eine Analyse der chemischen Zusammensetzung durchgeführt. Diese wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) vorgenommen, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben. In Abbildung 19 ist im rechten Bild die Probe gezeigt, welche mit hohem Strom poliert wurde. An ihr wurden, wie im Abschnitt 6.1 beschrieben, sowohl Punktspektren aufgenommen als auch ein Mapping durchgeführt. In den aufgezeichneten Spektren wurde kein Gallium nachgewiesen. Ebenso konnte in dem Mapping eine homogene Verteilung der Legierungskomponenten Nickel, Mangan, Indium und Kobalt nachgewiesen werden. Dies ist in der Farbdarstellung in Abbildung 19 an der gleichmäßigen Verteilung der vier verwendeten Farben Blau, Rot, Grün und Gelb. Die einzelnen Farben zeigen jeweils das Vorhandensein einer Legierungskomponente an.

Die quantitativen Ergebnisse der EDX-Untersuchungen an beiden Partikeln sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Mit der im Abschnitt 6.1 genannten Genauigkeit der EDX-Messungen von $\pm 1\%$ entsprechen die Ergebnisse der ursprünglichen chemischen Zusammensetzung. Damit ist eine FIB-Behandlung bezüglich der Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung durch mögliche Implementation nicht problematisch.

Bei anschließenden EBSD-Untersuchungen an den polierten Oberflächen, konnten keine Kikuchi-Linien beobachtet werden. Beide Proben wurden durch die FIB-Behandlung offenbar in einer Tiefe von etwa 200nm amorphisiert. Die in die Probe eindringenden Elektronen werden nicht an Gitterebenen gestreut und reflektiert sondern diffus gestreut und verlassen die Probe ohne Information. Da vollständige Indizierung der Oberflächen mit EBSD ein wichtiger Punkt für weitere FMR-Untersuchungen ist, wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit nach einem Weg gesucht, in einzelnen Partikeln eine gezielte Rekristallisation der FIB-behandelten Oberflächen zu erreichen. Dies wird in Abschnitt 6.5.2 dargestellt.

Die Bearbeitung der Proben durch die FIB wurde im Laufe dieser Arbeit jedoch nicht nur auf das mögliche Polieren der Oberflächen beschränkt. Desweiteren wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Form und Abmessungen der Partikelproben im Hinblick auf die Anforderungen der FMR gezielt zu beeinflussen. Durch die Möglichkeit des Ionensputterns in der FIB, können gezielt bestimmte Formen aus den vorhandenen Proben ausgeschnitten werden. In der Folge kann der Effekt der Formanisotropie durch das Entmagnetisierungsfeld stark reduziert werden. Zugleich besteht die Möglichkeit, die Dicke der resultierenden Probe zu reduzieren um eine homogene Anregung durch das Mikrowellenfeld in der FMR zu ermöglichen.

Die erste so bearbeitete Probe ist in Abbildung 48a) in einer REM-Aufnahme in der FIB gezeigt. Aus einem Partikel wurde ein etwa $3\mu\text{m}$ dicker Quader selektiert, in dem das restliche Probenmaterial gesputtert wurde. Im vorderen Bereich des Bildes sind noch bestehende Reste der Probe zu sehen, bevor diese im weiteren Verlauf ebenfalls abgesputtert wurden. Diese dann freistehende Probe sollte anschließend auf ein Halbleitersubstrat gebracht werden, um so für die FMR-Messung genutzt zu werden. Die Fixierung auf einem Substrat bietet den Vorteil, dass die Probe stets in definierter Orientierung in FMR-Messungen untersucht werden könnte und die im Abschnitt 6.4.2 diskutierten möglichen Abweichungen der Probenorientierung im Vergleich zu den EBSD-indizierten Orientierungen reduziert werden könnten.

