

Eine ferromagnetische Phase im System Nickel—Mangan—Antimon.

Von
L. Castelliz.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 10 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Aug. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

In einer früheren Arbeit¹ wurde die Änderung der Suszeptibilität der Mn—Sb-Legierung Mn_3Sb_2 , die im Homogenitätsbereich der B 8-Phase des Systems liegt, durch kleine Zusätze von Ti, Cr, Fe, Co, Ni und Cu beschrieben. Für Fe ergab sich eine Abnahme, für die anderen Übergangselemente eine Zunahme, die bei Ni am größten war. Obwohl diese Messungen quantitativ nicht ausgewertet werden konnten, zeigen sie deutlich, daß das magnetische Moment des Mangans im durch Antimon ferromagnetisch aufgeweiteten Gitter durch Eisen herabgesetzt, durch die anderen Übergangselemente aber vergrößert wird und daß diese Vergrößerung bei Nickel am stärksten ist.

Diese letztere Tatsache ließ eine eingehendere Untersuchung des Dreistoffsystems Ni—Mn—Sb aufschlußreich erscheinen. Denn nach den Untersuchungen von *Sadron*² und *Kaya-Kussmann*³, bei denen ein Anwachsen der Magnetisierungsintensität von Nickel bei kleinen Manganzusätzen festgestellt worden ist, geht auch Mangan in Nickel mit positiver Austauschenergie in Lösung. Im binären System aber macht sich bereits bei geringen Mangankonzentrationen die antiferromagnetische Mn—Mn-Wechselwirkung bemerkbar, so daß der Höchstwert von J_0 schon bei 8% Mangan (nach *Sadron*) bzw. 4% Mangan (nach *Kaya-Kussmann*) erreicht wird und von da an sehr rasch absinkt. Nur einmal noch innerhalb des ganzen Systems wird der Nickelwert der Magnetisierung und

¹ L. Castelliz und F. Halla, Acta Phys. Austr. 2, 348 (1948).

² Ch. Sadron, Ann. Physique (10) 17, 371 (1932).

³ Seiji Kaya und A. Kussmann, Z. Physik 72, 293 (1931).

der *Curie*-Temperatur überschritten, wenn sich nämlich in der Nachbarschaft der Zusammensetzung Ni_3Mn durch geeignete Wärmebehandlung die geordnete Atomverteilung: Mangan auf den (000)-Plätzen, Nickel auf den ($1/2\ 1/2\ 0$ - usw.) Plätzen einstellen kann. Die kürzesten Mn—Mn-Abstände sind dann gleich der Kantenlänge des Elementarkörpers (3,60 Å) und die Mn—Mn-Wechselwirkungen liefern keinen negativen Beitrag mehr zur Austauschenergie. Es stellt also die vollständig ausgebildete Überstruktur Ni_3Mn diejenige Konfiguration innerhalb des binären Ni—Mn-Systems dar, die dem Maximum der magnetisch günstigen Wechselwirkungen entspricht. Es schien aber die Existenz ternärer Phasen nicht ausgeschlossen, in denen in Analogie zur den *Heusler*-Legierungen durch die Anwesenheit eines Metalloids oder Metalles II. Art Abstands- und Koordinationsbeziehungen geschaffen werden, aus denen *Curie*-Temperaturen und Sättigungswerte resultieren, die die des geordneten Ni_3Mn -Kristalls übertreffen.

Herstellung der Legierungen.

Ausgangsmaterialien:

Nickel: Pulver, 99,8% rein, Dr. *W. Franke*, Frankfurt/Main.

Mangan: Elektrolytmangan, 99,97% rein, amerikanischer Herkunft.

Antimon: p. A., *C. A. F. Kahlbaum*.

Die feingepulverten Metallmischungen wurden unter Schutzgas (Ammoniakgas, gespalten an glühenden Eisenspänen) bei 1300° geschmolzen (Rohröfen mit Molybdän-Heizspirale). Die Schmelzschiffchen waren silikatfrei und wurden aus reinem Magnesiumoxyd- und Aluminiumoxydpulver gepreßt und gesintert. Nach dem Schmelzen wurden die Proben gepulvert, nochmals geschmolzen und 1 Std. auf 850° gehalten. Die so gewonnenen Produkte erwiesen sich über Länge und Querschnitt homogen.

Die Abkühlung im Schmelzofen erfolgte zunächst einheitlich für alle Proben (in 3 Stdn. von 850° auf Zimmertemp.). Legierungen, die abgeschreckt werden sollten, wurden in Stickstoffatmosphäre nochmals auf 850° gebracht und von dieser Temp. in kaltem Wasser abgeschreckt. Das Anlassen erfolgte in mit Stickstoff gespülten evakuierten Glasröhrchen.

Daß bei der Herstellung der Legierungen die Schutzgasatmosphäre nicht Anlaß gab zur Entstehung ferromagnetischer Mangannitride (bzw. -hydride), sondern die gemessenen Magnetisierungswerte eindeutig der im folgenden beschriebenen Phase zugeordnet werden müssen, geht u. a. daraus hervor, daß an der unter den gleichen Herstellungsbedingungen im System Cu—Mn—Sb erhaltenen isotypen Phase kein Ferromagnetismus festgestellt werden konnte. (Über den Zusammenhang zwischen den Änderungen der Gitterabmessungen und den Änderungen der magnetischen Messwerte beim Übergang von NiMnSb zu CuMnSb wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.)

Durchführung der röntgenographischen und magnetischen Untersuchungen.

Aus dem Vergleich der Intensitäten zwischen den mittels Rückstrahlverfahrens an geschmolzenem Material und an pulverisierten

Präparaten vorgenommenen Röntgenaufnahmen ging hervor, daß die Überstruktur⁴ unempfindlich war gegen die beim Zerreiben entstehenden Spannungen. Es konnten deshalb die Untersuchungen einheitlich an Pulverpräparaten durchgeführt werden. Verwendet wurde teils Cr-, teils Fe-Strahlung.

Sättigungsmagnetisierungen und *Curie*-Temperaturen wurden ballistisch in einer im wesentlichen von *Valentiner-Becker*⁵ beschriebenen Anordnung gemessen. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen (einige Gramm) mußte der Aufbau der Apparatur entsprechend abgeändert werden.

Messung von $J = J(T)$.

Das zur Heizung der Proben bei den *Curie*-Punktmessungen verwendete Neusilberrohr war 60 cm lang, sein lichter Durchmesser 7 mm; dadurch war die Temp. über ein Vielfaches der Probelänge konstant (Messung mit Kupfer-Konstantan-Thermoelement). Das Glasrohr mit den pulverförmigen Proben (Füllhöhe zirka 40 mm) wurde von oben eingebracht. Außen war das Heizrohr durch Asbest isoliert und von einem wasserdurchströmten Kühlmantel umgeben, über welchem Induktions- und Feldspule lagen, in deren Äquatorebene die Mitte der Probe eingestellt wurde.

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde der Induktionsstoß der Einfachheit halber durch Abschalten des Feldes gegeben, was wegen der geringen Remanenz der Proben sich als zulässig erwies. (Der Induktionsstoß des Spulenfeldes selbst war in der üblichen Weise durch einen genau einstellbaren Lufttransformator kompensiert.) Daß sich dabei die Probe zwischen den Messungen nicht im Felde befand, hätte auch bei einem Herausziehen aus der Induktionsspule nicht vermieden werden können, da eine Feldspule von so großen Dimensionen nicht zur Verfügung stand. Da aber für jede Temperatur nur die Sättigungsmagnetisierung interessierte, war dieser Umstand ohne Bedeutung. Die Messungen ergaben relative Magnetisierungswerte, die an die bei Raumtemp. bestimmten absoluten Werte angeschlossen wurden.

Zur Extrapolation auf den Sättigungswert bei $T = 0$ wurden die Meßwerte bei der Temp. von fester Kohlensäure und flüssiger Luft bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit dem Glasrohr genügend lange in einem Bade von Aceton-Kohlensäureeis bzw. flüssiger Luft abgekühlt und anschließend rasch gemessen. Die Messung erfolgte innerhalb von 3 Sek., nachdem die Probe aus dem Temperaturbad genommen worden war.

Messung von $J = J(H)$. Bestimmung des Absolutwertes von $4\pi J$.

Die Pulver wurden in ein kurzes — unten durch einen eingeschlifften Stöpsel plan abgeschlossenes — Glasrohr möglichst gleichmäßig, das heißt nur durch Klopfen, nicht durch Stopfen (*Wedekind*⁶) eingefüllt bis zu einer markierten Füllhöhe von 40 mm. Aus dem Füllgewicht wurden die Meßwerte nachträglich auf die Gewichts- bzw. Volumseinheit reduziert. Durch

⁴ Siehe Abschnitt: Strukturbestimmung.

⁵ *S. Valentiner* und *G. Becker*, *Z. Physik* **80**, 735 (1933); **82**, 833 (1933).

⁶ *E. Wedekind*, *Z. angew. Chem.* **41**, 771 (1928).

Messungen an Verdünnungen wurde festgestellt, daß die mittlere Schüttdichte ohne Einfluß war auf das reduzierte Ergebnis, so daß also störende Kettenbildung im unverdünnten Pulver offenbar nicht auftrat. Die Fehlergrenze war nur durch die unvermeidbare Ungleichmäßigkeit in der Dichteverteilung gegeben und betrug maximal 5%.

Bei diesen Messungen wurde — sowie auch bei den Messungen bei tiefen Temp. — die Probe aus der Spule herausgezogen. Das maximale Spulenfeld betrug 3000 Oe. Trotz des hohen Entmagnetisierungsfaktors der pulverförmigen Proben waren alle Legierungen bei dieser Feldstärke praktisch schon gesättigt, manche schon bei niedrigerem Feld. Abb. 1 gibt den Verlauf einiger Magnetisierungskurven an. Dabei ist zu beachten, daß der tatsächliche Feldverlauf des aufsteigenden Astes nicht kontinuierlich war, sondern die Proben sich zwischen 2 Messungen im Felde $H = 0$ befanden. Außerdem sind die Kurven nicht geschert. Für die zu vergleichenden Sättigungswerte aber ist beides ohne Einfluß. Die bei Sättigung erhaltenen Ausschläge des ballistischen Galvanometers wurden durch Messungen an reinem Nickelpulver geeicht.

