

**Der Einfluß der Nanokristallinität auf den
ferro-paramagnetischen Phasenübergang:
eine Fallstudie an nanokristallinem Gadolinium**



Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
— Physik und Mechatronik —
der Universität des Saarlandes

von

Daniel Michels

Saarbrücken
2005

Tag des Kolloquiums: 18.07.2005
Dekan: Prof. Dr. Thomas Wichert
Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Uwe Hartmann

In Gedenken an meine liebe Mutter,
Sieglinde Michels, geb. Irran
* 13. April 1951
† 23. März 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	6
1.1	Mikrostrukturelle Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften nanokristalliner Festkörper	6
1.2	Stand der Forschung und wissenschaftliche Fragestellung	9
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Das atomare magnetische Moment	11
2.2	Die Magnetisierung \vec{M} und magnetische Felder \vec{B} und \vec{H}	12
2.3	Erscheinungsformen magnetischer Materialien	14
2.3.1	Dia- und Paramagnetismus	14
2.3.2	Ferromagnetismus	16
2.3.3	Arrot-Plots	20
2.3.4	Magnetische Anisotropien	22
2.4	Phasenübergänge und kritische Phänomene	25
2.4.1	Der ferro-paramagnetische Phasenübergang auf mikroskopischer Ebene	27
2.4.2	Statistische Mechanik und Thermodynamik	30
2.4.3	Klassifizierung des ferro-paramagnetischen Phasenübergangs und kritische Exponenten	32
2.4.4	Universalität und Skalenrelationen	33
2.4.5	Generalisierte Arrott Plots	35
2.5	Besonderheiten der Seltenen Erde Gadolinium	36
2.6	Nanokristalline Bulk-Materialien	39
2.6.1	Stereologische Identitäten	41
2.6.2	Grenzflächen- und Tripellinienspannungen in Festkörpern	42
3	Experimentelle Methoden	46
3.1	Probenherstellung mittels Edelgaskondensation	46
3.2	Chemische Charakterisierung	48
3.2.1	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)	48
3.2.2	Chemische Heißextraktion	49
3.3	Analyse der Mikrostruktur	49
3.3.1	Kristallitgröße und Mikroverzerrungen	49
3.3.2	Gitterparameter a und c	50

3.3.3	Texturmessung mittels Polfiguren	52
3.4	Magnetische Charakterisierung	53
4	Experimente und Ergebnisse	56
4.1	Anlaßexperimente	56
4.2	Untersuchungen des kritischen Verhaltens	60
4.2.1	Messungen der AC-Suszeptibilität	60
4.2.2	Magnetisierungsmessung zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ	62
4.2.3	Arrott-Plots	64
4.3	Untersuchungen zur Grenzflächen- und Tripellinienspannung	68
5	Diskussion	72
5.1	Grenzflächen- und Linienspannungen und ihr Einfluß auf T_C von Gadolinium	72
5.1.1	Grenzflächen- und Linienspannungen in Gadolinium	72
5.1.2	Druckinduzierte Erniedrigung von T_C	74
5.2	Andere Ursachen für die T_C -Erniedrigung in nanokristallinem Gadolinium .	75
5.2.1	T_C -Erniedrigung als Folge eines <i>finite size</i> Effekts	76
5.2.2	Gestörte magnetische Kopplungen im Grenzbereich von Korngrenzen	79
5.3	Kritisches Verhalten nanokristallinen Gadoliniums	83
6	Zusammenfassung und Ausblick	90
	Literaturverzeichnis	94
A	Volumenanteil an Tripellinien	101
B	Elastische Eigenschaften des Gd-Einkristalls	104

Abbildungsverzeichnis

1.1	Spezifische Wärme nanokristallinen Gd für Proben unterschiedlicher Kristallitgröße.	10
2.1	Entmagnetisierungsfeld einer unendlich ausgedehnten Platte.	13
2.2	Typischer Magnetisierungsverlauf eines Ferromagneten.	18
2.3	Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung aus der MF-Theorie	21
2.4	Isotherme Magnetisierungskurven: Arrot-Plots.	22
2.5	Lorentzkonstruktion zur Berechnung des magnetostatischen Streufelds. . .	24
2.6	Phasendiagramm eines Ferromagneten.	26
2.7	2D-Ising Spinsystem bei $T > T_C$	27
2.8	2D-Ising Spinsystem bei $T = T_C$	28
2.9	2D-Ising Spinsystem bei $T < T_C$	29
2.10	Verhalten thermodynamischer Variablen bei T_C	33
2.11	Austauschintegral der RKKY-Wechselwirkung.	37
2.12	Volumenanteile an Korngrenzen und Tripellinien für Nanomaterialien. . . .	41
2.13	Theoretische Berechnung induzierter Drücke in Nanomaterialien.	44
3.1	Schematischer Aufbau einer Edelgaskondensationsanlage.	47
3.2	Schematischer Aufbau eines θ - θ -Labordiffratometers.	50
3.3	Schematischer Aufbau einer Texturmessung.	52
3.4	Aufbau des Magnetometers Modell 6000 PPMS/ACMS, Quantum Design.	53
4.1	Polfiguren verschiedener Braggreflexe nanokristallinen Gd.	57
4.2	Kornwachstum und Mikroverzerrungen einer Nanoprobe nach Anlaßbehandlungen.	58
4.3	Röntgendiffraktogramm einer nanokristallinen Gd-Probe im wie hergestellten und angelassenen Zustand.	59
4.4	AC-Suszeptibilität einer grobkristallinen Gd Probe.	61
4.5	AC-Suszeptibilität einer nanokristallinen Gd Probe.	62
4.6	T_C -Verschiebung einer nanokristallinen Gd Probe als Funktion von $\langle L \rangle$. . .	63
4.7	Kritische isotherme Magnetisierungskurven einer nano- und grobkristallinen Gd-Probe.	64

4.8	Arrott-Plot von Magnetisierungsmessungen am Gadolinium Ausgangsmaterial.	65
4.9	Arrott-Plots an nanokristallinem Gd.	66
4.10	Arrott-Plots an angelassenem nanokristallinen Gd.	67
4.11	Übergang von MF zu 3D Heisenberg kritischem Verhalten.	68
4.12	Gitterparameter nanokristallinen Gd als Funktion von $1/\langle L \rangle$	70
4.13	Bestimmung der Grenzflächen- und Linienspannung in nanokristallinem Gd.	71
5.1	Vergleich der Grenzflächen- und Linienspannung in nanokristallinem Gd und Pd.	73
5.2	Durch Grenzflächen- und Tripellinienspannung bewirkte T_C -Verschiebung.	75
5.3	ΔT_C und ε als Funktion von $\langle L \rangle$	76
5.4	Doppellogarithmischer Auftrag von ΔT_C gegen $\langle L \rangle$	77
5.5	ΔT_C in dünnen Filmen im Vergleich mit ΔT_C in nk-Gd.	78
5.6	2D Kornstruktur einer Computersimulation.	82
5.7	Magnetisierungsverhalten nanokristallinen Gd in Kugelform im Vergleich zum <i>random uniaxial anisotropy</i> System.	86
5.8	Arrott-Plot an angelassenem nanokristallinen Gd in Kugelform.	88
5.9	Korrelationen zwischen Kristallitgröße, Formanisotropie und beobachteten kritischem Verhalten	89
A.1	Abgeschnittener Oktaeder	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Zustandssumme, Freie Energie und thermodynamische Variablen	31
2.2	Thermodynamische Variablen und ihre kritischen Exponenten.	33
2.3	Kritische Exponenten einiger Modellsysteme.	34
2.4	Parameter zur Beschreibung der Mikrostruktur eines polykristallinen Materials.	39
2.5	Flächenspannungen in verschiedenen Dünnschichtsystemen	43
4.1	Verunreinigungsanalyse nanokristallinen Gadoliniums	58

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

1.1 Mikrostrukturelle Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften nanokristalliner Festkörper

Alle Substanzen reagieren auf externe magnetische Felder, doch zeichnen sich nur wenige durch die Fähigkeit aus, eine permanente Magnetisierung ausbilden zu können. Zu ihnen gehören die ferromagnetischen Materialien. Das Phänomen des Ferromagnetismus ist zwar schon sehr lange bekannt, ein tiefergehendes Verständnis der Eigenschaften magnetisch ordnender Materialien hat sich allerdings erst Anfang des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der statistischen Mechanik, Thermodynamik und im Besonderen der Quantenmechanik gebildet. Durch die Arbeiten von Heisenberg, Stoner, Frenkel, Landau und Lifschitz in den 30er Jahren wurde die wissenschaftliche Behandlung des Ferromagnetismus zu einer wichtigen Säule der Festkörperphysik. Das Interesse am Verständnis und Verhalten magnetisch ordnender Materialien ist bis heute ungemindert, zumal sie ein enormes Anwendungspotential in den unterschiedlichsten Technologiebereichen bergen und deshalb zu einem enormen Wirtschaftsfaktor geworden sind. Besonders der stetig wachsende Bedarf an digitalen Speichermedien im Computersektor treibt die Entwicklung neuartiger magnetischer Datenträger ständig voran. Darüber hinaus liefern magnetische Materialien auch heute noch hochaktuelle und interessante Fragestellungen in der Grundlagenforschung.

Die magnetischen Eigenschaften eines ferromagnetischen Materials zeigen nicht nur eine starke Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung sondern auch von der Mikrostruktur. So ändert sich beispielsweise die Koerzitivfeldstärke — eine wichtige magnetische Kenngröße — von nanostrukturierten Fe-Cu-Nb-Si-B über vier Größenordnungen, wenn die mittlere Kristallitgröße von einigen Nanometern bis in den Mikrometerbereich variiert wird [1]. Herzer benutzte das sog. *random anisotropy model*, welches ursprünglich von Alben entwickelt wurde [2], um zu zeigen, daß die Ursache für ein solches Verhalten im Zusammenspiel einer charakteristischen magnetischen und einer charakteristischen strukturellen Längenskala begründet ist: mit kleiner werdender Kristallitgröße dringt diese

strukturelle Längenskala in den Bereich einer magnetischen Längenskala vor, nämlich der ferromagnetischen Austauschlänge, die durch die magnetokristalline Anisotropie und die Austauschsteifigkeit magnetischer Momente definiert wird. Ganz allgemein läßt sich feststellen, daß immer dann, wenn strukturelle und/oder die Geometrie betreffende Längenskalen vergleichbar oder sogar kleiner werden als relevante magnetische Längenskalen — wie etwa die RKKY-Austauschlänge, die Dicke von Domänenwänden oder der Korrelationslänge magnetischer Momente — neuartige Eigenschaften zu erwarten sind.

Ein weiteres Beispiel für eine solche Struktur-Eigenschaftsbeziehung zeigt sich in Studien des Verhaltens dünner Gadoliniumfilme am Curieübergang, also am Phasenübergang von der geordneten ferromagnetischen Phase in die ungeordnete paramagnetische Phase [3–17]. Dabei ist die Filmdicke die charakteristische strukturelle Längenskala. Baberschke *et al.* untersuchten das kritische Verhalten der magnetischen Suszeptibilität am Curieübergang an dünnen Gd-Filmen verschiedener Dicken zwischen 0.23 nm und 8 nm [5]. Bei Filmdicken über 0.46 nm wechselten die kritischen Exponenten und somit die dem Phasenübergang zugeordnete Universalitätsklasse von der eines zweidimensionalen Systems magnetischer Momente zu dem eines dreidimensionalen Systems. Außerdem wurde eine starke Absenkung der Phasenübergangstemperatur T_C mit kleiner werdender Filmdicke beobachtet. In diesem Beispiel ändern sich die magnetischen Eigenschaften, wenn die Filmdicke vergleichbar wird mit der Korrelationslänge magnetischer Fluktuationen [18]. Spätere Studien dieses *finite-size* Effektes zeigten, daß die Größe der T_C -Erniedrigung in starkem Maße von der Filmmorphologie [6–10, 14, 16] sowie von der Fehlanpassung der Kristallgitter zwischen dem Gd-Film und dem Substrat abhängt [8, 14, 16]. Dennoch konnte Gajdzik *et al.* an Filmen mit vernachlässigbarer Oberflächenrauigkeit und minimaler Gitterfehlanpassung zwischen Gd und dem Substrat eine T_C -Erniedrigung nachweisen, von der man annimmt, daß sie ursächlich auf einen *finite-size* Effekt zurückzuführen ist. In Filmen von 0.2 nm Dicke erreichte die T_C -Reduzierung Werte von über 200 K und folgte gemäß der *finite-size* Theorie einem Skalengesetz der Form $\Delta T_C \sim d^{-\lambda}$, wobei d die Filmdicke beschreibt. Der Exponent λ hängt vom kritischen Exponenten ν der magnetischen Korrelationslänge in der Form $\lambda = 1/\nu$ ab.

In der *finite-size* Theorie ist die Rolle der Oberfläche eines dünnen ferromagnetischen Films am Curie-Übergang klar definiert: sie verhindert die Divergenz der Korrelationslänge in einer Dimension. Eine direkte Auswirkung dessen ist die Reduzierung von T_C im Vergleich zu einem unbeschränkten, unendlich großen System [19]. Der gleiche Effekt sollte sogar in stärkerem Maße in einem System beobachtet werden können, bei dem die Ausbreitung kritischer Fluktuationen in allen 3 Raumrichtungen auf einen endlichen Bereich beschränkt wird, wie dies z.B. bei einem Einkristall mit einer Größe von nur wenigen Nanometern der Fall wäre. Die Untersuchung des magnetischen Ordnungsparameters, der Suszeptibilität oder der spezifischen Wärme am Curie-Übergang eines einzelnen, nanometergroßen Kristalls wäre experimentell sehr schwierig, wenn nicht unmöglich zu bewerkstelligen. Ein möglicher Ausweg aus diesem Dilemma stellen jedoch Proben dar, die durch die Kompaktierung vieler solcher nanometergroßen, magnetischen Partikel zu einem Poly-

kristall präpariert werden. Dabei bilden die ehemals freien Oberflächen der einzelnen Kristallite nun ein Netzwerk von Grenzflächen zwischen verschiedenen orientierten Kristallen. Eine solche Grenzfläche stellt einen Bereich dar, wo die lokale Kristallsymmetrie gebrochen, die Anzahl an nächsten Nachbaratomen vermindert und Exzessvolumen gespeichert ist [20]. Nun stellt sich die Frage, ob sich die einzelnen Kristallite im polykristallinen Verbund als Ensemble individueller, nicht wechselwirkender Einkristalle verhalten, oder inwieweit die Grenzflächen überhaupt Einfluss nehmen auf das kritische Verhalten des Materials am Curie-Übergang. Wenn Korngrenzen keinen Einfluß auf die räumliche Ausbreitung kritischer Fluktuationen ausüben, so erwartet man das kritische Verhalten, wie es bei einem grobkristallinen Volumenmaterial beobachtet wird, und die kritische Temperatur T_C wäre nicht verschoben. Alternativ besteht jedoch durchaus die Möglichkeit, daß Korngrenzen eine komplette magnetische Entkopplung benachbarter Körner bewirken. Damit wäre die Ausbreitung kritischer Fluktuationen auf die Größe der individuellen Kristallite begrenzt, und ein solches nanokristallines Material würde eine korngößenabhängige Reduzierung der Curietemperatur zeigen, wie es die *finite-size* Theorie vorhersagt, nämlich nach $\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{1/\nu}$, wenn $\langle L \rangle$ die mittlere Kristallitgröße des polykristallinen Materials bezeichnet.

Die direkte Einflussnahme innerer Grenzflächen eines nanokristallinen Materials auf den Curie-Übergang könnte über die intergranulare, magnetische Kopplung erfolgen, aber auch eine indirekte Einwirkung durch Korngrenzenflächen wäre denkbar. Einen Hinweis auf letztere Vermutung liefern wieder die Untersuchungen an dünnen Gd-Filmen [6–10, 14, 16]. Nicht nur die Filmdicke sondern auch die Morphologie der Filme und die Gitterfehlanpassung zwischen Film und Substrat waren entscheidende Faktoren für die Absenkung von T_C ; z.B. hatte eine große Gitterfehlanpassung eine große T_C -Reduzierung zur Folge [14]. Es ist leicht vorstellbar, daß eine Gitterfehlanpassung in der Grenzschicht des Substrats und des Films zu einer starken Spannung in der Grenzflächenebene führt [9–11, 13]. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die in den Grenzflächen Substrat-Film und Film-Vakuum bzw. Film-Deckschicht herrschenden Grenzflächenspannungen nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Weissmüller und Cahn konnten zeigen, daß auch in den Grenzflächen zwischen verschiedenen orientierten Kristallen eines dreidimensionalen Volumenmaterials Grenzflächenspannungen herrschen [21]. Im mechanischen Gleichgewicht werden diese Grenzflächenspannungen durch Volumenspannungen der Kristalle kompensiert und sollten gerade in nanokristallinen Materialien zu einem erheblichen auf die Kristallite induzierten Druck und folglich zu einer detektierbaren Kompression oder Dehnung der Kristallgitter führen. Daher wäre — hervorgerufen durch die Wirkung der Grenzflächenspannung — eine indirekte Beeinflussung aller physikalischen Eigenschaften, die von Gitterparametern bzw. von einem angelegten Druck abhängen, zu erwarten. Inwieweit diese Grenzflächenspannungen in einem dreidimensionalen Volumenmaterial auf den Curieübergang eines nanokristallinen Materials wirken können, wurde bisher nicht ermittelt.

1.2 Stand der Forschung und wissenschaftliche Fragestellung

Durch die Entwicklung raffinierter Synthesemethoden, z. B. der Edelgaskondensation, ist es insbesondere in den letzten 20 Jahren gelungen, dichte, polykristalline Materialien herzustellen, deren mittlere Kristallitgröße sich im Bereich von einigen Nanometern bewegt [22]. Aufgrund der kleinen Kristallitgröße und dem damit verbundenen hohen Anteil an inneren Grenzflächen bieten sich diese Materialien als Modellsysteme an, um den Einfluß der Mikrostruktur auf magnetische Eigenschaften, wie das kritische Verhalten am ferro-paramagnetischen Phasenübergang, zu untersuchen. Die klassischen ferromagnetischen Materialien Eisen, Cobalt und Nickel eignen sich für solche Untersuchungen jedoch nicht, da ihre Curietemperaturen so hoch sind, daß wegen Kornwachstum die Stabilität der Mikrostruktur nicht mehr gewährleistet wäre. Kornwachstum kann im allgemeinen vermieden werden, wenn man bei Temperaturen unter $\sim 20\%$ der Schmelztemperatur bleibt [23]. Demzufolge ist die Seltene Erde Gadolinium — wie schon bei den Untersuchungen des kritischen Verhaltens dünner Filme — ein geeigneter Kandidat als Modellmaterial, denn die Curietemperatur liegt bei ca. 292 K somit bei 18% der Schmelztemperatur von Gd (1585 K).

Solche Überlegungen waren Anlass und Motivation der Diplomarbeiten von Merzoug [24] und Michels [25], bei denen der Einfluß der Mikrostruktur, genauer des Volumenanteils an Korngrenzen, auf die magnetischen Eigenschaften nanokristallinen Gadoliniums im Zentrum des wissenschaftlichen Interesses stand. Die Wirkung der Korngrenzen auf die magnetischen Eigenschaften konnte dadurch studiert werden, indem Proben unterschiedlicher Kristallitgrößen hergestellt und im Hinblick auf magnetische Kenngrößen untersucht wurden. Messergebnisse der spezifischen Wärmekapazität spiegelten sehr gut die Auswirkungen der Nanostrukturierung auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang wider. In Abbildung 1.1 sind die Messungen der spezifischen Wärme von Proben mit unterschiedlicher Kristallitgröße aus [25] (durchgezogene Kurven) zusammen mit Literaturdaten für grobkristallines Gd aus [26] (Punkte) dargestellt. Die Literaturdaten zeigen sehr deutlich, daß sich der ferro-paramagnetische Phasenübergang in einem Peak in der spezifischen Wärme bei T_C manifestiert. An den Messdaten für nanokristallines Gd läßt sich sehr gut erkennen, daß zu kleiner werdenden Kristallitgrößen dieser Peak immer mehr abgerundet und zu kleineren Temperaturen verschoben wird. Merzoug und Michels interpretierten dieses Verhalten als Resultat einer tatsächlichen Reduzierung der Curietemperatur T_C mit kleiner werdender Kristallitgröße, jedoch war es ihnen nicht möglich, im Rahmen ihrer Arbeiten die Charakterisierung der Mikrostruktur bzw. die Bestimmung der Übergangstemperatur T_C mit der nötigen Genauigkeit durchzuführen, die dafür notwendig wäre, um die genaue Korrelation zwischen Mikrostruktur und der T_C -Erniedrigung zu bestimmen. Die Verbreiterung des Messsignals der spezifische Wärme zu kleiner werdenden Kristallitgrößen machte eine Bestimmung von T_C bei den kleinsten Kristallitgrößen sogar unmöglich. Während Merzoug diese Effekte eher als *finite-size* Effekte interpretierte, hat Michels die

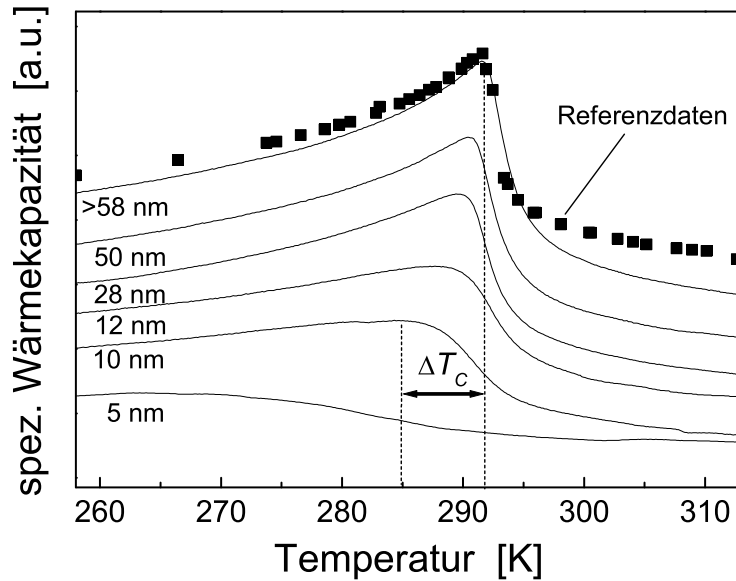


Abbildung 1.1: Die durchgezogenen Linien stellen Messungen der spezifischen Wärme nanokristallinen Gd für Proben unterschiedlicher Kristallitgröße aus [25] dar. Die Punkte sind Referenzdaten für grobkristallines Gd aus [26].

Vermutung geäußert, daß die Verschiebung von T_C eine Folge der durch Grenzflächenspannungen induzierten Drücke auf die Kristallite der Probe ist. In beiden Arbeiten konnten jedoch die Ursache letztlich nicht eindeutig geklärt werden.

Aufgabe und Ziel dieser Dissertation war es, die Wirkung innerer Grenzflächen auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang in nanokristallinem Gd zu studieren, indem die Curietemperatur als Funktion mittlerer Kristallitgrößen von 3 – 4 nm bis hin zum Mikrometerbereich gemessen wird. Darüber hinaus sollte das kritische Verhalten nanokristallinen Gadoliniums am Curie-Übergang durch die Bestimmung der kritischen Exponenten charakterisiert werden, wodurch eine Zuordnung der Universalitätsklasse des Phasenübergangs möglich wäre. Ist die T_C -Verschiebung eine Folge eines *finite-size* Effektes, sollte die Verschiebung der Curietemperatur ΔT_C dem Skalengesetz $\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{1/\nu}$ folgen, wobei ν den kritischen Exponenten der magnetischen Korrelationslänge bezeichnet. Da bereits bekannt ist, daß die Curietemperatur von Gd stark druckabhängig ist [27], sollten die durch Grenzflächenspannungen induzierten inneren Drücke in nanokristallinem Gd bestimmt werden, damit ihr Einfluß auf die Verschiebung der Curietemperatur quantitativ abgeschätzt werden kann.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Generell zeigen alle Substanzen magnetische Effekte. Der Ursprung des elektrischen Magnetismus liegt in den Elektronen der Atome verborgen. Grob klassifiziert man den Magnetismus in 3 Kategorien: Dia-, Para- und Ferrmomagnetismus. Ferromagnetische Substanzen zeigen immer bei einer für die Substanz charakteristischen Temperatur einen Übergang vom ferromagnetischen zum paramagnetischem Regime. In diesem Kapitel werden grundlegende Begriffe eingeführt, die zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften aber insbesondere zur Untersuchung dieses Phasenübergangs notwendig sind. Da sich die Untersuchungen auf eine ganz besondere Materialklasse richten, nämlich auf sog. nanokristalline Materialien, wird in einem gesonderten Abschnitt auf die Besonderheiten dieser Materialien eingegangen.

2.1 Das atomare magnetische Moment

In einer klassischen Betrachtungsweise sind Magnetfelder genauso wie magnetische Momente gemäß der Maxwell'schen Theorie des Elektromagnetismus die Folge von elektrischen Strömen. Im Falle eines atomaren magnetischen Momentes handelt es sich um atomare Kreisströme der Elektronen in der Hülle des Atoms. Somit ist das atomare magnetische Moment μ immer mit dem Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen verknüpft. Ein geladenes Teilchen (Masse m und Ladung q), das eine kreisrunde Bahn mit Radius r beschreibt, erzeugt ein magnetisches Moment, welches proportional zu seinem Bahndrehimpuls \vec{L} ist:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad . \quad (2.1)$$

Als atomistische Grundgröße des magnetischen Moments (ähnlich den atomaren Masseneinheiten) hat man das sog. Bohr'sche Magneton definiert. Es entspricht dem magnetischen Moment, das aus einer kreisrunden Bahn eines Elektrons (Masse m_e , Ladung $-e$) mit dem Bahndrehimpuls von $L = \hbar = h/2\pi$ resultiert, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum bezeichnet:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad . \quad (2.2)$$

Mit dieser klassischen Betrachtungsweise lassen sich allerdings die atomaren magnetischen Momente nicht vollständig verstehen. Sie können nur mithilfe der Quantenmechanik erklärt werden. Neben dem Beitrag des Bahndrehimpuls \vec{L} der Elektronen zum atomaren magnetischen Moment muß noch der Beitrag des Spindrehimpuls (oder Eigendrehimpuls) \vec{S} aus nicht abgeschlossenen Elektronenschalen berücksichtigt werden. Für das gemittelte atomare magnetische Moment ergibt sich dann:

$$\mu_a = g\mu_B J \quad , \quad (2.3)$$

wobei g der Landé-Faktor und J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl (kurz: Spin) bezeichnet. J setzt sich gemäß den Hundt'schen Regeln der Atomphysik aus der Spinquantenzahl S und Bahndrehimpulsquantenzahl L zusammen. Sind S und L bekannt, läßt sich g wie folgt berechnen:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad . \quad (2.4)$$

Legt man an ein atomares magnetisches Moment ein äußeres Magnetfeld \vec{B} an, so ist die Energie des Moments im Feld gegeben durch:

$$E = -\vec{\mu}_a \cdot \vec{B} \quad , \quad (2.5)$$

sodaß die Energie minimal ist, wenn das magnetische Moment parallel zum angelegten Magnetfeldes orientiert ist. Beim Anlegen eines magnetischen Feldes \vec{B} wirkt ein Drehmoment \vec{G} , welches das atomare Moment entlang des Feldes auszurichten versucht:

$$\vec{G} = \vec{\mu}_a \times \vec{B} \quad . \quad (2.6)$$

2.2 Die Magnetisierung \vec{M} und magnetische Felder \vec{B} und \vec{H}

Ein magnetischer Festkörper besteht aus einer sehr großen Anzahl N von Atomen mit magnetischen Momenten μ_a . Der Wert jedes atomaren magnetischen Momentes ist im allgemeinen experimentell nicht zugänglich, vielmehr wird im Experiment die Summe aller atomaren magnetischen Momente des Festkörpers, das absolute magnetische Moment $m = N \cdot \mu$, bestimmt. Die Magnetisierung \vec{M} ist so definiert, daß ihr Betrag das magnetische Moment pro Einheitsvolumen angibt und ihre Richtung die Richtung des magnetischen Moments am Ort \vec{r} ist. Der Betrag der Magnetisierung M kann also als Dichte atomarer magnetischer Momente am Ort \vec{r} aufgefasst werden.

Magnetische Felder können durch die magnetische Induktion bzw. Flußdichte \vec{B} oder die magnetische Feldstärke \vec{H} ausgedrückt werden. Zwischen den Vektorfeldern \vec{B} , \vec{H} und \vec{M} besteht folgender Zusammenhang:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad , \quad (2.7)$$

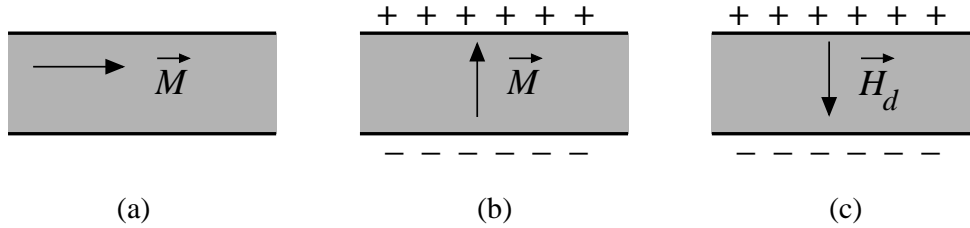


Abbildung 2.1: Querschnitte einer unendlich ausgedehnten, magnetisierten Platte. Liegt die Magnetisierung \vec{M} in der Plattenebene, ist das Entmagnetisierungsfeld \vec{H}_d Null. Bei einer Magnetisierung senkrecht zur Plattenebene ist aufgrund magnetischer Oberflächenladungen $\vec{H}_d = -\vec{M}$.

wobei $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$ die Permeabilität des Vakuums bezeichnet.

Für sehr viele Materialien (Diamagnete und Paramagnete bei nicht zu tiefen Temperaturen) gilt ein linearer Zusammenhang zwischen der magnetischen Feldstärke \vec{H} und der in diesen Materialien induzierten Magnetisierung \vec{M} und es gilt:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad . \quad (2.8)$$

Die Proportionalitätskonstante χ wird als die magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Bei ferromagnetischen Materialien ist \vec{M} keine eindeutige Funktion mehr von \vec{H} . Trotzdem hat es sich als zweckmäßig erwiesen, auch bei ferromagnetischen Materialien die sog. Anfangsuszeptibilität wie folgt zu definieren:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad . \quad (2.9)$$

Die Suszeptibilität eignet sich sehr gut, um magnetische Materialien zu klassifizieren.