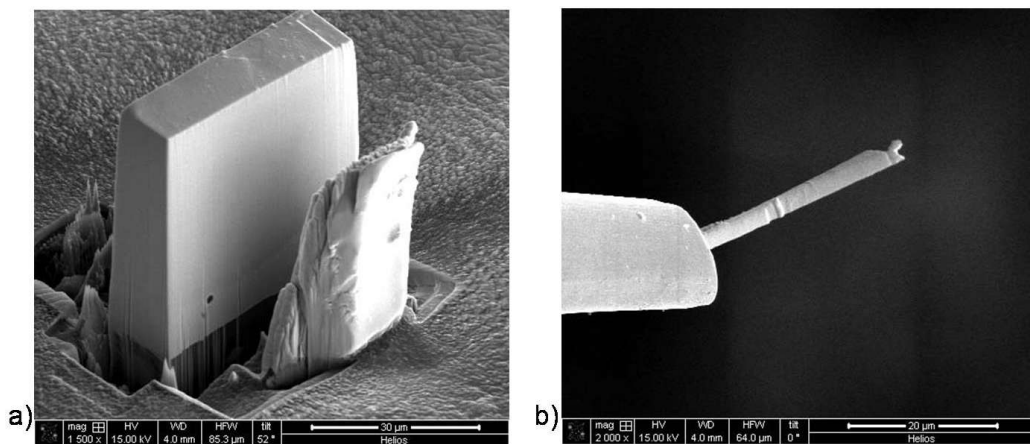


Abbildung 48: a) Partikelbearbeitung in FIB: Ausschneiden einer dünnen Probe aus einem Partikel b) Omniprobe-Spitze in der FIB zur Manipulation und Bewegung von Proben

Das Umsetzen einer so präparierten Probe auf ein Substrat in der FIB ist prinzipiell möglich, da das zur Verfügung stehende FIB-System über einen

dünnen Manipulatorarm, ein sogenannter Omniprobe, verfügt. Dieser ist in Abbildung 48b) in einer REM-Aufnahme gezeigt. Um die bearbeitete Probe mit der Omniprobe umsetzen zu können, wird die dünne Spitze der Omniprobe zunächst so nah an die Probe gebracht, dass die Omniprobespitze die Probe berührt.

Im Anschluss kann unter Verwendung eines Precursors Platin oder Aluminium an der Verbindungsstelle zwischen Probe und Spitze abgeschieden werden, wodurch eine feste Verbindung zwischen Beiden entsteht. Anschließend wird die Probe durch erneutes Sputtern vom Kohlenstoffklebepad entfernt.

Nach diesem Verfahren wurde versucht die in Abbildung 48a) gezeigte bearbeitete Probe auf ein Halbleitersubstrat um zu setzen. Die Anbindung der Omniprobespitze wurde erfolgreich wie oben beschrieben durchgeführt. Beim anschließenden Sputtern um die Probe vom Kohlenstoffklebepad zu lösen, hat sich die Probe jedoch zu stark elektrostatisch aufgeladen. Die durch den Ionenbeschuss entstehende Aufladung, hat die an der Spitze hängende Probe von dem auf dem Kohlenstoff klebenden Probenrest so stark abgestossen, dass die Verbindung zur Omniprobespitze gebrochen ist. Die Probe konnte nicht wieder gefunden werden.

An diesem Beispiel konnte in dieser Arbeit jedoch die prinzipiell mögliche Bearbeitung der Form und Dicke der Proben gezeigt werden, wodurch zukünftige Proben für die FMR in dieser Hinsicht optimiert werden können.

6.5.2 Ausheilen der Proben

Die Amorphisierung der Probenflächen durch FIB-Behandlung macht eine Rekristallisation nötig, um nach der Bearbeitung der Proben durch die FIB nötige EBSD-Untersuchungen durch führen zu können. Rekristallisation oder auch Homogenisierung der Proben wurde für verschiedenen Ni-Mn-basierte Heusler Legierungen berichtet. Dabei variieren die Zeitangaben von 1h bei 1173K [53] bis zu 72h bei 1273K [10].

Da es Ziel dieser Arbeit war, Untersuchungen an einzelnen einkristallinen Partikeln durch führen zu können, musste ein Weg gefunden werden, einzelne Partikel gezielt bei verschiedenen Temperaturen ausheilen zu können. Dabei musste gewährleistet werden, dass die einzelnen Partikel nach dem Ausheilen wieder eindeutig identifiziert werden können.

In vorangegangenen Arbeiten wurden in dieser Arbeitsgruppe Pulverproben ausgeheilt. Dazu wurden diese in Tantalzylinder gebracht, da Tantal auch bei hohen Temperaturen nicht mit anderen Metallen legiert. Um Oxidation zu verhindern wurden die Proben dann in einem Quarzrohr unter Argonatmosphäre eingekapselt [13; 12].

Um diese etablierte Herangehensweise auf einzelne Partikel zu übertragen, wurde im Laufe dieser Arbeit ein Probenhalter aus Tantal entworfen und in der Werkstatt dieser Arbeitsgruppe gefertigt. Dieser Probenhalter verfügt über zehn kegelförmige Vertiefungen, in denen einzelne Partikel unter dem Lichtmikroskop gezielt abgelegt werden können. Die Vertiefungen wurden so gewählt, dass die Partikel mit einer Pinzette sicher hinein und heraus bewegt werden können, die Partikel aber auch bei leichten Verkippungen des Probenhalters gegen Herausfallen geschützt sind. Der Probenhalter ist in Abbildung 49 gezeigt. In 49a) ist der Probenhalter bereits in einem Quarzrohr eingeschlossen. In Abbildung 49b) wird gezeigt, wie der Probenhalter in einem Quarzrohr eingeschlossen in einem Ofen abgelegt ist.