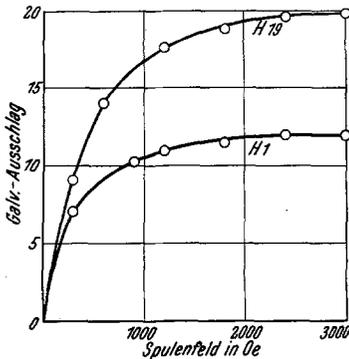


Abb. 1. Beispiele für den Verlauf der Magnetisierung (in willk. Einh.) als Funktion der Feldstärke bei Zimmertemperatur.

metrischen Formel Cu_2MnAl liegt, im vorliegenden System jedoch in der Nähe der Zusammensetzung NiMnSb aufgefunden wurde, gehören die untersuchten Legierungen zum großen Teile einem Flächenstreifen zwischen den Konzentrationsverhältnissen $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Sb} = 2:1:1$ und $1:1:1$ an. Außerdem wurden die drei Legierungsserien näher untersucht, deren Zusammensetzungen auf den Geraden zwischen dem Punkte $1:1:1$ und den binären Grenzwerten $1:1$ liegen. In den durch die übrigen Punkte gegebenen Legierungen wurde der Einfluß der Änderung des Konzentrationsverhältnisses in bestimmten Richtungen verfolgt.

Experimentelle Ergebnisse I: Strukturbestimmung.

Die Röntgendiagramme der Legierungen H_1 und H_{22} (Abb. 3), die von der angenäherten Zusammensetzung Ni_2MnSb (H_1) und NiMnSb (H_{22}) sind, zeigen bis auf zwei bis drei sehr schwache Linien eine einzige Phase, die für beide Legierungen bis auf die Verteilung der Intensitäten gleich und kubisch flächenzentriert ist mit einer Gitterkonstante von $6,001 \text{ \AA} \pm 0,002$ für H_1 und $5,903 \text{ \AA} \pm 0,002$ für H_{22} .

Die nach dem Auftriebsverfahren gemessenen Dichten von 8,25

Umfang der Untersuchungen. Abb. 2 gibt eine Übersicht über die Verteilung der untersuchten Legierungen im ternären Diagramm. Da das Maximum der Magnetisierung bei den Heusler-Legierungen bei der stöchiometrischen Formel Cu_2MnAl liegt, im vorliegenden System jedoch in der Nähe der Zusammensetzung NiMnSb aufgefunden wurde, gehören die untersuchten Legierungen zum großen Teile einem Flächenstreifen zwischen den Konzentrationsverhältnissen $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Sb} = 2:1:1$ und $1:1:1$ an. Außerdem wurden die drei Legierungsserien näher untersucht, deren Zusammensetzungen auf den Geraden zwischen dem Punkte $1:1:1$ und den binären Grenzwerten $1:1$ liegen. In den durch die übrigen Punkte gegebenen Legierungen wurde der Einfluß der Änderung des Konzentrationsverhältnisses in bestimmten Richtungen verfolgt.

Umfang der Untersuchungen.

Abb. 2 gibt eine Übersicht über die Verteilung der untersuchten Legierungen im ternären Diagramm. Da das Maximum der Magnetisierung bei den Heusler-Legierungen bei der stöchiometrischen Formel Cu_2MnAl liegt, im vorliegenden System jedoch in der Nähe der Zusammensetzung NiMnSb aufgefunden wurde, gehören die untersuchten Legierungen zum großen Teile einem Flächenstreifen zwischen den Konzentrationsverhältnissen $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Sb} = 2:1:1$ und $1:1:1$ an. Außerdem wurden die drei Legierungsserien näher untersucht, deren Zusammensetzungen auf den Geraden zwischen dem Punkte $1:1:1$ und den binären Grenzwerten $1:1$ liegen. In den durch die übrigen Punkte gegebenen Legierungen wurde der Einfluß der Änderung des Konzentrationsverhältnisses in bestimmten Richtungen verfolgt.

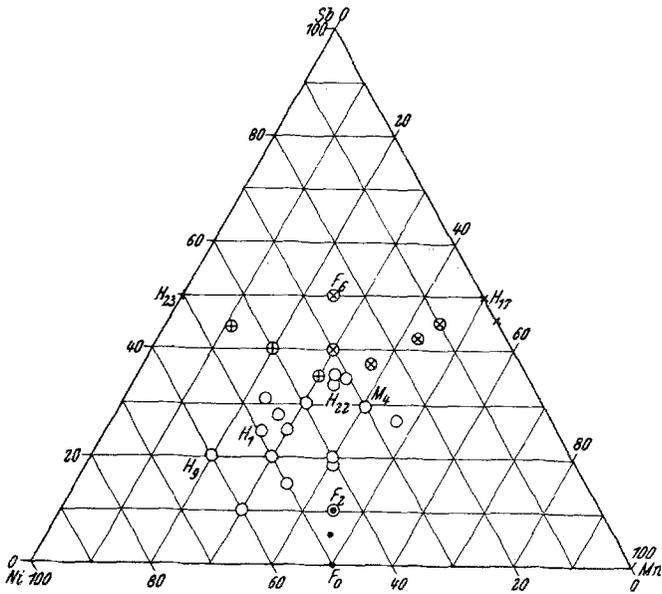


Abb. 2. Verteilung der untersuchten Legierungen und ihrer Phasen im ternären Diagramm (in At.-%). Die eingetragenen Zeichen bedeuten: ○ C1-Phase bzw. aus dieser kontinuierlich hervorgehende aufgefüllte metallische Phase, ⊗ B 8-Phase des NiSb, × B 8-Phase des MnSb, ● tetragonale Phase NiMn; für die Zweiphasengebiete sind die Zeichen entsprechend kombiniert.

für H_1 bzw. 7,56 für H_{22} liefern die Werte 3,7 bzw. 4,0 für die Anzahl der Moleküle, also 16 (mit einem Atomdefekt von 7%) bzw. 12 Atome im Elementarkörper.

Tabelle 1. Möglichkeiten einer geordneten Verteilung der Atome auf die vier Teilgitter.

Bezeichn. der Besetzungsmöglichkeiten	Teilgitter												Raumgruppe
	0	0	0	1/2	1/2	1/2	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	3/4	
1 ¹⁶	Ni			Ni			Mn			Sb			O_h^5
II ¹⁶	Ni			Ni			Ni			Sb			T_d^2
I ¹²	Ni			—			Mn			Sb			T_d^2
IIa ¹²	Ni			Ni			—			Sb			T_d^2
IIb ¹²	Ni			Sb			Mn			—			T_d^2
Bezeichnung der Teilgitter in Abb. 4	⊗			○			●			○			○

Auf Grund der Auslöschungen (die Reflexe der Ebenen mit gemischten Indizes sind ausgelöscht) ergeben sich als mögliche Raumgruppen O_h^5 und T_d^2 für die Besetzung mit 16, die Raumgruppe T_d^2 für die Besetzung mit 12 Atomen. Tabelle 1 und Abb. 4 zeigen die möglichen Besetzungsarten in O_h^5 und T_d^2 bei geordneter Atomvertei-

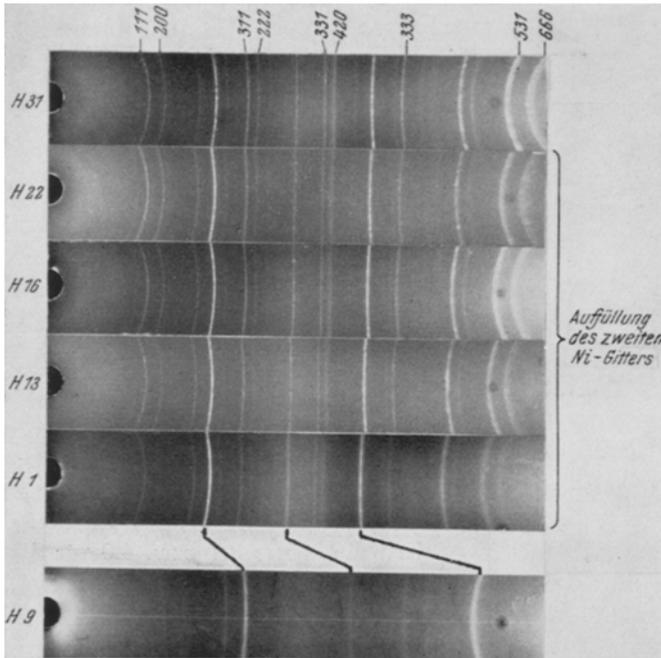


Abb. 3. Debye-Scherrer-Diagramme aus dem Konzentrationsbereich Ni_xMnSb für $1 \leq x \leq 2$ (H_{22} bis H_{13} , Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten metallischen Gitter) und dessen Fortsetzung für $x < 1$ (H_{31}) und $x > 2$ (H_9). H_{31} bis H_1 , FeK-Strahlung, H_9 , CrK-Strahlung. Die indizierten Linien sind die Überstrukturreflexe.

lung. Bei der Besetzung mit 16 Atomen sind 4 Teilgitter, bei der Besetzung mit 12 Atomen 3 Teilgitter besetzt.

Die in Tabelle 1 mit I^{12} , IIa^{12} , IIb^{12} bezeichneten Besetzungsmöglichkeiten ergeben Flußspatgitter, die sich nur durch die Nachbarschaftanordnungen unterscheiden. In Richtung der Würfeldiagonalen folgen einander als nächste Nachbarn: In I^{12} : Sb—Ni—Mn, in IIa^{12} : Mn—Sb—Ni, in IIb^{12} : Ni—Mn—Sb. Aus I^{12} geht bei Besetzung des zweiten Teilgitters der 8zähligen Punktlage das Heusler-Gitter I^6 , aus IIa^{12} und IIb^{12} bei Besetzung der vierten 4zähligen Punktlage das Gitter II^{16} hervor, das eine Ineinanderstellung zweier Steinsalzgitter darstellt.

Neben diesen geordneten Verteilungen sind noch diejenigen Möglichkeiten ins Auge zu fassen, durch welche ein Zustand teilweiser Ordnung realisiert wird. Der Zustand vollständiger Unordnung ist auszuschließen, da die auftretenden Überstruktureflexe ($h k l$) für h, k, l ungerade und $h + k + l = 4n + 2$ eine mindestens teilweise Ordnung zur Voraussetzung haben.