Oft gehen Theorien über Magnetismus von unendlich ausgedehnten, idealisierten Modellsystemen aus. In experimentellen Untersuchungen hat man es jedoch immer mit endlich ausgedehnten Proben zu tun, welche Randeffekte zeigen, die nicht immer vernachlässigt werden können. Dies soll am Beispiel einer zur Dicke sehr großen, weit ausgedehnten, magnetisierten Platte gezeigt werden, deren Querschnitt in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Liegt die Magnetisierung in der Ebene der Platte, so können Randeffekte vernachlässigt werden [28]. Ist \vec{M} allerdings senkrecht zur Plattenebene orientiert, so gibt es an der Ober- und Unterseite der Platte Divergenzen der Magnetisierung. Aus der Maxwellgleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = \mu_0 \vec{\nabla} \cdot (\vec{H}_d + \vec{M}) = 0$ folgt:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{H}_d \quad . \quad (2.10)$$

Demnach geht eine Divergenz in \vec{M} immer einher mit einem Feld, dem *Entmagnetisierungsfeld* \vec{H}_d , welches auch *elektrostatisches Streufeld* genannt wird. Im Falle der Platte,

wo \vec{M} senkrecht zur Plattenebene liegt, ist im Inneren der Platte $\vec{H}_d = -\vec{M}$. Das Entmagnetisierungsfeld ist abhängig von der äußeren Form des magnetisierten Körpers und kann eine sehr komplizierte Ortsabhängigkeit zeigen. Hat eine magnetische Probe die Form eines Rotationsellipsoiden, so ist die Magnetisierung \vec{M} bei Anlegen eines homogenen Magnetfelds \vec{H} ebenfalls homogen und damit auch das Entmagnetisierungsfeld \vec{H}_d . Für diesen Fall gilt:

$$\vec{H}_d = -\mathbf{N} \cdot \vec{M} \quad , \quad (2.11)$$

wobei \mathbf{N} der Entmagnetisierungstensor ist. Mittels Transformation in das Hauptachsensystem des Ellipsoiden, kann \mathbf{N} diagonalisiert werden, sodaß

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \quad \text{mit } \text{Spur}\mathbf{N} = N_x + N_y + N_z = 1 \quad . \quad (2.12)$$

Um intrinsische, magnetische Eigenschaften eines Materials zu untersuchen, wird in experimentellen Untersuchungen oft die Abhängigkeit der Magnetisierung M von einem von außen angelegten Magnetfeld H bestimmt. Dabei muß man die intrinsischen magnetischen Effekte von denen der äußeren Probenform separieren, indem man im Rahmen einer Demagnetisierungskorrektur die Magnetisierung M als Funktion des in der Probe wirkenden Magnetfelds H_i bestimmt und nicht als Funktion des angelegten Feldes H . Der Zusammenhang zwischen angelegtem Feld \vec{H} und internem Feld \vec{H}_i ist gegeben durch:

$$\vec{H}_i = \vec{H} - \mathbf{N}\vec{M} \quad . \quad (2.13)$$

Den physikalischen Ursprung findet das Entmagnetisierungsfeld in der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der atomaren magnetischen Momente. Die Divergenz der Magnetisierung an der Probenoberfläche kann verdeutlicht werden durch die Annahme (fiktiver) Oberflächenladungen oder magnetischen Monopolen, die die Quellen des Entmagnetisierungsfeldes symbolisieren.

2.3 Erscheinungsformen magnetischer Materialien

2.3.1 Dia- und Paramagnetismus

Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft, die allen Materialien zu eigen ist, während der Paramagnetismus nur bei Materialien auftritt, deren Atome ein permanentes magnetisches Moment zeigen, d.h. der Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ nicht verschwindet. Die dem Diamagnetismus assoziierte Suszeptibilität ist negativ, somit wird in einem reinen Diamagneten bei Anlegen eines magnetischen Feldes \vec{B} ein magnetisches Moment induziert, das \vec{B} entgegen gerichtet ist. Dieser Effekt wird oft aus einer klassischen Betrachtungsweise diskutiert: Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes an ein sich auf einer Kreisbahn bewegendes Elektron erzeugt eine elektromotorische Kraft, die nach der Lenz'schen Regel dem erzeugenden Feld entgegengerichtet ist. Der Diamagnetismus kann

bei den Untersuchungen dieser Arbeit vernachlässigt werden. Seine Suszeptibilität ist von der Größenordnung -10^{-5} , was im Vergleich zur paramagnetischen Suszeptibilität von typischerweise $+10^{-3}$ sehr klein ist.

In Festkörpern, deren Gitteratome oder Ionen permanente magnetische Momente aufweisen und die nicht durch stärkere magnetische Wechselwirkungen miteinander gekoppelt sind, wird das magnetische Verhalten durch den (Langevin'schen) Paramagnetismus bestimmt. Im Nullfeld sind die Richtungen der atomaren magnetischen Momente statistisch verteilt, sodaß das Gesamtmoment des Materials im Mittel gleich Null ist. Legt man ein Magnetfeld \vec{B} an, so wirkt auf jedes atomare Moment ein Drehmoment $\vec{\mu}_a \times \vec{B}$, das eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang \vec{B} zur Folge hat. Diesem Ausrichtungsprozess wirkt die thermische Energie $k_B T$ entgegen. Die Magnetisierung M des Materials steigt bei größer werdendem Feld solange an, bis schließlich alle magnetischen Momente entlang \vec{B} ausgerichtet sind und M seinen maximalen Wert, die Sättigungsmagnetisierung M_{sat} , erreicht hat. Der Magnetisierungsprozess wird demnach durch den Wettbewerb zwischen magnetischer Feldenergie $-\vec{\mu}_a \cdot \vec{B}$ und thermischer Energie $k_B T$ bestimmt.

Die Magnetisierung M eines Paramagneten mit N Atomen pro Volumeneinheit V läßt sich mithilfe der statistischen Mechanik und Quantenmechanik ausrechnen. Legt man an eine paramagnetische Probe entlang der z -Achse eines Laborkoordinatensystems ein Magnetfeld $\vec{B} = \{0, 0, B\}$ an, so ist der Betrag der Projektion des gemittelten atomaren Moments $\vec{\mu}_a$ aus Gleichung 2.3 auf die z -Achse, μ_a^z , eine observable Größe. Die Projektion μ_a^z kann nicht kontinuierliche Werte zwischen $-|\vec{\mu}_a|$ und $+|\vec{\mu}_a|$ annehmen, sondern ist quantisiert und durch die magnetische Quantenzahl m , die die Werte $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$ annehmen kann, gegeben, nämlich $\mu_a^z = g\mu_B m$. Wenn $\langle \mu_a^z \rangle$ der Erwartungswert von μ_a entlang der z -Achse ist, ergibt sich für die Magnetisierung entlang der z -Achse:

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_a^z \rangle \quad . \quad (2.14)$$

Die Wechselwirkungsenergie eines atomaren Spins mit dem angelegten Feld ist somit $E = -g\mu_B m B$ und $\langle \mu_a^z \rangle$ ist gemäß den Gesetzen der statistischen Mechanik durch die Boltzmannverteilung gegeben. Für die Magnetisierung ergibt sich demnach:

$$\begin{aligned} M = \frac{N}{V} \langle \mu_a^z \rangle &= Ng\mu_B \frac{\sum_{m=-J}^{+J} m \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} B m\right)}{\sum_{m=-J}^{+J} \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} B m\right)} \\ &= NgJ\mu_B \underbrace{\left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right)}_{\text{Brillouin Funktion}} \quad , \quad (2.15) \end{aligned}$$

wobei $\alpha = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$. Für $\alpha \ll 1$ läßt sich die Brillouinfunktion $B_J(\alpha)$ folgendermaßen entwickeln:

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J}\alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3}\alpha^3 + \dots \quad (\alpha \ll 1) \quad . \quad (2.16)$$

Für viele paramagnetische Materialien kann die Entwicklung nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Für die Magnetisierung M ergibt sich dann:

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)B}{3k_B T} \quad . \quad (2.17)$$

Die Legitimität dieser Approximation soll am Beispiel von Gadolinium (Gd), einer seltenen Erde, gezeigt werden. Gd-Atome besitzen kein Bahndrehimpuls ($L = 0$) sondern nur einen Eigendrehimpuls der Elektronen von $S = 7/2$, was einen g-Faktor von 2 zur Folge hat. α ist somit bei einer Temperatur von 300 K und einem angelegten Feld von 10 T gerade 0,15.

Die paramagnetische Suszeptibilität χ_p ist definiert als der Quotient aus Magnetisierung und angelegtem Feld und somit gerade:

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{M}{B} \quad (2.18)$$

$$= \frac{\mu_0 Ng^2\mu_B J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.19)$$

$$= \frac{C}{T} \quad , \quad (2.20)$$

wobei C die Curiekonstante bezeichnet. Gleichung 2.20 ist in der Literatur auch als *Curie-Gesetz* bekannt.

2.3.2 Ferromagnetismus

Phänomenologie

Ganz anders wie bei einer paramagnetischen Substanz, deren magnetischen Momente im Idealfall ausschließlich mit einem äußeren Feld wechselwirken, tritt bei einem ferromagnetischen Material auch eine Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander auf, die eine Parallelstellung der Spins zu ihren umgebenen Nachbarspins bevorzugt. Diese Austauschwechselwirkung führt dazu, daß Ferromagnete selbst bei Fehlen eines äußeren Feldes eine von Null verschiedene Magnetisierung, die spontane Magnetisierung M_S aufweisen. Die spontane Magnetisierung ist eine Funktion der Temperatur: bei $T = 0$ K ist sie maximal und nimmt mit steigender Temperatur als Folge des steigenden Einflusses thermischer Fluktuationen ab, bis sie schließlich bei $T = T_C$ verschwindet. Bei der kritischen Temperatur T_C erfolgt im allgemeinen der Übergang von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase der Materials.

Trotz Auftreten der spontanen Magnetisierung sind aus energetischen Gründen ferromagnetische Materialien im allgemeinen durch eine im makroskopischen Mittel verschwindende Magnetisierung charakterisiert. Ein ferromagnetisches Material besteht im Volumen aus einer großen Anzahl von Bezirken/Domänen, die als solche die spontane Magnetisierung M_S aufweisen, jedoch so angeordnet sind, daß sie im makroskopischen Mittel kein resultierendes, magnetisches Moment aufweisen. Das Anlegen eines Magnetfelds führt dazu, daß Domänen, deren Magnetisierung „günstig“ zum Feld ausgerichtet sind, wachsen bis das Material schließlich bei höheren Feldern eine einheitliche Magnetisierung in Feldrichtung, die spontane oder Sättigungsmagnetisierung, aufweist. Durch die kristalline Struktur oder die Probenform kann eine bestimmte Richtung für die Magnetisierung energetisch günstiger und damit bevorzugt sein, sodaß je nachdem, in welche Richtung das äußere Feld angelegt wird, die Sättigungsmagnetisierung schon bei kleinen Feldern oder erst bei größeren Feldern erreicht wird. Auf diese Phänomene wird in einem gesonderten Abschnitt noch näher eingegangen. Ist die Sättigung erreicht und schaltet man das äußere Magnetfeld ab, so verschwindet die Magnetisierung nicht vollständig wieder. Das Material zeigt in Richtung des ursprünglich angelegten Feldes eine Nettomagnetisierung, die Remanenz M_R . Das Magnetfeld, das entgegen der ursprünglichen Richtung des Feldes angelegt werden muß, um die Magnetisierung aus dem Remanenten Zustand wieder zu Null zu reduzieren, ist eine charakteristische Kenngröße der Magnetisierungskurve eines Ferromagneten und ist in der Literatur als Koerzitivfeldstärke H_C bekannt. $M(H)$ ist demnach keine eindeutige Funktion von H , sondern hängt von der Vorbehandlung der Probe ab. Eine typische Magnetisierungskurve eines Ferromagneten ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Extrapoliert man die bei der Temperatur T und bei höchsten Magnetfeldern gemessenen $M(H)$ Werte zu $H = 0$, so erhält man die spontane Magnetisierung M_S .

Die Untersuchungen dieser Arbeit richten sich auf das kritische Verhalten ferromagnetischer Materialien. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ und der in Gleichung 2.9 eingeführten magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$. Da Anisotropien, wie später noch gezeigt wird, ebenfalls einen entscheidenden Einfluß auf das kritische Verhalten haben, wird in einem gesonderten Abschnitt auf diese Effekte eingegangen.

Weiss'sche Theorie des Ferromagnetismus

Die als Ursache des Ferromagnetismus naheliegendste Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten. Die potentielle Energie zweier Spins $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ läßt sich im allgemeinen schreiben als [28]:

$$E = \frac{1}{4\pi\mu_0 r^3} \left\{ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right\} , \quad (2.21)$$

wobei \vec{r} der Abstandsvektor der Momente ist. Liegen die beiden Momente entlang einer Geraden und wird $\vec{\mu}_1$ um einen Winkel θ_1 ausgelenkt, so läßt sich Gleichung 2.21 schreiben

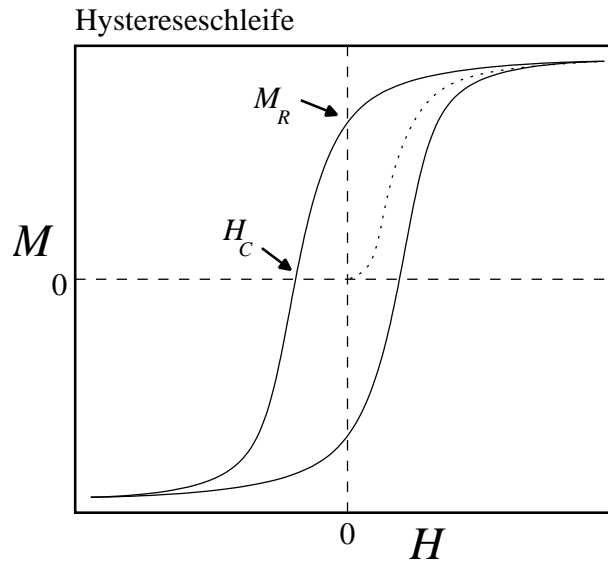


Abbildung 2.2: Ein aus dem paramagnetischen Bereich im Nullfeld abgekühlter Ferromagnet zeigt bei Anlegen eines Feldes zunächst die sog. Neukurve der Magnetisierung (gepunktete Linie) bis schließlich bei hohen Feldern die Sättigung erreicht ist. Verringert man die Feldstärke wieder zu Null zeigt der Ferromagnet eine Nettomagnetisierung, die sog. Remanenz M_R . Das Feld, das man entgegen der ursprünglichen Feldrichtung anlegen muß, um die Remanenz verschwinden zu lassen, ist die sog. Koerzitivfeldstärke H_C .

als

$$E = -\frac{\mu_1\mu_2}{2\pi\mu_0r^3} \cos^2\theta_1 \quad . \quad (2.22)$$

Zwar favorisiert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Parallelstellung der Spins, jedoch beträgt der Koeffizient von $\cos^2\theta_1$ unter Annahme von $\mu_1 = \mu_2 = \mu_B$ und $r = 1 \text{ \AA}$ gerade $1.8 \times 10^{-23} \text{ J}$, was einer Energie von $k_B 1.3 \text{ K}$ entspricht. Die meisten ferromagnetischen Materialien zeigen jedoch ferromagnetische Ordnung bis zu Temperaturen von einigen hundert Kelvin [28], sodaß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu schwach ist, um die Austauschwechselwirkung der Spins zu erklären.

Einer der ersten Ansätze, das Erscheinen spontaner Magnetisierung und ihre Temperaturabhängigkeit zu erklären, geht auf Weiss zurück. In seiner 1907 veröffentlichten Molekularfeldtheorie [29], die auch als *Mean-Field*-Theorie bekannt ist, postulierte er die Existenz eines Molekularfeldes oder Austauschfeldes, welches ein für alle Atome gleiches, effektives Magnetfeld darstellt und die Ausrichtung von im Gitter benachbarten, magnetischen Momente bewirkt. Erst 1928 konnte Heisenberg die Einführung dieses Austauschfeldes durch die Quantenmechanik rechtfertigen [30]. Er konnte zeigen, daß die Austauschwechselwirkung elektrostatischer Natur ist. Detailliertere Beschreibungen der verschiedenen Austauschmechanismen findet man in [28, 31–33]. Für die Austauschenergie E_{ij} zweier be-

nachbarter Spins (i, j) mit den Spinvektoren \vec{J}_i und \vec{J}_j gilt:

$$E_{ij} = -A_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j \quad . \quad (2.23)$$

Das Austauschintegral A_{ij} wird auch als Austauschkonstante bezeichnet. Ihr Wert wird im allgemeinen experimentell bestimmt. A_{ij} parametrisiert die Stärke der Wechselwirkung benachbarter Spins. Ist $A_{ij} > 0$, so wird eine Parallelstellung benachbarter Spins bevorzugt, das System ordnet ferromagnetisch. Bei $A_{ij} < 0$ ist eine antiparallele Stellung energetisch günstiger und das System ordnet antiferromagnetisch.

Für die Energie eines Spinsystem mit N wechselwirkender Spins in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} gilt somit folgende Gleichung:

$$E = - \sum_{\{i,j\}} A_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_i g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B} \quad . \quad (2.24)$$

Eine Summation über $\{i, j\}$ bedeutet, daß über alle ungleichen Paare i, j summiert wird und jedes Paar einmal gezählt wird. Im Normalfall ist die Austauschwechselwirkung recht kurzreichweitig und beschränkt sich auf die direkten nächsten Nachbarn der Spins. Betrachtet man zunächst nur die Wechselwirkungsenergie eines beliebigen Spins i und geht davon aus, daß die Austauschwechselwirkung A zu seinen z nächsten Nachbarn gleich ist (isotrope Wechselwirkung), dann ergibt sich für seine Wechselwirkungsenergie:

$$E_i = -2A \sum_j \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B} \quad . \quad (2.25)$$

In dieser Darstellung trägt der Faktor 2 der Tatsache Rechnung, daß bei der Definition 2.24 jedes Paar zweimal gezählt wurde. In der *Mean-Field-Näherung* ersetzt man die Werte von \vec{J}_j durch ihren zeitlichen Mittelwert $\langle \vec{J}_j \rangle$. Damit erfährt jeder Spin i die gleiche Wechselwirkung seiner nächsten Nachbarn. Dies ist gleichbedeutend mit dem Fall, daß jeder Spin i mit einem magnetischen Feld, dem Weiss'schen Molekularfeld \vec{B}_M , wechselwirkt. Für \vec{B}_M ergibt sich dann,

$$\vec{B}_M = \frac{2zA}{g\mu_B} \langle \vec{J}_j \rangle = \frac{2zAV}{g^2\mu_B^2 N} \vec{M} \quad (2.26)$$

Man erhält für die Energie des i -ten Spins:

$$E_i = -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}_M - g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B} = -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \quad . \quad (2.27)$$

Mit der Definition von $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \vec{B}_M$ reduziert sich das Problem auf den paramagnetischen Fall mit dem Unterschied, daß auch ohne von außen angelegtes Magnetfeld $\vec{B} = 0$ ein Feld, nämlich das Molekularfeld $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_M$ herrscht, welches die magnetischen Momente dazu bringt, sich parallel zueinander auszurichten. Analog zum paramagnetischen Fall läßt sich der Erwartungswert für das atomare Moment des i -ten Atoms in z -Richtung mit den

Mitteln der statistischen Mechanik berechnen. Durch die spezielle, aber beliebige Wahl des i -ten Atoms gilt für den Erwartungswert $\langle \mu_a \rangle$ aller atomaren Momente in z -Richtung:

$$\langle \mu_a \rangle = gJ\mu_B \cdot B_J \left(\frac{gJ\mu_B B_{\text{eff}}}{k_B T} \right) . \quad (2.28)$$

bzw. für die gesamte Magnetisierung in z -Richtung:

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_a \rangle = \underbrace{\frac{N}{V} gJ\mu_B}_{M_0} B_J \left(\underbrace{\frac{gJ\mu_B}{k_B T} \left[B + \frac{2zA}{N_0 g^2 \mu_B^2} M \right]}_{\alpha} \right) . \quad (2.29)$$

Da die Magnetisierung M auch als Argument in der Brillouinfunktion steht, kann man M in Abhängigkeit von der Temperatur und vom angelegten Feld B nicht direkt aus Gleichung 2.29 berechnen. In der Literatur ist aber eingehend beschrieben, wie man dennoch $M(B, T)$ berechnen kann, z. B. mit Hilfe eines graphischen Lösungswegs oder numerischer Methoden [28, 32, 33].

Führt man diese Berechnungen für $B = 0$ durch, so stellt man fest, daß das Material unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sog. *Curietemperatur* T_C eine spontane Magnetisierung zeigt, deren Temperaturverlauf in reduzierten Einheiten in Abbildung 2.3 gezeigt ist. Das Auftreten einer spontanen Magnetisierung ist das typische Merkmal eines ferromagnetischen Materials. Oberhalb der für das Material charakteristischen Temperatur T_C verliert der Ferromagnet diese Eigenschaft und zeigt im allgemeinen paramagnetisches Verhalten. Dabei ergibt sich in der Mean-Field-Theorie für T_C [32]:

$$T_C = \frac{2J(J+1)zA}{3k_B} . \quad (2.30)$$

An Gleichung 2.30 läßt sich sehr gut erkennen, daß die Stärke der Austauschwechselwirkung wie auch die Anzahl nächster Nachbarn die Temperatur für den ferro-paramagnetischen Phasenübergang deutlich bestimmen.

Für Temperaturen oberhalb der Curietemperatur ($T > T_C$), also im paramagnetischen Temperaturbereich, läßt sich die magnetische Suszeptibilität in ähnlicher Weise wie im Curie-Gesetz ausdrücken durch das in der Literatur bekannte *Curie-Weiss-Gesetz*:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} , \quad (2.31)$$

wobei C die in Gleichung 2.20 definierte Curiekonstante ist. Die paramagnetische Suszeptibilität divergiert im Rahmen der *Mean Field*-Näherung bei $T = T_C$.

2.3.3 Arrot-Plots

Unter der Voraussetzung, daß in Gleichung 2.29 $\alpha \ll 1$ und die Magnetisierung $M(H, T) \ll M(T = 0)$ sind, findet die Näherung in Gleichung 2.16 Anwendung und

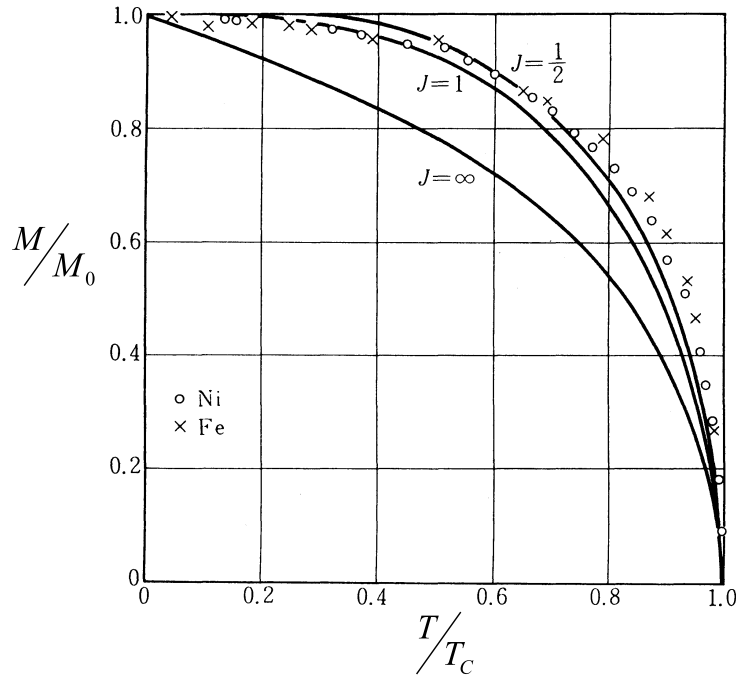


Abbildung 2.3: Die Spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur in reduzierten Einheiten für verschiedene Werte der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J . Die dargestellte funktionale Abhängigkeit ist ein direktes Ergebnis aus der Mean-Field-Theorie. Zum Vergleich sind experimentelle Daten für Fe und Ni eingetragen (aus [28]).

man kann den Quotienten aus angelegtem Feld H (bzw. B) und Magnetisierung M folgendermaßen darstellen [31]:

$$\frac{H}{M(H, T)} = a(T - T_C) + bT M^2(H, T) \quad . \quad (2.32)$$

a und b sind hier Konstanten, die nicht von H , M oder T abhängen ($a < 0$ und $b > 0$). Die hier gezeigte Approximation wurde als erstes von Arrot [34] eingeführt. Eine für diese Arbeit wichtige Schlußfolgerung zog Arrot aus dieser Gleichung. Isotherme Magnetisierungsmessungen von $M(H, T)$ ermöglichen eine sehr genaue Bestimmung von T_C . Plottet man M^2 gegen H/M , so sollten alle Isothermen in der Nähe der kritischen Region, also im Temperaturbereich, wo der ferro-paramagnetische Phasenübergang stattfindet, gerade Linien ergeben. Wenn $T > T_C$ ist der Schnittpunkt der Geraden mit der H/M -Achse positiv und entspricht der reziproken paramagnetischen Suszeptibilität χ_p . Genau bei T_C geht die Magnetisierungsisotherme durch den Ursprung, was mit einer Divergenz der Suszeptibilität einhergeht. Bei Temperaturen $T < T_C$ schneiden die Geraden die M^2 -Achse bei der spontanen Magnetisierung M_S^2 (siehe Abbildung 2.4). An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß gerade die Werte von $M(H)$ bei kleinen angelegten Feldern in dieser Art der Auftragung keine Geraden ergeben können. Ohne angelegtes Feld bilden ferromagne-

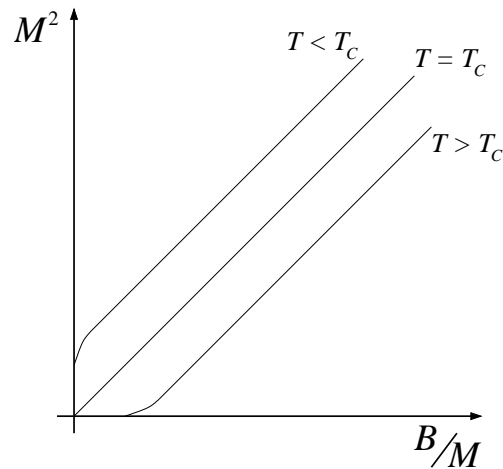


Abbildung 2.4: Isotherme Magnetisierungskurven bei verschiedenen Temperaturen oberhalb und unterhalb von T_C . Die Magnetisierungskurven ergeben beim Auftrag M^2 gegen B/M Geraden, die den Ursprung bei $T = T_C$ schneiden.

tische Materialien Dömänen aus. Bei kleinen Feldern ist der Verlauf der Magnetisierung geprägt von Domänenwandverschiebungen, was sich bei der Auftragung im Arrott-Plot in einer Krümmung der Magnetisierungsisothermen manifestiert. Erst wenn das angelegte Feld so groß ist, daß die Probe eine homogene Magnetisierung aufweist, beobachtet man bei dieser Art der Auftragung gerade Magnetisierungskurven. Allerdings müssen dabei die Randbedingungen für Gleichung 2.32 eingehalten werden. Somit dürfen die Felder nur so groß sein, daß $M(B, T) \ll M(T = 0)$.

2.3.4 Magnetische Anisotropien

Die Ursache für die Ausbildung einer spontanen Magnetisierung in einem Ferromagneten ist die Austauschwechselwirkung. Sie ist im wesentlichen isotrop, sodaß die spontane Magnetisierung ohne Beeinflussung durch andere Wechselwirkungen in jede (durch die Quantenmechanik erlaubte) Richtung zeigen könnte, ohne die innere Energie des Materials zu ändern. Dennoch beobachtet man, daß sich die Magnetisierung bevorzugt entlang bestimmter kristallographischer Achsen und/oder entlang Achsen, die durch die äußere Form der Probe gegeben sind, ausrichtet. Dieses Phänomen ist als magnetische Anisotropie bekannt. Die Energie, die notwendig ist, um die Magnetisierung von einer solchen leichten Richtung wegzukippen, ist die Anisotropieenergie. Die Anisotropieenergie ist im allgemeinen nur ein kleiner Beitrag zur totalen magnetischen Energie und findet ihren Ursprung in relativistischen Korrekturen des Hamiltonian, die die Rotationsinvarianz der Magnetisierung im Hinblick auf ihre Quantisierungszustände entlang einer Achse brechen [35]. Zu berücksichtigen sind die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung [35].

Ausgedrückt in Einheiten des magnetischen Feldes liegt die magnetische Anisotropie in der

Größenordnung von 10^{-5} T bis 10 T und somit in der Größenordnung von Magnetfeldern, die in Experimenten benutzt werden. Im groben unterscheidet man zwischen der magnetokristallinen Anisotropie und der magnetischen Formanisotropie. Letztere ergibt sich ausschließlich aus Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, während die magnetokristalline Anisotropie durch die Spin-Bahn-Kopplung und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht wird.

Anisotropie aufgrund Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

Atomare magnetische Momente können nicht nur ein reines Dipolmoment zeigen sondern auch Momente höherer Ordnung (Quadrupol- oder Oktupolmomente). Diese Beiträge sind aber meist zu klein und spielen eine untergeordnete Rolle [35]. Daher wird im Folgenden davon ausgegangen, daß atomare Momente sich rein durch ein Dipolmoment ausdrücken lassen. Sind alle atomaren Dipolmomente parallel ausgerichtet, so ergibt sich nach Gleichung 2.21 für die magnetostatische Streufeldenergie:

$$E_{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_{\{i,j\}} \frac{\mu_i\mu_j}{r_{ij}^3} (1 - \cos^2 \theta) \quad , \quad (2.33)$$

wobei \vec{r}_{ij} der Abstandsvektor zwischen den Momenten μ_i und μ_j ist und die Summation über alle Spinpaare erfolgt. Somit ist für ein gegebenes Spinpaar (i, j) die Dipol-Dipol-Energie im Minimum, wenn sich beide entlang ihres Abstandsvektors \vec{r}_{ij} ausrichten.