Abbildung 49: a) Der Tantalprobenhalter zum Ausheilen einzelner Partikel. Eingeschlossen in einer Quarzröhre um Argonatmosphäre bei Temperaturen von 50 bis 800°C an zu bieten. b) Der Tantalprobenhalter an der Öffnung des Ofens

Um die Proben noch besser vor einem möglichen Herausfallen zu schützen, wird der Probenhalter nach Einbringen der Partikel mit einer Tantalfolie umschlossen.

Innerhalb des Quarzrohres wird eine Argonatmosphäre mit 300mbar erzeugt, bevor die Proben so vorbereitet in den Ofen gebracht werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurden in der FIB polierte Partikel bei drei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Beginnend bei 800°C, wurden 600°C und 400°C über jeweils einen Zeitraum von 6h zum Ausheilen der Partikel getestet.

Nach jeder Temperaturbehandlung wurde die chemische Zusammensetzung mit EDX überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. EBSD-Untersuchungen an den bei 400°C und 600°C ausgelagerten Partikeln zeigten

Tabelle 3: chemische Zusammensetzung der Proben nach Temperaturbehandlung in Atom-Prozent

Temperatur / Dauer	atom%	Ni	Mn	In	Co
800°C / 6h	Mittelw.	62.6	27.1	0.3	10.0
	Stand.Abw.	0.4	0.3	0.1	0.3
600°C / 6h	Mittelw.	60.9	17.1	16.3	5.7
	Stand.Abw.	2.1	3.1	2.5	0.5
	Max	65.5	22.8	16.4	5.9
	Min	58.5	17.8	11.4	4.5
400°C / 6h	Mittelw.	44.6	36.7	13.7	5.0
	Stand.Abw.	0.2	0.2	0.2	0.2

keine Kikuchi-Linien an den zuvor polierten Oberflächen. Die für 6h bei 800°C ausgelagerten Proben zeigten in der EDX-Analyse den vollständigen Verlust des Indiums aus der Legierung. Die Prozentanteile der weiteren Elemente zeigen daher deutlich andere Werte als in der Ursprungslegierung. In Abbildung 50 sind zwei REM-Aufnahmen eines Partikels gezeigt, der zuvor bei 800°C für 6h ausgelagert wurde. In 50a) ist eine Gesamtansicht gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche rauh ist. Ebenfalls sind deutlich Korngrenzen einzelner Kristallite zu erkennen. In Abbildung 50b) sind die Punkte der EDX-Spektrenaufnahme gezeigt, sowie die Bereiche einer EDX-Flächenmessung. In der detaillierten Ansicht sind die Korngrenzen deutlich zu erkennen. Die Struktur der Oberfläche deutet darauf hin, dass ein teilweises Schmelzen stattgefunden hat. In diesem Falle kann Indium durch die Legierung an die Probenoberfläche diffundieren und anschliessend verdampfen. In der Umgebung des Partikels konnte eine Verfärbung des Tantalprobehalters beobachtet werden.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse der EDX-Messungen zeigen für 800°C eindeutig den vollständigen Verlust des Indiums, wobei ebenfalls eine Reduktion des Mangananteils beobachtet wird. Im Falle des bei 600°C ausgelagerten Partikels ist ebenfalls ein reduzierter Mangananteil zu beobachten, jedoch keine Reduktion des Indium.

Die Tatsache, dass die Abweichung der Anteile der Legierungskomponenten nach Behandlung mit 600°C mit bis zu $\pm 3\%_{atom}$ deutlich größer ist, als in beiden anderen Fällen, deutet auf Diffusion innerhalb der Probe hin. Die große Unsicherheit resultiert aus großen Abweichungen der bestimmten Konzentration an den verschiedenen Messpunkten. Bei dieser EDX Untersuchung zeigten sich große Unterschiede zwischen Maximal- und Minimalwerte der Konzentration in Punktspektren. Für Nickel variiert die Konzentration