Eine Berechnung der Strukturfaktoren für die einzelnen Reflexgruppen $h + k + l = 4n$; $h + k + l = 4n + 2$; h, k, l ungerade, zeigt, daß die Besetzung IIa^{12} zu Intensitätswerten führt, die mit den geschätzten Intensitäten unverträglich sind, ebenso alle Fälle halbstatistischer Verteilung mit Ausnahme derjenigen, bei welchen die den Ni- und Mn-Atomen in I^{12} bzw. IIb^{12} zukommenden Teilgitter statistisch von beiden Atomarten besetzt sind. Die Annahme, daß 12 Atome sich auf die vier 4zähligen Teilgitter derart verteilen, daß 2 Teilgitter von einer oder zwei Atomarten zur Hälfte besetzt sind, führt ebenfalls auf unmögliche Intensitätswerte.

In Tabelle 2 sind die Auswertungen der Röntgendiagramme von H_1 und H_{22} nebeneinandergestellt. Tabelle 3 zeigt den Vergleich der geschätzten mit den für die Besetzungsarten I^{16} bzw. I^{12} und IIa^{12} berechneten Intensitätswerten. Wegen der geringen Unterschiede im Streuvermögen von Nickel und Mangan decken sich die für II^{16} und für eine ungeordnete Verteilung dieser beiden Metallatome auf die drei Metallgitter berechneten Werte praktisch mit denen von I^{16} ; ebenso liefern IIb^{12} und eine ungeordnete Besetzung der beiden Metallgitter durch Nickel und Mangan praktisch die Werte von I^{12} .

NiMnSb kristallisiert also im C 1-Typ, Ni_2MnSb im Heusler-Gitter oder einem nahe verwandten Gitter. Zwischen drei verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten des Flußspatgitters kann nicht entschieden werden, jedoch ist der Fall, daß Antimon auf der Würfeldiagonale zwischen Nickel und Mangan zu liegen kommt und damit auch der Fall des echten CaF_2 -Gitters — Antimon in $3/4 \ 3/4 \ 3/4$, Nickel und Mangan statistisch verteilt auf 000 und $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ — ausgeschlossen. Das Gitter des Ni_2MnSb kann ein Gitter von der Symmetrie 0_h^5 sein, wie es O. Heusler⁷

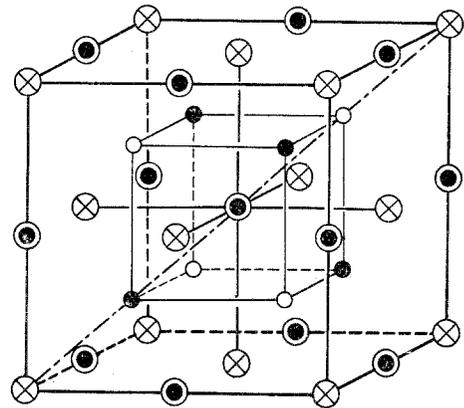


Abb. 4. Elementarzelle eines kubisch flz. Gitters mit den vier vierzähligen Punktlagen $000 \otimes, 1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ \odot, 1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ \bullet, 3/4 \ 3/4 \ 3/4 \ \otimes$.

⁷ O. Heusler, Ann. Physik (5) 19, 155 (1934).

Tabelle 2. Auswertung der Pulverdiagramme von Ni_2MnSb (H_1) und NiMnSb (H_{22}). Fe K-Strahlung.

Index	Ni_2MnSb (H_1)				NiMnSb (H_{22})			
	2ϑ gem.	$10^3 \sin^2 \vartheta$	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Int. gesch.	2ϑ gem.	$10^3 \sin^2 \vartheta$	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	Int. gesch.
(100)	—	—	25,91	—	—	—	26,78	—
(111)	32,3	77,4	77,7	s	32,8	79,7	80,3	m
(200)	37,5	103,3	103,6	ss	38,2	107,1	107,1	m ⁻
—	—	—	—	—	39,8	115,9	—	ss
(220) β	48,8	170,7	—	s	49,3	174,0	—	m ⁻
(220)	54,1	206,8	207,3	s st	55,2	214,6	214,2	s st
—	57,0	227,7	—	ss	58,8	241,0	—	ss
(311)	64,5	284,7	285,0	s	65,8	295,0	294,6	m ⁻
(222)	67,8	311,1	310,9	ss	69,1	321,6	321,4	s
—	71,0	337,2	—	ss	—	—	—	—
(400)	80,2	414,9	414,6	m ⁻	81,8	428,7	428,4	m ⁻
(331)	89,2	493,0	492,3	s ⁻	90,9	507,8	508,8	m ⁻
(420) (422) β	91,9	516,6	518,2	s ⁻ (<i>d</i>)	93,7	532,2	535,6	m ⁻ (<i>d</i>)
(422)	104,1	621,84	⁸	s st	106,6	642,86	⁸	s st
(440)	111,3	681,6	—	ss	114,1	704,1	—	ss
(333) (511)	113,6	700,2	699,6	s ⁻	116,6	723,9	722,7	m ⁻
(531) β	—	—	—	—	122,6	769,4	—	ss
(600) β	—	—	—	—	125,6	791,1	—	ss
(440)	131,1	828,6	829,1	st	135,2	854,8	856,8	st
(620) β	134,6	851,1	—	s	139,3	879,0	—	s
(531)	144,2	905,5	906,8	m	150,2	933,9	937,1	st
(600) (442)	150,3	934,3	932,8	s	156,6	958,9	963,9	st
(620)	—	—	1036,4	—	—	—	1071,2	—

für den Cu_2MnAl -Kristall angenommen hat⁹, dann liegt längs der Würfel-diagonale jedes Nickelatom zwischen Mangan und Antimon, oder es ist nur von der Symmetrie T_d^2 , dann kommen längs der Würfel-diagonale 2 Nickelatome nebeneinander zu liegen, oder 3 Teilgitter sind statistisch mit Nickel und Mangan besetzt, wodurch wir wieder auf die Symmetrie O_h^5 kommen.

Damit ergibt sich eine experimentelle Bestätigung der von *H. Nowotny*¹⁰ erörterten Möglichkeit eines lückenlosen Überganges vom Flußspatgitter zum ausgefüllten metallischen Typ innerhalb ein und derselben Legierungsreihe. *Nowotny* findet solche Übergänge bei der vergleichenden Betrachtung von Systemen, in denen einzelne Legierungspartner ausgetauscht sind, z. B. beim Übergang von CuMgSb zu $\text{Ni}_{1,5}\text{MgSb}$, von

⁸ Berechnung der Gitterkonstante aus (422).

⁹ Auch für den Cu_2MnAl -Kristall ist die Atomverteilung auf Grund der Intensitäten nicht exakt bewiesen, doch sprechen andere Faktoren für die Entscheidung *O. Heuslers*.

¹⁰ *H. Nowotny*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. 1950, 109.

Tabelle 3. Vergleich der geschätzten und berechneten Intensitäten von Ni_2MnSb und $NiMnSb$. Fe K -Strahlung. Die Bezeichnungen I^{16} usw. beziehen sich auf Tabelle 1.

Index	Ni_2MnSb		$NiMnSb$		
	Int. gesch.	Int. ber. für I^{16}	Int. gesch.	Int. ber. für	
				I^{12}	$II a^{12}$
(111)	s	8	m	29	51
(200)	ss	3	m^-	24	< 1
(220)	s st	100 ¹¹	s st	100 ¹¹	96
(311)	s	5	m^-	18	32
(222)	ss	1	s	9	< 1
(400)	m^-	22	m^-	22	22
(331)	s^-	3	m^-	11	19
(420)	s^-	2	m^-	17	< 1
(422)	s st	76	s st	81	78
(333) (511)	s^-	4	m^-	17	29
(440)	st	56	st	68	65
(531)	m^-	12	st	58	100 ¹¹
(600) (442)	s	6	st	78	< 1

$CuMgSb$ zu Cu_3Sb und von $CuMgSb$ zu $CuMgSn$ und stellt fest, daß nicht geprüft ist, ob auch lückenlose Mischreihen existieren. Als ein Beispiel für eine solche in einfacher Gestalt ergibt sich nun die Reihe $NiMnSb$ — Ni_2MnSb .

In Abb. 3 sind die Röntgendiagramme der Legierungen, die den Übergang von $NiMnSb$ zu Ni_2MnSb darstellen, also Legierungen der Konzentrationsreihe Ni_xMnSb für $1 \leq x \leq 2$ zusammengestellt. Die Zusammensetzung der Legierungen ist aus Tabelle 5 ersichtlich. Wir sehen an Abb. 3, wie zwischen H_{22} und H_1 mit wachsender Auffüllung des 4. Teilgitters die Intensitäten der Überstrukturreflexe (hkl ungerade und $h+k+l=4n+2$) abnehmen, in Übereinstimmung mit den in Tabelle 3 für die Auffüllung berechneten Werten. H_{31} und H_9 stellen eine Fortsetzung dieser Konzentrationsreihe für $x < 1$, bzw. $x > 2$, dar. Ob erst bei dem großen Nickelüberschuß von H_9 das 4. Teilgitter vollständig aufgefüllt ist, kann nicht entschieden werden. Der gegenüber von H_1 größere Wert von n , der Anzahl von Atomen in der Elementarzelle (Spalte 4 der Tabelle 5), läßt nur auf eine Vergrößerung der mittleren Packungsdichte schließen. Sicher aber ist, daß sich bei dieser hohen Nickelkonzentration die geordnete Atomverteilung (geordnet bezüglich Übergangsmetallen und Metall II. Art) schon weitgehend auflöst, die Überstrukturlinien sind in H_9 kaum mehr zu erkennen.

Das ternäre Dreieck in Abb. 2 zeigt — soweit Untersuchungen vorliegen — den Homogenitätsbereich der C I- bzw. aufgefüllten C I-Phase.

¹¹ Die Intensität der stärksten Linie = 100.

Seine Ausdehnung bis 10% Sb ist — wie im folgenden erörtert werden wird — nicht ganz sicher. An den Homogenitätsbereich schließen sich in den Richtungen zu den binären Grenzphasen NiMn, NiSb und MnSb heterogene Bereiche mit je einer dieser binären Phasen an.

Tabelle 4. Phasenverhältnisse und magnetische Meßwerte beim Übergang von NiMnSb zu MnSb, NiMn, NiSb. Die Sättigungsmagnetisierung J_0 ist angegeben pro g Substanz in Ausschlägen des ballistischen Galvanometers.