Die Summe in Gleichung 2.33 konvergiert sehr langsam und kann daher für reale Systeme von beispielsweise 10^{24} Spins nicht exakt berechnet werden. Um die Energie abzuschätzen, wird zunächst das Magnetfeld $\vec{H}_{\text{dip}}(i)$ ausgerechnet, das an der Position eines Aufatoms i wirkt und von allen umliegenden Momenten erzeugt wird. Intuitiv ist klar, daß der Beitrag zu $\vec{H}_{\text{dip}}(i)$ von Momenten weiter weg vom Aufatom nicht mehr von der exakten Position dieser Momente abhängen und man kann den Betrag dieser individuellen Momente durch die kontinuierliche (makroskopische) Magnetisierungsverteilung \vec{M} ersetzen. Diese Vorgehensweise ist in der Literatur als die Lorentzmethode bekannt [35]. Um $\vec{H}_{\text{dip}}(i)$ zu berechnen, wird die Probe in zwei Bereiche eingeteilt: in eine Kugel um das Aufatom i mit Radius R , in der alle diskreten Momente berücksichtigt werden, und in den Bereich außerhalb der Kugel, in dem die Verteilung magnetischer Momente durch die makroskopische Magnetisierungsverteilung $\vec{M}(\vec{r})$ approximiert wird (Abbildung 2.5). Ist die Magnetisierung über die Probe homogen verteilt, so kann der Beitrag zum magnetischen Feld am Ort des Aufatoms i , das von außerhalb der Lorentzkugel stammt, durch die Felder der Pseudo-Oberflächenladungen auf der Oberfläche der Lorentzkugel \vec{H}_L und auf der äußeren Probenoberfläche \vec{H}_d ausgedrückt werden. Wenn \vec{H}_K die Summe aller Feldbeiträge der diskreten Dipolmomente innerhalb der Lorentzkugel ist, ergibt sich für das Gesamtfeld \vec{H}_{dip} am Ort des Atoms i :

$$\vec{H}_{\text{dip}}(i) = \vec{H}_K + \vec{H}_L + \vec{H}_d \quad (2.34)$$

Für \vec{H}_L ergibt sich das (negative) Entmagnetisierungsfeld einer Kugel, $\vec{H}_L = \frac{1}{3}\vec{M}$ und für das Entmagnetisierungsfeld der Probe gilt: $\vec{H}_d = -N\vec{M}$, wobei N der Entmagnetisierungs-

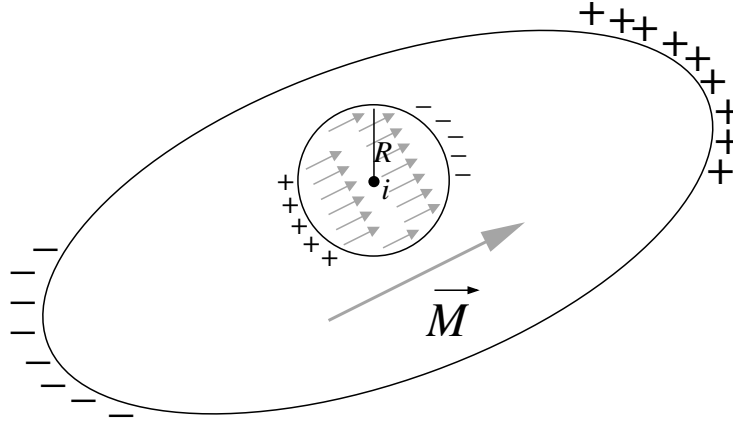


Abbildung 2.5: Die Energie des magnetostatischen Streufeldes magnetischer Dipolmomente am Ort des Aufatoms i wird mithilfe der Lorentzkonstruktion berechnet: dazu teilt man die Probe in einen Bereich innerhalb einer Lorentzkugel und außerhalb der Kugel auf. Innerhalb werden diskrete Momente berücksichtigt und außerhalb wird die Verteilung magnetischer Momente durch die makroskopische Magnetisierungsdichte $\vec{M}(\vec{r})$ approximiert.

faktor entlang der durch M gegebenen Richtung ist. \vec{H}_L und \vec{H}_K tragen zur magnetokristallinen Anisotropie bei, auf die im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen wird. Die Formanisotropie beruht ausschließlich auf der Wirkung des Entmagnetisierungsfeldes \vec{H}_d . Somit ist die Formanisotropieenergie [35]:

$$E_d = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_{\text{Volumen}} \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV \quad . \quad (2.35)$$

Hat die Probe die äußere Form eines Rotationsellipsoids mit $a = b \ll c$ und ist N_c der Entmagnetisierungsfaktor entlang der c -Achse ($N_c \ll 1$), dann ist die Energiedichte der Formanisotropie bei homogener Magnetisierungsverteilung gegeben durch

$$\varepsilon = \frac{1}{4\mu_0} M^2 (3N_c - 1) \cos^2 \theta + \text{const.} \quad , \quad (2.36)$$

wobei θ der Winkel zwischen \vec{M} und der langen c -Achse des Ellipsoids ist [28]. Die Energiedichte ist minimal, wenn \vec{M} entlang der c -Achse des Ellipsoids liegt.

Der Beitrag dipolarer Wechselwirkungen zur magnetokristallinen Anisotropie resultiert aus einer Summation der Dipolfelder innerhalb der Lorentzkugel. Hier kommen Rechenmethoden, wie beispielsweise die Ewaldsummationsmethode, zum Einsatz, wie es in [36, 37] beschrieben ist. Es läßt sich festhalten, daß in Kristallen hoher Symmetrie, beispielsweise kubischen Systemen, die Beiträge dipolarer Wechselwirkungen zur magnetokristallinen Anisotropie bei der Bildung der Summen 2.33 gerade herausmitteln. In Kristallen geringerer

Symmetrie ist dies im allgemeinen nicht der Fall. Für Systeme mit hexagonaler Kristallstruktur ist die dipolare magnetokristalline Anisotropie exakt Null, wenn die Gitterparameter a und c gerade im Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ stehen. Bei Gadolinium ist das Verhältnis $c/a = 1.59$ und man erwartet einen Beitrag dipolarer Wechselwirkungen zur magnetokristallinen Anisotropie [38].

Anisotropie aufgrund Spin-Bahn-Kopplung

Der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung zur magnetokristallinen Anisotropie ist im allgemeinen größer als der der dipolaren Wechselwirkungen. Ein teilweise „ungesättigtes“, endliches Bahndrehmoment ($L \neq 0$) der atomaren Spins führt zu einer Variation der elektrostatischen Energie und somit der Austauschwechselwirkung mit Rotation der Magnetisierung durch eine Änderung des Überlapps der Wellenfunktionen [28]. Eine genauere Beschreibung dieses Phänomens findet man beispielsweise in [28, 35]. Das in dieser Arbeit untersuchte Material Gadolinium hat ein Bahndrehmoment von $L = 0$. Somit wird der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung zur magnetokristallinen Anisotropie als sehr klein angenommen [28].

Beschreibung der magnetokristallinen Anisotropie

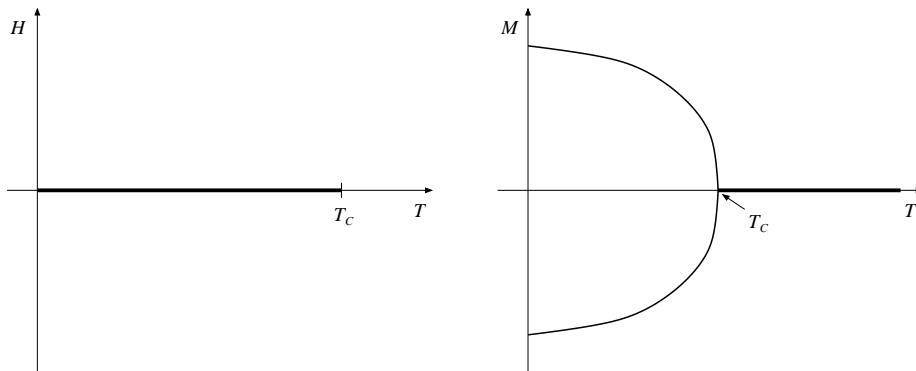
Die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte beschreibt die Anisotropie im Kristallgitter. Sie ist die Energie pro Einheitsvolumen, die aufgebracht werden muß, um die Magnetisierung aus den favorisierten Kristallrichtungen herauszudrehen. In einem hexagonalen Kristallgitter kann sie durch die Anisotropiekonstanten $K_{0,1,\dots,4}$, den Winkel θ den die Magnetisierung zur c -Achse des Gitter aufweist, und den Winkel ϕ , den die Magnetisierung mit einer der Achsen der Basalebene zeigt, durch folgende Relation ausgedrückt werden [28]:

$$\varepsilon_A = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos^6 \phi \quad . \quad (2.37)$$

Für die meisten Materialien mit hexagonaler Kristallstruktur sind die trigonometrischen Funktionen höherer Ordnung als 4 vernachlässigbar klein, sodaß nur K_1 und K_2 von Relevanz sind. Die Anisotropiekonstanten, die in der Regel ein unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen, werden experimentell bestimmt. Eine oft verwendete Methode diese zu messen, ist mittels eines Torsionsmagnetometers. Dabei wird das auf einen Einkristall mit bekannter Formanisotropie wirkende Drehmoment in Abhängigkeit von einem anliegenden Magnetfeld bestimmt. Eine genaue Beschreibung findet man in [28].

2.4 Phasenübergänge und kritische Phänomene

Die folgenden Beschreibungen beschränken sich auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang, gelten aber wegen der noch später erläuterten Universalität kritischer Phänomene auch für andere Phasenübergänge. Eine sehr gute Einleitung in diese Thematik findet man in [39–42].



(a) H - T -Phasendiagramm eines Ferromagneten. Die dicke Linie beschreibt die Phasengrenze des ferromagnetischen Bereichs bei $H = 0$

(b) Spontane Magnetisierung im Nullfeld unterhalb und oberhalb von T_C .

Abbildung 2.6: Auf der T -Achse trennt T_C zwischen dem ferromagnetischen Bereich unterhalb und dem paramagnetischen Bereich oberhalb von T_C . Die Phasengrenze im rechten Diagramm kann gerade bei $H = 0$ durchlaufen werden. Im Nullfeld ist die spontane Magnetisierung nicht eindeutig bestimmt. Ein infinitesimal kleines positives oder negatives Magnetfeld reicht aus, die spontane Magnetisierung umzukippen. Genau bei T_C ist die magnetische Anfangsuszeptibilität χ unendlich groß.

Aus theoretischer Sicht geht ein thermodynamischer Phasenübergang immer einher mit einer Singularität der Freien Energie oder einer ihrer Ableitungen. Diese Singularität läßt sich jedoch nur im Thermodynamischen Limes beobachten, d.h. in unendlich großen Systemen, in denen die Teilchenzahl N und das Volumen V in der Art gegen unendlich gehen, daß das Verhältnis N/V konstant bleibt.

Am Phasenübergang beobachtet man oft einen scharfen Übergang physikalischer Eigenschaften eines Materials. Beispiele hierfür sind der flüssig-gasförmig Übergang von Wasser oder der ferro-paramagnetische Übergang eines ferromagnetischen Materials. Das Phasendiagramm eines einfachen Ferromagneten ist in Abbildung 2.6a gezeigt. Oberhalb der kritischen Temperatur T_C , also im paramagnetischen Bereich, ist es möglich, die Magnetisierung durch Anlegen eines Feldes kontinuierlich von positiven Werten zu negativen Werten einzustellen. Unterhalb von T_C ist dies nicht mehr möglich: man durchläuft im Phasendiagramm in Abbildung 2.6a die Phasengrenze bei $H = 0$, und es findet ein diskontinuierlicher Sprung in der Magnetisierung statt, das typische Merkmal eines Ferromagneten. Der kritische Punkt T_C trennt also zwischen diesen beiden Verhaltensmerkmalen. Die spontane Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 2.6b) ist somit zwar kontinuierlich, aber ihre Ableitungen sind unstetig, was sich wiederum in der Divergenz der Antwortfunktionen, also der spezifischen Wärme und der magnetischen Anfangsuszeptibilität,

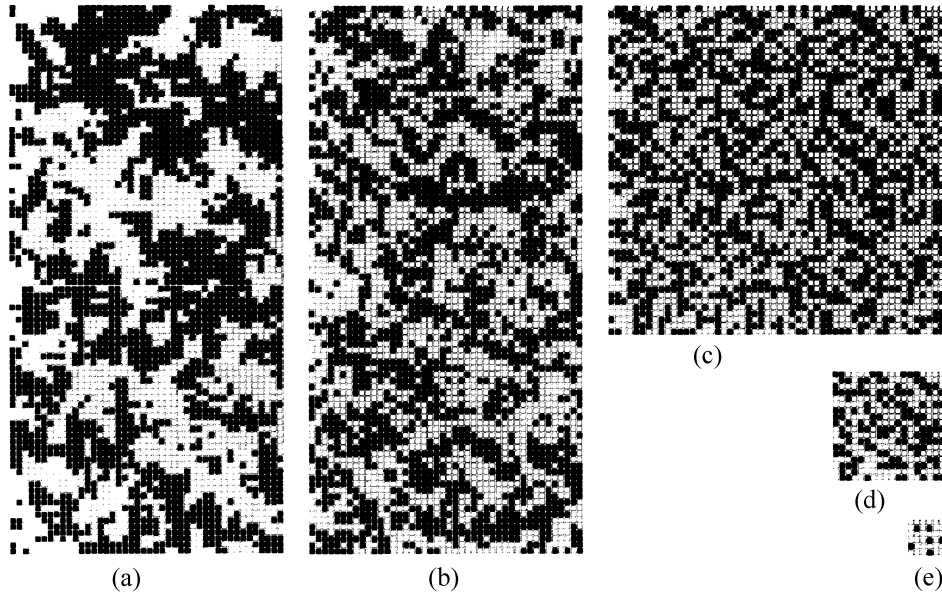


Abbildung 2.7: 2D-Ising Spinsystem bei $T \approx 1.22 T_C$ [43].

manifestiert. Die Magnetisierung ist der Ordnungsparameter des ferro-paramagnetischen Phasenübergangs. Bevor auf die thermodynamische Beschreibung und einige Modellrechnungen dieses Phasenübergangs eingegangen wird, soll an dieser Stelle die Frage näher erörtert werden, was auf mikroskopischer Ebene am Phasenübergang geschieht.

2.4.1 Der ferro-paramagnetische Phasenübergang auf mikroskopischer Ebene

Das folgende stark vereinfachte Modell beruht auf der Renormierungsgruppen Transformation, die von Wilson [43] entwickelt wurde und für die er 1983 den Nobelpreis erhielt. Betrachten wir ein 2-dimensionales System wechselwirkender Spins auf einem Quadratgitter. Jeder Spin wechselwirkt nur mit seinen nächsten Nachbarn über die Austauschwechselwirkung A und kann nur die Werte $J = +1$ (up) und $J = -1$ (down) annehmen. Man spricht bei einem solchen Modell von einem 2D Ising Spinsystem, dessen thermodynamisches Verhalten man exakt berechnen kann und ein magnetisches Verhalten zeigt, wie es in Abbildung 2.6 gezeigt ist: bei $H = 0$ und $T = T_C$ tritt ein kontinuierlicher Phasenübergang von ferromagnetisch zu paramagnetisch auf. Bei $T = 0$ sind alle Spins in eine Richtung orientiert, und die Magnetisierung erreicht ihren höchsten Wert. Um zu sehen, was in der Umgebung von T_C geschieht, führt man eine atomistische Computersimulation mithilfe der *Monte Carlo Methode* durch [43]. Momentaufnahmen der Spins sind in Abbildungen 2.7, 2.8 und 2.9 dargestellt, wobei schwarze Punkte Spins die Stellung „up“ und weiße die Stellung „down“ darstellen.

Bei Temperaturen sehr viel größer als T_C dominiert die thermische Energie gegenüber

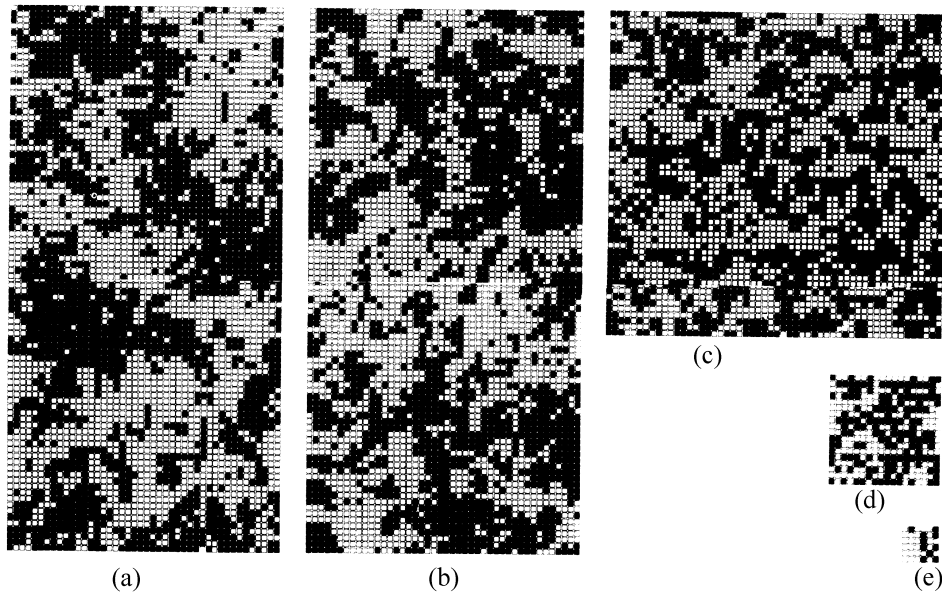


Abbildung 2.8: 2D-Ising Spinsystem bei $T = T_C$ [43].

der Austauschenergie und das Spinsystem nimmt eine mehr oder weniger zufällige Konfiguration ein. Ein Beispiel hierfür ist Abbildung 2.7c. Erniedrigt man die Temperatur so tritt der Effekt der Austauschwechselwirkung immer deutlicher zum Vorschein. Nächste Nachbarn tendieren dazu, sich in die gleiche Richtung auszurichten, und Cluster von Spins, die alle in die gleiche Richtung zeigen, bilden sich aus. Die Größe der größten Cluster wird als Korrelationslänge bezeichnet. In Abbildung 2.7a, wo die Temperatur $1,22 T_C$ beträgt, ist die Korrelationslänge von der Größenordnung einiger Gitterlängen und man sagt, das System zeigt eine *kurzreichweitige Ordnung*. Wird die Temperatur nun weiter in Richtung T_C erniedrigt, so nimmt die Korrelationslänge zu, aber man beachte, daß Fluktuationen auf kleineren Längenskalen sich immer noch beobachten lassen, mit anderen Worten, größere Cluster mit der Ausrichtung up enthalten immer noch kleinere Cluster mit Ausrichtung down. Ein in diesem Zusammenhang sehr wichtiger Aspekt ist, daß es korrelierte Regionen auf allen Längenskalen gibt bis hin zur Längenskala, die durch die Korrelationslänge gegeben ist. Somit ist eine kritische Fluktuation kein Gebiet einheitlich orientierter Spins, sondern beinhaltet vielmehr kleinere Fluktuationen, die wiederum noch kleinere beinhalten bis zur Längenskala der Gitterparameter.

Bei der kritischen Temperatur T_C wird die Korrelationslänge unendlich groß, was bedeutet, daß es für die Größe kritischer Fluktuationen keine obere Grenze mehr gibt. Somit sind dann Fluktuationen auf allen Längenskalen wichtig geworden. Ein Beispiel hierfür findet man in Abbildung 2.8a.

Unterhalb der kritischen Temperatur weist das Spinsystem eine Nettomagnetisierung auf. In Abbildung 2.9 ist dies die schwarz dargestellte Richtung Spin up. In einem solchen Fall zeigt das System eine *langreichweitige Ordnung*. Bei $T = 0$ sind alle Spins aufgrund

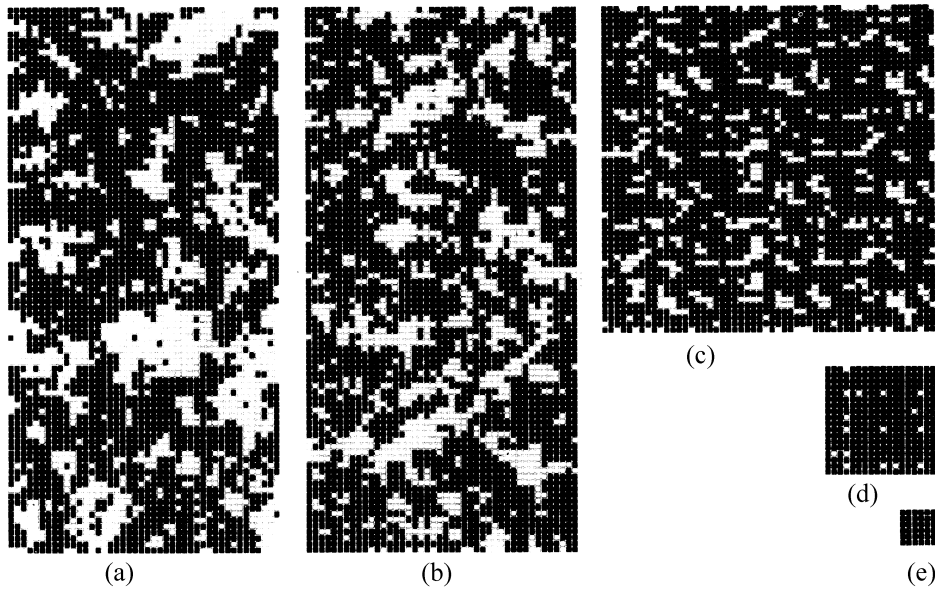


Abbildung 2.9: 2D-Ising Spinsystem bei $T \approx 0.99 T_C$ [43].

der Austauschwechselwirkung und dem Verschwinden thermischer Anregungen ausgerichtet. Bei größer werdender Temperatur gewinnen thermische Anregungen immer mehr an Bedeutung und die Gesamtmagnetisierung wird kleiner, wie sich in Abbildung 2.9c gut erkennen läßt. Die Korrelationslänge mißt nun die Größe der größten Fluktuationen vom geordneten Hintergrund. Steigt die Temperatur in Richtung T_C an, so wird die Korrelationslänge immer größer. Genau wie im Fall $T > T_C$ sind in den Clustern der Fluktuationen wieder kleinere Cluster eingebettet und zwar auf allen Längenskalen. Die Fluktuationen führen letztendlich genau bei $T = T_C$ zu einem Verschwinden der Nettomagnetisierung, nämlich dort, wo ihre Größe divergiert und die zugrundeliegende Ordnung völlig zerstört wird.

Die Idee dieser beschriebenen Skaleninvarianz kritischer Fluktuationen bei $T = T_C$ führte Wilson zur Entwicklung seiner Renormierungsgruppentheorie [43]. Dabei untersucht man das Verhalten eines Systems unter Anwendung einer Reihe von Skalentransformationen. Dies wurde für das simulierte 2D-Ising Spinsystem gemacht, indem man bei einem Renormierungsschritt immer Gruppen von 9 benachbarten Spins durch einen Spin ersetzt hat, der den Mittelwert dieser Gruppe repräsentiert. Damit wurde die Längenskala des Systems bei jedem Schritt um den Faktor 3 vermindert. Die Momentaufnahmen für hintereinander durchgeführte Renormierungsschritte (a,b,c,d,e) sind in den Abbildungen 2.7, 2.8 und 2.9 zu sehen.

Bei einer Starttemperatur oberhalb von T_C (Abb. 2.7) zerstört die Skalentransformation sehr schnell alle kurzreichweitigen Ordnungen, und die Spins auf den renormalisierten Gittern werden völlig unkorreliert, wie man es bei einer unendlich hohen Temperatur erwarten würde. Für alle Temperaturen $T > T_C$ strebt das System unter Renormalisierung

zum Fixpunkt $T = \infty$. Umso näher man jedoch bei T_C beginnt Renormalisierungsschritte durchzuführen, desto mehr Schritte benötigt man, um alle kurzreichweitigen Ordnungen zu zerstören.

Für Temperaturen unterhalb von T_C erhält man einen ganz analogen Fall (Abb. 2.9). Hier werden die kritischen Fluktuationen unter Renormalisierung völlig unterdrückt, und das System transformiert in ein komplett geordnetes System, wie man es bei $T = 0$ erwarten würde. $T = 0$ ist also ein weiterer Fixpunkt gegen den das System unter Renormalisierung strebt.

Nur bei der kritischen Temperatur T_C , wo kritische Fluktuationen auf allen Längenskalen vorherrschen, bleibt das System invariant gegenüber Renormalisierungsgruppentransformationen. Dies kann man sich zu Nutze machen, um den kritischen Punkt, den dritten Fixpunkt, eines Systems zu bestimmen und das Verhalten thermodynamischer Größen in seiner Nähe zu beschreiben.

2.4.2 Statistische Mechanik und Thermodynamik

Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die Thermodynamik des ferroparamagnetischen Phasenübergangs, wie er in [39] beschrieben ist. Es werden die makroskopischen Messgrößen, die zur Beschreibung des Phasenübergangs notwendig sind, eingeführt und der Bezug dieser makroskopischen Größen zu mikroskopischen Mechanismen des Magnetismus hergestellt. Ausführlichere Beschreibungen der statistischen Mechanik und Thermodynamik findet man in [44] und [39].

Zur theoretischen Bestimmung der makroskopischen Eigenschaften magnetischer Modellsysteme ist es zunächst notwendig die (kanonische) Zustandssumme \mathcal{Z} , die von T und dem angelegten Feld H abhängt, oder deren Ableitungen auszurechnen. Sie ist wie folgt definiert:

$$\mathcal{Z}(T, H) = \sum_r e^{-\frac{E_r}{k_B T}} \quad . \quad (2.38)$$

$\mathcal{Z}(T, H)$ ist gleich der Summe aller Zustände r mit der Energie E_r gemäß einer Boltzmann Statistik. Aus der freien Energie

$$\mathcal{F}(T, H) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(T, H) \quad (2.39)$$

lassen sich dann durch Differenzieren alle makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften ableiten (siehe Tabelle 2.1).

Um die makroskopischen thermodynamischen Variablen, wie Magnetisierung und Suszeptibilität, mit dem mikroskopischen Bild des Phasenübergangs aus dem vorangegangenen Abschnitt in Verbindung zu bringen, ist es notwendig die Spin-Spin-Korrelationsfunktion einzuführen [39]:

$$\Gamma(r_i - r_j) = \Gamma_{ij} = \langle J_i J_j \rangle - \langle J \rangle^2 \quad , \quad (2.40)$$

wobei J_i die Größe des Spins i und $\langle \dots \rangle$ die thermischen Mittelwerte darstellen. Zur Vereinfachung gehen wir von einem translationsinvarianten System aus, wo die Korrelationsfunktion nur vom Abstand $r_i - r_j$ zweier Spins abhängt. Weit weg von T_C , also $T \ll T_C$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik: $dU = TdS - MdH$

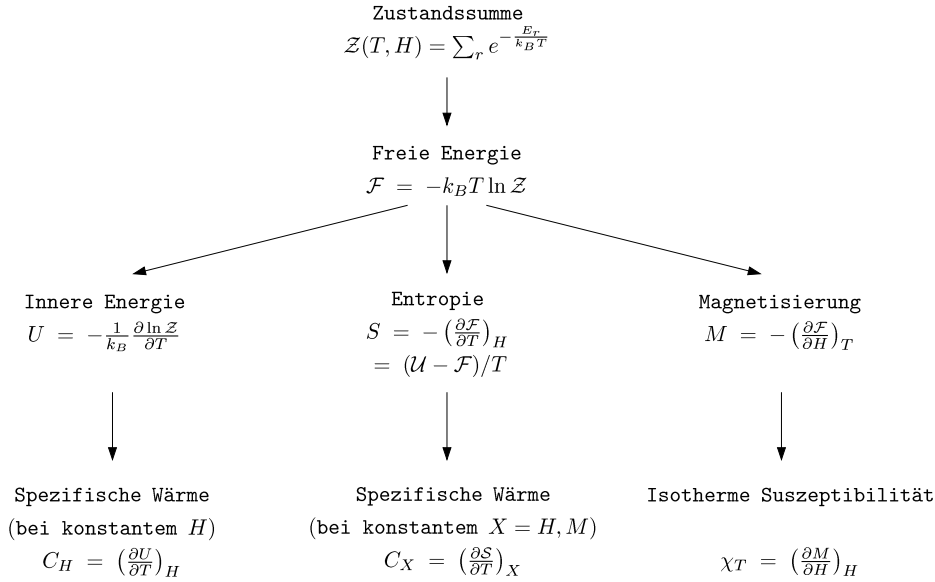


Tabelle 2.1: Überblick über die Zusammenhänge zwischen Zustandssumme, Freier Energie und den thermodynamischen Variablen. Der Term $-pdV$ kann beim Ersten Hauptsatz der Thermodynamik weggelassen werden, da für die hier betrachteten Fälle $V = \text{const.}$ ist (aus [39]).

oder $T \gg T_C$ geht die Korrelationsfunktion gegen 0, wenn $r \rightarrow \infty$ geht und kann durch folgendes Gesetz ausgedrückt werden [39]:

$$\Gamma(r) \sim r^{-\tau} e^{\left(-\frac{r}{\xi}\right)} \quad , \quad (2.41)$$

wobei τ eine Konstante ist. In Gleichung 2.41 wird die im vorangegangenen Abschnitt phänomenologisch eingeführte Korrelationslänge ξ definiert. Am kritischen Punkt gilt jedoch Gleichung 2.41 nicht mehr, denn eine langreichweitige Ordnung bildet sich aus und die Korrelationslänge divergiert [39]. Experimente und exakt lösbare magnetische Modellsysteme zeigen, daß am kritischen Punkt die Korrelationsfunktion folgendermaßen verschwindet:

$$\Gamma(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad , \quad (2.42)$$

wobei η ein sog. kritischer Exponent ist. Es ist möglich, die Spin-Spin-Korrelationsfunktion in Zusammenhang zu bringen mit den Fluktuationen der Magnetisierung und somit mit der Suszeptibilität. Es gilt [39]:

$$\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = \langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 = k_B^2 T^2 \frac{\partial^2}{\partial H^2} \ln Z = k_B T \chi_T \quad . \quad (2.43)$$

Schreibt man die Magnetisierung als Summe über Spins, so erhält man:

$$\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = \sum_i (J_i - \langle J_i \rangle) \sum_j (J_j - \langle J_j \rangle) = \sum_{ij} \Gamma_{ij} \quad . \quad (2.44)$$

Nahe dem kritischen Punkt kann man in einem translationsinvariantem System die Summation durch eine Integration ersetzen, wenn man voraussetzt, daß in der Nähe des Phasenübergangs die Gitterstruktur keine Rolle spielt:

$$\sum_{ij} \Gamma_{ij} = N \sum_i \Gamma_{i0} \sim N \int \Gamma(r) r^{d-1} dr \quad . \quad (2.45)$$

Die magnetische Suszeptibilität kann also durch die Korrelationsfunktion folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\chi_T \sim N \int \Gamma(r) r^{d-1} dr \quad , \quad (2.46)$$

was eine Brücke schlägt zwischen dem mikroskopischen Bild und makroskopischen thermodynamischen Variablen. Eine Divergenz von χ_T bei T_C bringt mit sich, daß die Korrelationsfunktion mindestens so langreichweitig wird, daß das Integral in 2.46 ebenfalls divergiert. Der kritische Exponent η muß somit mindestens 2 sein. Nach Gleichung 2.43 geht eine Divergenz von χ_T immer einher mit der Divergenz der Fluktuationen der Magnetisierung.