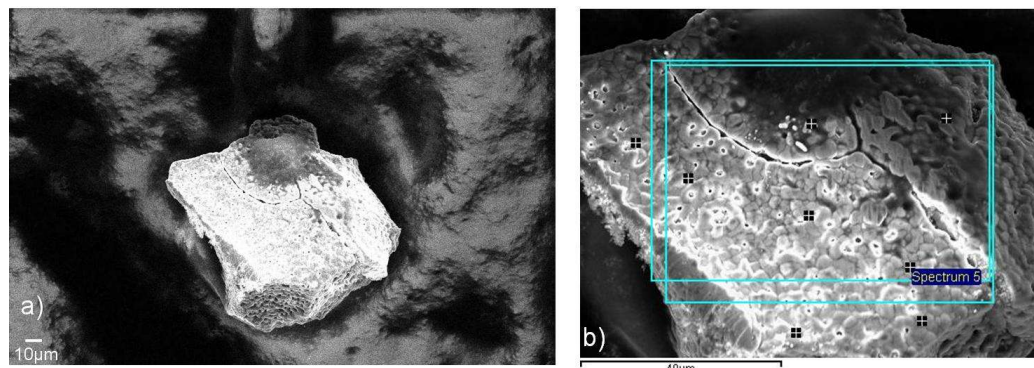


Abbildung 50: REM-Aufnahmen eines bei 800°C ausgelagerten Partikels. a) Gesamtansicht b) Detailansicht mit Markierung der EDX Spektren

on zwischen $\text{Max}=65\%_{atom}$ und $\text{Min}=58\%_{atom}$ oder bei Mangan zwischen $\text{Max}=23\%_{atom}$ und $\text{Min}=18\%_{atom}$. Diese Werte sind zur Übersicht ebenfalls in Tabelle 3 gezeigt. Dabei schwanken die Maximal- und Minimalwerte von Indium und Kobalt genau um den Wert der ursprünglichen Konzentration von In_{13} und Co_5 . Mit dieser Übersicht konnte gezeigt werden, dass Ausheilen der Partikel bei Temperaturen $T \geq 600^\circ\text{C}$ über Zeiträume von 6h zu deutlichen Änderungen der chemischen Zusammensetzungen führt. Eine Auslagerung bei 400°C über einen Zeitraum von 6h zeigte keine Rekristallisation.

Für weitere Untersuchungen nach dieser Arbeit, ist eine Reduktion der Zeit auf eine oder zwei Stunden angebracht, um die Rekristallisation der FIB-behandelten Partikel weiter untersuchen und realisieren zu können.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit der FIB die Probengeometrie prinzipiell gut bearbeitet werden kann. Für weiterführende Untersuchungen z.B. der kristallinen Orientierung mittel EBSD ist der Schritt der Rekristallisation noch zu erreichen. Ebenso ein Transfer bearbeiteter Proben auf ein Substrat zur weiteren FMR-Messung.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Probensystem $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ konnten in dieser Arbeit an Hand einzelner einkristalliner Partikel im Größenbereich einiger $10\mu\text{m}$ im Hinblick auf magnetisch-strukturelle Eigenschaften untersucht werden. Das Ziel dieser Arbeit war es, besonders Untersuchungen mit Ferromagnetischer Resonanz an einkristallinen Proben durchzuführen. Vor Beginn dieser Arbeit gab es lediglich eine weitere Arbeit an einkristallinen Proben nicht-stöchiometrischer NiMnGa-Legierungen, sowie eine Arbeit an polykristallinen NiMnIn- und NiMnSn-Legierungen mittels Ferromagnetischer Resonanz. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zählen daher zu den ersten Messungen Ferromagnetischer Resonanz in diesem Gebiet. Sie zeigten zum Teil große Anisotropien, allerdings mit einer zweizähligen Symmetrie, welche nicht mit der kubischen Kristallstruktur der Probe erklärt werden kann. Die Ursache dieser Anisotropien wird in den Versetzungsebenen des Martensits gesehen, welche als gerichtete Störungen im Austenit verbleiben und damit eine starke Verzerrungsanisotropie hervorrufen. In den gezeigten FMR-Messungen konnten einkristalline und polykristalline Proben unterschieden werden und eine effektive uniaxiale Anisotropie in der Austenitphase von $4.3 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ aus den Messungen bestimmt werden.

Neben den Messungen der Ferromagnetischen Resonanz war es Ziel dieser Arbeit weitere Untersuchungen der magnetischen und strukturellen Eigenschaften einkristalliner Proben des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ durchzuführen. Im Bereich der Ni-Mn-basierten Heusler Legierungen sind Magnetisierungsmessungen an Pulverproben oder Proben im Größenbereich mehrerer Zentimeter eine wichtige Messmethode, da sie den martensitischen Phasenübergang charakterisieren.