Reihe	Leg. Nr.	Zusammensetzung in At-%			Indizierte Phasen und Gitterkonstanten in Å		Curie-Temp. °C		J_0 willk. Einh.
		Ni	Mn	Sb					
Ni _x MnSb 1	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C1 5,903	—	450	—	14,9
	H_{31}	30,7	34,8	34,6	C1 5,893	—	490	—	16,6
	H_{27}	25,2	37,4	37,4	C1 5,894	B 8	490	*	15,6
	H_{21}	15	43	42	C1 5,896	B 8	470	290	15,3
	H_{18}	10	45	45	C1 5,896	B 8 $a = 4,13$ $c = 5,77$	470	290	14,7
	H_{17}	0	50	50	— —	B 8 $a = 4,12$ $c = 5,78$	—	315	13,3
NiMnSb _x 2	F_6	25	25	50	C1	B 8 u. 3. Phase	470	300	8,0
	F_5	30	30	40	C1 5,891	B 8	420	—	12,6
	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C1 5,903	—	450	—	14,9
	F_3	40,2	40,3	19,5	C1 5,949	—	420	—	9,6
	F_2	45	45	10	C1 5,930	tetragonal $a = 3,72$ $c = 3,54$	420	—	4,6
	F_1	48	47	5	— —	tetragonal $a = 3,81$ $c = 3,51$	—	—	0,4
	F_0	50	50	0	— —	tetragonal $a = 3,72$ $c = 3,54$	—	< -180	0,0
NiMn _x Sb 2	M_5	25	50	25	C1 5,957	—	380	—	13,4
	M_4	30,1	40,4	29,5	C1 5,957	—	350	—	15,4
	H_{22}	33,1	33,6	33,2	C1 5,903	—	450	—	14,9
	M_3	35	30	35	C1 5,914	B 8	490	—	14,4
	M_2	40	20	40	C1 5,918	B 8 $a = 3,93$ $c = 5,13$	490	—	8,9
	M_1	45	11	44	C1 5,910	B 8 $a = 3,93$ $c = 5,13$	490	—	4,1
	H_{23}	50	0	50	— —	B 8 $a = 3,91$ $c = 5,07$	—	< -180	0,0

In Tabelle 4 sind drei Gruppen von Legierungen zusammengefaßt, welche die Phasenverhältnisse beim Übergang von der Zusammensetzung NiMnSb zu den binären Grenzlegierungen mit dem Konzentrationsverhältnis 1:1 angeben. In der Reihe Ni_xMnSb erscheinen bereits bei

* Siehe Text.

25% Ni einige schwache Linien der B 8-Phase des Mn—Sb-Systems, deren Abstände darauf schließen lassen, daß die Phase sehr nahe der Zusammensetzung MnSb ist. Bei 10% Ni werden die Intensitäten der B 8-Phase bereits merklich stärker als die der C 1-Phase (Abb. 5). Die Elementarzelle der C 1-Phase ändert sich praktisch nicht in diesem Zweiphasengebiet.

In der Reihe NiMnSb_x erscheint zunächst für $2 \geq x \geq 4/3$ wieder die B 8-Phase des MnSb , in F_6 ($x = 2$) zugleich mit anderen fremden Linien, die nicht näher untersucht worden sind. Die Sb-arme Grenze

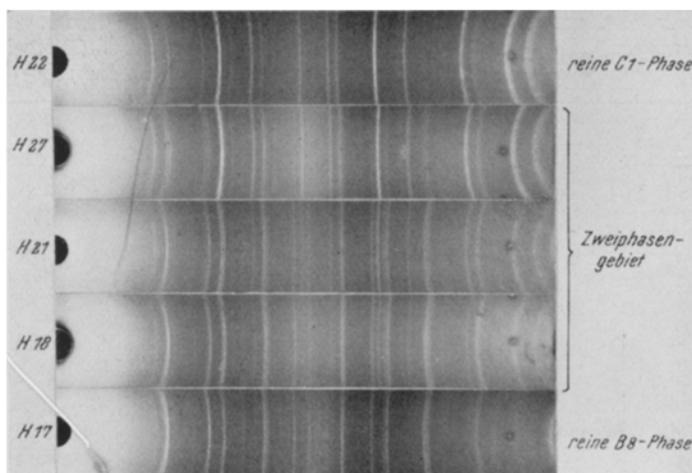


Abb. 5. Debye-Scherrer-Diagramme aus dem Zweiphasengebiet zwischen C 1-Phase (H_{22}) und NiAs-Phase MnSb (H_{17}). FeK-Strahlung.

des Homogenitätsbereiches auf diesen Geraden des Dreiecks wurde nicht genau untersucht, bei F_2 ($x \approx 1/4$) beginnt wieder ein Zweiphasengebiet, die neu auftretende Phase ist tetragonal und identisch mit der binären Grenzphase NiMn . Diese scheint geringe Mengen von Sb zu lösen, wobei sich Gitterabstände und Achsenverhältnis ändern.

Im Gegensatz zu Ni_xMnSb setzt in der Reihe NiMn_xSb das Zweiphasengebiet C 1 + B 8 (NiSb) bereits bei 30% Mangan ein. Die Elementarzelle der B 8-Phase im Zweiphasengebiet erscheint gegenüber der in der binären Legierung NiSb etwas aufgeweitet.

Experimentelle Ergebnisse II: Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur.

Die Sättigungswerte J_0 der Tabelle 4 (Spalte 6) sind relative Vergleichswerte (Ausschläge des ballistischen Galvanometers) und zeigen den Einfluß der zweiten Phase auf die Magnetisierung der Legierungen.

Wegen des verhältnismäßig hohen Sättigungsbetrages der B 8-Phase des MnSb ist die Abnahme zwischen H_{31} und H_{17} nur gering, innerhalb der beiden anderen Zweiphasengebiete nimmt sie ab auf den Nullwert der zweiten Phase. Ob der geringe Magnetisierungswert von F_1 einem röntgenographisch nicht in Erscheinung tretenden Restbetrag der C 1-Phase zuzuschreiben ist, oder daraus resultiert, daß Sb in geringen Mengen vom tetragonalen Gitter aufgenommen wird, ist nicht entschieden. Für die Löslichkeit des Sb spricht die starke Änderung des Achsenverhältnisses der tetragonalen Phase¹².

Tabelle 5. Zusammensetzung und Meßwerte der homogenen Legierungen mit C1- oder aufgefüllter C 1-Phase. (Bezüglich der zwei Spalten für N siehe Erläuterung im Text.)

Leg. Nr.	Zusammensetzung in At-%			a Å	n	θ ° C	J ₀ Gauß	Magn. Moment pro Atom BOHRsche Magnetonen	
	Ni	Mn	Sb					a) N _{Mn}	b) N _{Ni+Mn}
H_{31}	30,7	34,8	34,6	5,893	11,3	490	685	3,9	2,0
H_{19}	32,1	32,7	35,2	5,901	11,5	490	685	4,1	2,0
H_{22}	33,1	33,6	33,2	5,903	12,0	450	685	3,8	1,9
H_{16}	39,5	30,5	30,0	5,950	12,8	310	695	4,0	1,8
H_{14}	46,0	23,2	30,8	5,976	13,8	250	635	4,6	1,5 _s
H_{13}	45,0	27,2	27,8	5,977	13,3	200	675	4,1	1,6
H_{15}	45	30	25	5,998	14,2	160	620	3,4	1,3 _s
H_1	49,8	25,9	24,3	6,001	14,6	140	555	3,5	1,2
H_0	60	20	20	6,006	16,0	120	300	2,2	0,5 _s
F_3	40,2	40,3	19,5	5,949	13,6	420	438	1,8	0,9
H_{11}	40	40	20	5,950	14,0	405	437	1,8	0,9
M_4	30,1	40,4	29,5	5,957	12,8	350	695	3,1	1,8
M_5	25	50	25	5,957	13,3	380	590	2,1	1,4
H_3	50	30	20	5,999	15,5	80	425	2,1	0,8
H_4	50	35	15	5,985	15,7	80	313	1,3	0,5 _s
H_{10}	60	30	10	5,985	16,7	50	170	0,8	0,2 _s
H_{26}	0	54,2	45,8	a = 4,15 c = 5,76	4,1	190 bis 305	697	2,9	2,9

In Abb. 6b sind die $J(T)$ -Kurven der Legierungen, die die B 8-Phase MnSb als zweite Phase enthalten, dargestellt. Die Umwandlungstemperatur der B 8-Phase ist bei H_{27} vorerst nur durch eine ganz schwache

¹² Das für F_0 gefundene Achsenverhältnis von $c/a = 0,95$ stimmt gut überein mit dem von *Kaya-Kussmann*, Z. Physik **72**, 293 (1931), im System Ni—Mn bei ungefähr 50% Mn an der tetragonalen Phase gemessenen Wert von $c/a = 0,96$.

Einbuchtung angedeutet, die bei H_{21} und H_{18} in einen deutlichen Knick übergeht. Dieser liegt bei etwas tieferer Temperatur als der Umwandlungspunkt der reinen B 8-Phase H_{17} , obwohl die Gitterabmessungen der Phase in den Legierungen nahezu übereinstimmen.

Die Tabelle 5 umfaßt die Legierungen homogener C 1- bzw. aufgefüllter metallischer Phase, das heißt jene Legierungen, bei welchen das Röntgendiagramm keine oder nur wenige sehr schwache Linien einer zweiten Phase erkennen läßt, so daß die Konzentrationsverhältnisse der C 1- oder aufgefüllten Phase nur in geringem Maße abweichen von den analysierten Werten. Nur bei den Legierungen H_{10} mit 10% Sb und H_4 mit 15% Sb könnte die Zusammensetzung der Phase möglicherweise eine ganz andere sein. Bei H_{10} läßt nämlich die Aufspaltung einer Linie es möglich erscheinen, daß ein Zerfall des Gitters in zwei kubische Gitter stattgefunden hat, von denen das zweite mit der Kantenlänge 3,6 Å dem kflz nickelreichen Ni—Mn-Mischkristall zugeschrieben werden könnte. Wegen der Koinzidenz anderer Linien ist der Befund nicht eindeutig. Sicher aber steht damit in Zusammenhang, daß die Legierung zwei deutlich getrennte *Curie*-Temperaturen aufweist, und zwar die tiefste und höchste Umwandlungstemp. des ganzen untersuchten Systembereiches (Abb. 6a). Auch die Legierung H_4 zeigt diesen zweiten hohen *Curie*-Punkt bei 500° C, aber mit einem relativ geringeren Phasenteil. Die *Curie*-Temperatur des Ni₃Mn-Kristalls liegt nach *Kaya-Kussmann*³ bei ungefähr 500° C, allerdings nur für den geordneten Zustand, der sich erst nach tagelangem Tempern einstellt. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurden nicht angestellt.