2.4.3 Klassifizierung des ferro-paramagnetischen Phasenübergangs und kritische Exponenten

Der Ordnungsparameter des ferro-paramagnetische Phasenübergangs, die Magnetisierung, ändert sich kontinuierlich, und somit läßt sich dieser Übergang als kontinuierlicher Phasenübergang klassifizieren [41]. In Abbildung 2.10 sind die thermodynamischen Variablen Magnetisierung (erste Ableitung von \mathcal{F}), magnetische Suszeptibilität (zweite Ableitung von \mathcal{F}) und die spezifische Wärme (erste Ableitung der Entropie) bei Feldern $H < 0$, $H = 0$ und $H > 0$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie sich leicht aus dem Phasendiagramm in Abbildung 2.6 erkennen läßt, findet der eigentliche Phasenübergang nur bei $H = 0$ statt. Für $H \neq 0$ ist die Magnetisierung $M(T)$ eine stetige Funktion der Temperatur, die bei $T = 0$ ihr Maximum erreicht, wenn alle Spins in eine Richtung zeigen. Bei $H = 0$ gibt es keine bevorzugte Richtung der Spins, jedoch reicht ein infinitesimal kleines Feld aus, um unterhalb von T_C eine Nettomagnetisierung zu bewirken. Für die zweite Ableitung der Freien Energie, also für die Suszeptibilität, bedeutet dies bei $H = 0$ eine Divergenz. Bei $H \neq 0$ verschwindet diese Divergenz und man beobachtet eine verrundete kontinuierlich verlaufende $\chi(T)$ -Kurve. Die erste Ableitung der Freien Energie nach der Temperatur, also die Entropie, zeigt bei T_C einen Sprung, was sich in einer Divergenz der Wärmekapazität manifestiert.

Das Verhalten dieser thermodynamischen Variablen läßt sich durch Potenzgesetze sehr gut beschreiben. Während diese Potenzgesetze zunächst aus einer rein phänomenologischen

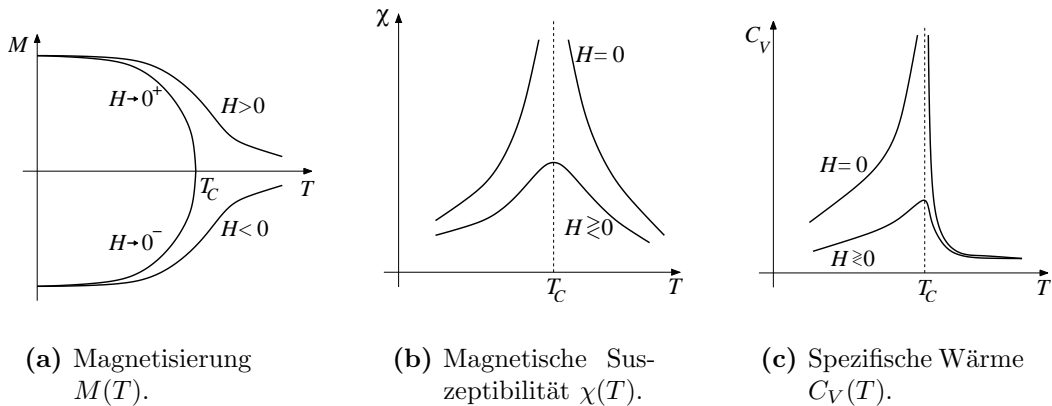


Abbildung 2.10: Magnetisierung M , magnetische Suszeptibilität χ und spezifische Wärme C_V am kritischen Punkt. Bei Feldern $H \neq 0$ verschwinden der Sprung in der Magnetisierung und die Divergenzen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme. Alle Variablen werden zu kontinuierlichen Funktionen der Temperatur.

Spezifische Wärme ($H = 0$)	$C_H \sim t ^{-\alpha}$
Magnetisierung ($H = 0$)	$M \sim (-t)^\beta$
Suszeptibilität ($H = 0$)	$\chi_T \sim t ^{-\gamma}$
Kritische Isotherme ($t = 0$)	$H \sim M ^\delta$
Korrelationslänge	$\xi \sim t ^{-\nu}$
Paar-Korrelationsfunktion bei $t = 0$	$\Gamma(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}$

Tabelle 2.2: Thermodynamische Variablen und ihre kritischen Exponenten.

Beobachtung heraus zweckmäßig erschienen, hat die Renormierungsgruppentheorie diesen funktionellen Verlauf bestätigt. Die thermodynamischen Variablen folgen in der Nähe von T_C Potenzgesetzen in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur (siehe Tabelle 2.2)

$$t = \frac{T - T_C}{T_C} \quad . \quad (2.47)$$

2.4.4 Universalität und Skalenrelationen

Während T_C in sehr starkem Maße von den Details der interatomaren Wechselwirkungen abhängt (vgl. Gleichung 2.30) zeigen die kritischen Exponenten lediglich eine Abhängigkeit von folgenden, wenigen fundamentalen Eigenschaften. Für Systeme mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen¹ sind diese

¹Darüber hinaus muß in bestimmten Materialien der Einfluß an langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mitberücksichtigt werden.

Universalitätsklasse	d	n	α	β	γ	δ	ν	η
Ising (uniaxial)	2	3	0 (log.)	1/8	7/4	15	1	1/4
Ising (uniaxial)	3	1	0.10	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04
Heisenberg (isotrop)	3	3	-0.21	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04
Mean Field			0	1/2	1	3	1/2	0

Tabelle 2.3: Kritische Exponenten einiger Modellsysteme mit kurzreichweiti-ger Wechselwirkung [39].

- die Dimensionalität d des Raumes,
- die Anzahl n an Freiheitsgraden des Ordnungsparameters.

Dies ermöglicht die Einteilung verschiedenster Ferromagnete in bestimmte Universalitätsklassen. Die kritischen Exponenten der verschiedenen Universalitätsklassen können mithilfe einfacher magnetischer Modelle berechnet werden. Ist der Freiheitsgrad n der Spins lediglich 1, so sind für jeden Spin nur die Werte +1 (up) und -1 (down) möglich. Ein solches System nennt man, wie bereits schon erwähnt, Ising oder uniaxiales Spinsystem. Bei $n = 2$ können sich die Spins in einer Ebene ausrichten und man spricht von einem XY-Modell. Haben die Spins die Freiheit sich in alle 3 Raumrichtungen beliebig orientieren zu können ($n = 3$), hat man es mit einem Heisenberg oder isotropen Spinsystem zu tun. Beispiele für Ising Magnete sind z.B. Materialien mit einer hohen magnetokristallinen Anisotropie entlang einer kristallographischen Achse, wie beispielsweise Cobalt. In dünnen magnetischen Filmen ist die Magnetisierungsrichtung der Spins durch die Formanisotropie des Films meist in die Filmebene gebannt. Dies sind typische Beispiele von XY-Systemen. Heisenberg-Magnete sind typischerweise isotrope Magnete mit einer sehr geringen magnetokristallinen Anisotropie.

Diese einfachen Modellsysteme können zwar nicht immer exakt gelöst werden, jedoch können mithilfe numerischer Methoden die kritischen Exponenten dieser Systeme in beliebiger Genauigkeit berechnet werden. Sehr genaue Messungen an verschiedensten Materialien bestätigen diese Universalität der Exponenten. Die Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die kritischen Exponenten verschiedener Universalitätsklassen. Mit dieser Vorstellung von kritischem Verhalten lassen sich auch die kritischen Exponenten der *Mean Field*-Theorie sehr leicht berechnen und sind ebenfalls in Tabelle 2.3 aufgeführt.

In Systemen, in denen in der Nähe des kritischen Punktes die dipolaren Wechselwirkungen der Spins die kurzreichweitige Austauschwechselwirkung dominieren, kann das kritische Verhalten stark von dem in den Tabellen 2.2 und 2.3 beschriebenen abweichen. Während die Berücksichtigung langreichweitiger dipolarer Wechselwirkungen in einem Modellsystem eines isotropen Ferromagneten nur zu einer sehr kleinen Beeinflussung der kritischen Exponenten im Vergleich zum System mit ausschließlich kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen führt, sorgen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in einem uniaxialen System für *Mean Field*-kritisches Verhalten mit sog. logarithmischen Korrekturen [45]. Beispiels-

weise zeigt die Suszeptibilität eines uniaxial, dipolaren Ferromagneten folgendes kritische Verhalten:

$$\chi(t) \sim |t|^{-\gamma} \ln |t|^{1/3} \quad . \quad (2.48)$$

Ein weiterer Punkt, der bei der Untersuchung des kritischen Verhaltens realer Substanzen zu beachten ist, ist die Tatsache, daß viele Materialien weder strikt isotrop noch unendlich anisotrop sind. Systeme mit einer sehr schwachen Anisotropie zeigen in der Nähe von T_C oftmals kein eindeutiges kritisches Verhalten [39]. Das kritische Verhalten solcher Ferromagnete ist im allgemeinen sehr kompliziert. Man beobachtet bei Annäherung an T_C oft mehrere Übergänge der Exponenten eines Modellsystems in ein anderes. Als uniaxial, dipolarer Ferromagnet zeigt beispielsweise Gadolinium sehr nahe bei T_C das kritische Verhalten eines MF-Magneten, das aber bei einer bestimmten Temperatur ($t = 2 \times 10^{-3}$) in das kritische Verhalten eines isotrop, dipolaren Ferromagneten wechselt [46]. Bei welchen Temperaturen solche Übergänge stattfinden, hängt immer vom Verhältnis der dipolaren Wechselwirkung zur Austauschwechselwirkung bzw. von der Stärke der Anisotropie ab [39].

Ein weiteres, sehr wichtiges Ergebnis der Skaleninvarianz in der Renormierungsgruppentheorie ist die Tatsache, daß die kritischen Exponenten nicht unabhängig voneinander sind. Sie sind durch die sog. Skalenrelationen miteinander verknüpft, die im Folgenden zusammengefaßt sind [39]:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (2.49)$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.50)$$

$$2 - \alpha = d\nu \quad (2.51)$$

d ist hier wieder die Dimensionalität des Raumes.

2.4.5 Generalisierte Arrott Plots

Aus Tabelle 2.3 ist ersichtlich, daß das durch die Weissische (*Mean Field*) Theorie beschriebene, kritische Verhalten am ferro-paramagnetischen Phasenübergang anders ist, als man es von realen Ferromagneten erwarten würde. So ist z. B. der kritische Exponent γ der magnetischen Suszeptibilität der Mean Field-Theorie gerade 1, man erwartet aber für die meisten realen Systeme, daß γ entweder bei 1.24 oder 1.39 liegt. Eine direkte Folge davon ist, daß man beim Auftragen der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten isothermen Magnetisierungskurven (Arrott-Plots) keine Geraden erhält. A. Arrott und J. E. Noakes haben in [47] die sog. *equation of state* entwickelt, die es erlaubt die isothermen Magnetisierungskurven mittels der richtigen Wahl der kritischen Exponenten γ und β als Geraden aufzutragen:

$$\left(\frac{H}{M(T, H)} \right)^{1/\gamma} = t + \left(\frac{M(T, H)}{M_1} \right)^{1/\beta} \quad . \quad (2.52)$$

H ist dabei das angelegte Magnetfeld, M die Magnetisierung in Richtung des Magnetfeldes, t die in Gleichung 2.47 definierte reduzierte Temperatur und M_1 eine Konstante. γ

und β sind so zu wählen, daß Plots von $M^{1/\beta}$ gegen $(H/M)^{1/\gamma}$ bei konstanter Temperatur Geraden ergeben. Diese Technik wird heutzutage als Standardtechnik benutzt, um T_C zu bestimmen. Die kritischen Exponenten γ und β lassen sich mit dieser Methode nicht exakt bestimmen, weil die Wertebereiche für γ und β sehr groß sind, in denen die Daten sich als Geraden darstellen lassen. Mithilfe einer solchen Auftragung läßt sich jedoch die Plausibilität von kritischen Exponenten bzw. der Universalitätsklasse überprüfen. Auch hier zeigen die Daten für sehr kleine Felder immer eine Krümmung, die aber unberücksichtigt bleiben darf [31].

2.5 Besonderheiten der Seltenen Erde Gadolinium

In dieser Arbeit wurde Gadolinium (Gd) hinsichtlich seines kritischen Verhaltens am Phasenübergang vom ferro- zum paramagnetischen Zustand untersucht. Gd zählt zur Gruppe der *Seltenen Erden*. In der festen Phase bildet Gd im thermischen Gleichgewicht eine hexagonale Kristallstruktur (hcp). Es existiert allerdings noch eine metastabile Phase, in der Gd eine kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (fcc) annimmt [48]. In der Tat konnte ein geringer Anteil an fcc-Gd in den in dieser Arbeit hergestellten Proben durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden, worauf noch näher in den experimentellen Ergebnissen eingegangen wird.

Der Gd-Einkristall ist unterhalb der Curietemperatur von ca. 292 K ferromagnetisch. Es ist nach Eisen, Cobalt und Nickel das vierte Element, das als ferromagnetisch identifiziert worden ist [49]. Im Gegensatz zu den erwähnten Übergangsmetallen, bei denen die Elektronen der äußeren 3D-Schale Träger des magnetischen Moments sind, ist das magnetische Moment von Gd im Spinmoment $S_{7/2}$ der 4f Elektronen relativ nahe am Kern lokalisiert [28]. In Gd kommt eine Kopplung der atomaren magnetischen Momente dadurch zustande, daß das magnetische Moment der Atomrümpfe die Leitungselektronen polarisiert, die dann wiederum die magnetischen Momente benachbarter Atome ausrichten [32]. Dieser Mechanismus ist in der Literatur als RKKY-Wechselwirkung bekannt, nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida [28]. Ein besonderes Merkmal dieser Austauschwechselwirkung ist der oszillatorische Charakter des Austauschintegrals. Die Abhängigkeit des Austauschintegrals A vom Abstand r zweier wechselwirkender magnetischer Momente kann nach [50] im Rahmen eines freien Elektronenmodells durch folgenden Term beschrieben werden:

$$A \propto \frac{\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(2k_F r)^4} . \quad (2.53)$$

k_F ist hierbei der Radius der Fermikugel. Die Abbildung 2.11 zeigt einen Plot des Austauschintegrals der RKKY-Wechselwirkung in Gd, wie es in [27] und [51] vorgeschlagen wird ($k_F = 1.23 \text{ \AA}^{-1}$). In dieser Abbildung werden die Möglichkeiten der magnetischen Ordnungsphänomene in Materialien wie Gd deutlich: je nachdem wie groß der Abstand benachbarter Momente ist, kann die Ordnung ferromagnetisch ($A < 0$) oder antiferromagnetisch ($A > 0$) sein. Im allgemeinen wird der Abstand durch die

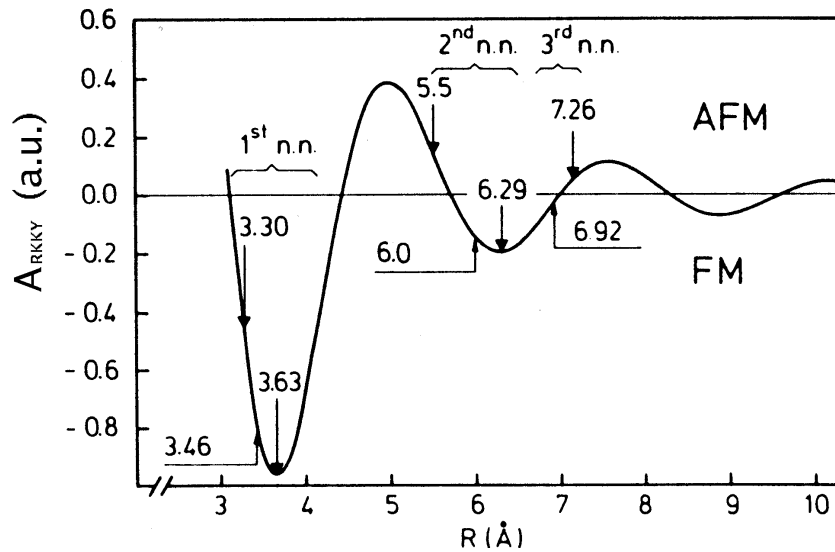


Abbildung 2.11: Austauschintegral der RKKY-Wechselwirkung A_{RKKY} bei Gadolinium als Funktion des Abstands R für $k_F = 1.23 \text{ \AA}$ [51]. Die Abstände der ersten, zweiten und dritten nächsten Nachbarn in hexagonalem Gd sind eingezeichnet. Negative Werte des Austauschintegrals haben eine ferromagnetische, positive Werte eine antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente zur Folge.

Kristallstruktur — d.h. den Gittertyp zusammen mit den entsprechenden Gitterparametern — bestimmt. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben sind durch einen hohen Anteil an Korngrenzen charakterisiert, in deren Kernbereich eine Störung der kristallinen Ordnung vorliegt [52]. Deshalb gibt es in einer Korngrenze immer ein Spektrum von Nicht-Gleichgewichts-Gitterabständen, welches zu einer Störung des abstands-sensitiven Kopplungsmechanismus führen kann.

Das stark lokalisierte, atomare magnetische Moment Gadoliniums resultiert einzig und allein aus dem Eigendrehimpuls der $4f$ Elektronen ($S = 7/2$). Das Bahndrehmoment ist Null ($L = 0$) und die $4f$ -Schale hat nahezu sphärische Symmetrie, was eine relativ schwache magnetokristalline Anisotropie zur Folge hat [28]. Gd sollte folglich relativ leicht durch ein äußeres Magnetfeld in die Sättigung gebracht werden können. Experimentelle Untersuchungen an Gd-Einkristallen zeigen, daß Gd hinsichtlich seiner magnetokristallinen Anisotropie eine sehr komplexe Temperaturabhängigkeit zeigt [53]. Gd bevorzugt unterhalb 240 K eine um 70° zur c -Achse der hexagonalen Kristallstruktur verkippte leichte Achse, wobei allerdings im Temperaturbereich zwischen 165 K und 225 K die Basalebene für die Magnetisierung energetisch am günstigsten ist. Im ferromagnetischen Bereich oberhalb von 240 K bildet bei Gd die c -Achse die leichte Achse. In diesem Zusammenhang zeigt Gd eine — wie später noch gezeigt wird — für sein kritisches Verhalten sehr wichtige Besonderheit. Seine magnetokristalline Anisotropie verschwindet nicht bei T_C sondern

ist endlich [53]. Die Ursache hierfür liegt im Ursprung der Anisotropie verborgen. Wie bereits im Abschnitt 2.3.4 näher erläutert, kann eine magnetokristalline Anisotropie aus der Bandstruktur herrühren, was eine anisotrope Austauschwechselwirkung benachbarter atomarer Momente bewirkt, und/oder eine Folge dipolarer Wechselwirkungen aufgrund spezieller Gittersymmetrien sein. Im allgemeinen verschwinden Anisotropien aufgrund einer anisotropen Austauschwechselwirkung bei T_C [28], jedoch eine Anisotropie aufgrund dipolarer Wechselwirkungen nicht. Fujiki *et al.* haben in [38] gezeigt, daß *langreichweitige Dipol-Dipol Wechselwirkungen* zwischen den magnetischen Momenten auf einem hcp-Kristallgitter die c -Achse als leichte Richtung für die Magnetisierung favorisieren, wenn das Verhältnis c/a der Gitterparameter unter dem idealen Wert von 1.63 liegt. Im Fall von Gd liegt in der Nähe von T_C das Verhältnis der Gitterparameter bei 1.59 [38]. In der Tat konnte der Einfluss der kristallinen Anisotropie auf das kritische Verhalten mittels Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität an Gadolinium-Einkristallen bestätigt werden [54, 55].

Gadolinium ist in der Vergangenheit ein sehr beliebtes Modellsystem für die Untersuchungen des kritischen Verhaltens gewesen, nicht allein deshalb, weil seine ferroparamagnetische Übergangstemperatur bei ca. 292 K, also Raumtemperatur, liegt, sondern auch, weil es wegen seines verschwindenden Bahndrehmoments als „einfaches“ magnetisches Modellsystem galt. Die stark lokalisierten magnetischen Momente der $4f$ Elektronen sind im wesentlichen isotrop durch RKKY-Wechselwirkung miteinander gekoppelt, und man erwartete deshalb die kritischen Exponenten eines isotropen 3D-Heisenberg-Magneten mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Allerdings zeigen die eben erwähnten Untersuchungen, daß Gadolinium bei T_C eine uniaxiale Anisotropie zeigt. Trotz sehr schwacher Anisotropie könnte sich Gadolinium am kritischen Punkt wie ein uniaxialer 3D-Ising-Magnet verhalten. Jedoch erwies sich die Bestimmung der kritischen Exponenten bisher als sehr schwierig. Oft ermittelten Experimentatoren Exponenten, die sich nicht eindeutig einer Universalitätsklasse zuweisen ließen oder gegen die Skalenrelationen verstoßen. Erst die Arbeiten von Srinath, Kaul und Kronmüller konnten die Unstimmigkeiten der vergangenen Untersuchungen aufklären [56, 57].

Renormalisierungsgruppenberechnungen an Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen unter Berücksichtigung zusätzlicher langreichweitiger, dipolarer Wechselwirkungen belegen, daß dipolare Wechselwirkungen das kritische Verhalten eines isotropen Heisenberg-Spinsystems ($d = n = 3$) kaum beeinflussen [45]. Das kritische Verhalten eines solchen *isotrop dipolaren* (ID) Ferromagneten entspricht dem eines 3D-Heisenberg Magneten. Jedoch können dipolare Wechselwirkungen aufgrund der Gitterstruktur (beispielsweise in einem hexagonalen Gitter) zu einer uniaxialen Anisotropie atomarer magnetischer Momente führen [38]. Ein solches System, das in der Literatur als *uniaxial dipolarer* (UD) Ferromagnet bezeichnet wird, zeigt nicht das typische kritische Verhalten eines uniaxialen Ising-Spinsystems ($d = 3, n = 1$), in dem nur kurzreichweitige Wechselwirkungen berücksichtigt sind. Vielmehr ist sein kritisches Verhalten durch mehrere Übergänge kritischer Bereiche gekennzeichnet [46]. In unmittelbarer Nähe von T_C verhält sich ein UD-Ferromagnet wie ein *Mean Field* (MF)-Magnet, wobei logarithmische Korrekturen zu berücksichtigen

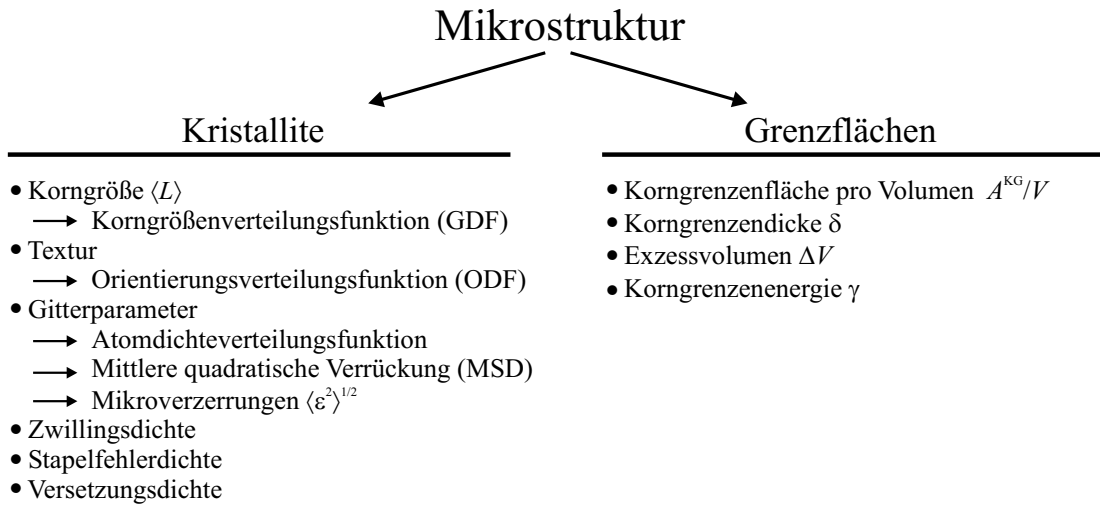


Tabelle 2.4: Parameter zur Beschreibung der Mikrostruktur eines polykristallinen Materials.

sind. Für die magnetische Suszeptibilität bei T_C gilt dann:

$$\chi(t) \sim |t|^{-\gamma} |\ln |t||^{1/3} \quad , \quad (2.54)$$

wobei $\gamma = 1$ und $t = \frac{T-T_C}{T_C}$ die reduzierte Temperatur bezeichnet. Mit zunehmendem Abstand zu T_C findet dann ein Übergang zu ID kritischem Verhalten und schließlich zu einem Gausschen Regime statt [46].

Durch sehr präzise Messungen der ac-Suszeptibilität und der Magnetisierung an hochreinen Gd-Einkristallen konnte in den Arbeiten [56, 57] gezeigt werden, daß Gd zur Gruppe der UD Ferromagnete zählt. Sehr nahe um T_C ($5.1 \times 10^{-5} \leq t \leq 2.1 \times 10^{-3}$) zeigt Gd das kritische Verhalten eines MF Magneten mit logarithmischen Korrekturen. Bei einer sehr scharf definierten Temperatur ($t = 2.05 \times 10^{-3}$) findet ein Übergang von UD zu ID mit 3D-Heisenberg Exponenten statt gefolgt von einem kontinuierlichen Übergang zu Gausschen Exponenten.

2.6 Nanokristalline Bulk-Materialien

Ein polykristalliner Festkörper ist ein mikrostrukturell heterogenes Material, indem die Körner (Kristalle) in einem Netzwerk von Korngrenzen eingebettet sind. Zur genauen Beschreibung der Mikrostruktur sind somit Informationen die Kristalle/Körner sowie die Korngrenzen betreffend notwendig. In Tabelle 2.4 sind die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Mikrostruktur zusammengefasst. Der wohl für diese Arbeit wichtigste ist die strukturelle Korrelationslänge im Material, d.h. die mittlere Kristallitgröße. Sie wird hier durch die durchschnittlichen Schnittlänge (mean intercept length) $\langle L \rangle$ ausgedrückt und liegt bei einem nanokristallinen Material im Nanometerbereich. Da im allgemeinen bei einem polykristallinen Material nicht alle Körner von gleicher Größe sind, ist in diesem

Zusammenhang die Korngrößenverteilungsfunktion (GDF = grain-size distribution function) ein weiterer Parameter, der die Mikrostruktur beschreibt. Sie gibt an, mit welcher relativen Häufigkeit Korngrößen im Material vorkommen. Die Verteilung der Kornorientierungen bezüglich eines ortsfesten Laborkoordinatensystems kann auch von großem Interesse sein, insbesondere dann, wenn bestimmte Kornorientierungen bevorzugt auftreten. Solche Texturen werden durch die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF = orientation distribution function) charakterisiert. Das Kristallgitter der Kristallite wird in erster Linie durch die Kristallstruktur und den/die Gitterparameter gegeben. Proben, insbesondere nanokristalline Materialien, setzen sich jedoch nie aus perfekten Einkristallen zusammen. Störungen der atomaren Nahordnung in den Kristalliten drücken sich in der Atomdichteverteilungsfunktion aus. Abweichungen der Atome von ihrer Gleichgewichtspositionen durch dynamische Effekte, beispielsweise aufgrund thermisch induzierter Gitterschwingungen, werden durch die Bestimmung der mittleren quadratischen Verrückung von Gitteratomen (MSD = mean square displacement) charakterisiert. Vorwiegend nach mechanischer Bearbeitung eines Materials, z.B. durch Pressen, Dehnen oder Mahlen, beobachtet man Mikroverzerrungen in den Kristalliten. Die Mikroverzerrung ist die mittlere Variation von Gitterebenenabständen. Sie stellt ein weiteres strukturelles Merkmal der Kristalle eines nanokristallinen Materials dar. Andere Gitterfehler werden durch die Größen Zwillings-, Stapelfehler- und Versetzungsdichte ausgedrückt.

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur im Hinblick auf die Korngrenzen ist der Anteil an Korngrenzfläche pro Volumen A^{KG}/V ein sehr wichtiger Parameter, der über eine stereologische Identität, auf die im folgenden Abschnitt noch näher eingegangen wird, mit dem mittleren Korndurchmesser $\langle L \rangle$ verknüpft ist [58]. Eine Korngrenze ist kein zweidimensionales Objekt, sondern ihr kann eine Dicke δ zugeordnet werden. Da in einer Korngrenze die atomare Dichte geringer ist als in einem Einkristallgitter, ist in ihr Exzessvolumen ΔV^{KG} gespeichert. Aus einer thermodynamischen Betrachtungsweise heraus stellen die Korngrenzen eines polykristallinen Material immer eine Erhöhung der inneren Energie im Vergleich zum Einkristall dar. Diese Erhöhung wird durch die spezifische Korngrenzenenergie γ ausgedrückt [59].

Bisher wurde zur Beschreibung der Mikrostruktur eines polykristallinen Materials die strukturellen Eigenschaften der Kristalle selbst und die der Korngrenzflächen herangezogen. Im Volumen ist ein polykristallines Material aber auch durch Bereiche charakterisiert, wo drei Körner bzw. drei Korngrenzflächen aneinandertreffen. Es ist vorstellbar, daß in diesen *Tripellinien* andere strukturellen Gegebenheiten vorherrschen als in den Grenzenflächen zweier benachbarter Kristallite. Analog zu den Korngrenzen können auch die Tripellinien charakterisiert werden durch den Tripellinienlängenanteil pro Volumen L^{TL}/V , das in ihr gespeicherte Exzessvolumen ΔV^{TL} und die spezifische Tripellinienenergie τ .

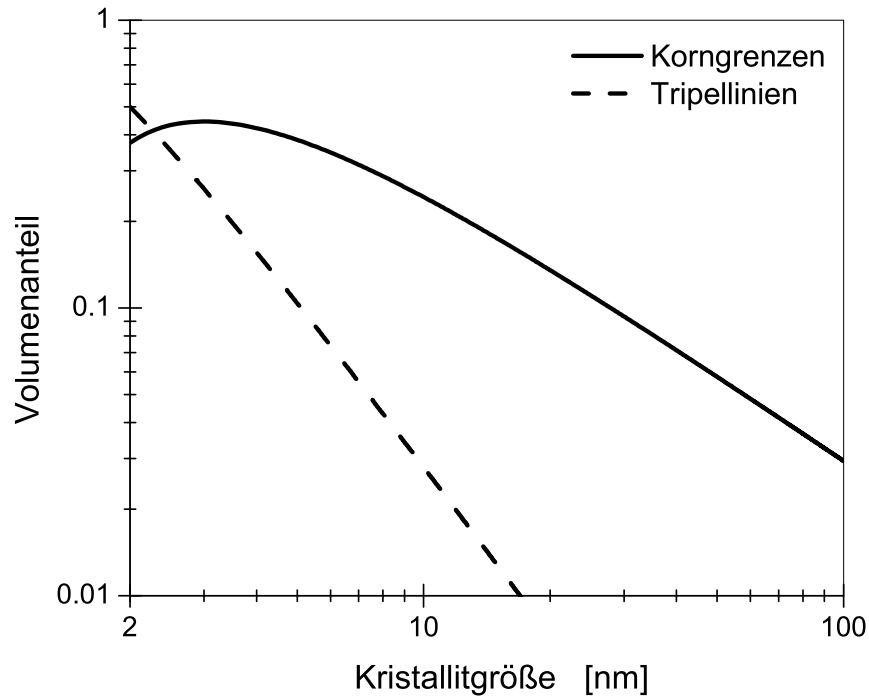


Abbildung 2.12: Die Volumenanteile an Korngrenzen und Tripellinien in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße für eine angenommene Korngrenzdicke von $\delta = 1\text{nm}$ nach [60].