Magnetisierungsmessungen wurden in dieser Arbeit an einkristallinen Partikeln im Größenbereich einiger μm erstmals durchgeführt. Dabei konnte eine sehr hohe Übereinstimmung mit Messungen an Pulverproben gezeigt werden. Die Charakterisierung der martensitischen Umwandlung ist damit auch an einzelnen Partikeln möglich. Mögliche Anisotropien im Verhalten der Magnetisierung können daher ebenso untersucht werden.

Die strukturellen Eigenschaften des Systems $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ sind vor allem in der Martensitphase untersucht worden. Sowohl die Bildung von Martensitvarianten, als auch die Einkristallinität einzelner Proben oder Probenbereiche konnte gezeigt werden. Die Technik der Beugung rückgestreuter Elektronen (EBSD) ist in dieser Arbeit erstmals auf dieses Probensystem angewandt worden. Dazu war es nötig, sowohl die chemische Zusammensetzung

als auch die Struktur des Gitters in einer selbst programmierten Einheitszelle zu berücksichtigen. Die Grenzen der EBSD-Technik bei den vorliegenden Proben wurden im Laufe dieser Arbeit ebenso gezeigt. Dabei wurde durch eine Monte-Carlo-Simulation die Oberflächensensitivität der EBSD gezeigt. Ebenso wurde die Problematik der unvollständigen Indizierung auf Grund von starker Rauigkeit der Probenoberflächen dargestellt.

Für zukünftige Arbeiten ist es auch im Hinblick auf EBSD Untersuchungen von Nutzen, die Partikelproben auf geeigneten Substraten zu fixieren. Die im Abschnitt 6.2.3 diskutierten Unsicherheiten bei der exakten Indizierung der Gitterebenen können dadurch minimiert werden, da mit einem Substrat eine feste Referenz zur Fixierung der Probe gegeben ist. Damit wird die exakte Angabe der Gitterebenen für FMR-Messungen ermöglicht.

Im Bezug auf zukünftige Untersuchungen mit Ferromagnetischer Resonanz ist es wichtig, die Form der vorhandenen Proben gezielt zu bearbeiten. Dabei ist es zum einen nötig, die Probendicke zu reduzieren um eine homogene Anregung der Probe durch das Mikrowellenfeld zu erreichen. Zum anderen ist die makroskopische Form der Proben so zu beeinflussen, dass der Beitrag des Entmagnetisierungsfeldes zur magnetischen Anisotropie reduziert oder genauer zu berechnen wird. Daher könnte eine Gestaltung der Probenform als dünne Scheibe eine zielführende Möglichkeit sein.

Die Messung der Ferromagnetischen Resonanz ist dabei nicht auf die hier gezeigte Resonanzmessung beschränkt. In einer Diplomarbeit an dieser Universität [49] wurden Mikroresonatoren zur Detektion der Ferromagnetischen Resonanz hergestellt und charakterisiert. Diese bieten die Möglichkeit FMR-Messungen mit höherer Sensitivität durchzuführen. Sie könnten ebenfalls für kleine Einkristalle, wie die in den EBSD Untersuchungen gezeigten Probenbereiche, genutzt werden.

Da FMR-Messungen in einem Temperaturbereich von $\approx 5\text{K}$ bis zu $\approx 600\text{K}$ möglich sind, sind Messungen auch in der ferromagnetischen - antiferromagnetischen Martensitphase unterhalb T_c^M anzustreben. Dabei ist allerdings ein möglichst einvarianter Martensitzustand zu erreichen, da ansonsten, wie diskutiert, die Probe als polykristallin zu bezeichnen ist und keine richtungsabhängigen Informationen aus den Messungen gewonnen werden können. Der diskutierte Effekt des Trainings in der Martensitphase [51] könnte hierfür genutzt werden. Die für die feldinduzierte Reorientierung wichtige magnetische Anisotropie in der Martensitphase könnte damit eingehend untersucht werden.

In zukünftigen FMR-Messungen kann darüber hinaus ein möglicher Trainingseffekt in $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}\text{Co}_5$ mittels FMR untersucht werden. Hierin kann die Größe der uniaxialen Anisotropie in der Austenitphase als Indikator für die Effektivität des Trainings genutzt werden.

Im Zusammenhang aller gezeigten Untersuchungen stellt sich heraus, dass sich die untersuchten Proben bei Zimmertemperatur in einem gemischten Zustand der Martensit- und Austenitphase befinden. Dies wurde durch den Vergleich der $M(H)$ - und $M(T)$ -Kurven, sowie dem Verlauf der Ferromagnetischen Resonanz gezeigt. Weitere Untersuchungen sind daher sowohl im Bezug auf den temperaturindizierten Phasenübergang als auch im Bezug auf den feldinduzierten Phasenübergang nötig. Beispielsweise die Entwicklung von Restmartensitbereichen in der Austenitmatrix bedarf weiterer Untersuchungen.