Die in Zehntel-At.-% angegebenen Zusammensetzungen in den Tabellen 4 und 5 bezeichnen analysierte Werte, die übrigen geben Einwaagen an. In Spalte 3 der Tabelle 5 sind die Gitterkonstanten, in Spalte 4 die aus der pyknometrischen Dichte berechnete Anzahl der Atome im Elementarkörper, in Spalte 6 die aus den Meßwerten von 293° K, 187° K und 90° K auf $T = 0$ extrapolierte Sättigungsmagnetisierung J_0 , also das magnetische Moment pro Volumseinheit eingetragen. In Spalte 7 sind in *Bohrschen* Magnetonen die magnetischen Momente pro Atom angegeben, die aus den J_0 -Werten berechnet worden sind unter der Annahme, daß

- a) nur Mn-Atome Momentträger sind,
- b) Ni- und Mn-Atome Momentträger sind, woraus dann ein mittleres Moment pro Metallatom resultiert.

Bei der Messung der magnetischen Umwandlungstemperatur (Spalte 5 der Tabelle 5) wurde festgestellt, daß die Magnetisierungskurven der Legierungen mit hoher *Curie*-Temperatur ziemlich scharf gegen 0 gehen (H_{19} in Abb. 6a als Beispiel). Bei manchen Legierungen mit niedrigem Umwandlungspunkt hingegen mündet die Kurve nach einem mehr

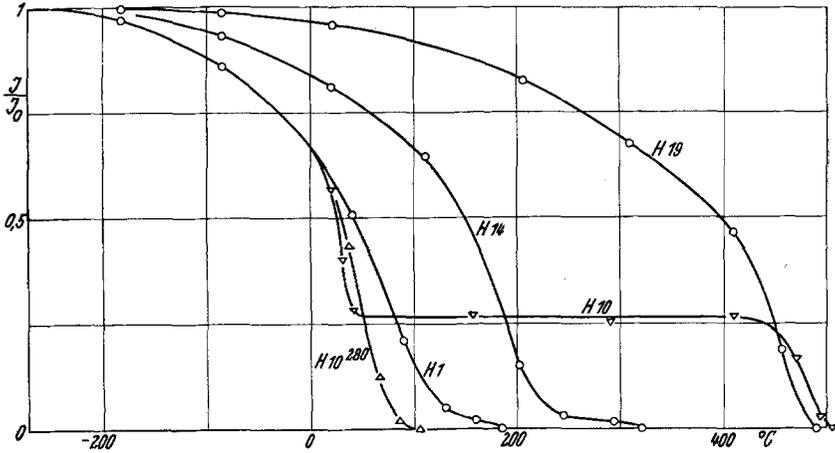


Abb. 6 a. Beispiele für den Verlauf der magnetischen Umwandlung bei hohen (H_{19}) und niedrigen Umwandlungstemperaturen (H_1 , H_{14}); Änderung des magnetischen Umwandlungsverlaufes von H_{10} nach 200stündigem Anlassen bei 280°.

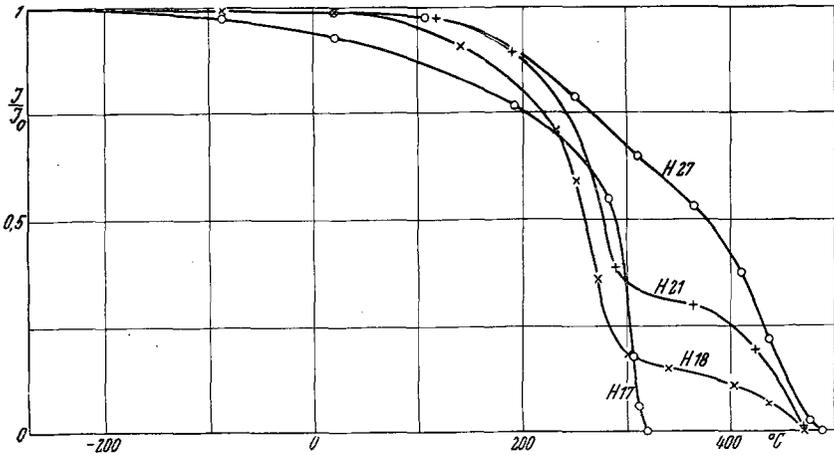


Abb. 6 b. Verlauf der magnetischen Umwandlung im Zweiphasengebiet C 1 + B 8. Der Knick der zweiphasigen Legierungen H_{18} und H_{21} liegt bei etwas tieferer Temperatur als der Umwandlungspunkt der reinen B 8-Phase.

oder weniger deutlichen Richtungswechsel flach, oft sogar mit einem längeren Schwanz in den 0-Wert ein (Kurven H_1 , H_{14} in Abb. 6a). Bei einer binären Legierung von der ungefähren Zusammensetzung Mn_8Sb_5 , die homogen ist von aufgefülltem Ni—As-Typ, erstreckt sich dieser Schwanz über einen Temperaturbereich von mehr als 100° (Tabelle 5, unten.) Es vollzieht sich also die magnetische Umwandlung dieser Legierungen innerhalb eines größeren Temperaturintervalles, wie dies

an binären Legierungen mit einer nicht ferromagnetischen Komponente (an Ni—Au von *W. Gerlach*¹³, an Mn—Zn von *H. Nowotny*¹⁴ schon beobachtet worden ist.

Abb. 7 zeigt den Verlauf von Θ als Funktion der Gitterkonstante der C 1- bzw. aufgefüllten Phase. Der Funktionsverlauf wird für eine Anzahl von Legierungen gut durch eine Gerade angenähert; diese Legierungen bilden die erste Gruppe in der Tabelle 5. In fallender Richtung der Geraden nehmen die Atomverhältnisse Ni : Sb, bzw. (Ni + Mn) : Sb kontinuierlich zu von 0,9 bis 3, bzw. 1,9 bis 4. Die Legierungen der Reihe Ni₂MnSb gehören mithin in diese Gruppe.

Die Meßwerte des zweiten Abschnittes der Tabelle 5 finden sich rechts von der Geraden; ihre Θ -Werte liegen also höher als die der Legierungen gleicher Gitterkonstanten auf der Geraden. Es sind dies die Zusammensetzungen mit den höchsten Mn-Gehalten.

Die Legierungen der dritten Gruppe der Tabelle 5, die links von der Geraden liegen, weil ihre *Curie*-Punkte gewissermaßen zu niedrig sind, haben hohe Mn- bei überwiegender Ni-Konzentration.

Die Verteilung der *Curie*-Temperaturen im ternären Diagramm (Abb. 8a) zeigt einen nach verschiedenen Richtungen verschieden steilen Abfall von dem in der Mitte des Dreiecks liegenden Kamm oder Plateau des Gebirges: In Richtung abnehmenden Sb-Gehaltes steiler Abfall längs der beiden Geraden Ni=Sb und Mn=Sb, sanfter Abfall längs Ni=Mn.

Eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit weisen die Gitterkonstanten auf (Abb. 8b), jedoch ist die Abhängigkeit der *Curie*-Temperatur von der Konzentration nicht mittelbar durch die von a allein gegeben, durch Division von Θ durch a (unter Hinblick auf die im folgenden noch zu erörternde Beziehung $\Theta \sim \frac{a}{R_S}$) wird sie nicht eliminiert; der Verlauf

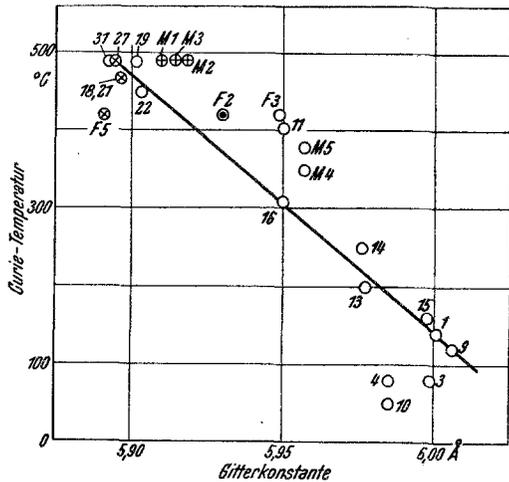


Abb. 7. Verlauf der *Curie*-Temperatur als Funktion der Gitterkonstante (der Index H der Legierungen H_i ist der Übersicht halber weggelassen).

¹³ *W. Gerlach*, Z. Metallkunde **40**, 281 (1949).

¹⁴ *H. Nowotny*, Mh. Chem. **81**, 887 (1950).

der $\frac{\Theta}{a}$ -Kurven im ternären Diagramm ist ununterscheidbar von dem der Θ -Kurven (wie ja auch bei den gegenüber den Änderungen von Θ verschwindend kleinen perzentuellen Änderungen von a nicht anders zu erwarten ist).

Die Höhenschichtlinien der Sättigungsmagnetisierung im ternären Diagramm verlaufen in erster Näherung parallel zu den Geraden $Sb = \text{konst.}$ (Abb. 9a). Den gleichen Verlauf nehmen die Atommomente N_{Ni+Mn} , die als Mittelwert pro Metallatom berechnet worden sind (Abb. 10b). Hingegen erscheinen in Abb. 10a, in welcher die für Mn allein als Momentträger berechneten Momente N_{Mn} eingezeichnet sind, die Kurven konstanter Funktionswerte gedreht, so daß damit eine Zunahme des Momentes mit abnehmender Mn-Konzentration zum Ausdruck kommt.

Im Gegensatz zu den *Heusler*-Legierungen sind Remanenz und Koerzitivkraft der ferromagnetischen Phase im vorliegenden System klein, die Unterschiede zwischen den Werten der Phasen verschiedener Zusammensetzung liegen meist innerhalb der Meßgenauigkeit. Eine deutliche Erhöhung (bis zum 10fachen Betrag) aber zeigen die Legierungen, die die B 8-Phase des MnSb als zweite Phase enthalten. Absolute Größenangaben können wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors nicht gemacht werden.

Experimentelle Ergebnisse III: Einfluß der Wärmebehandlung.