2.6.1 Stereologische Identitäten

Gerade in Materialien mit besonders kleinen Kristalliten erwartet man einen großen Volumenanteil an Korngrenzen und Tripellinien. Ersichtlich wird dies aus der folgenden stereologischen Identität:

$$\frac{A^{\text{KG}}}{V} = \frac{2}{\langle L \rangle} \quad , \quad (2.55)$$

die die mittlere Schnittlänge $\langle L \rangle$ der Kristallite in Bezug zur Grenzenfläche A^{KG} pro Volumen V der Bulk-Probe bringt [58]. Möchte man eine ähnliche stereologische Identität für die Länge der Tripellinien L^{TL} pro Volumen herleiten, ist es notwendig, eine raumfüllende, geometrische Form für die Kristalle der Probe anzunehmen. Im Anhang A wird ein abgeschnittener Oktaeder als Form angenommen und dadurch folgende Identität gewonnen:

$$\frac{L^{\text{TL}}}{V} = \frac{3}{\langle L \rangle^2} \quad . \quad (2.56)$$

Damit lassen sich die Volumenanteile der Korngrenzen und der Tripellinien durch die Ermittlung der mittleren Korngröße und die Annahme einer mittleren Grenzflächen- und Tripelliniendicke δ bestimmen. Palumbo *et al.* haben in [60] diese Volumenanteile für $\delta = 1\text{ nm}$ ausgerechnet (Abbildung 2.12). Man kann deutlich erkennen, daß gerade bei

mittleren Kristallitgrößen unter 10 nm der Volumenanteil an Korngrenzen 30-40% betragen kann und der Anteil an Tripellinien in die Größenordnung des Volumenanteils der Korngrenzen vordringt. Daher sind die Volumenanteile von Korngrenzen und Tripellinien ein wichtiges Merkmal, das die Struktur nanokristalliner Materialien beschreibt.

2.6.2 Grenzflächen- und Tripellinienspannungen in Festkörpern

Es ist allgemein bekannt, daß in der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten oder an der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser eines Wassertropfens tangential zur Grenzfläche Spannungen herrschen, die einen hydrostatischen Druck auf die Flüssigkeiten bewirken. Der Druckunterschied Δp beispielsweise am Ort einer Grenzfläche zwischen einem Tropfen und der umliegenden Emulsion kann durch die sog. Young-Laplace-Gleichung [61]

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.57)$$

ausgedrückt werden, wobei R_1 und R_2 die Krümmungsradien der Grenzfläche sind und γ die Grenzflächenenergie, die im Falle einer Flüssigkeit gerade gleich der Grenzflächenspannung ist [21]. Die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit ist aufgrund dessen eine skalare Größe, die immer positiv ist.

Aber auch in Festkörpern gibt es Grenzbereiche, wie z.B. die Grenzflächen zwischen verschieden orientierten Kristalliten oder die Tripellinien in einem polykristallinen, einkomponentigen Material. Auch hier wirken tangential zur Grenzfläche orientierte Spannungen, die im mechanischen Gleichgewicht durch Volumenspannungen der Kristalle kompensiert werden [21]. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten können Spannungen im Festkörper jedoch positiv oder negativ sein und somit eine Kompaktierung oder Ausdehnung der Kristalle bewirken [21]. Ein anderer wichtiger Unterschied zu Flächenspannungen bei Flüssigkeiten ist, daß bei Festkörpern keine Notwendigkeit besteht, daß die Spannungen einen hydrostatischen Druck auf die Kristalle bewirken. Mittels des Prinzips der virtuellen Arbeit gelang es Weissmüller und Cahn [21] eine Kapillargleichung zu entwickeln, die den über das ganze Probenvolumen gemittelte, in einer Grenzfläche induzierten Druck $\langle \Delta p \rangle_V$ in Beziehung setzt zum Anteil an Korngrenzenflächen pro Volumen A^{KG}/V und den Volumenanteil an Tripellinien pro Volumen L^{TL}/V

$$\langle \Delta p \rangle_V = \frac{2}{3} \frac{A^{KG}}{V} \langle f \rangle_A + \frac{1}{3} \frac{L^{TL}}{V} \langle l \rangle_L \quad . \quad (2.58)$$

In dieser Gleichung ist die Grenzflächenspannung f definiert als die Ableitung der spezifischen Grenzflächenenergie γ nach einer grenzflächenelastischen Dehnung e_{ij} :

$$f_{ij} = \frac{\partial \gamma}{\partial e_{ij}} \quad . \quad (2.59)$$

Setzt man voraus, daß die Grenzflächenspannung gemittelt über alle Grenzflächen der Probe isotrop wirkt, so wird aus diesem Tensor die skalare Größe der isotropen, flächenge-mittelten Grenzflächenspannung $\langle f \rangle_A$, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem ob

System	Flächenspannung $\langle f \rangle_A$ in N/m	Referenz
Ir (100)	10.10	[63]
Pt (100)	8.10	[63]
Au (100)	4.56	[63]
Au (111)	2.77	[63]
Ag (100)	2.80	[63]
Ag/Ni (111)	-2.02	[64]
Ag/Cu (111)	-3.19	[65]
Au/Ni (111)	-2.69	[66]
Ag/Ni (111)	-2.02	[67]

Tabelle 2.5: Flächenspannungen in verschiedenen Dünnschichtsystemen. Die Flächenspannung der einkomponentigen Systeme ist eine Oberflächenspannung (Grenzfläche Luft-Dünnschicht). Die Flächenspannung der zweikomponentigen Systeme ist die jeweilige Grenzflächenspannung.

sie im Mittel eine Dehnung oder Kompression der Grenzfläche bewirkt: ²

$$2 \langle f \rangle_A = \langle \text{Spur}(f_{ij}) \rangle_A = \left\langle \text{Spur} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial e_{ij}} \right) \right\rangle_A . \quad (2.60)$$

Analog zur Definition der Grenzflächenspannung ist die Linienspannung l definiert als die Ableitung der spezifischen Tripellinienenergie nach einer längenelastischen Dehnung. Folglich ist $\langle l \rangle_L$ die skalare Größe der isotropen, über alle Tripellinien gemittelte Linienspannung, die natürlich auch positiv oder negativ sein kann und in diesem Modell als unabhängig von der Grenzflächenspannung betrachtet werden darf [62].

Somit ist der in einem Festkörper durch Grenzflächen- und Linienspannungen induzierte Druck (Gleichung 2.58) keine lokale Größe wie in der Young-Laplace-Gleichung 2.57 sondern eine über die ganze Probe gemittelte Größe. Dies wird auch von der Tatsache getragen, daß $\langle \Delta p \rangle_V$ in 2.58 nicht von der Form der Grenzfläche abhängt, wie im Falle der Flüssigkeiten vom Krümmungsradius, sondern nur vom Volumenanteil an Grenzflächen und Tripellinien.

Aus Messungen an Filmen und Multilayer-Systemen weiß man, daß die Grenzflächenspannung $\langle f \rangle_A$ im Bereich von einigen Newton pro Metern liegen kann (Tabelle 2.5). Flächenspannungen in den Grenzen zwischen verschiedenen orientierten Kristalliten in 3D-Bulk-Materialien wurden auch gemessen. Birringer *et al.* berichten in [68–70] von einem Wert von 0.8 N/m für die mittlere Grenzflächenspannung in Palladium, nachgewiesen in nanokristallinem Proben. Tripellinienspannungen konnten bisher noch nicht beobachtet werden. Gerade nanokristalline Bulk-Materialien eignen sich sehr gut, den Einfluß der

²Der Faktor 2 wurde aufgrund des zweidimensionalen Charakters der Grenzfläche eingeführt [21].

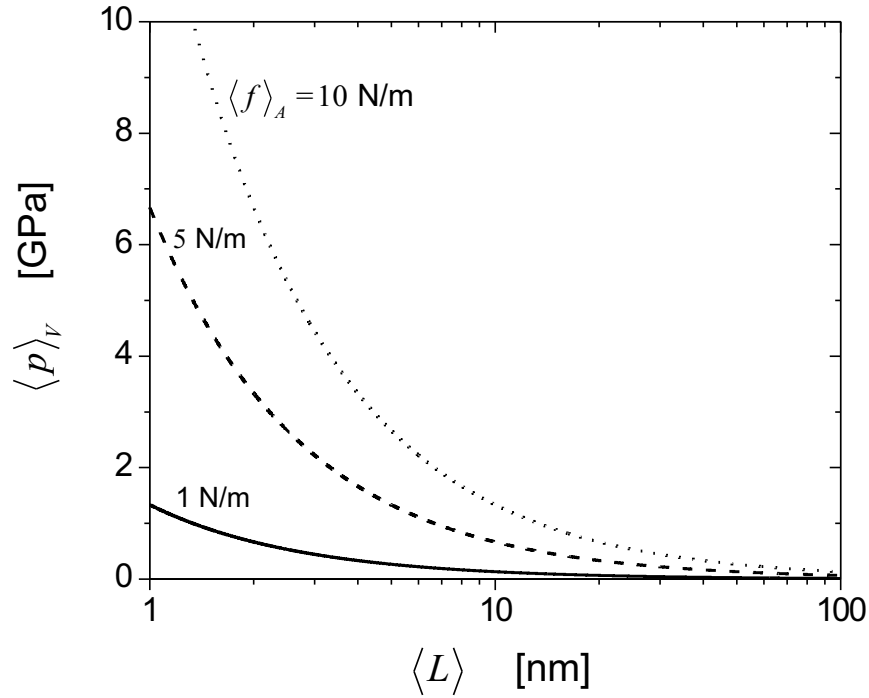


Abbildung 2.13: Durch Grenzflächenspannungen induzierte Drücke in Nanomaterialien. Für verschiedene Werte für die Grenzflächenspannung und unter Vernachlässigung der Tripellinienspannung ist hier die Abhängigkeit des spannungs-induzierten Drucks $\langle \Delta p \rangle_V$ von der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ aufgetragen.

Grenzflächen- und Linienspannungen zu studieren, weil sie einen hohen Anteil an Grenzflächen bzw. Tripellinien aufweisen und somit der dadurch induzierte Druck vergleichsweise sehr hoch ist. Setzt man in die Kapillargleichung 2.58 die stereologischen Identitäten für die Volumenanteile an Grenzflächen 2.55 und Tripellinien 2.56 ein, so ergibt sich:

$$\langle \Delta p \rangle_V = \frac{4}{3} \langle f \rangle_A \frac{1}{\langle L \rangle} + \langle l \rangle_L \frac{1}{\langle L \rangle^2} \quad . \quad (2.61)$$

Die daraus resultierenden Drücke sind in Abbildung 2.13 für verschiedene Werte von $\langle f \rangle_A$ und unter Vernachlässigung der Tripellinienspannung ($\langle l \rangle_L = 0$) ausgerechnet. Man erkennt deutlich, daß für Grenzflächenspannungen von einigen N/m in nanokristallinen Materialien Drücke von einigen GPa induziert werden können. Aus diesem Grund ist auch zu berücksichtigen, daß durch solch hohen Drücke alle druckabhängigen physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden können. Da die Curietemperatur T_C des in dieser Arbeit untersuchten Materials Gadolinium eine starke Druckabhängigkeit zeigt [27], bleibt die Frage offen, inwieweit die durch Grenzflächen- und Tripellinienspannungen induzierte Drücke eine Verschiebung der Curietemperatur T_C von Gd bewirken.

Im mechanischen Gleichgewicht werden diese Drücke durch Volumenspannungen kompensiert, was sich in einer messbaren Änderung der Gitterparameter bzw. in einer Änderung des Volumens der kristallinen Einheitszelle manifestiert. Übt man auf eine Probe einen äußeren Druck Δp aus, so kann man über das Kompressionsmodul B die relative makroskopische Volumenänderung $\Delta V/V_0$ der Probe mit dem von außen angelegten Druck folgendermaßen in Verbindung bringen:

$$B = -V_0 \frac{\Delta p}{\Delta V} \iff \Delta p = -B \frac{\Delta V}{V_0} \quad , \quad (2.62)$$

wobei V_0 das Volumen der Probe in einem Referenzzustand darstellt. Definitionsgemäß wirkt der durch Grenzflächen- und Linienspannungen induzierte Druck $\langle \Delta p \rangle_V$ statistisch isotrop; daher kann in vorangegangener Gleichung Δp durch $\langle \Delta p \rangle_V$ und die relative makroskopische Volumenänderung durch die relative Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle ersetzt werden. Im Falle von Gadolinium, das eine hexagonale Kristallstruktur mit den Gitterparametern a und c aufweist, ergibt ein Einsetzen in Gleichung 2.61:

$$\frac{a^2c - a_0^2c_0}{a_0^2c_0} = \frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{4}{3B} \langle f \rangle_A \frac{1}{\langle L \rangle} - \frac{3}{B} \langle l \rangle_L \frac{1}{\langle L \rangle^2} \quad . \quad (2.63)$$

Mit dieser Gleichung läßt sich durch Messungen der Gitterparameter bei unterschiedlichen mittleren Korngrößen die Grenzflächen- und Linienspannung bestimmen, insofern der Kompressionsmodul bekannt ist.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung mittels Edelgaskondensation

Bei denen in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um makroskopische, nanokristalline Volumenproben aus Gadolinium. Das hier angewandte Herstellungsverfahren ist mittlerweile in die Literatur als *IGC and compaction*-Methode (IGC = inert gas condensation) eingegangen, die von Birringer und Gleiter entwickelt wurde [22]. Mittlerweile gehört diese Herstellungsmethode zu den Standardverfahren zur Herstellung ein- oder mehrkomponentiger nanokristalliner Materialien.

Aufbau der Anlage

Ein schematischer Aufbau der Edelgaskondensationsanlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In einem Rezipienten (UHV-Kessel), der über Turbomolekular- und Vorpumpe evakuiert werden kann, ist ein als Schmelztiegel dienendes Wolfram-Schiffchen montiert. Das Schiffchen wird als Widerstandsheizung betrieben und kann auf Temperaturen von über 1700°C erhitzt werden. Desweiteren ist im Rezipienten ein Kühlfinger in Form einer Walze angebracht, den man von außen mit flüssigem Stickstoff kühlen kann. Die Walze dreht sich um ihre Längsachse. Das am Kühlfinger später gesammelte Probenmaterial kann *in situ* mit einer Abstreifvorrichtung in eine im UHV-Kessel angeschlossene Kompaktierungseinheit gebracht werden, wo es zu einer Tablette verpreßt werden kann.

Synthese

Vor dem eigentlichen Verdampfungsvorgang wird der UHV-Kessel auf einen Druck $< 10^{-7}$ mbar evakuiert. Anschließend wird unter ständigen Abpumpen das Wolfram-Schiffchen auf Temperaturen über 1700°C (mit einem Pyrometer gemessen) erhitzt. Dabei wird ein Ausgasen von Verunreinigungen erreicht, und der Druck im Kessel erhöht sich zunächst. Mit sinkender Verunreinigungskonzentration im Schiffchen verringert sich der Druck wieder. Ist er unter einen Wert von 10^{-6} mbar gefallen, läßt man das Wolframschiffchen langsam auf Zimmertemperatur abkühlen. Nach Belüften des Rezipienten

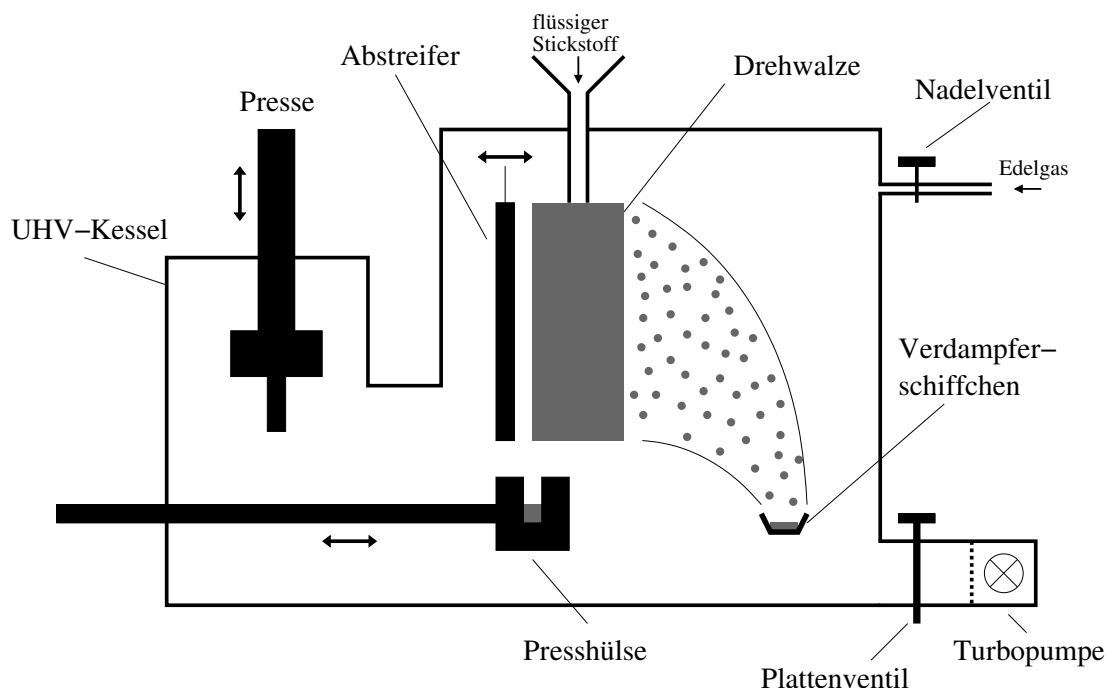


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Edelgaskondensationsanlage zur Herstellung nanokristalliner Volumenmaterialien.

werden dann 6-8 g metallisches Gadolinium (von der Firma Chempur, 99,9%) in das Verdampferschiffchen gegeben. Schließlich wird der Rezipient wieder evakuiert. Ist im Rezipienten ein Druck von $< 10^{-7}$ mbar erreicht, trennt man mithilfe eines Plattenventils die Turbomolekular- und Vorpumpe vom Rezipienten ab. Durch ein Nadelventil füllt man den Kessel mit hochreinem Helium (5.0, Reinheitsgrad 99.999%) bis zu einem Druck von 3 mbar auf.

Das Probenmaterial wird in dieser Edelgasatmosphäre bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt von Gadolinium ($T_S \approx 1312^\circ\text{C}$, wobei das Eintreten des Schmelzvorganges durch ein am Kessel angebrachtes Sichtfenster beobachtet werden kann) verdampft. Der dabei entstehende Metalldampf wird durch Kollisionen der Metallatome mit Edelgasatomen rasch abgeschreckt und übersättigt. Es kommt zunächst zur Keimbildung. Dabei unterscheidet man im allgemeinen zwischen homogener und heterogener Keimbildung von Gd-Clustern. Homogene Keimbildung bezeichnet die spontane Bildung von Atomclustern, die als Wachstumskeime fungieren, aus dem übersättigten Dampf. Bei der heterogenen Keimbildung sind zusätzlich Fremdphasen oder Ionen als Kondensationskeime vorhanden [71]. In dem hier vorgestellten Herstellungsverfahren wird nur Gadolinium aus einem Schiffchen verdampft und es kann davon ausgegangen werden, daß es sich um eine homogene Kondensation handelt. Die so entstehenden Cluster aus Gd-Atomen wachsen durch Absorption von Dampfatomen zu kleinen, nanometergroßen Gd-Partikeln/Kristallen heran. Im weiteren Koagulationsprozess kollidieren die Partikel miteinander. Ist die Temperatur der Partikel noch hinreichend groß, verschmelzen sie bei der Kollision zu größeren Teilchen.

Bei niedrigeren Temperaturen findet die Fusion von Teilchen langsamer statt oder kommt sogar komplett zum Erliegen. Dann führt die Koagulation zu Agglomeraten aus einzelnen Partikeln [71].

Die Nanoteilchen bzw. Agglomerate aus Nanoteilchen werden thermophoretisch auf der mit flüssigen Stickstoff gekühlten Walze gesammelt. An die Walze kann eine Abstreifvorrichtung gebracht werden, mit deren Hilfe bei sich drehender Walze die gesammelten Partikel in eine Presshülse geführt werden. Die zu Beginn des Verdampfungsvorgangs entstehenden Gd-Partikel reagieren mit dem restlichen, noch im Kessel verbliebenen Verunreinigungen (z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Wasser), bis deren Konzentration in der Kesselatmosphäre und auf der Walzenoberfläche nahezu Null erreicht. Aus diesem Grund wurde nach den ersten 3 Minuten des Verdampfungsvorganges das auf der Walze gesammelte Probenmaterial abgestreift und nicht in der Presshülse gesammelt, sondern auf den Kesselboden fallen gelassen. Dort dient es lediglich als *Getter* für Verunreinigungen und wird nicht zur Herstellung der eigentlichen Probe verwendet.

Das anschließend auf der Walze gesammelte Probenmaterial wird alle 3 Minuten von der Walze abgestreift und in die Presshülse gebracht. Das abgestreifte Material ist von seiner Konsistenz her nicht pulverförmig sondern eher „flockig“, sodaß die Presshülse nach jedem Abstreifvorgang voll ist. Deswegen ist es notwendig nach jedem Abstreifvorgang das Material in der Hülse mithilfe der Pressvorrichtung mit sehr geringem Druck zu verdichten. Dadurch kann in der Presshülse wieder genügend Platz geschaffen werden, um beim nächsten Abstreifvorgang neues Probenmaterial aufnehmen zu können. Der beschriebene Vorgang wird bis zu einer Gesamtverdampfungsdauer von ca. 30 Minuten wiederholt. Mit der Pressvorrichtung wird das in der Presshülse gesammelte Probenmaterial *in situ* bei einem Druck von ca. 1 GPa zu einem Gd-Pellet mit 8 mm Durchmesser und typischer Weise 0,5-0,8 mm Dicke kompaktiert. In einem speziellen Vakuumbehälter wird die so gewonnene nanokristalline Volumenprobe zu einem Handschuhkasten (M Braun, Modell MB150 GII) transportiert und eingeschleust, ohne mit Luft in Kontakt zu kommen.

3.2 Chemische Charakterisierung

Die im Folgenden aufgeführten Methoden zur chemischen Analyse wurden im wesentlichen dazu benutzt, die Art und Konzentration an Verunreinigungen in den hergestellten Proben zu untersuchen.

3.2.1 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX)

In einem Rasterelektronenmikroskop wird die zu untersuchende Probe mit einem Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung: 20 keV) beschossen. Dabei entstehen Röntgenstrahlen, die ein für das Material charakteristisches Fluoreszenzspektrum zeigen, anhand dessen die chemische (elementare) Zusammensetzung des beschossenen Probenbereichs bestimmt werden kann. Allerdings sei bemerkt, daß aufgrund technischer Gegebenheiten nur Elemente mit einer Ordnungszahl größer als 4 nachgewiesen werden können. Zur Durchführung der

für diese Arbeit benötigten Analysen stand eine im REM 8040A der Firma Jeol integrierten EDX-Einheit zu Verfügung.

3.2.2 Chemische Heißextraktion

Während sich mittels der EDX-Analyse sehr gut Verunreinigungen „schwerer“ Elemente nachweisen lassen, wird das Verfahren der chemischen Heißextraktion dazu verwendet, Verunreinigungen leichter Elemente (Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff) bzw. mit deren Verbindungen quantitativ zu bestimmen. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in einer VH9 Vakuum-Heißextraktionsanlage der Firma Leybold-Heraeus GmbH hinsichtlich des Gehalts an H, N und O analysiert. Dabei wird die Probe unter Hochvakuum in einem Graphitelektrodenofen bis zu einer Temperatur von 2800°C aufgeschmolzen und verdampft. Das dabei freigesetzte Gas wird in einen Gaschromatographen geleitet. Durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen der aus dem Chromatographen ausströmenden Gase, die mit den Wärmeleitfähigkeiten von Referenzgasen verglichen werden, ist es möglich, den Massenanteil an H, N und O mit sehr hoher Genauigkeit in der Größenordnung von ppm (parts per million) zu bestimmen.

3.3 Analyse der Mikrostruktur

Die für die Mikrostruktur nanokristalliner Materialien charakteristischen Kenngrößen wurden bereits in Abschnitt 2.6 näher erörtert. Die Untersuchung nanokristalliner Gd Proben hinsichtlich aller dort genannten Parameter erfordert den Einsatz von Messmethoden, die zum Teil aus messtechnischer und aus zeitlicher Hinsicht sehr aufwendig sind. Da in dieser Arbeit neben der strukturellen Analyse auch die Untersuchung magnetischer Eigenschaften nanokristallinen Gadoliniums im Zentrum des wissenschaftlichen Interesses stehen, mußte eine Methode angewendet werden, die die für diese Arbeit wichtigsten strukturellen Parameter in einem vertretbaren Zeitaufwand liefert, nämlich die Röntgenweitwinkelstreuung. Damit läßt sich die mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ (mean intercept length), der Grad an Mikroverzerrungen ε , die Gitterparameter a und c sowie in der Probe eventuell vorhandene Texturen ermitteln [72].

3.3.1 Kristallitgröße und Mikroverzerrungen

Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße und Grad an Mikroverzerrungen wurde ein Labordiffraktometer D5000 der Firma Siemens, das mit einer Kupfer-Röntgenröhre (Wellenlängen: $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1.54056 \text{ \AA}$ und $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1.54439 \text{ \AA}$) betrieben wurde, verwendet. Dazu wurde die Streuintensität von den zu untersuchenden Proben im Winkelbereich von $2\theta = 20^\circ$ bis $2\theta = 72^\circ$ gemessen. Als Detektor diente ein Si(Li)-Halbleiterdetektor der Firma Kevex. Die Messung wurde in der sog. θ - θ -Geometrie durchgeführt, d.h. die Position des Probenstückes bleibt bei der Messung fixiert, während die Röntgenröhre und der Detektor gleichzeitig um den Winkel θ verfahren, wie es in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist.

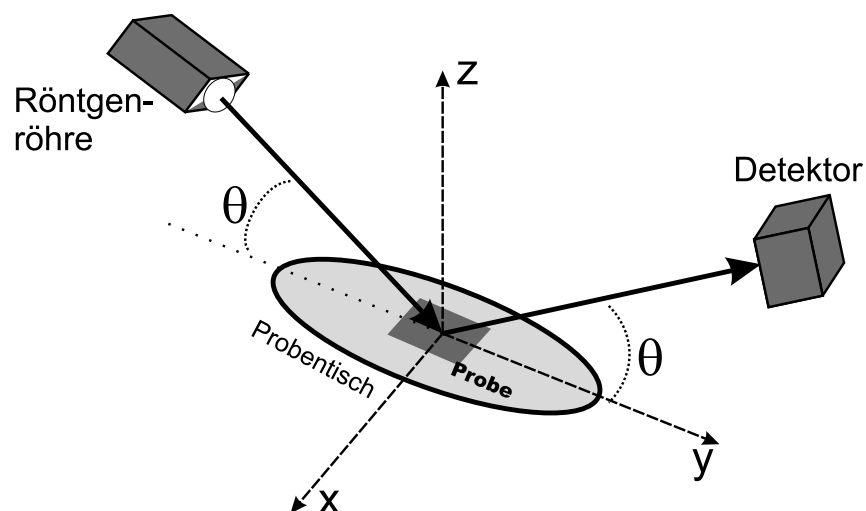


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau eines θ - θ -Labordiffraktometers.

Die Auswertung der so gewonnenen Röntgenprofile erfolgte mit dem kommerziell erhältlichen Programm FORMFIT, das von R. Haberkorn¹ entwickelt worden ist. Dabei wurden nach der Methode des *full-pattern-profile-fitting* die gemessenen Bragg-Reflexe mit pseudo-Voigt Funktionen so angepaßt, wie es in [73] beschrieben wird. Die daraus resultierende integrale Breite der einzelnen Röntgenpeaks und die dazugehörigen Peaklagen dienten unter Berücksichtigung der instrumentellen Verbreiterung zur Bestimmung von $\langle L \rangle$ und ε . Eine sehr ausführliche Abhandlung über Kristallitgrößenbestimmung und der Bestimmung des mittleren Grades an inhomogenen Mikroverzerrungen findet man in [74].

3.3.2 Gitterparameter a und c

Die Gitterparameter a und c der hexagonalen Kristallstruktur Gadoliniums konnten ebenfalls mit der Methode der Röntgenweitwinkelbeugung ermittelt werden. Allerdings sind dazu nicht nur sehr präzise Messungen notwendig sondern auch eine Diskriminierung von *Eigenspannungen*, die nachweislich einen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Gitterkonstanten haben [68–70]. Eigenspannungen sind makroskopische Spannungsfelder in der Probe, die beispielsweise durch Herstellungsprozesse wie uniaxiales Pressen verursacht werden. Die Diskriminierung der Eigenspannungen läßt sich auf zwei verschiedene Art und Weisen realisieren:

1. Bestimmung der Gitterparameter entlang der eigenspannungsfreien Richtung auf einem Vierkreis-Diffraktometer oder
2. volumenmittelnde Durchstrahlungsmessung, da sich über das totale Probenvolumen gemittelt Eigenspannungsbeiträge statistisch zu Null wegmitteln.

¹Dr. R. Haberkorn, Analytik und Datenverarbeitung Dudweiler, Rehbachstr. 130, D-66125 Saarbrücken, <http://www.anadat.de>

Die Methode 1 wurde zur Bestimmung der Grenzflächenspannung in polykristallinem Palladium verwendet [68–70] und ist extrem zeitaufwendig. Eine Durchstrahlungsmessung kostet im Vergleich dazu sehr wenig Zeit, jedoch lassen sich die Messungen aufgrund der hohen Absorption der Proben nicht mit einem Labordiffraktometer durchführen, sondern nur an einer Großforschungsanlage, die die nötige Intensität des Röntgenstrahls bereitstellen kann. Der Vorteil hier ist, daß man bei diesem Experiment nicht auf das Finden der eigenspannungsfreien Richtung angewiesen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenweitwinkel-Streuexperimente mit Synchrotronstrahlung an der Beamline ID31 der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt (Exp. SI-788). Dort konnte man die Wellenlänge der Röntgenstrahlung so einstellen, daß die Intensität des Strahls ausreichte, um die komplette Probe zu durchstrahlen, um so neben der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ und dem Grad an Mikroverzerrungen ε auch die Gitterparameter a und c zuverlässig zu bestimmen.