Da die Bearbeitung der Form der Proben prinzipiell sehr gut mit einem Focused-Ion-Beam-Mikroskop (FIB) möglich ist wurde in dieser Arbeit an den Beispielen des Polierens und der Herstellung einer $3\mu\text{m}$ dicken Probe gezeigt. Eine weitere Bearbeitung der Proben erfordert auch, die Möglichkeit der Rekristallisation. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, wird die Probe durch die FIB an der Oberfläche amorphisiert. Im Hinblick auf weiterführende EBSD-Untersuchungen ist ein effektiver Ausheilprozess zu erreichen. Die Ergebnisse dieser Arbeit bezüglich des Auslagerns legen eine Reduktion der Dauer auf etwa eine Stunde nahe, um das beobachtete Verdampfen einzelner Legierungskomponenten zu verhindern.

Literatur

- [1] A. Sozinov, A.A. Lokahchev, N. Lanska, O. Söderberg, K. Ullako, and V.K. Lindroos. Effect of crystal structure on magnetic-field-induced strain in $Ni - Mn - Ga$. *SPIE*, 5053:586–594, 2003.
- [2] K. Ullako. Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 5:405–409, 1996. 10.1007/BF02649344.
- [3] K. Ullako, J.K. Huang, C. Kantner, and R.C. O’Handley. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69:1966–1968, 1996.
- [4] 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*, 439:957–960, 2006.
- [5] Karaca, I.Karaman, B.Basaran, Y.Ren, Y.I.Chumlyakov, and H.Maier. Magnetic field-induced phase transformation in $Ni-Co-Mn-In$ magnetic shape-memory alloys - A new actuation mechanism with large work output. *Advanced Functional Materials*, 19:983–998, 2009.
- [6] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, Ll. Manosa, and A. Planes. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of $Ni - Mn - In$ alloys. *Physical review B*, 73:174413, 2006.
- [7] M.Acet, Ll.Manosa, and A.Planes. Magnetic-field-induced effects in martensitic Heusler-based magnetic shape-memory alloys. In K.H.J.Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials vol. 19*. Elsevier, 2011.
- [8] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa. Magnetic and martensitic transformation of $NiMnX$ ($X=In, Sn, Sb$) ferromagnetic shape memory alloys. *Applied Physics Letters*, 85:4358–4360, 2004.
- [9] J. Liu, N.Scheerbaum, S.Weiß, and O.Gutfleisch. $Ni-Mn-In-Co$ single-crystalline particles for magnetic shape memory composites. *Applied Physics Letters*, 95:152503, 2009.
- [10] B. D. Shanina, A. A. Konchits, S. P. Kolesnik, V. G. Gavriljuk, I. N. Glavatskij, N. I. Glavatska, O. Söderberg, V. K. Lindroos, and J. Foct.

LITERATUR

- Ferromagnetic resonance in non-stoichiometric Ni-Mn-Ga. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 237(3):309 – 326, 2001.
- [11] S. Aksoy, O. Posth, M. Acet, R. Meckenstock, J. Lindner, M. Farle, and E. Wassermann. Ferromagnetic resonance in Ni-Mn based ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, 200:092001, 2010.
- [12] T. Krenke. *Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In und Ni-Mn-Sn-Heusler-Legierungen*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [13] S. Aksoy. *Magnetic interaction in martensitic Ni-Mn based Heusler systems*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [14] Z. Nishiyama. *Martensitic Transformations*. Academic Press, New York, 1978.
- [15] S.K. Sikka, Y.K. Vohra, and R. Chidambaram. Omega phase in materials. *Progress in Materials Science*, 27(3-4):245 – 310, 1982.
- [16] M. Cohen, G.B. Olson, and P.C. Clapp. On the classification of displacive phase transformations. *Proc. ICOMAT-79*, page 1, 1979.
- [17] P. Müllner, V.A. Chernenko, and G. Kostorz. A microscopic approach to the magnetic-field-induced deformation of martensite (magnetoplasticity). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 267:325–334, 2003.
- [18] Matthew Reinhold. Characterizing twin structure and magnetic domain structure of Ni-Mn-Ga through atomic force. Group Dr. Peter Müllner ETH Zürich.
- [19] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, and M.S. Peak. Magnetic Order and Phase Transformation in Ni₂MnGa. *Philos. Mag. B.*, 49:295–310, 1984.
- [20] Xavier Moya, Lluís Mañosa, Antoni Planes, Thorsten Krenke, Mehmet Acet, and Eberhard F. Wassermann. Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440:911 – 915, 2006. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations.
- [21] S. Aksoy, M. Acet, P. P. Deen, L. Mañosa, and A. Planes. Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis. *Phys. Rev. B*, 79(21):212401, Jun 2009.