Nachdem festgestellt worden war, daß durch verschiedene Wärmebehandlung (Abschrecken, Anlassen bei verschiedenen Temperaturen) die magnetischen Eigenschaften im allgemeinen sich nicht wesentlich änderten und daß vor allem bei den Legierungen hoher Magnetisierbarkeit und hoher *Curie*-Temperatur keine wesentliche Steigerung dieser beiden Größen erreicht werden konnte, wurde auf eine systematische Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlung verzichtet.

Es wurden nur einzelne Vertreter bestimmter Gruppen gewissen Behandlungsarten unterworfen, und zwar der Hauptsache nach: Abschrecken, 200stündigem Tempern bei 280° C, 200stündigem Tempern bei 380° C, 1200stündigem Tempern bei 100° C. Bei den Legierungen mit hohen Θ -Werten wurde keine, bei den Legierungen mit niedrigen Θ -Werten eine geringe Zunahme der *Curie*-Temperatur festgestellt. Die Änderung der Sättigungsmagnetisierung blieb bei den Legierungen mit hohen Werten innerhalb der Fehlergrenze, bei den Zusammensetzungen geringer Magnetisierbarkeit wurde beim Abschrecken meist eine Abnahme, beim Anlassen eine Zunahme der J_0 -Werte beobachtet, die im allgemeinen 10% nicht überschritt.

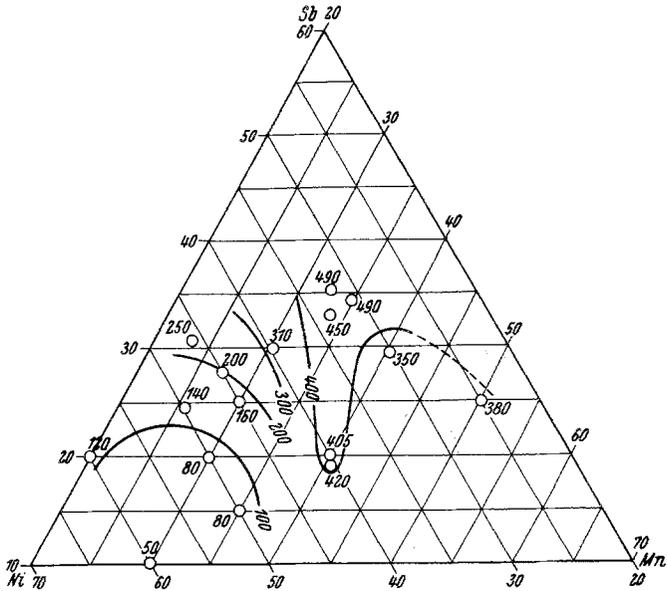


Abb. 8 a. Curie-Temperaturen und Kurven $\Theta = \text{const.}$ im ternären Diagramm (in At.-%).

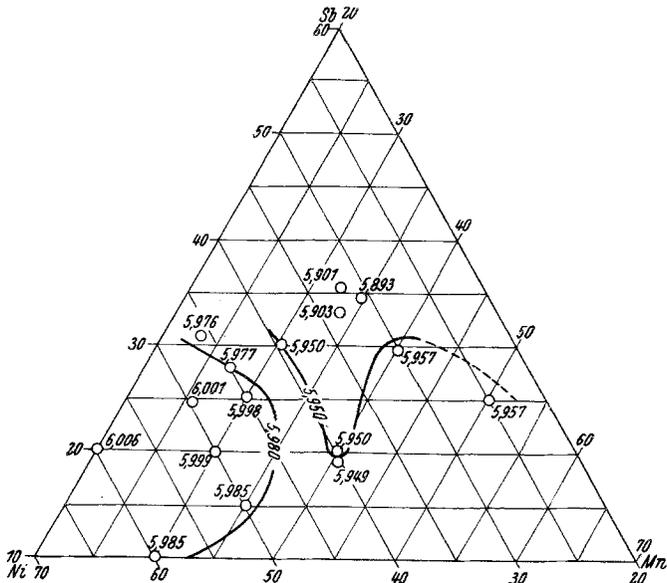


Abb. 8 b. Gitterkonstanten und Kurven $a = \text{const.}$ im ternären Diagramm (in At.-%).

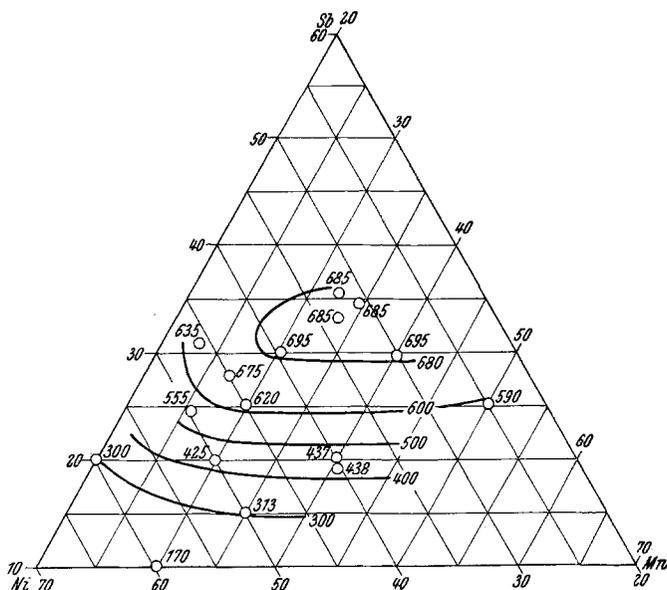


Abb. 9 a. Sättigungsmagnetisierung J_0 und Kurven $J_0 = \text{const.}$ im ternären Diagramm (in At.-%).

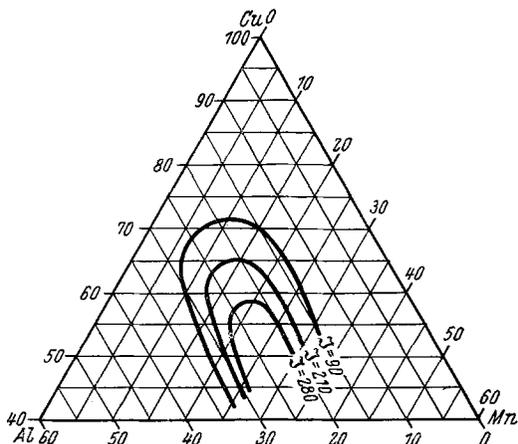


Abb. 9 b. Kurven konstanter Sättigungsmagnetisierung im ternären Diagramm (in At.-%) bei den Heusler-Legierungen (aus: O. v. Auwers, l. c. Anm. 17). Man beachte, daß die Cu- und Al-Ecken gegenüber den entsprechenden Ni- bzw. Sb-Ecken der Abb. 9 a vertauscht sind.

Eine Ausnahme von dieser geringen Beeinflussbarkeit zeigen die Legierungen mit über 50% Ni. Bei H_0 geht die Sättigung nach dem Abschrecken auf 3% des ursprünglichen Betrages zurück, nach dem Anlassen der abgeschreckten Legierung bei 280° stellt sich der ungefähre

Anfangswert wieder her. Bei H_{10} verschwindet nach dem Tempern der hohe Curie-Punkt bei 500° und der Abfall der Magnetisierung mit der Temp. nimmt den in Abb. 6a gezeichneten Verlauf (Kurve H_{10}^{280}); der Absolutwert der Sättigung bei Zimmertemp. geht dabei um 10% zurück.

Im Gegensatz zu den Heusler-Legierungen ist die Überstruktur in dem Legierungsbereich zwischen NiMnSb und Ni_2MnSb weitgehend unempfindlich gegen verschiedene Wärmebehandlung. Sie stellt sich nach kürzerer oder längerer Abkühlzeit ein und ist weder durch Abschrecken unterdrückbar, noch durch Anlassen bei niedrigen oder höheren Temperaturen beeinflussbar. Bei den Legierungen über 50% Ni und bei den Mn-reichen Legierungen mit 50% Ni, bei welchen die Überstrukturlinien nach dem normalen Abkühlverfahren nur schwach angedeutet sind, werden sie auch nach dem Anlassen nicht deutlicher erkennbar. Bei der Legierung H_9 aber verschwinden beim Abschrecken zugleich mit der Magnetisierung auch die Überstrukturlinien vollständig.

Im allgemeinen wurden nach dem Anlassen neu auftretende phasenfremde Linien beobachtet, und zwar auch bei den Legierungen, die nach dem Schmelzen praktisch nur die C1- bzw. aufgefüllte Phase zeigten. Die Einphasigkeit dieser Legierungen bei Zimmertemp. stellt also einen Ungleichgewichtszustand dar, der sich allerdings bei Zimmertemp. auch nach Monaten nicht nachweisbar ändert. Die untere Grenze der Gleichgewichtstemperatur scheint ziemlich hoch zu liegen; sie wurde aber — ebenso wie die Gleichgewichtsphasen — nicht näher untersucht.

Diskussion der Ergebnisse.

Innerhalb der Reihe NiMnSb— Ni_2MnSb zeigt sich deutlich eine Abnahme der Sprödigkeit und Zunahme der Duktilität, die dann bei den Ni-reichen Legierungen über 50% Ni noch gesteigert wird. Es kommen dadurch beim Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten Gittertyp die gleichen Änderungen der Bindungsverhältnisse zum Ausdruck, die in den magnetischen Änderungen deutlich werden: Die metallische Bindung nimmt mit der Auffüllung zu.

Nun haben wir allerdings bereits im Flußspatgitter des NiMnSb einen beträchtlichen Anteil metallischer Bindung zu denken. Im Abschnitt „Strukturbestimmung“ wurde auseinandergesetzt, daß dem Antimonatom oder -ion keinesfalls eine ausgezeichnete Lage zwischen den beiden Übergangsmetallen zukommt, sondern daß aus den Röntgenintensitäten geschlossen werden muß, daß entweder Ni oder Mn auf der Würfeldiagonale in ausgezeichneter Lage zwischen den beiden anderen Partnern liegt. H. Novotny weist in der bereits zitierten Arbeit¹⁰ nach, wie bei verschiedenen ternären Flußspatgittern eine verschieden starke Beteiligung heteropolarer und metallischer Bindung auch in der Be-

setzungsart zum Ausdruck kommt. Während bei den Verbindungen LiMgN , LiZnN , AgMgAs z. B. der salzartige Charakter im Aufbau sich darin zeigt, daß längs der Würfeldiagonale das Anion zwischen den beiden Kationen liegt, daß also in Analogie zu Li_2O ($\text{Li}^+ \text{O}^{2-} \text{Li}^+$) eine Besetzung $\text{Li}^+ \text{N}^{3-} \text{Zn}^{2+}$ z. B. vorliegt, ist dies bei den Flußspatgittern des CuMgSb und CuCdSb nicht mehr der Fall. Das kleine Cu-Atom liegt hier zwischen den beiden anderen. Die Konstitution wird nicht mehr durch Valenzkräfte, sondern durch die Radienverhältnisse bestimmt und damit wird die Vorherrschaft metallischer Bindungskräfte deutlich.