Die Experimente wurden mittels monochromatischen Röntgenlichts der Wellenlänge $\lambda = 0.24900129 \text{ \AA}$ durchgeführt. Nach dem Lambert-Beer-Bouguer-Gesetz nimmt die Strahlungsintensität I des Röntgenlichts nach einer Strecke von x im Medium folgendermaßen ab:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad , \quad (3.1)$$

wenn I_0 die eingestrahelte Intensität darstellt und μ der Absorptionskoeffizient ist. Der Absorptionskoeffizient von Gd ist nur bis einer Wellenlänge von 0.269 \AA tabelliert. Jedoch läßt sich μ bei einer Wellenlänge von 0.249 \AA durch eine einfache Extrapolation² gut abschätzen und man erhält $\mu \approx 26.7 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert entspricht einer Halbwertsdicke von ca. 0.26 mm .

Für die Messungen wurden die Proben, die im wie hergestellten Zustand die Form von Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm haben, zu kleinen Stücken zerkleinert und in eine Glaskapillare (0.8 mm Innendurchmesser) gefüllt. Die Kapillare wurde dann so montiert, daß sie vom Röntgenstrahl durchleuchtet wird (Transmissionsgeometrie). Die Glaskapillare ist zudem genau auf der Rotationsachse des Halbleiterdetektors montiert. Somit kann die Streuintensität in Abhängigkeit vom Winkel 2θ zur Probe-Strahlebene aufgenommen werden. Um die Messstatistik zusätzlich zu verbessern wurde die Glaskapillare während der Messung um ihre Längsachse mit einer Umdrehungsfrequenz von ca. 3 Hz rotiert. Bei der eingestellten Wellenlänge wurde im Winkelbereich von $2\theta = 0^\circ$ bis $2\theta = 16^\circ$ gemessen. Auch hier kam zur Auswertung das Programm FORMFIT zum Einsatz. Die Software passt die gemessenen Bragg-Reflexe mit pseudo-Voigt Funktionen an und errechnet aus den Peakpositionen die Gitterparameter, wie es in [75] beschrieben ist.

²Die Werte für den Absorptionskoeffizienten μ wurden für Wellenlängen zwischen 0.269 \AA und 0.45 \AA der Datenbank des National Institute of Science and Technology (NIST, <http://www.nist.gov>) entnommen. Die Daten konnten mit einem Polynom 2. Grades angefitet werden, was eine Extrapolation von μ zu einer Wellenlänge von 0.249 \AA ermöglichte.

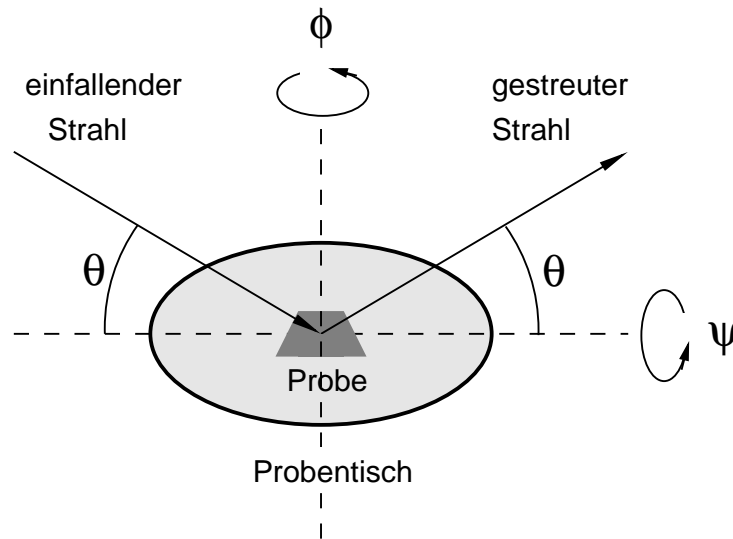


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer Texturmessung.

3.3.3 Texturmessung mittels Polfiguren

Die Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) von Kristalliten einer nanokristallinen Probe bezüglich eines ortsfesten Laborkoordinatensystems kann mithilfe von Röntgenbeugung ermittelt werden [76]. Bringt man eine Probe im Diffraktometer in Bragg-Bedingung, so ist die Anzahl an Körnern, die sich tatsächlich in Bragg-Bedingung befinden, und somit auch die gemessene Streuintensität des entsprechenden Reflexes genau dann eine Funktion von der Orientierung der Probe zum Strahl, wenn in dieser Probe eine Kornorientierung bezüglich eines Laborkoordinatensystems bevorzugt auftritt (Textur). Bei einer Texturmessung wird die Streuintensität eines Bragg-Reflexes in Abhängigkeit von der Orientierung der Probe zum Strahl bestimmt.

Texturmessungen an edelgaskondensiertem, nanokristallinem Gd wurden in einem X'Pert Röntgendiffraktometer der Firma Philips, das mit einem Texturgoniometer ausgerüstet ist, durchgeführt. Dabei ist es möglich, die Orientierung der Probe zum einfallenden Strahl durch Verkippung um die Winkel ψ und ϕ , wie in Abbildung 3.3 gezeigt, zu variieren. Anders als beim θ - θ -Diffraktometer arbeitet dieses Gerät in θ - 2θ -Geometrie, d.h. die Position der Röntgenröhre ist fixiert, während sich der Probentisch um den Winkel θ und der Detektor um den Winkel 2θ verfährt. Bei der Röntgenröhre handelt es sich wieder um eine Kupferröhre, die im Punktfokus betrieben wurde. Bei der eigentlichen Texturmessung werden Probentisch und Detektor genau zu dem Winkel θ des zu untersuchenden Braggreflexes verfahren, und θ fixiert. Für Werte von ψ zwischen -85° bis $+85^\circ$ wird die Probe komplett um 360° (Winkel ϕ) gedreht und dabei die Intensität des Bragg-Reflexes auf dem Detektor aufgenommen. Dabei ist die Probe bei $\psi = 0^\circ$ gerade in der Standardposition, wo ihre Flächennormale in der Ebene liegt, die vom einfallenden und gestreuten Strahl aufgespannt wird. Typischerweise wird die gemessene Intensität für einen bestimmten Reflex in ein Polardiagramm aufgetragen mit den Werten für ψ in radialer Richtung und

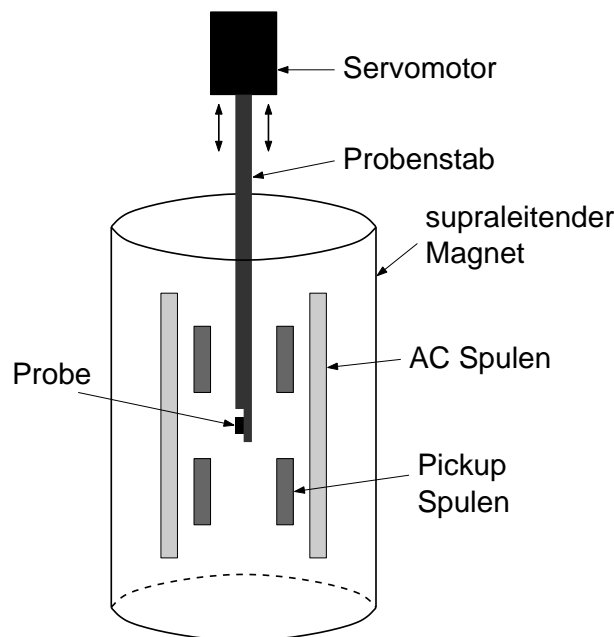


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Magnetometers Modell 6000 PPMS/ACMS, Quantum Design. Im DC-Modus wird der Probenstab mit der Probe in vertikaler Richtung bewegt. Ist die Magnetisierung der Probe nicht Null, so wird durch die Änderung des magnetischen Flusses beim Vorbeiziehen der Probe in den Pickup Spulen eine Spannung induziert, die proportional zur Magnetisierung der Probe ist. Beim AC-Modus erzeugt man durch die AC-Spulen ein magnetisches Wechselfeld. Durch Messen der Response der Probe kann man die magnetische AC-Suszeptibilität ermitteln.

den Werten von ϕ in tangentialer Richtung. Aus den Polfiguren der untersuchten Bragg-Reflexe läßt sich die Kornorientierungsverteilungsfunktion (ODF) rekonstruieren [76]. Aber schon die Polfiguren selbst lassen Aussagen über Orientierungsanisotropien bzw. statistische Verteilung der Kornorientierungen zu. Beobachtet man, daß die Isointensitätslinien in den Polfiguren konzentrische Kreise bilden, so kann man von einer statistischen Orientierungsverteilung der Körner ausgehen.

3.4 Magnetische Charakterisierung

Die magnetischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden in einem Magnetometer Modell 6000 PPMS/ACMS der Firma Quantum Design durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einem supraleitenden Magneten ausgestattet, der es ermöglicht, statische Magnetfelder bis ± 9 T in vertikaler Richtung an die zu untersuchende Probe anzulegen. Mit einem Kryostaten kann man die Probe auf Temperaturen zwischen 2 K und 320 K bringen. Der schematische Aufbau dieses Magnetometers ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die zu untersuchende Probe wird an dem einen Ende des Probenstabes montiert. Der Stab kann durch einen Servomotor

in vertikaler Richtung nach oben und unten bewegt werden. Es besteht die Möglichkeit das Messgerät in zwei unterschiedlichen Messmodi zu betreiben. Im DC-Modus läßt sich feld- und temperaturabhängig die Magnetisierung M und im AC-Modus die komplexe Größe der magnetischen AC-Suszeptibilität χ^{ac} bestimmen.

Der DC-Modus

Im DC-Betriebsmodus wird die Probe an den Pickup-Spulen vorbeigezogen. Zeigt die Probe eine Nettomagnetisierung so ändert sich der magnetische Fluss in der Probenkammer und eine Spannung wird in den Pickup-Spulen induziert. Nach einer Eichung des Gerätes, z.B. mit einer Nickel-Referenzprobe, kann so die Magnetisierung beliebiger Proben temperatur- und feldabhängig gemessen werden. Um eine bessere Statistik und somit genauere Messwerte zu erhalten wurde bei den Magnetisierungsmessungen dieser Arbeit der Vorgang des Vorbeiziehens der Probe 25 Mal wiederholt.

Der AC-Modus

Zusätzlich zum statischen Magnetfeld des supraleitenden Magneten kann im AC-Betriebsmodus durch die AC-Spulen ein magnetisches Wechselfeld $H^{\text{ac}} = H_0 e^{i\omega t}$ an die Probe angelegt werden. Die Amplitude dieses Wechselfeldes kann im Bereich von 2 mOe bis 15 Oe und die Frequenz zwischen 10 Hz und 10 kHz eingestellt werden. Die Probe reagiert auf dieses Wechselfeld mit einer zeitlich ändernden Magnetisierung $M^{\text{ac}} = M_0 e^{i(\omega t - \varphi)}$, die durch Messung der in den Pickup-Spulen induzierten Spannung ermittelt werden kann. M_0 ist dabei die Amplitude der Magnetisierung und φ der Phasenwinkel zwischen M^{ac} und dem äußeren Wechselfeld H^{ac} . In erster Näherung kann man einen linearen Zusammenhang zwischen dem angelegten Feld und der Magnetisierung annehmen, und somit gilt für die magnetische AC-Suszeptibilität:

$$\chi^{\text{ac}} = \frac{M^{\text{ac}}}{H^{\text{ac}}} = \frac{M_0 e^{i(\omega t - \varphi)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{M_0}{H_0} e^{-i\varphi} = |\chi^{\text{ac}}| e^{-i\varphi} . \quad (3.2)$$

Die AC-Suszeptibilität ist eine komplexe Größe. In ihrem Betrag $|\chi^{\text{ac}}|$ spiegelt sich die Suszeptibilität in einem statischen Magnetfeld wider und ihr Phasenwinkel φ ist ein Maß für die Energiedissipation des an die Probe angelegten Wechselfeldes, die z. B. durch Wirbelströme in metallischen Proben oder irreversible Domänenwandverschiebungen hervorgerufen werden kann.

Demagnetisierungsfeldkorrektur

Wenn es nicht explizit erwähnt ist, so sind alle gezeigten, magnetischen Messungen an Proben durchgeführt worden, die die Form von langen, dünnen Stäbchen aufweisen. Die Stäbchen wurden aus der ursprünglichen Probenform herausgeschnitten. Damit erreicht man eine Minimierung des Demagnetisierungsfeldes in Richtung der langen Achse des

Stäbchens. Die Probenform wurde durch einen Rotationsellipsoiden mit einer langen c -Achse und kürzeren a , b -Achsen, wobei $a \approx b$ ist, angenähert. Die aus den Proben geschnittenen Stäbchen hatten ein c/a -Verhältnis von typischerweise 10. Daraus ergibt sich nach [77] ein Demagnetisierungsfaktor in cgs-Einheiten von $D \approx 4\pi \cdot 0,02$. Bei den in den in folgenden Kapiteln gezeigten Ergebnissen ist das angelegte Feld immer auf den Demagnetisierungsfaktor korrigiert, um das in der Probe wirkende interne Feld zu erhalten, wie es in Abschnitt 2.2 erklärt ist.

Kapitel 4

Experimente und Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden nanokristalline Proben reinen Gadoliniums hinsichtlich ihres kritischen Verhaltens am ferro-paramagnetischen Phasenübergang untersucht. Wesentliche Ergebnisse der im folgenden dargestellten Experimente wurden bereits in [52] veröffentlicht. Die Proben haben nach Herstellung die Form von Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von ca. 0.5-0.8 mm. Dichtemessungen nach dem Archimedisches Prinzip ergaben eine Dichte von 99% der Dichte von bulk-Gd. Untersuchungen in einem Rasterelektronenmikroskop mittels EDX ergaben keine Verunreinigungen mit schweren Elementen. Anhand Messungen mittels Röntgenweitwinkelbeugung konnte festgestellt werden, daß die mittlere Kristallitgröße der Proben nach Herstellung bei 4-8 nm und der Grad an Mikroverzerrungen bei ca. 0.3-0.5% lag.

Die durch Edalgaskondensation hergestellten Proben zeichnen sich durch eine statistische Orientierungsverteilung der Körner aus, d.h. es existiert in der Probe keine Vorzugsrichtung für eine bestimmte Kornorientierung. Dies konnte mittels einer Texturanalyse an den (100), (002), (101), (110), und (112) Röntgenbeugungsreflexen einer nanokristallinen Probe im wie hergestellten Zustand gezeigt werden. Eine statistische Verteilung der Kornorientierung in der Probe geht einher mit konzentrischen Isointensitätslinien in den aus der Texturanalyse gewonnenen Polfiguren (Abbildung 4.1). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Isointensitätslinien bei allen Reflexen konzentrische Kreise beschreiben.

4.1 Anlaßexperimente

Die gezielte Variation der mittleren Kristallitgröße und somit der Mikrostruktur nanokristalliner Gd Proben konnte durch Kornwachstum erreicht werden [52]. Das Kornwachstum wurde in Anlaßexperimenten thermisch induziert. Vor den jeweiligen Anlaßbehandlungen sind die Proben unter Schutzgas (Ar, 99.999%) in gasdichte Behälter verpackt worden, um eine Reaktion der Proben mit Luft zu vermeiden. Nach dem Anlassen wurde die mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ und der Grad an Mikroverzerrungen ε mit einem Labordiffraktometer bestimmt. Auch hier wurde die Probe vor einer Reaktion mit Luft geschützt, indem sie in einem eigens für Röntgenmessungen gebauten, luftdichten Behälter unter Schutzgas

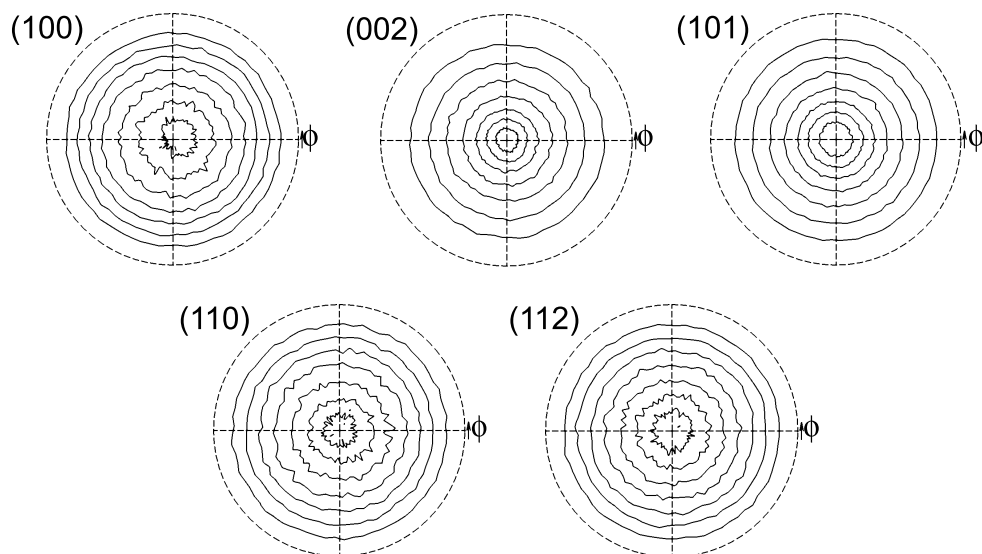


Abbildung 4.1: Polfiguren verschiedener Braggreflexe einer nanokristallinen Gd-Probe im wie hergestellten Zustand. Eingezeichnet sind die Isointensitätslinien bei einem Polardiagramm, in dem ψ in radialer und ϕ in tangentialer Richtung zeigen. Die Isointensitätslinien beschreiben konzentrische Kreise und zeigen damit eine statistische Kornorientierung in der Probe an.

gemessen wurde.

Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch die typische Entwicklung der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ und der Grad an Mikroverzerrungen ε nach einstündigen Anlaßbehandlungen bei den angegebenen Temperaturen. Während das Kornwachstum bei ca. 90°C einsetzt und einen relativ kontinuierlichen Verlauf zeigt, fällt der Grad an inhomogenen Mikroverzerrungen bei einer Anlaßtemperatur von ca. 110°C sprunghaft vom anfänglichen Wert von ca. 0.25% auf Werte deutlich unter 0.05% ab.

In Abbildung 4.3 sind die Diffraktogramme einer Probe im wie hergestellten und nach einer einstündigen Anlaßbehandlung bei 170°C gezeigt. Das Diffraktogramm der Probe im wie hergestellten Zustand weist auf das Vorhandensein eines geringen Anteils an kubisch flächenzentrierter Phase hin, der jedoch mit zunehmender Anlaßtemperatur abnimmt [52]. Durch Berechnung der absoluten Streuintensitäten von Gadolinium in den fcc- und hcp-Kristallstrukturen mittels des Programms POWDER CELL¹ konnte aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten der fcc-(111) und hcp-(002)+(101) Reflexe der Phasenanteil von fcc-Gd in den jeweiligen Probenzuständen ermittelt werden. Dabei hat sich gezeigt, daß der Anteil von 6% in wie hergestelltem Gd bei Anlaßbehandlungen sehr schnell abnimmt und schließlich bei ca. 170°C komplett verschwindet [52]. Da fcc-Gadolinium ein reiner Paramagnet ist, erwartet man keine Beeinflussung des kritischen Verhaltens der Proben durch den Anteil an fcc-Gd.

¹POWDER CELL, Programm zur Manipulation von Kristallstrukturen und Berechnung der Röntgenpulverdiffraktogramme, Werner Kraus, Dr. Gert Nolze, Bundesanstalt für Metallforschung und -prüfung.

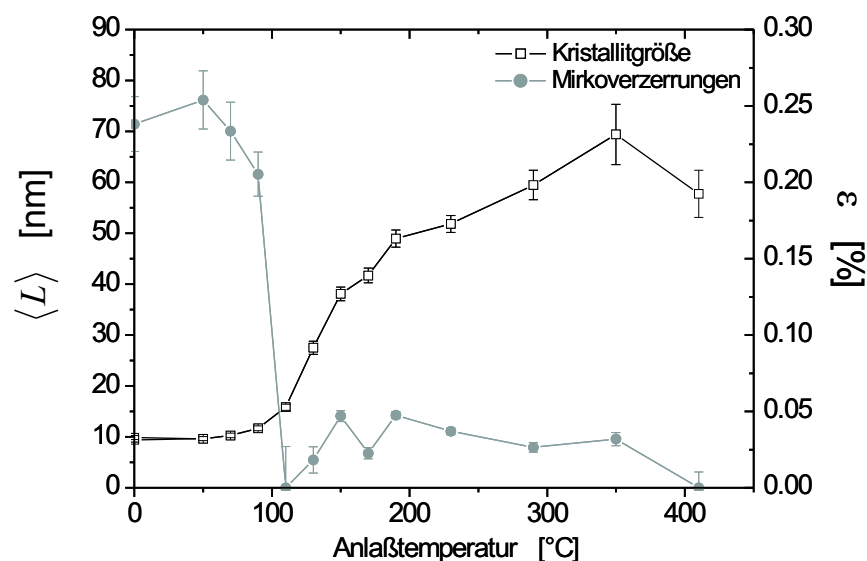


Abbildung 4.2: Typische Entwicklung der mittleren kristallitgröße und der Mikroverzerrung einer nanokristallinen Gadoliniumprobe nach entsprechenden Anlaßbehandlungen. Die Probe wurden unter Schutzgas in gasdichten Behältern bei den angegebenen Temperaturen jeweils 1 h angelassen. Bei einer Kristallitgröße von 60 nm ist das Auflösungsvermögen des Labordiffraktometers erreicht.

Obwohl die Proben unter Schutzgas in einem gasdichten Kontainer angelassen wurden, besteht aufgrund einer sehr geringen aber endlichen Leckrate solcher Behälter immer die Gefahr, daß die Probe speziell mit Wasserstoff (H), Stickstoff (N) oder Sauerstoff (O) reagiert. Um den Grad an Verunreinigungen mit diesen leichten Elementen zu ermitteln, wurde exemplarisch eine Probe im wie hergestellten Zustand und nach Anlaßbehandlungen bis 750°C mithilfe der chemischen Heißextraktion untersucht. Auch das für die Herstellung in der Edalgaskondensationsanlage verwendete Ausgangsmaterial wurde auf diese Weise charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Das nanokristalline Gadolinium zeigt direkt nach der Herstellung im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine

Probe	at.% H	at.% N	at.% O
Gd, wie gekauft	3.4 ± 0.3	1.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1
Gd25080401, wh	0.4 ± 0.03	0.2 ± 0.07	0.1 ± 0.04
Gd25080401, 750°C/3 h	2.4 ± 0.08	0.9 ± 0.06	0.1 ± 0.02

Tabelle 4.1: Verunreinigungsanalyse nanokristallinen Gadoliniums. Das zur Herstellung nanokristalliner Proben verwendete Ausgangsmaterial, die Probe im wie hergestellten (wh) Zustand und nach Anlaßbehandlungen bis 750°C (3 Stunden) wurden mittels chemischer Heißextraktion nach ihrem Gehalt an H, N und O hin untersucht.

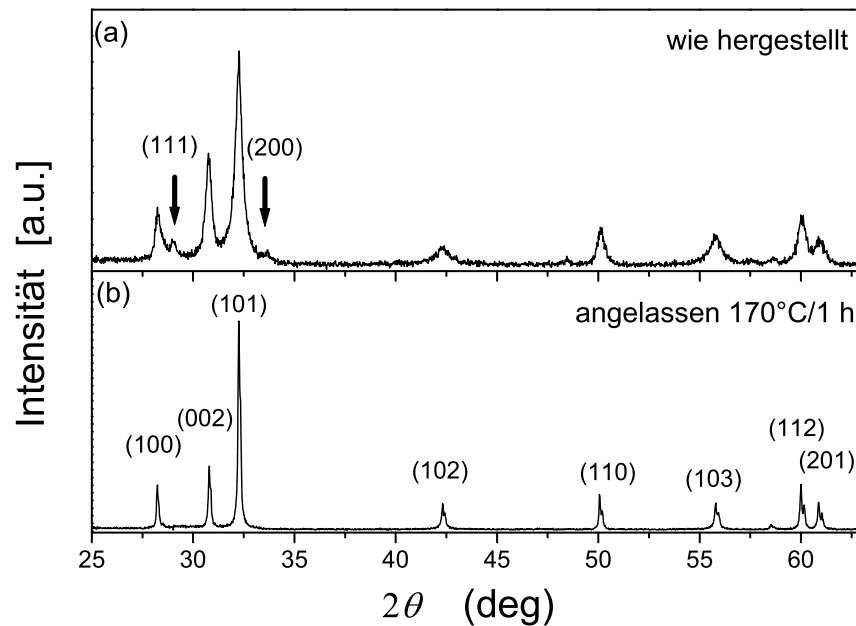


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramme einer nanokristallinen Gd-Probe im wie hergestellten Zustand (a) und nach einer einstündigen Anlaßbehandlung bei 170°C. Die Pfeile in (a) markieren die Bragg-Peaks der metastabilen fcc-Phase. Im unteren Bildteil sind die Bragg-Peaks der stabilen hcp-Phase indiziert. Die Verschmälerung der Bragg-Peaks resultiert aus dem Zuwachs der mittleren Kristallitgröße aufgrund der Anlaßbehandlung.

deutliche Verringerung an Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verunreinigungen auf. Die Anlaßbehandlungen führen dazu, daß sich die Anteile an Wasserstoff und Stickstoff in die Größenordnung des Ausgangsmaterials zurückentwickeln, während der Gehalt an Sauerstoff konstant niedrig bleibt. Trotz dieses leichten Anstiegs der Verunreinigungen ist die Gesamtmenge an Stickstoff und Sauerstoff verhältnismäßig klein, vor allem wenn man bedenkt, daß Gadolinium eine extrem hohe Reaktivität mit beiden Elementen aufweist. Die Reaktionsprodukte wären Gd_2O_3 und GdN . Die Messdaten für nanokristallines Gd lassen sich in folgendem Bild veranschaulichen. Unter der Annahme der vollständigen Segregation von Gd_2O_3 und GdN in die Korngrenzen des Materials und einer gleichmäßigen Belegung der Korngrenzen, kann man die Dicke der Gd_2O_3 - und GdN -Schichten berechnen. Wenn V das Volumen, m die Masse, M die molare Masse, n die Anzahl an Mole und ρ die Dichte bezeichnen, ergibt sich für die Volumen an Gd_2O_3 und GdN :

$$V(\text{Gd}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Gd}_2\text{O}_3)}{\rho(\text{Gd}_2\text{O}_3)} = \frac{M(\text{Gd}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{Gd}_2\text{O}_3)}{\rho(\text{Gd}_2\text{O}_3)} = \frac{M(\text{Gd}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{3}n(\text{O})}{\rho(\text{Gd}_2\text{O}_3)}$$

$$V(\text{GdN}) = \frac{m(\text{GdN})}{\rho(\text{GdN})} = \frac{M(\text{GdN}) \cdot n(\text{GdN})}{\rho(\text{GdN})} = \frac{M(\text{GdN}) \cdot n(\text{N})}{\rho(\text{GdN})}$$

Für die Berechnung des Gesamtvolumens können die Beiträge der Verunreinigungen ver-

nachlässigt werden, sodaß sich dafür folgendes ergibt:

$$V_{\text{ges}} = \frac{m(\text{Gd})}{\rho(\text{Gd})} = \frac{M(\text{Gd}) \cdot n(\text{Gd})}{\rho(\text{Gd})} = \frac{M(\text{Gd}) \cdot n(\text{Gd})}{\rho(\text{Gd})} .$$

Wenn Gd_2O_3 vollständig in den Korngrenzen segregiert und eine epitaktisch gewachsene Schicht der Dicke $\delta_{\text{Gd}_2\text{O}_3}$ bildet, so gilt für den Volumenanteil an Gd_2O_3 am Gesamtvolumen:

$$\frac{V(\text{Gd}_2\text{O}_3)}{V_{\text{ges}}} = \frac{A^{\text{KG}} \cdot \delta_{\text{Gd}_2\text{O}_3}}{V_{\text{ges}}} = \frac{2 \cdot \delta_{\text{Gd}_2\text{O}_3}}{\langle L \rangle} .$$

Ein Umstellen der Gleichung führt zu

$$\delta_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = \langle L \rangle \cdot \frac{V(\text{Gd}_2\text{O}_3)}{2V_{\text{ges}}} .$$

Eine analoge Betrachtung kann für die Schichtdicke von GdN durchgeführt werden. Durch Einsetzen der entsprechenden Materialdaten² und durch Heissextraktion gewonnenen Messdaten, belaufen sich die Schichtdicken für Gd_2O_3 auf $\delta_{\text{Gd}_2\text{O}_3} \approx 0.02 \text{ \AA}$ und für GdN auf $\delta_{\text{GdN}} \approx 0.015 \text{ \AA}$. Diese Werte entsprechen 0.3% der Dicke einer Monolage Gd_2O_3 in (110)-Richtung bzw. 1.5% der Dicke einer Monolage GdN in (111)-Richtung. Die sehr geringen Anteile an Gd_2O_3 und GdN sollten für alle kommenden Betrachtungen keine Rolle spielen.

Die Anlaßbehandlungen ermöglichten die Einstellung der Mikrostruktur hinsichtlich der mittleren Kristallitgröße und des Grades an inhomogenen Verzerrungen. So konnten magnetische Messungen an Proben mit unterschiedlichen strukturellen Parametern durchgeführt werden. Darüber hinaus konnten so auch die im Abschnitt 2.6.2 eingeführten Grenzflächen- und Tripellinienspannungen gemessen werden, indem die Gitterparameter in Abhängigkeit zur mittleren Kristallitgröße bestimmt wurden.

4.2 Untersuchungen des kritischen Verhaltens

4.2.1 Messungen der AC-Suszeptibilität

Bei einem Ferromagneten divergiert die magnetische Anfangssuszeptibilität χ genau bei T_C . Dies kann man sich zu Nutze machen, um T_C zu bestimmen. Natürlich läßt sich eine echte Divergenz der Suszeptibilität bei realen Proben nicht beobachten, allerdings manifestiert sich der ferro-paramagnetische Phasenübergang für gewöhnlich in einem stark ausgeprägten Peak in der magnetischen Suszeptibilität. Die magnetische Anfangssuszeptibilität χ wurde durch Messung der komplexen Größe der AC-Suszeptibilität χ^{ac} , wie es in

²Die verwendeten Materialdaten sind: $\langle L \rangle = 5 \text{ nm}$, $M(\text{Gd}) = 157.25 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{Gd}) = 7.9 \text{ g/cm}^3$, $M(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 362.5 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{Gd}_2\text{O}_3) = 7.1 \text{ g/cm}^3$, $M(\text{GdN}) = 171.25 \text{ g/mol}$, $\rho(\text{GdN}) = 9.1 \text{ g/cm}^3$ (aus <http://www.webelements.org>).