-
- [22] J. Kübler, A.R. Williams, and C.B. Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 28:1745 – 1755, 1983.
- [23] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullako, and R.M. Nieminen. Structural properties of magnetic Heusler alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:2017–2026, 1999.
- [24] N. Scheerbaum, Y.W. Lai, T.Leisegang, M.Thomas, J.Liu, K.Khlopkov, J.McCord, S.Fähler, R.Träger, D.C. Meyer, L.Schultz, and O.Gutfleisch. Constraint-dependent twin variant distribution in Ni₂MnGa single crystal, polycrystals and thin film: An EBSD study. *Acta Materialia*, 58:4629–4638, 2010.
- [25] S. Aksoy, T.Krenke, M.Acet, and E.Wassermann. Magnetization easy axis in martensitic Heusler alloys estimated by strain measurements under magnetic field. *Applied*, 91:251915, 2007.
- [26] J. Lindner and M. Farle. Magnetic Anisotropy of Heterostructures. In *Springer Tracts in Modern Physics vol. 227*. H. Zabel and S.D. Bader, 2008.
- [27] R. Meckenstock. *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe/Ag-Schichtsystemen mit der konventionellen und orts aufgelösten ferromagnetischen Resonanz*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, 1997.
- [28] M. Farle. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers. *Rep. Prog. Phys.*, 61:755–826, 1998.
- [29] J. Lindner. *Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen magnetischen Einfach- und Mehrfachlagen der 3d-Übergangsmetalle - Statik und Dynamik*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [30] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer Verlag, 2008.
- [31] Burkard Hillebrands and Stefan Blügel. *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd.6*, chapter Magnetismus, pages 401–482. Prof. Dr. Rainer Kassing, Verlag de Gruyter, 2005.
- [32] *Oxford Instruments SEM-manual 2008 Tubney Woods, Abington Oxfordshire*.

LITERATUR

- [33] V. Randle. Theoretical framework for electron backscatter diffraction. In B.L.Adams A.J.Schwartz, M.Kumar, editor, *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1997.
- [34] S.I. Wright. Fundamentals of automated EBSD. In B.Adams A.J.Schwartz, M.Kumar, editor, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Else, 1997.
- [35] W. G. Jenks, I.M. Thomas, and J.P. Wikswo jr. Squids. *Encyclopedia of applied physics*, 19:457–468, 2007.
- [36] K. Gramm, L. Lundgren, and O. Beckman. SQUID magnetometer for magnetization measurements. *Physica Scripta*, 13:93–95, 1976.
- [37] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1973.
- [38] Mike McElfresh. *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements - featuring quantum design's magnetic property measurements system (MPMS)*. Quantum Design, 11578 Sorrento Valley Rd, San Diego, CA 92121 USA, 1994.
- [39] C. Kittel. Theory of Antiferromagnetic Resonance. *Phys. Rev.*, 82(4):565, May 1951.
- [40] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion*, 8:153, 1935.
- [41] B. Heinrich and J.F. Cochran. Ultrathin metallic magnetic films: magnetic anisotropies and exchange interactions. *Advances in physics*, 42:523–639, 1993.
- [42] J. Liu, T.G. Woodcock, N. Scheerbaum, and O. Gutfleisch. Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co ribbons. *Acta Materialia*, 57:4911–4920, 2009.
- [43] 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 transition. *Materials Science and Engineering: A*, 481-482:49 – 56, 2008. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.