In Analogie zu diesen beiden Cu-Legierungen ist bei NiMnSb eine ausgezeichnete Stellung des Ni-Atoms zwischen den beiden größeren zu vermuten. Eine solche Anordnung geht bei der Auffüllung in das Gitter I¹⁶ der Tabelle 1 über, also in das dem *Heusler*-Gitter des Cu_2MnAl analoge. Es kann zwar nicht ohne weiteres angenommen werden, daß beim Ersatz von zwei Partnern beim Übergang zu Ni_2MnSb die gleiche Konfiguration bestehen bleibt; die Ähnlichkeit der Konzentrationsabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung in beiden Systemen (Abb. 9a und 9b) aber läßt doch auf eine weitgehende Ähnlichkeit der Nachbarschaftsanordnung schließen.

Jedenfalls aber steht fest, daß bereits im unaufgefüllten Gitter deutlich der metallische Charakter zum Ausdruck kommt und daß dieser noch deutlicher wird durch die Auffüllung. Denn daß mit der Auffüllung des Gitters auch die 3*d*-Schalen der Übergangsmetalle in steigendem Maße aufgefüllt werden, kann aus den Änderungen der Magnetisierung erschlossen werden.

Die Abnahme von J_0 mit zunehmendem Ni-Gehalt bei gleichbleibendem Verhältnis Mn : Sb könnte zunächst der Abnahme der Mn-Konzentration zugeschrieben werden. Die Reihen: $H_{16}—H_{15}—H_3—(H_{10})$, $H_{31}—H_4$, $M_4—F_3$ (Tabelle 5) lassen jedoch erkennen, daß auch bei konstantem Mn-Gehalt die Magnetisierung mit wachsender Ni-Konzentration zurückgeht, wie dies auch umgekehrt bei konstantem Ni-Gehalt mit wachsender Mn-Konzentration der Fall ist ($H_1—H_3—H_4$).

Das magnetische Moment pro Volumseinheit wird also in erster Näherung nur durch die Konzentration Ni + Mn bestimmt, wie dies auch in Abb. 9a zum Ausdruck kommt, und nimmt ab, wenn diese zunimmt. Das magnetische Moment pro Mol zeigt im ternären Diagramm die gleiche Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Da diese Größe $J_0 \cdot \frac{M}{\rho} = N \cdot x$ sich aus den beiden Faktoren N (Moment eines Momentträgers in *Bohrschen* Magnetonen) und x (Molenbruch der Momentträger) zusammensetzt, muß der Beitrag der einzelnen Momentträger N zum Molmoment abnehmen, wenn der Molenbruch der als Momentträger allein in Frage kommenden Übergangsmetalle — wobei zunächst der

Anteil von Ni und Mn noch unbesprochen bleibt — zunimmt und dennoch das Gesamtmoment zurückgeht. Das heißt aber, daß mit wachsender metallischer Konzentration die Anzahl der ungepaarten Spins in den 3 *d*-Schalen der Metallatome abnimmt, die Schalen sich auffüllen. Vom Flußspatgitter zum aufgefüllten Gitter vollzieht sich also eine Änderung der Elektronenverteilung in dem Sinne, daß der Ladungszustand der Metallionen in dem aufgefüllten Gitter weniger positiv ist als im C I-Gitter. Entweder wird dabei Antimon zum Kation oder — was wahrscheinlicher ist — es ist bereits im Flußspatgitter als Kation wirksam und wird bei der Auffüllung stärker positiv.

Der Ionisierungszustand der Metallionen ergibt sich für verschiedene Annahmen verschieden. Es bestehen die zwei Möglichkeiten, daß zwischen den Mn-Ionen allein oder zwischen Ni- und Mn-Ionen Wechselwirkung mit positiver Austauschenergie besteht. Der Fall, daß Ni allein Momentträger ist, scheidet aus, weil sich dann Momentwerte bis zum 7fachen Betrag des Wertes für metallisches Ni, $0,6\mu_0$, ergeben würden. Daß durch den Beitrag der Ni-Ionen allein die Magnetisierung nicht die gefundenen relativ hohen Werte erreichen kann, geht schon aus dem Vergleich der gemessenen J_0 -Werte mit dem Wert von 510 Gauß für metallisches Ni hervor.

Die für Mn als ferromagnetischen Träger berechneten Magnetonzahlen zeigen keinen einheitlichen Gang mit der Auffüllung des Gitters, sondern streuen um einen mittleren Wert. Für die Verteilung sämtlicher Legierungswerte im ternären Diagramm (Abb. 10a) ergibt sich allerdings wieder eine gewisse Abhängigkeit vom Sb-Gehalt, an der aber die beiden Übergangsmetalle nicht gleichmäßig beteiligt sind. Die Momente nehmen stark zu mit abnehmender Mn-Konzentration. Innerhalb gewisse Grenzen trägt aber Ni nichts oder nur wenig bei zum Auffüllungszustand des Mn-Ions, sondern dieser wird im wesentlichen nur bestimmt durch das Verhältnis Mn : Sb.

Die Konzentrationsabhängigkeit der für beide Übergangsmetalle als Träger berechneten Momentwerte zeigt natürlich den qualitativ gleichen Verlauf wie die von J_0 . Durch den Übergang von J_0 zu $N_{Ni + Mn}$ wird der Gradient in Richtung der metallischen Konzentration größer. Die schwache Krümmung der Kurven konstanter Funktionswerte nach kleineren Mn-Konzentrationen bleibt erhalten. Die Momentwerte $N_{Ni + Mn}$ zeigen also im Gegensatz zu den Werten N_{Ni} eine eindeutige Abnahme mit zunehmender metallischer Konzentration, die nur etwas modifiziert wird in dem Sinne, daß kleineren Mn-Gehalten kleinere Werte entsprechen, daß also dem Mn-Partner etwas größeres magnetisches Gewicht zuzuschreiben ist.

Demnach stellt also Mangan eine etwas größere Elektronenzahl für den Austausch zur Verfügung als Nickel. Für die Magnetonzahl 2 pro

Übergangsmetall-Atom von NiMnSb wäre etwa ein Ionisierungszustand von $\text{Mn}^- (2,8 \mu_0)$ und Nickel zwischen $\text{Ni}^+ (1,7 \mu_0)$ und Ni-Atom zu denken. Der Metallkomplex als Ganzes ist dann im Mittel negativ, das Metall II. Art positiv geladen. Die Modellformel $\text{Ni}^{+1/2} \text{Mn}^- \text{Sb}^{+1/2}$ führt auf Radiensummen, die — soweit dieses bei der Unsicherheit der extrapolierten Ionenradien behauptet werden kann — von den für Ni—Mn, Ni—Sb und Mn—Sb berechneten Abständen nicht stark abweichen. Natürlich sollen mit der Formel nicht mehr als gewisse mögliche Ladungsbeziehungen angedeutet sein. Der Radius des Ni-Ions ergibt sich daraus als sehr viel kleiner als der seiner Partner, so daß also damit eine geometrische Bedingung dafür, daß Nickel auf der Würfeldiagonale zwischen Mangan und Antimon zu liegen kommt, geschaffen wäre. Allerdings wird bei einer derartigen Ladungsverteilung das Mn-Ion wieder valenzmäßig ausgezeichnet, so daß auch daraus keine eindeutige Entscheidung für die Besetzungsart hervorgeht.

Für die erste der betrachteten Möglichkeiten, nach der nämlich das magnetische Moment von den Mn-Atomen oder Ionen allein geliefert wird, ergibt sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der N_{Mn} -Werte, daß der Ionisierungszustand von Mangan weitgehend unabhängig ist von der Nickelkonzentration; in diesem Falle tritt also Nickel als neutrales Atom mit abgeschlossener 3 *d*-Schale in das Gitter ein. Aus dem Momentwert für NiMnSb, $3,8 \mu_0$, geht hervor, daß auch Mangan als neutrales Atom vorliegt. Die Auffüllung des Mangans in Ni_2MnSb ist etwas größer, entspricht ungefähr $\text{Mn}^{-1/3}$, doch ergibt sich aus den Momentwerten $\mu_0 N_{\text{Mn}}$, daß der Ladungszustand mit der Gitterauffüllung nicht kontinuierlich negativer wird, wie dies andererseits deutlich durch die Momente $\mu_0 \cdot N_{\text{Ni} + \text{Mn}}$ zum Ausdruck kommt.

Der für den Momentwert der binären Legierung H_{26} der Tabelle 5 berechnete Wert von $2,9 \mu_0$ erscheint in Anbetracht der Mn-Konzentration dieser Legierung wohl etwas zu niedrig in der Reihe der N_{Mn} -Zahlen, gibt aber, da er an einer anderen Phase gemessen worden ist, keinen sicheren Vergleichswert. Die von *Bates*¹⁵ an MnAs gemessene Magnetonenzahl von 3,87 stimmt hingegen gut überein mit den an den Legierungen mit dem Konzentrationsverhältnis Mn : Sb = 1 : 1 bestimmten Werten (Tabelle 5). Zwar wäre beim Übergang von As zu Sb eher eine kleine Abnahme der Momentwerte zu erwarten, doch gilt auch hier wieder die obige Einschränkung.

Für Cu_2MnSb berechnen *Valentiner-Becker*¹⁶ ein Mn-Moment von 15,2 *Weißschen*, also rund 3 *Bohrschen* Magnetonen. Allerdings legen die beiden Verfasser der Rechnung einen von Zimmertemp. etwas unsicher

¹⁵ L. F. Bates, Phil. Mag. 8, 714 (1929).

¹⁶ S. Valentiner und G. Becker, Z. Physik 83, 371 (1933).

auf den absoluten Nullpunkt extrapolierten J_0 -Wert zugrunde und schätzen den tatsächlichen Momentwert auf mindestens $4\mu_0$. Für Ni_2MnSb ergibt sich der Wert $3,5\mu_0$. Unter der Voraussetzung, daß dem Mangan allein ein magnetisches Moment zuzuordnen ist, resultiert also in beiden Systemen ungefähr der gleiche Auffüllungszustand der Mn-Schale.