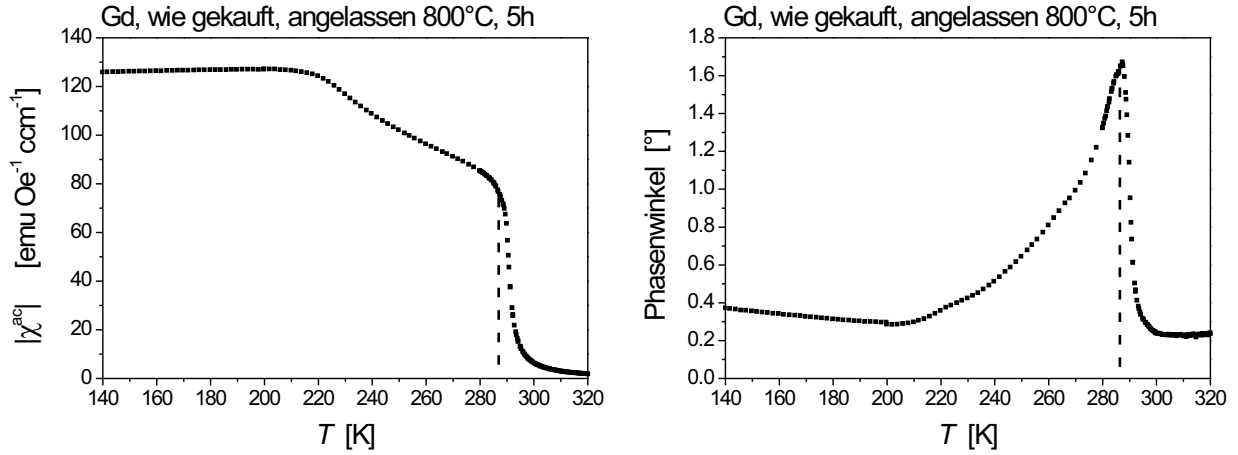


Abbildung 4.4: Betrag und Phasenwinkel der magnetischen AC-Suszeptibilität einer grobkristallinen Gd Probe mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle > 10 \mu\text{m}$. Der Betrag zeigt bei T_C einen starken Abfall der Suszeptibilität während der Phasenwinkel bei der kritischen Temperatur $T_C = 288 \text{ K}$ (eingezeichnet) einen Peak ausbildet.

Kapitel 3.4 beschrieben ist, bestimmt. Dabei ist der Betrag der AC-Suszeptibilität $|\chi^{\text{ac}}|$ ein Maß für die Anfangsuszeptibilität und der Phasenwinkel φ ein Maß für die Energiedissipation des Systems. Durch die Divergenz der Korrelationslänge sind die kritischen Fluktuationen genau bei T_C auf allen Längenskalen (bis zur eigentlichen Probengröße) relevant und man erwartet genau am kritischen Punkt die größte Energiedissipation der Probe. Mit anderen Worten: Es sollte sich der Phasenübergang auch in einem Peak in der Phase der AC-Suszeptibilität manifestieren [52].

Aus Messungen an Gd-Einkristallen geht hervor, daß der Betrag der AC-Suszeptibilität im Nullfeld keinen Peak zeigt, sondern nur einen starken Abfall zu kleinen Werten [78]. Dies liegt daran, das sich Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität, die von der starken Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstanten herühren, überlagern mit dem Beitrag des ferro-paramagnetischen Phasenübergangs. Im wesentlichen konnte dieses Verhalten in dieser Arbeit an grobkristallinen Gadoliniumproben bestätigt werden. So wurde die magnetische AC-Suszeptibilität in Abhängigkeit zur Temperatur an einer angelassenen Gadoliniumprobe mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle > 10 \mu\text{m}$ gemessen. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse für Betrag und Phasenwinkel der AC-Suszeptibilität dargestellt. Der Phasenwinkel der AC-Suszeptibilität zeigt wie erwartet ein Maximum bei $T_C = 288 \text{ K}$.

Betrag und Phasenwinkel der magnetischen AC-Suszeptibilität sind in Abhängigkeit zur Temperatur für eine nanokristalline Probe mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle \approx 4,4 \pm 0,3 \text{ nm}$ bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Beiträge durch die Änderung der Anisotropiekonstanten sind im Betrag der AC-Suszeptibilität im Vergleich zur grobkristallinen Probe offensichtlich stärker unterdrückt,

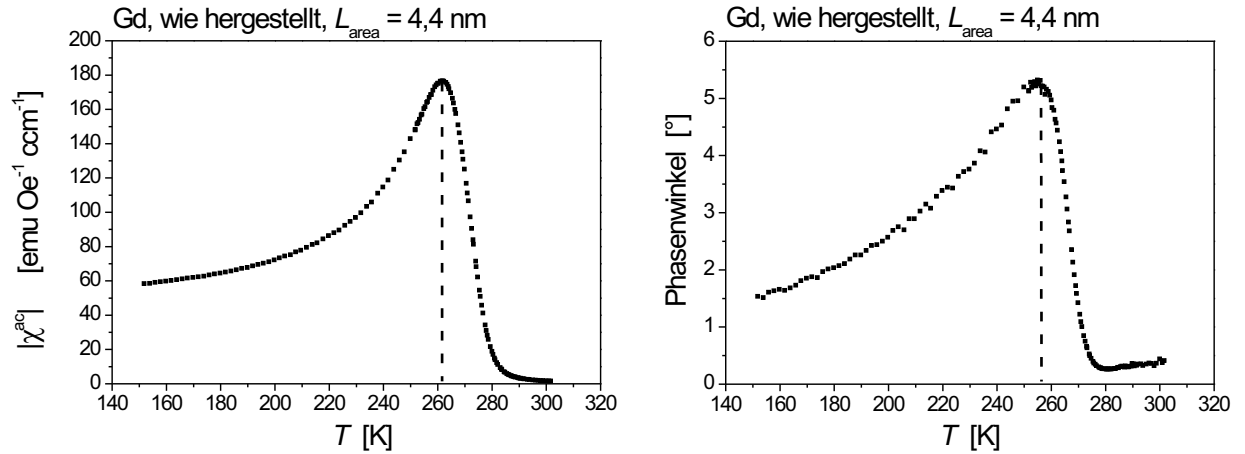


Abbildung 4.5: Betrag und Phasenwinkel der magnetischen AC-Suszeptibilität einer nanokristallinen Gd Probe mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle \approx 4.4 \pm 0.3 \text{ nm}$. Der Betrag sowie der Phasenwinkel zeigen bei $T \approx 258 \pm 5 \text{ K}$ ein Maximum. Somit ist T_C bei einer nanokristallinen Probe deutlich zu einer niedrigeren Temperatur verschoben im Vergleich zu einer grobkristallinen Probe.

sodaß sich auch jetzt in $|\chi^{\text{ac}}|$ ein Peak ausbildet, der dem ferro-paramagnetischen Phasenübergang zugeordnet werden muß. Der Phasenwinkel zeigt, wie schon zuvor bei der grobkristallinen Probe, wiederum ein ausgeprägtes Maximum. Wir beschränken uns nun darauf, die Messung des Phasenwinkels der magnetischen AC-Suszeptibilität zur Bestimmung des T_C von sowohl grob- als auch nanokristallinen Proben zu benutzen.

An dieser Stelle ist auffallend, daß das T_C der nanokristallinen Probe im Vergleich zum T_C der grobkristallinen Probe zu wesentlich niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Diese T_C -Erniedrigung wurde in Abhängigkeit zur mittleren Kristallitgröße an ein und derselben Probe systematisch studiert. Dazu wurden sukzessiv im Wechsel Messung der AC-Suszeptibilität, Anlaßbehandlung und die Bestimmung von $\langle L \rangle$ und ε mittels Röntgenweitwinkelstreuung durchgeführt. Die Verschiebung der ferro-paramagnetischen Übergangstemperatur ΔT_C konnte so in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.6 gezeigt.

4.2.2 Magnetisierungsmessung zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ

Der magnetische Phasenübergang ist im wesentlichen durch seine Übergangstemperatur und zwei kritische Exponenten charakterisiert. Alle anderen Exponenten ergeben sich dann aus den Skalenrelationen (Abschnitt 2.4.4). Der Exponent der Magnetisierung β und der Suszeptibilität γ lassen sich durch Magnetisierungsmessungen insbesondere bei sehr kleinen Feldstärken ermitteln. Aus messtechnischen Gründen war es aber nicht möglich kleine

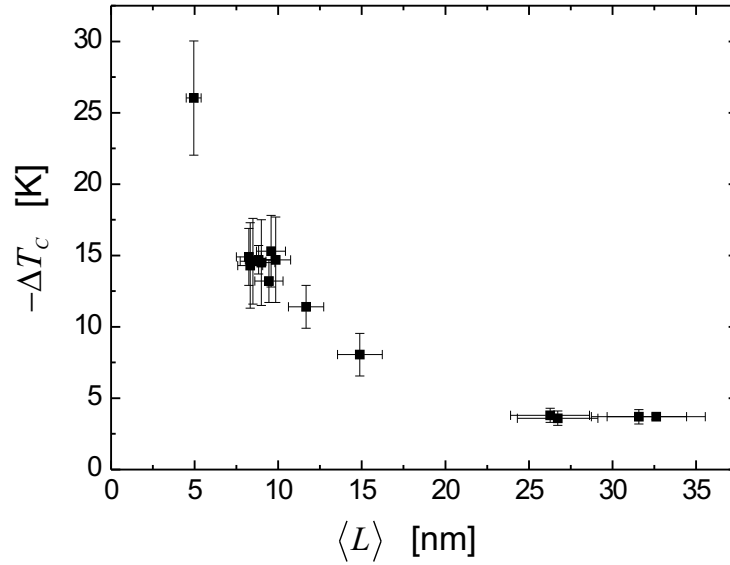


Abbildung 4.6: Die Verschiebung der ferro-paramagnetischen Übergangstemperatur ΔT_C als Funktion der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ einer nanokristallinen Gadoliniumprobe. ΔT_C ergibt sich aus Messungen des Phasenwinkels der magnetischen AC-Suszeptibilität.

Felder (unter 0,1 T) mit der für diese Messungen notwendigen Genauigkeit einzustellen. Davon betroffen ist jedoch nicht die Bestimmung der kritischen Isothermen $M(H)$ bei $T = T_C$ (vgl. Tabelle 2.2). So konnten bei den bekannten Curietemperaturen Magnetisierungsmessungen in Abhängigkeit vom angelegten Feld H für Felder zwischen 0 T und 6 T durchgeführt werden. Bei T_C gilt für die Magnetisierung und das angelegte Feld die Relation

$$H \sim |M|^\delta \quad . \quad (4.1)$$

Die Magnetisierungsmessung ermöglicht somit die Bestimmung des kritischen Exponenten δ . In Abbildung 4.7 sind die kritischen Isothermen einer nanokristallinen Probe ($\langle L \rangle = 4.4$ nm, $T_C = 258 \pm 5$ K, linkes Bild) und einer grobkristallinen Probe ($\langle L \rangle > 10$ μm , $T_C = 289 \pm 0.5$ K, rechtes Bild) in doppellogarithmischer Auftragung dargestellt. In der doppellogarithmischen Auftragung erkennt man in beiden Messkurven deutlich, daß die Magnetisierung in dieser Auftragung eine lineare Abhängigkeit vom angelegten Feld zeigt und sich somit sehr gut mit der aus Gleichung 4.7 folgenden Beziehung anpassen läßt:

$$\log H = \delta \log |M| + \text{const.} \quad . \quad (4.2)$$

Eine Auswertung der Messdaten ergibt den kritischen Exponenten $\delta = 4.76 \pm 0.007$ für die grobkristalline Probe. Wie schon in Abschnitt 2.5 erwähnt, zeigt Gadolinium zwar bei asymptotischer Näherung an T_C das kritische Verhalten eines dipolaren, uniaxialen Ferromagneten, das sich in der Beobachtung von *Mean Field*-Exponenten (MF) mit logarithmischen Korrekturen manifestiert, allerdings wurden die Messungen in den Arbeiten [56, 57],

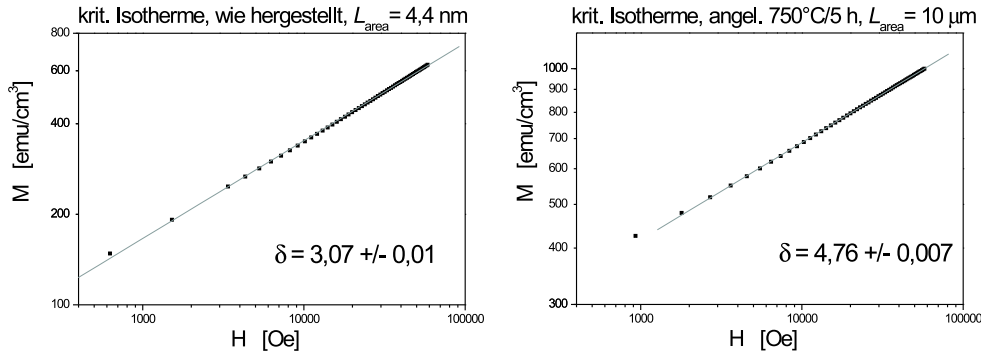


Abbildung 4.7: Kritische isotherme Magnetisierungskurven einer nano- und grobkristallinen Gd-Probe. Eine Anpassung der Daten erlaubt die Bestimmung des kritischen Exponenten δ .

an denen dieses Verhalten nachgewiesen werden konnte, an hochreinen Einkristallen mit einem sehr geringen Grad an Gitterfehlern durchgeführt. Hat man es mit polykristallinen Proben zu tun, so ist der Phasenübergang immer etwas verrundet [24, 52, 79] und man erreicht den in den Arbeiten [56, 57] beschriebenen, asymptotischen Bereich nicht. Aus diesem Grund erwartet man für den kritischen Exponenten δ den Wert für einen 3D, isotropen Magneten (3D Heisenberg), nämlich 4.8, der durch die Messungen an grobkristallinen Gd sehr gut bestätigt werden konnte. Demgegenüber steht jedoch der kritische Exponent $\delta = 3.07 \pm 0.01$, der für nanokristallines Gd aus den Magnetisierungsmessungen bestimmt werden konnte. Dieses überraschende Ergebnis ist unvereinbar mit einem Exponenten für ein 3D, isotropen Magneten sondern liegt viel näher an dem Exponenten $\delta = 3$, den man bei einem Mean Field Magneten erwarten würde (vgl. Tabelle 2.3). Dieses Verhalten muß als Indiz gedeutet werden, daß nanokristallines Gd ein anderes kritisches Verhalten zeigt als grobkristallines Gd. Um diese Vermutung zu untermauern, ist jedoch eine genauere Untersuchung des kritischen Verhaltens hinsichtlich der kritischen Exponenten notwendig. Die Bestimmung der Exponenten β und γ würde eine Überprüfung der unbedingt zu erfüllenden Skalenrelation (Gleichung 2.50) erlauben.

4.2.3 Arrott-Plots

Wie eingangs des Abschnitts 4.2 bereits erwähnt, war es mit den zur Verfügung stehenden Messapparaturen messtechnisch nicht möglich, den kritischen Exponenten der spontanen Magnetisierung β und der magnetischen Suszeptibilität γ zu bestimmen. Allerdings bestand die Möglichkeit isotherme Magnetisierungsmessungen durchzuführen, die als generalisierte Arrott-Plots aufgetragen wurden. Ist die Universalitätsklasse des untersuchten Materials richtig klassifiziert, d.h. sind die kritischen Exponenten bekannt, so erscheinen die Magnetisierungsisothermen in der Auftragung eines generalisierten Arrott-Plots ($M^{1/\beta}$ gegen $(H/M)^{1/\gamma}$, vgl. Abschnitt 2.4.5) als Geraden. Sind die Kurven allerdings gekrümmt, so läßt sich daraus schließen, daß die der Auftragung zugrundeliegenden Exponenten verschieden von den kritischen Exponenten des untersuchten Systems sind. Die generalisierten

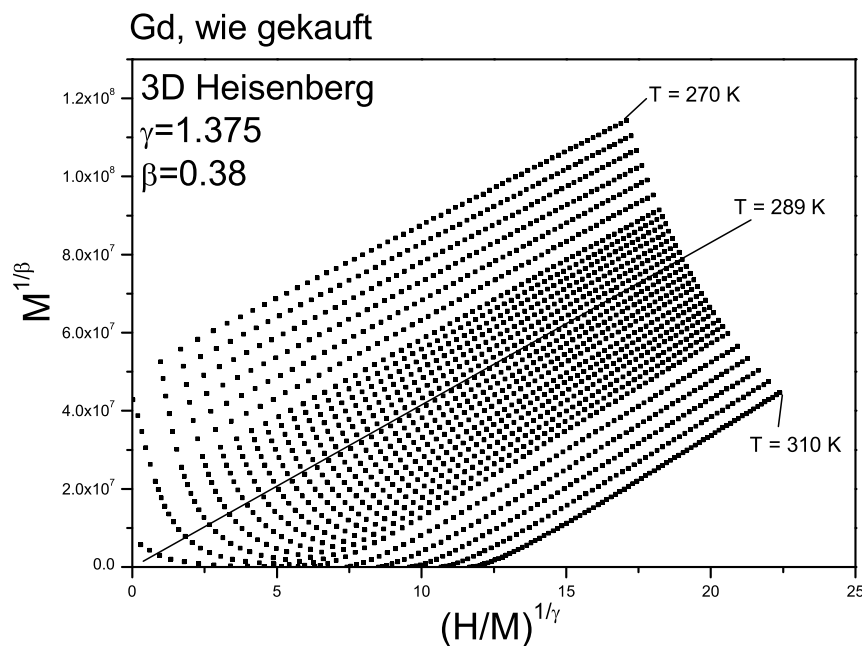


Abbildung 4.8: Arrott-Plot von Magnetisierungsmessungen am Gadolinium Ausgangsmaterial. Wie erwartet lassen sich die isothermen Magnetisierungsmessdaten in einem Arrott-Plot ($M^{1/\beta}$ gegen $(H/M)^{1/\gamma}$) mit den kritischen Exponenten eines 3D-Heisenbergmagneten als Geraden auftragen. Die eingezeichnete Linie bezeichnet die Isotherme bei $T_C = 288$ K.

Arrott-Plots werden hier als Plausibilitätsbeweis der Universalitätsklasse herangezogen.

Im DC-Messmodus des Magnetometers wurden an verschiedenen Gadoliniumproben isotherme Magnetisierungsmessungen in Felder H von 0 Oe bis 60000 Oe bei Temperaturen beginnend im paramagnetischen Bereich von Gadolinium, also ca. 310 K, bis ca. 250 K durchgeführt. Dann wird die mit $1/\beta$ potentierte Magnetisierung $M^{1/\beta}$ gegen $(H/M)^{1/\gamma}$ aufgetragen. Bei bekannten kritischen Exponenten β und γ erhält man nun in diesem Auftrag Geraden, und genau die Gerade, die durch den Ursprung geht, stellt die Messkurve bei T_C dar (*magnetic equation of state*).

Aus Gründen, die bereits im vorangegangene Abschnitt besprochen wurden, erwartet man in polykristallinen Gd-Proben das kritische Verhalten eines 3D isotropen Ferromagneten ($\delta = 4,8$, $\beta = 0,38$ und $\gamma = 1,375$). Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden zunächst einmal Magnetisierungsmessungen an dem zur Herstellung benutzten Gadolinium-Ausgangsmaterial durchgeführt und als Arrott-Plots aufgetragen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein Arrott-Plot mit den 3D Heisenberg Exponenten ($\beta = 0.38$ und $\gamma = 1.375$) ergibt Geraden. Die Gerade durch den Ursprung zeigt an, daß T_C bei ca. 289 K liegt. Dies ist etwa 2 K unter dem Literaturwert für einen Gd-Einkristall [56, 57] und bestätigt den Wert für T_C , der mittels der Messung der AC-Suszeptibilität ermittelt worden ist. Das Erscheinungsbild als Geraden im Arrott-Plot mit 3D Heisenberg Exponenten zeigt, daß sich grobkristallines Gd am Phasenübergang

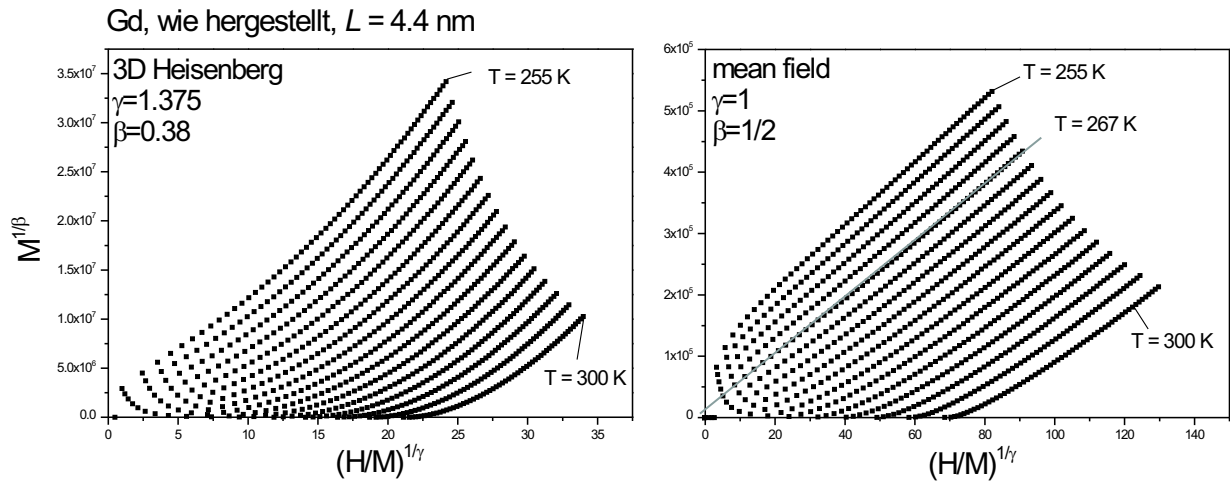


Abbildung 4.9: Arrott-Plots an nanokristallinen Gd für 3D Heisenberg-Exponenten und *Mean Field* Exponenten im Vergleich.

wie ein 3D isotroper Magnet verhält und bestätigt die vorangegangene Bestimmung des kritischen Exponenten $\delta = 4.8$.

Demgegenüber stehen die Magnetisierungsmessungen an nanokristallinem Gd mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle \approx 4.4 \text{ nm}$. Die Messdaten sind in Arrott-Plots mit 3D Heisenberg Exponenten (Abbildung 4.9, links) und mit *Mean Field*-Exponenten (Abbildung 4.9, rechts) dargestellt. Die Auftragung mit 3D Heisenberg Exponenten führt zu stark gekrümmten Kurven und zeigt genauso wie der gefundene Wert für den Exponenten $\delta = 3.07$, daß nanokristallines Gd nicht das kritische Verhalten eines 3D isotropen Ferromagneten zeigt. Die Vermutung aus dem vorangegangenen Untersuchungen von δ , daß sich nanokristallines Gd wie ein *Mean Field* (MF) Magnet kritisch verhält, kann durch die Arrott Plots mit MF-Exponenten bestätigt werden. Unter Benutzung der MF-Exponenten zeigen sich die Magnetisierungsdaten im Arrott-Plot nahezu als Geraden. Die so ermittelte Curietemperatur $T_C \approx 267 \text{ K}$ verdeutlicht wieder die starke Absenkung der Curietemperatur im Vergleich zum Referenzzustand.

Durch eine Anlassbehandlung der nanokristallinen Gd-Probe bei 750°C für 5 Stunden wurde die Kornstruktur stark vergrößert und die mittlere Kristallitgröße betrug $\langle L \rangle > 10 \mu\text{m}$ (REM). Die Magnetisierungsmessungen wurden an dieser Probe in gleicher Weise durchgeführt wie zuvor an der nanokristallinen Probe und die Daten in Arrott-Plots aufgetragen (Abbildung 4.10). Die gekrümmten Kurven in den MF-Arrott-plots und die Geraden in den 3D Heisenberg-Plots machen deutlich, daß sich mit dem Anwachsen der Kristallitgröße auch das kritische Verhalten der Probe vom MF Verhalten zum kritischen Verhalten eines 3D isotropen Magneten und somit zum Verhalten der Referenzprobe zurückentwickelt hat. Auch hier liegt die ermittelte Curietemperatur wieder bei $T_C = 289 \text{ K}$.

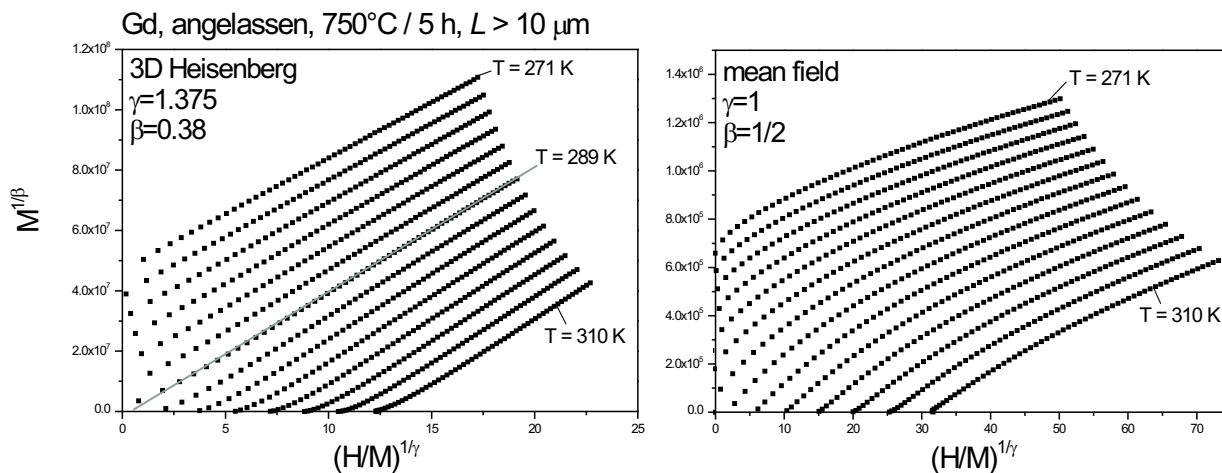


Abbildung 4.10: Arrott-Plots an angelassenem, grobkristallinen Gd für 3D Heisenberg-Exponenten und Mean Field Exponenten im Vergleich.

Eine interessante Frage, die an dieser Stelle entsteht ist, ob der *critical crossover* von MF zu 3D Heisenberg kritischem Verhalten in Gd ein mit wachsender Kristallitgröße kontinuierlicher Vorgang ist oder ob es eine charakteristische Kristallitgröße gibt, bei der sich der Übergang abrupt vollzieht. Dazu wurden isotherme Magnetisierungsmessungen an ein und derselben Probe nach unterschiedlichen Anlassbehandlungen und somit auch unterschiedlichen mittleren Kristallitgrößen durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt Arrott-Plots derselben Magnetisierungsdaten einmal mit MF und einmal mit 3D-Heisenberg Exponenten für Proben angegebener Kristallitgrößen. Bei anfänglichen 5.6 nm erscheinen die Daten im MF-Arrott-Plot als Geraden. Mit größer werdender Kristallitgröße zeigen die Kurven eine stärker werdende Krümmung im MF-Arrott-Plot, während die Krümmung im 3D-Heisenberg-Arrott-Plot abnimmt. Nach dem letzten Anlaßschritt bei 750°C für 5 Stunden sind die Kurven im MF-Arrott-Plot völlig gekrümmt und die des 3D-Heisenberg-Arrott-Plots gerade.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, die die hier untersuchten Gd-Proben bei Kristallitgrößen unter 9 nm kritisches MF-Verhalten zeigen, während sich Proben mit Kristallitgrößen über $10 \mu\text{m}$ wie 3D-Heisenberg Magneten verhalten. Magnetisierungs-isothermen für Proben mit Kristallitgrößen zwischen 9 nm und 40 nm erscheinen in Arrott-Plots weder mit MF-Exponenten, noch mit 3D-Heisenberg Exponenten als Geraden. Der Übergang von MF kritischem Verhalten zu 3D-Heisenberg kritischem Verhalten erfolgt demnach kontinuierlich.

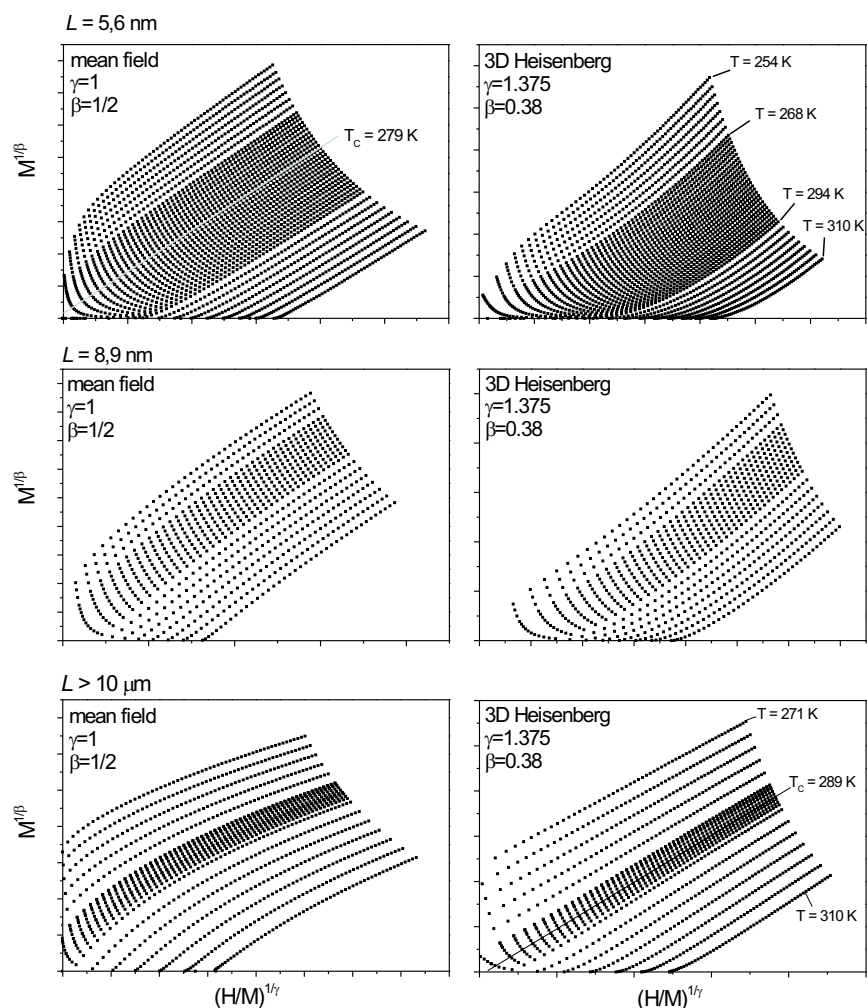


Abbildung 4.11: Übergang von MF zu 3D Heisenberg kritischem Verhalten. Während die Krümmung im MF-Arrott-Plot mit steigender Kristallitgröße immer mehr zunimmt, werden die Kurven im 3D-Heisenberg-Arrott-Plot immer mehr zu Geraden.