-
- [44] W. Ito, K. Ito, R.Y. Umetsu, R.Kainuma, K.Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, and T. Kanomata. Kinetic arrest of martensitic transformation in NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy. *Applied Physics Letters*, 92:021908–1 – 021908–3, 2008.
- [45] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, Ll. Ma nosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. *Physical review B*, 75:104414, 2007.
- [46] H.C. Siegmann and J. Stöhr. *Magnetism*. Springer-Verlag Berlin, New York, Heidelberg, 2006.
- [47] C. Kittel. On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption. *Physical Review*, 73:155–161, 1948.
- [48] O. H. von Geisau. Diplomarbeit. Master’s thesis, Ruhruniversität Bochum, 1987.
- [49] Anja Banholzer. Mikroresonatoren zur Messung von ferromagnetischen Strukturen: Herstellung und Charakterisierung. Diploma thesis, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [50] Detlef Spoddig. *Untersuchung mittels Ferromagnetischer Resonanz an Kobalt-, Nickel- und Eisen-Filmen aus elektrochemischer und molekular epitaktischer Abscheidung*. PhD thesis, Ruhruniversität Bochum, 2004.
- [51] A. A. Cherechukin, V. V. Khovailo, R. V. Kopusov, E. P. Krasnoperov, T. Takagi, and J. Tani. Training of the Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape-memory alloys due cycling in high magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259:523 – 525, 2003. Second Moscow International Symposium on Magnetism.
- [52] Peter W. Nebiker. *Strukturierung von Silizium mit niederenergetischen fokussierten Ionenstrahlen*. PhD thesis, ETH Zürich, 1997.
- [53] J. Liu, S.Aksoy, N.Scheerbaum, M.Acet, and O.Gutfleisch. Large magnetostress in polycrystalline Ni-Mn. *Applied Physics Letters*, 95:232515, 2009.

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit bleibt mir nur noch Danke zu sagen! Ich danke:

Der gesamten AG Farle, in der ich mich immer wohl gefühlt habe. In der ich seit meiner Anstellung als StudHK als vollwertiges Mitglied behandelt werde und es immer möglich war, nach interessanten Themen zu suchen, zu finden und zu verfolgen. Ganz abgesehen von den tollen Weihnachtsfeiern und den Gruppenausflügen „platsch“.

Professor Michael Farle, für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Gruppe durch zu führen. Vor allem für seine Ermutigung bei der Suche nach einem Diplom-Thema darauf zu achten, ein Thema zu wählen, dass einen absolut interessiert. Egal in welcher AG oder Uni es sich finden würde.

Meiner Mutter, für ihre bedingungslose Unterstützung, Liebe und die Ermutigung, das zu tun, was ich will!

Simone, Jakob, Nick, die mich seit Jahren begleiten, mir Spiegel vorhalten, aus der Seele sprechen, hinterfragen... Mit denen man lachen, weinen, reisen, denken, fühlen kann. Danke das ihr da seid!

Allen **Musikern, Komponisten, Textern**, die diese Welt mit Musik füllen und für jede Gefühlslage eine Begleitung für die Seele bieten.

Mehmet Acet, für die fachliche Begleitung während dieser Arbeit. Für eine entspannte, fröhliche Atmosphäre und viel gemeinsames Lachen. Für die vielen Diskussionen in denen so manches Gedächtnis geformt wurde und für die ersten Schritte am SQUID, ja ich weiß „SQUID ist keine Methode“! Es bleibt die Frage: „Wann gehen wir surfen?“

Ralf Meckenstock, für die fachliche Begleitung dieser Arbeit. Für seine fröhlich-ironische Art und für die vielen Diskussionen in denen nicht nur die Magnetisierung ans rotieren gekommen ist und die Unterstützung bei den FMR-Messungen. „Ist eigentlich ein Wunder, dass dieser Tranferdewar aus Glas schon so lange überlebt hat - Kracks...“ (Der Kracks kam von mir!)

Detlef Spoddig, für die fachliche Begleitung während dieser Arbeit. Für seine fröhlich-entspannte Art, die so manchen Aufenthalt im Reinraum kurzweiliger gestaltet hat. Für die vielen Diskussionen, die das ein oder andere dauerhafte Kikuchi-Pattern hinterlassen haben und für die ersten Schritte

in Sachen EBSD und FIB. „Fahr doch schonmal das Detektörchen rein...“ - „Watt macht eigentlich Helgoland..? Is gleich wech...“

Meiner Familie, für viele schöne Momente in meinem Leben und meinem Onkel für Helgoland.

Katharina, Sven, Mehmet, Ralf und Detlef, für die Korrektur der ersten bis letzten Entwürfe dieser Arbeit.

Sven, für seine last-minute-Hilfe in Sachen origin und sein Superprogramm!

Meinen **Büro-Genossen Miguel Comesana-Hermo, Dmitry Tyutyunnikov, Igor Barsukov und Günter Dumpich**, für eine gute Zeit und den ein oder anderen Fußkontakt.

Allen Menschen die mich bis hierhin begleitet haben und ihre Spuren in meinem Leben hinterlassen haben!

*dreh dich um, dreh dich um
dreh dein kreuz in den sturm
geh gelöst, versöhnt, bestärkt
selbstbefreit den weg zum meer*

Herbert Grönemeyer

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben. Diese Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Duisburg, den 01.04.2011

Ort, Datum

Unterschrift