Nun ist es aber, worauf auch in der Literatur, z. B. von *O. v. Auwers*¹⁷, bereits hingewiesen worden ist, schon bei den *Heusler*-Legierungen keineswegs sicher, daß Mangan allein der ferromagnetische Träger ist. Kupfer kann, wie aus der in der Einleitung zitierten Arbeit¹ geschlossen werden muß, mit Mangan positive Wechselwirkungen eingehen, wenn Antimon im Gitter anwesend ist. Positive Wechselwirkung zwischen Nickel und Mangan aber, wie sie schon im binären System zum Ausdruck kommt, ist im ternären System in noch höherem Maße wahrscheinlich als zwischen Kupfer und Mangan.

Gegen eine vollständig abgeschlossene 3 *d*-Schale des Nickels spricht auch die rötliche Farbe, die an Legierungen mit unaufgefülltem und teilweise aufgefülltem Flußspatgitter des Systems beobachtet worden ist. Die dieser selektiven Absorption zugrunde liegenden Übergänge zwischen 3 *d*- und 4 *s*-Schale lassen darauf schließen, daß auch Ni-Elektronen am Elektronengas der metallischen Bindung beteiligt sind. Bei unaufgefüllter Ni-Schale könnte man nun zwar bei Betrachtung der Gitterabstände allein in Analogie zum geordneten Ni_3Mn -Mischkristall positive Ni—Mn-Wechselwirkungen erwarten, da die Ni—Mn-Abstände in Ni_3Mn (2,55 Å) die gleichen sind wie für NiMnSb und auch die *Curie*-Temperaturen sich wenig unterscheiden (500° C für Ni_3Mn). Es zeigt sich aber, daß für das vorliegende System wegen der großen Radien der aufgefüllten Schalen diese Gitterabstände Ni—Mn viel zu klein sind, als daß aus den Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Metallen allein ein positives Austauschintegral resultieren könnte.

Wenn wir für den Nenner des Verhältnisses $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ (Gitterabstand der Austauschpartner durch Radius der unabgeschlossenen 3 *d*-Schale) in erster Näherung den mittleren Wert zwischen den aus den Atomradien nach *Laves* (korrigiert auf die mittlere Koordinationszahl 6) für den Auffüllungszustand $\text{Ni}^{+1/2}$, Mn^- , extrapolierten Ionenradien einsetzen und für den Zähler die Abstände Ni—Mn in NiMnSb , $\frac{a\sqrt{3}}{4}$, erhalten wir $\frac{R_{Gi}}{R_S} \div \frac{2,56}{1,30} = 1,97$. Erfahrungsgemäß aber ist $\frac{R_{Gi}}{R_S} > 3$ die Bedingung für positives Austauschintegral. Die Quotienten sind also in Betracht der verhältnismäßig hohen *Curie*-Temperaturen um mehr als

¹⁷ *O. v. Auwers*, *Wiss. Veröff. Siemens-Werken* **17**, 74 (1938).

50% zu klein und die Größenordnung dieser Abweichung kann nicht der Ungenauigkeit der Rechnung zugeschrieben werden.

Wenn wir andererseits die Mn—Mn-Wechselwirkungen allein ins Auge fassen, in $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ also für den Zähler die Abstände Mn—Mn in NiMnSb, $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, und für den Nenner den unter Berücksichtigung der Koordinationszahl 6 verkleinerten Radius des neutralen Mn-Atoms (1,31 Å für die Koordinationszahl 12) einsetzen, so wird $\frac{R_{Gi}}{R_S} = \frac{4,17}{1,27} = 3,28$. Diesem Wert entsprechen nun allerdings positive Funktionswerte auf der *Bethe-Sommerfeldschen* Kurve. Eine Einordnung in die Kurve für die reinen Metalle ist aber nicht möglich, da für Eisen der Quotient $\frac{R_{Gi}}{R_S} = 3,26$ etwas kleiner, die *Curie*-Temperatur aber bedeutend höher liegt (1040° K gegenüber 720° K für NiMnSb).

Nun liegen zwar auch die Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ für die binären Legierungen MnSb und MnBi über dem Eisenwert und die absoluten *Curie*-Temperaturen betragen weniger als zwei Drittel des Wertes für metallisches Eisen. Sofern aber isomorphe Gitter, wie MnP, MnAs, MnSb und MnBi, zur Betrachtung herangezogen werden (*H. Nowotny*¹⁸), ergibt sich für diese eine fast lineare Abhängigkeit von Θ von $\frac{R_{Gi}}{R_S}$, das heißt also, daß innerhalb gewisser Bereiche auch für Legierungen mit einer nicht ferromagnetischen Komponente eine eindeutige funktionale Beziehung $\Theta = \Theta\left(\frac{R_{Gi}}{R_S}\right)$ besteht. Jedoch ist diese von anderer Art als bei den Metallen, die Kurve für die Nickelarsenidgitter verläuft viel flacher und einzelne Koordinatenpaare aus den beiden Kurven können nicht verglichen werden. Wir müssen also annehmen, daß bei diesen Legierungen das Metalloid oder Metall II. Art eine noch unbekannte und durch die Kurve zwischen den reinen Metallen nicht erfaßte Rolle als Vermittler zwischen den Bindungen der Übergangsmetalle spielt und daß diese Rolle mit dem Gittertyp variiert.

Deshalb wird auch bei Legierungen mit nichtferromagnetischen Komponenten die Θ -Kurve über den $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ -Werten für verschiedene Gitter verschiedenen Verlauf zeigen. Dieser ist z. B. für das vorliegende Gitter steiler als für die NiAs-Gitter, wie aus der starken Abnahme von Θ von 720° K auf 140° K beim Übergang vom Flußpatgitter zum aufgefällten Gitter, die — den Magnetonezahlen nach — nur mit einer

¹⁸ *H. Nowotny*, Z. Elektrochem. 49, 254 (1943).

Abnahme des Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ von 3,28 auf 3,15 verbunden ist, hervorgeht. Neben der den Austausch vermittelnden Stellung des Antimons aber können bei den vorliegenden Legierungen und damit auch bei den *Heusler*-Legierungen am resultierenden Austauschintegral *wesentlich* beteiligt sein verschiedene Wechselwirkungsglieder, für die nicht nur verschiedene Abstände, sondern — im Gegensatz zu den Legierungen mit *einem* Übergangsmetall — auch verschiedene Schalenradien einzusetzen wären. Eine Berechnung von mittleren R_{Gi} -Werten erscheint dann schon sehr problematisch, noch weniger erfaßbar aber wird der Zusammenhang zwischen den μ -Werten und dem Auffüllungszustand, also den Schalenradien der Übergangsmetalle.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Aus der Betrachtung der Abstandsverhältnisse und *Curie*-Temperaturen ergibt sich die Möglichkeit, daß in die untersuchte ferromagnetische Phase des Systems NiMnSb Nickel als neutrales Atom mit abgeschlossener 3 *d*-Schale eingeht und daß Mangan allein der Träger des Ferromagnetismus ist. In diesem Fall aber zeigt der Gang der Magnetonenwerte nicht die eindeutige Abnahme mit der metallischen Auffüllung des Gitters, wie sie auf Grund der Härteänderungen und auf Grund allgemeiner Überlegungen zu erwarten wäre. Die eindeutige Abnahme der Atommomente mit wachsender metallischer Konzentration hingegen spricht für die Annahme positiver Ni—Mn-Wechselwirkungen, bestätigt also die in der Einleitung ausgesprochene Vermutung, daß durch die geometrische Mitwirkung eines Metalles II. Art der im binären Ni—Mn-System gemessene Höchstwert der Magnetisierung noch gesteigert werden könnte. Die unter der Annahme ferromagnetischer Ni—Mn-Bindungen berechneten Quotienten $\frac{R_{Gi}}{R_S}$ aber erscheinen unmöglich, wenn sie mit den für die reinen Metalle und binären Legierungen bekannten Werten verglichen werden. Der tatsächliche Bindungsmechanismus wird also durch keine der beiden Annahmen einwandfrei erfaßt.

Weitere Untersuchungen an Systemen, in denen einzelne Partner des Systems Ni—Mn—Sb schrittweise ausgetauscht werden und die vielleicht zur Klärung der offen gebliebenen Fragen beitragen können, sind an unserem Institute bereits im Gang.

Zusammenfassung.

Eine Anzahl von Legierungen eines bestimmten Bereiches des Systems Ni—Mn—Sb wurde röntgenographisch untersucht, Sättigungsmagnetisierungen und *Curie*-Temperaturen gemessen.

Dabei wird ein kontinuierlicher Übergang von einem Flußspatgitter bei der Zusammensetzung NiMnSb zu einem aufgefüllten metallischen

Gitter bei der Zusammensetzung Ni_2MnSb festgestellt. Letzteres ist wahrscheinlich vom *Heusler*-Typ, die Lage der Ni- und Mn-Atome konnte jedoch röntgenographisch nicht unterschieden werden. Der Höchstwert der Magnetisierung im Flußspatgitter ist ungefähr um die Hälfte größer als der von reinem Nickelmetall und wird bei der Aufnahme von Nickel kleiner. Die *Curie*-Temperatur beträgt 450°C für NiMnSb und nimmt ab auf den Wert 140°C für Ni_2MnSb . Bei noch höherem Nickelgehalt nehmen Magnetisierung und *Curie*-Temperatur weiter ab. Im Gegensatz zu den *Heusler*-Legierungen sind die vorliegenden Legierungen bei Zimmertemperatur praktisch schon gesättigt und zeigen geringe Remanenz und Koerzitivkraft.

Der Homogenitätsbereich der Phase wird abgegrenzt; die magnetischen Verhältnisse in den Zweiphasengebieten, die den Übergang zu den binären Grenzphasen NiSb , MnSb und NiMn -Mischkristall darstellen, werden untersucht.

Die magnetischen Momente pro Atom werden berechnet und daraus Annahmen über den Ionisierungszustand der metallischen Momentträger abgeleitet. Aus der Abnahme der Magnetisierung beim Übergang vom Flußspatgitter zum aufgefüllten metallischen Typ ergibt sich ein Beweis für die Zunahme der metallischen Bindung. Es wird diskutiert, ob Mangan allein als Träger des ferromagnetischen Moments angesehen werden muß, oder ob dieses auch aus einem Elektronenaustausch zwischen Nickel und Mangan resultieren könnte.