4.3 Untersuchungen zur Grenzflächen- und Tripelspannung

Im Abschnitt 2.6.2 wurde bereits erwähnt, daß T_C von Gadolinium eine starke Abhängigkeit von einem von außen angelegten Druck zeigt. Zwar haben wir unsere Proben keinem äußeren Druck ausgesetzt, es ist allerdings zu erwarten, daß durch Grenzflächen- und Linienspannungen induzierte Drücke auf die Kristalle der Proben wirken. Um diesen Einfluß zu quantifizieren wurde erstmals die Grenzflächen- und Linienspannung in nanokristallinem Gadolinium gemessen. Dazu wurden durch Anlaßbehandlungen Proben hergestellt mit unterschiedlichen mittleren Kristallitgrößen im Bereich von 4 nm bis 65 nm. Für jede dieser

Proben wurde nicht nur die mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ sondern auch die Gitterparameter der hexagonalen Kristallstruktur a und c mithilfe von Röntgenweitwinkelstreuung an der Beamline ID31 des *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, bestimmt.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur unterhalb von T_C (bei 100 K), in der Nähe von T_C (bei 293 K) und bei einer Temperatur deutlich über T_C (bei 343 K) durchgeführt. Die so gemessene Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter war konform mit den in [80] beschriebenen Längenausdehnungskoeffizienten von Gd Einkristallen entlang den kristallographischen Achsen a und c . Der Vergleich mit den Literaturdaten erlaubte einen unabhängigen Test der Messgenauigkeit dieses Verfahrens.

Um die Grenzflächen- und Linienspannungen zu bestimmen, wurde aus den gemessenen Gitterparametern die relative Volumenänderung $\Delta V/V_0$ der kristallinen Einheitszelle berechnet. Dabei ergibt sich das Referenzvolumen der Einheitszelle V_0 aus den Messdaten für a und c an grobkristallinem Gd: $a_0 = 363.5$ pm und $c_0 = 578.6$ pm bei Raumtemperatur. Diese Werte weichen zwar etwas von den in der JCPDF-Datenbank geführten Literaturdaten ab ($a_{\text{litt}} = 363.6$ pm und $c_{\text{litt}} = 578.26$ bei Raumtemperatur aus [81]), jedoch läßt sich anmerken, daß die in dieser Arbeit verwendeten Messapparaturen sowie Auswertverfahren wesentlich präziser sind als die Methoden, die im Jahre 1956 in [81] zum Einsatz gekommen sind. Um die Volumenänderungen bei den verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen zu können, wurde das Referenzvolumen V_0 gemäß den in [80] beschriebenen Längenausdehnungskoeffizienten von Gd Einkristallen entlang den kristallographischen Achsen a und c für Messdaten bei $T = 100$ K und $T = 343$ K neu berechnet.

Der Einfluß der Grenzflächen- und Linienspannungen manifestiert sich gemäß Gleichung 2.63 in einer $1/\langle L \rangle$ -Abhängigkeit der Gitterparameter und der Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle. Aus diesem Grund sind die im folgenden gezeigten Messdaten für a und c sowie die daraus resultierende, relative Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle als Funktion von $1/\langle L \rangle$ dargestellt. Abbildung 4.12 zeigt die Messergebnisse bei Raumtemperatur. Bei den kleinsten Kristallitgrößen (entspricht den größten $1/\langle L \rangle$ -Werten) läßt sich eine deutliche Erniedrigung des Gitterparameters a erkennen. Mit größer werdenden Kristallitgrößen steigt a monoton an und nähert sich dem Referenzwert a_0 . Der Wert für den Gitterparameter c hingegen liegt bei kleinsten Kristallitgrößen in der Nähe des Referenzwertes. Mit steigendem $\langle L \rangle$ fällt c zunächst ab bis sein minimaler Wert bei ca. $\langle L \rangle = 20$ nm erreicht ist. Für Kristallitgrößen größer 20 nm steigt c wieder steil an. Die relative Änderung des Volumens der kristallinen Einheitszelle $\Delta V/V_0$ ist proportional zu a^2c und somit dominiert die Änderung von a das Verhalten von $\Delta V/V_0$. Man erkennt eine deutliche Verringerung des Volumens mit kleiner werdender Kristallitgröße (Stauchung). Ein im Mittel verringertes Volumen der kristallinen Einheitszelle bedeutet ein im Mittel verringertes Volumen der Kristallite. Somit konnte eine Stauchung der Kristallite hinreichend nachgewiesen werden. Dieses Verhalten wurde bei den beiden anderen Messtemperaturen $T = 100$ K und $T = 343$ K in gleicher Weise beobachtet.

In Abbildung 4.13 ist die Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle für die ver-

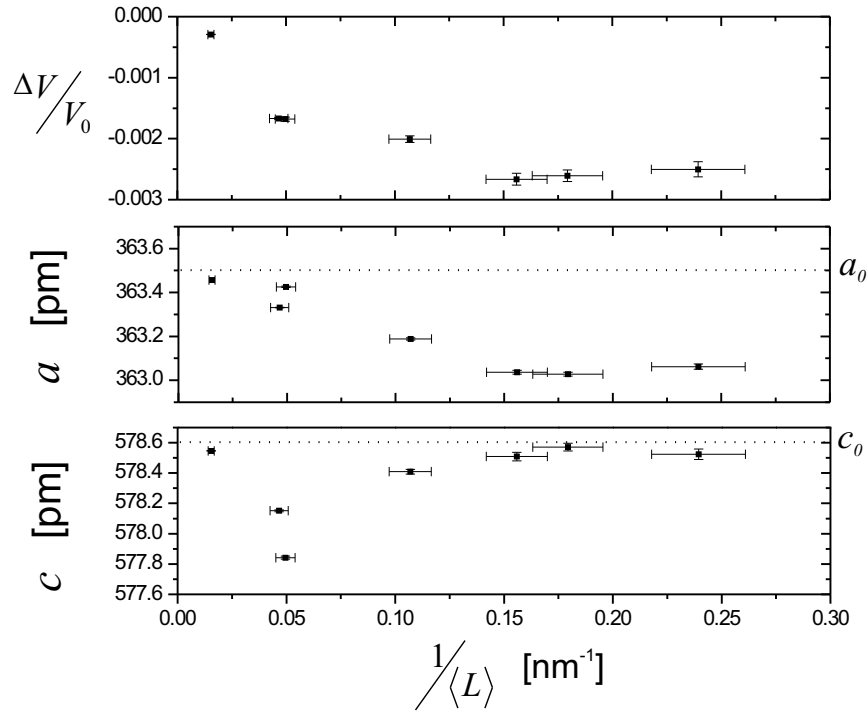


Abbildung 4.12: Gitterparameter a und c sowie die daraus resultierende Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle als Funktion von $1/\langle L \rangle$. Die hier gezeigten Messungen wurden bei einer Temperatur von 294 K durchgeführt. Die gepunkteten Linien zeigen die zur Berechnung von V_0 verwendeten Referenzwerte für die Gitterparameter bei 294 K.

schiedenen Temperaturen als Funktion der reziproken mittleren Kristallitgröße $1/\langle L \rangle$ aufgetragen. Die Messdaten zeigen, daß die relative Stauchung der Einheitszelle bei den jeweiligen Kristallitgrößen für die drei Messtemperaturen vergleichbar groß sind. Dies ist ein sehr wichtiger Hinweis darauf, daß die Grenzflächen- und Linienspannungen in Gd unabhängig von der Temperatur sind. Aus diesem Grund wurden auch alle Messpunkte dazu verwendet, die Grenzflächen- und Linienspannungen durch eine Anpassung der Daten gemäß Gleichung 2.63 durchzuführen. Der entsprechende Fit der Messdaten ist in Abbildung 4.13 ebenfalls durch die durchgezogene Kurve dargestellt. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Fitkurve einzig und allein anhand der Messdaten errechnet wurde und ganz zwanglos durch den Ursprung geht. Mit bekanntem Kompressionsmodul von Gadolinium $B = 37.9$ GPa aus [82] läßt sich daraus die Grenzflächen- und Linienspannung bestimmen:

$$\langle f \rangle_A = 0.9 \pm 0.1 \text{ N/m} \quad \text{und} \quad (4.3)$$

$$\langle l \rangle_L = (-3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-9} \text{ N} \quad . \quad (4.4)$$

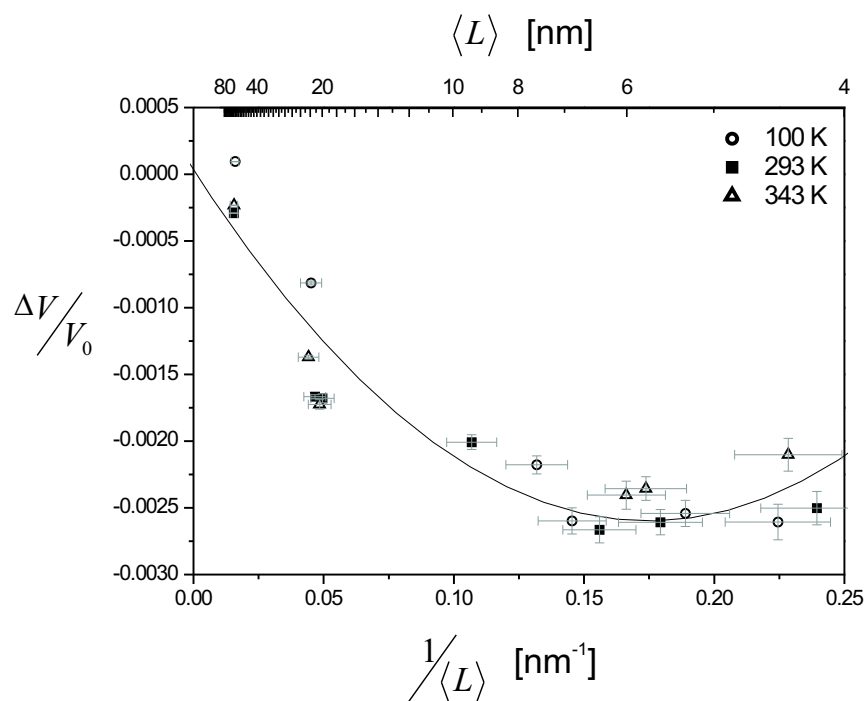


Abbildung 4.13: Bestimmung der Grenzflächen- und Linienspannung in nanokristallinem Gd. Dazu ist hier die relative Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle als Funktion von $1/\langle L \rangle$ für die angegebenen Temperaturen aufgetragen. Die Linie stellt eine Anpassung an alle Daten gemäß Gleichung 2.63 dar. Daraus läßt sich die mittlere Grenzflächenspannung zu $\langle f \rangle_A = 0.9 \pm 0,1$ N/m und die mittlere Tripellinienspannung zu $\langle l \rangle_L = (-3.3 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ N bestimmen.

Kapitel 5

Diskussion

Im Abschnitt 2.6.2 wurde bereits erwähnt, daß Grenzflächen- und Tripellinienspannungen Drücke auf die Kristallite polykristallinen Gadoliniums induzieren. Dadurch nehmen Grenzflächen- und Linienspannungen indirekt Einfluss auf alle physikalischen Eigenschaften des Materials, die druckabhängig sind. Die Curie-Übergangstemperatur T_C von Gd ist abhängig von einem an die Probe angelegten Druck. Somit werden in diesem Kapitel zunächst die Ergebnisse der Spannungsmessungen und ihr Einfluß auf T_C von Gadolinium diskutiert. In den darauf folgenden Abschnitten werden weitere Ursachen besprochen, die zu einer Absenkung von T_C führen können. Im letzten Teil des Kapitels wird auf das kritische Verhalten nanokristallinen Gadoliniums im Vergleich zum grobkristallinen Zustand detailliert eingegangen.

5.1 Grenzflächen- und Linienspannungen und ihr Einfluß auf T_C von Gadolinium

5.1.1 Grenzflächen- und Linienspannungen in Gadolinium

Durch Anlaßbehandlungen wurden nanokristalline Gadoliniumproben hergestellt, deren mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ zwischen 4 nm und 60 nm lagen. Für jede dieser Proben wurden die Gitterparameter a und c bestimmt und daraus die relative Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle bezogen auf den grobkristallinen Referenzzustand berechnet. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Kristalle mit kleiner werdender Größe gestaucht werden, wie es in der Abbildung 4.13 ersichtlich ist. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon in den Arbeiten von Birringer *et al.* [68–70] an nanokristallinem Palladium gemacht. Die relative Volumenänderung der kristallinen Einheitszelle nanokristallinen Gadoliniums ist in Abbildung 5.1 zusammen mit den Daten für nanokristallines Palladium aus [69] als Funktion von $1/\langle L \rangle$ dargestellt. Auch beim nanokristallinen Pd beobachtet man eine Verengung des Volumens der kristallinen Einheitszelle mit kleiner werdender Kristallitgröße. Die Stauchung der Kristallite in Pd konnte auf den Einfluß von Grenzflächenspannungen zurückgeführt werden. Der lineare Verlauf der Volumenänderung als Funktion von $1/\langle L \rangle$

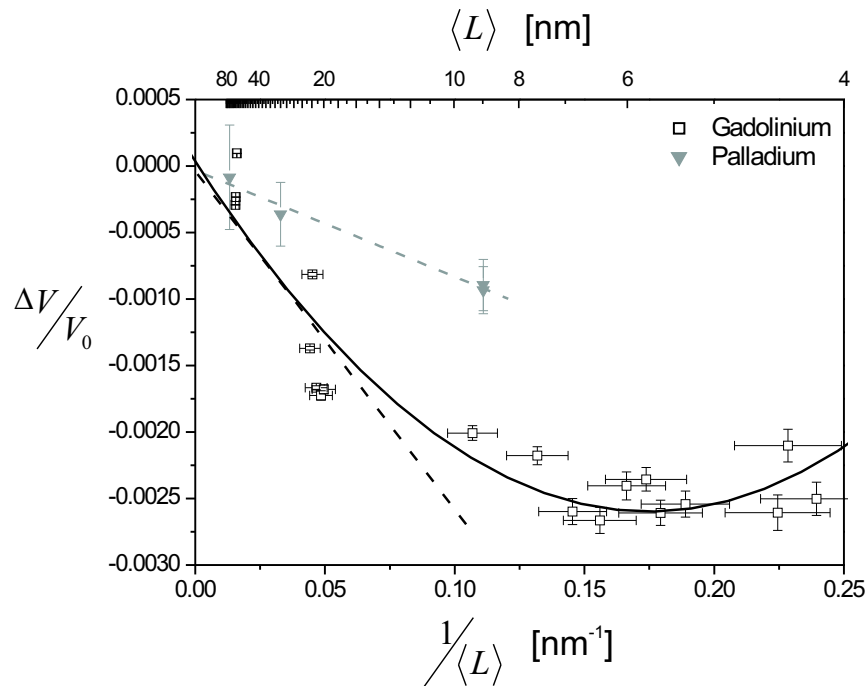


Abbildung 5.1: Der Einfluß von Grenzflächen- und Linienspannungen in nanokristallinem Gd und Pd. Diese Spannungen führen in beiden Materialien zu einer Stauchung der Kristallite, was sich in einer Verringerung des relativen Volumens der kristallinen Einheitszelle $\Delta V/V_0$ manifestiert. Erst unterhalb einer Kristallitgröße von ca. 10 nm wird der Einfluß der Tripellinienspannung deutlich: sie führen in Gd zu einer Abschwächung der durch Grenzflächen- und Linienspannungen induzierten Volumenspannungen.

deutet darauf hin, daß die Stauchung ihren Ursprung hauptsächlich im Einfluß von Grenzflächenspannungen findet und daß die Tripellinien- und Linienspannungen in Pd vernachlässigt werden können. Dies war auch zu erwarten, denn verfahrensbedingt war es nur möglich, Proben ab einer mittleren Kristallitgröße von ca. 9 nm herzustellen. Im Abschnitt 2.6.2 wurde bereits diskutiert, daß erst bei Kristallitgrößen unterhalb von 10 nm der Volumenanteil an Tripellinien vergleichbar in die Größenordnung des Anteils an Korngrenzflächen ansteigt. Im Falle des nanokristallinen Gadoliniums beobachtet man zunächst mit kleiner werdender Kristallitgröße einen steilen Abfall des Volumens der kristallinen Einheitszelle, was in Abbildung 5.1 durch die schwarze, gestrichelte Linie angedeutet ist. Bei Kristallitgrößen unter 20 nm wird dieser zunächst steile Abfall abgeschwächt und kehrt sich dann bei sehr kleinen Kristallitgrößen sogar andeutungsweise um. Dies ist ein wichtiges Indiz dafür, daß die mit kleiner werdender Kristallitgröße immer wichtiger werdenden Tripellinien dem Spannungseffekt der Grenzflächenspannungen entgegenwirken. Dieses Verhalten spiegelt sich in den Werten für die Grenzflächen- und Tripellinien- und Linienspannung wider. Ein Wert von $0,9 \text{ N/m}$ für $\langle f \rangle_A$ ist vergleichbar mit dem Wert, den man in Pd ($0,8 \text{ N/m}$) gefunden hat und daher

nicht unphysikalisch.¹ Der Wert $\langle l \rangle_L = -3,3 \cdot 10^{-6}$ N für die Tripellinien­spannung kann nicht mit Literaturdaten verglichen werden, da diese zum ersten Mal für ein nanokristallines Volumenmaterial gemessen worden ist.

Eine in diesem Zusammenhang noch ungeklärte Frage ist das Verhalten des Gitterparameters c im Vergleich zu a mit immer kleiner werdender Kristallitgröße (Abbildung 4.12). Vor dem Hintergrund, daß der durch Grenzflächen- und Tripellinien induzierte Druck hydrostatisch auf die Kristallite wirkt, kann die unterschiedliche Reaktion des Kristallgitters in der Basalebene und entlang der c -Achse nur als Anisotropie in den elastischen Konstanten gedeutet werden. Mit kleiner werdender Kristallitgröße nimmt der Einfluß der Grenzflächenspannung rasch zu, was eine Stauchung des Kristallgitters zur Folge hat. Die relative Änderung von c bis zur Kristallitgröße von 20 nm beträgt ca. 0.12% während sich a nur um ca. 0.06% verringert hat. Der Gitterparameter c hat ein Minimum erreicht. Bei noch kleineren Kristallitgrößen wirkt der größer werdende Einfluß der Tripellinien­spannung der Grenzflächenspannung entgegen. In c beobachtet man einen erneuten Anstieg, wohingegen der Abfall von a lediglich geschwächt wird und sich nur andeutungsweise bei der kleinsten Kristallitgröße umkehrt. Ein solches Verhalten liefert den Befund, daß das Kristallgitter in Richtung der c -Achse wesentlich empfindlicher auf Druckänderung reagiert und somit elastisch weicher ist als in Richtung einer der a -Achsen der Basalebene. Im Hinblick auf die elastischen Eigenschaften eines Gd-Einkristalls (Anhang B) kann dies allerdings nicht verstanden werden, denn ein hydrostatischer Druck führt dort zu einer nahezu isotropen Stauchung des Kristalls. Damit bleibt die Ursache für eine Anisotropie der elastischen Konstanten in den Kristalliten nanokristallinen Gadoliniums ungeklärt.

5.1.2 Druckinduzierte Erniedrigung von T_C

Da die Grenzflächen- und Linienspannungen in Gadolinium gerade in nanokristallinen Proben Drücke induzieren (vgl. Abschnitt 2.6.2), die zu einer messbaren Stauchung der Kristalle führen, müssen diese Drücke mitberücksichtigt werden, wenn man die Curie-Temperatur von nanokristallinem Gadolinium untersucht. Das T_C von Gd zeigt nämlich nach [27] folgende Abhängigkeit von einem von außen angelegten Druck Δp :

$$\Delta T_C = -18 \text{ K/GPa} \cdot \Delta p \quad . \quad (5.1)$$

Die ermittelte Grenzflächen- und Linienspannung ermöglichen eine direkte Bestimmung des induzierten Druckes nach Gleichung 2.61 und damit auch durch Einsetzen in Gleichung 5.1 die Berechnung der kristallitgrößenabhängigen T_C -Verschiebung, die allein durch grenzflächen- und tripellinieninduzierte Drücke zu erwarten ist. Man erhält:

$$\Delta T_C = -18 \text{ K/GPa} \cdot \frac{4}{3} \langle f \rangle_A \frac{1}{\langle L \rangle} - 18 \text{ K/GPa} \cdot \langle l \rangle_L \frac{1}{\langle L \rangle^2} \quad . \quad (5.2)$$

Mit den ermittelten Werten für $\langle f \rangle_A$ und $\langle l \rangle_L$ läßt sich diese Funktion zusammen mit den Messdaten für die Curiepunktverschiebung aus Abbildung 4.6 in Abhängigkeit von

¹Der starke Unterschied in der Steigung in Abbildung 5.1 resultiert aus dem unterschiedlichen Bulkmodul der Materialien Gd und Pd.

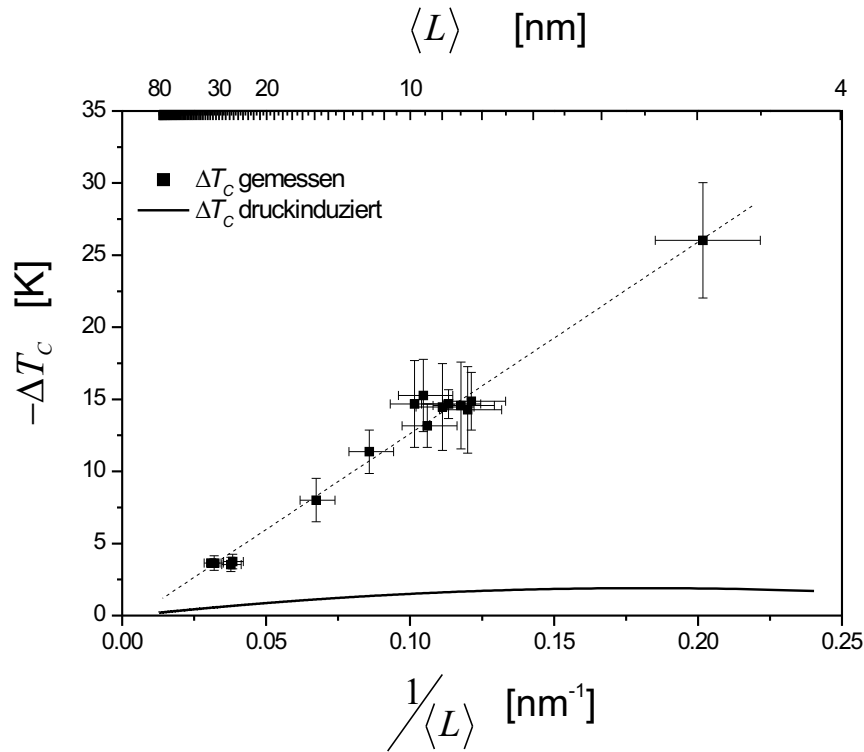


Abbildung 5.2: Durch Grenzflächen- und Tripellinienanspannung bewirkte T_C -Verschiebung in nanokristallinem Gadolinium. Die durchgezogene Linie ist eine Berechnung der durch Grenzflächen- und Tripellinienanspannungen bewirkten T_C -Verschiebung gemäß Gleichung 5.2. Die Kurve erreicht ihr Maximum von 2 K bei einer Kristallitgröße zwischen 5 nm und 6 nm. Im Vergleich dazu sind die gemessenen Werte der T_C -Verschiebung zusätzlich eingetragen.

$1/\langle L \rangle$ darstellen (Abbildung 5.2). Die Messdaten für ΔT_C wurden in diesem Auftrag linear angepasst, was durch die gestrichelte Linie angedeutet ist. Es ist zu erkennen, daß der Einfluß der Grenzflächen- und Linienanspannungen was die T_C -Verschiebung angeht im Bereich zwischen 5 nm und 6 nm am größten ist, jedoch nur zu einer T_C -Verschiebung von maximal 2 K führt. Die tatsächliche T_C -Verschiebung beträgt jedoch in diesem Kristallitgrößenbereich über 20 K, sodaß der Einfluß der Spannungen unter 10% liegt und im Folgenden vernachlässigt wird.

5.2 Andere Ursachen für die T_C -Erniedrigung in nanokristallinem Gadolinium

An genau einer nanokristallinen Gadoliniumprobe wurden sukzessiv Messungen der AC-Suszeptibilität und der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ sowie des Grades an inhomogener Verzerrung ε durchgeführt. Anhand des Maximums des Phasenwinkels konnte so die Curie-

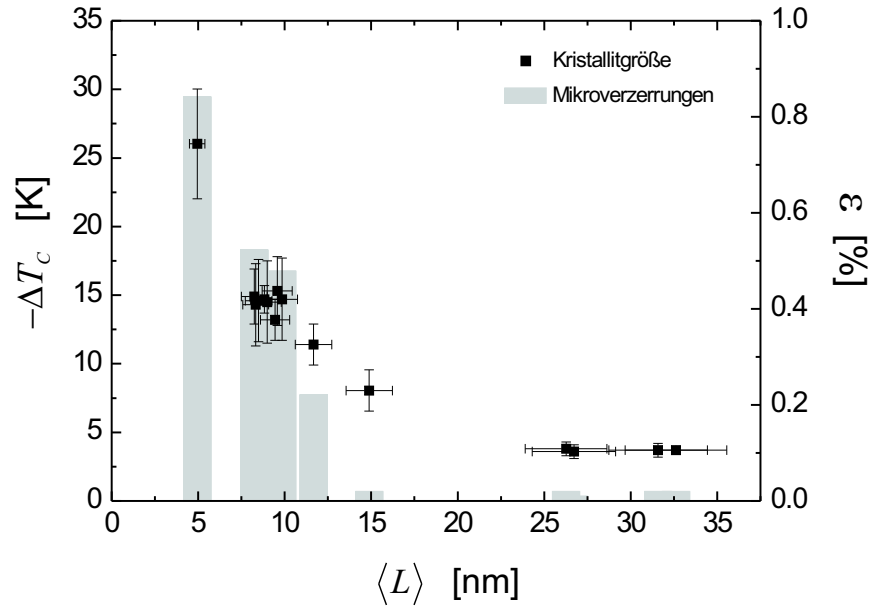


Abbildung 5.3: Die Curiepunktverschiebung ΔT_C und der Grad an inhomogenen Mikroverzerrungen ε als Funktion der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$. Die Verzerrungen sind als Balken in das Diagramm eingetragen. Auffallend ist der un stetige Abfall von ε zwischen 12 und 15 nm. Die Curietemperatur ist an dieser Stelle noch nicht auf den Wert der grobkristallinen Gd-Probe zurückgegangen.

temperatur in Abhängigkeit von der Mikrostruktur bestimmt werden. Um mögliche Korrelationen zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.3 ΔT_C und ε in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße dargestellt. Bei diesem Auftrag auffallend ist, daß ε bei Anlaßbehandlungen, die zu einer Kristallitgröße größer als 11 nm führen, zu nahezu Null wird, obwohl T_C noch nicht den Wert angenommen hat, den man für Bulk-Gadolinium erwartet. Dies deutet darauf hin, daß die Größe der in den Proben vorliegenden Mikroverzerrungen eine eher untergeordnete Rolle bei der T_C -Verschiebung spielt und daß die Kristallitgröße der mikrostrukturelle Parameter ist, der im Zusammenhang mit der Erniedrigung von T_C untersucht werden muß.

5.2.1 T_C -Erniedrigung als Folge eines *finite size* Effekts

Ein doppeltlogarithmischer Auftrag von ΔT_C gegen die mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ in Abbildung 5.4 zeigt, daß sich ΔT_C sehr gut durch folgendes Potenzgesetz darstellen läßt:

$$\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{-b} \quad , \quad (5.3)$$

wobei $b = 1,07 \pm 0,05$. Ganz ähnliche Messungen wurden an dünnen, epitaktisch gewachsenen Gd Filmen durchgeführt. In der Arbeit von Gajdzik *et al.* [83] wurde das T_C sehr

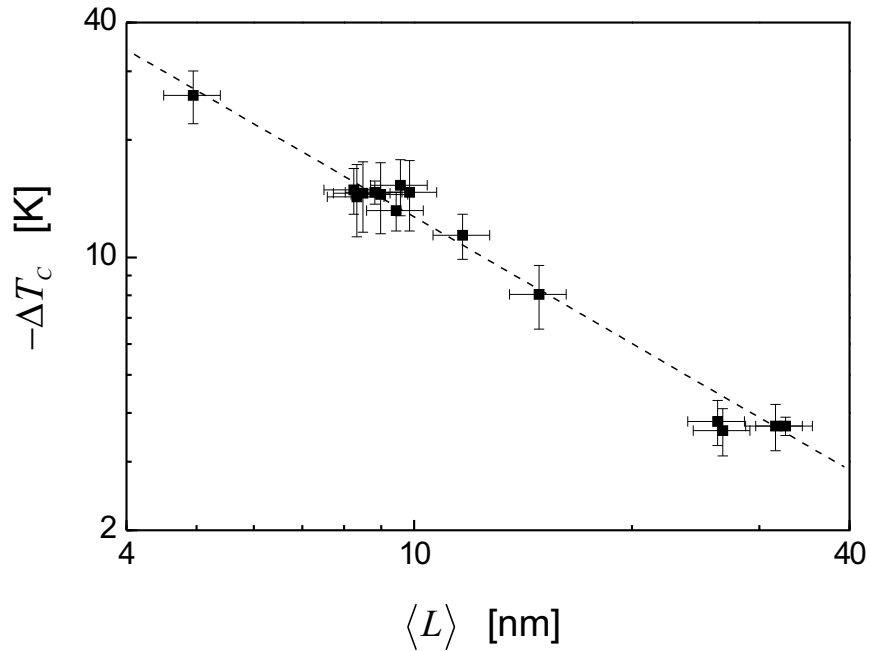


Abbildung 5.4: Doppellogarithmischer Auftrag von ΔT_C gegen $\langle L \rangle$. Eine lineare Anpassung ergibt, daß $\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{-b}$ mit $b = 1.07 \pm 0.05$.

dünnen Gd-Filme in Abhängigkeit von der Filmdicke d untersucht. Man fand eine Erniedrigung von T_C gegenüber dem T_C eines Gd-Einkristalls um fast 10 K, wenn die Filmdicke ca. 2 nm betrug, und eine Erniedrigung von über 200 K, wenn die Filmdicke nur 0.2 nm betrug. In Abbildung 5.5 ist das ΔT_C der Filme als Funktion der Filmdicke d aufgetragen. Dabei konnte eine für einen *finite size*-Effekt charakteristische Abhängigkeit von ΔT_C von der Filmdicke d identifiziert werden. Gemäß der *finite size*-Theorie folgt ΔT_C einem Potenzgesetz der Form

$$\Delta T_C \sim d^{-\lambda} \quad . \quad (5.4)$$

Die T_C -Verschiebung bei dünnen Gd-Filmen resultiert aus der reduzierten Probendimension (*finite size*): die Divergenz der Korrelationslänge bzw. die Ausbreitung kritischer Fluktuationen wird in Richtung senkrecht zur Probenebene durch die begrenzte Filmdicke beschränkt. Die sog. *finite size scaling* Theorie bringt den Exponenten λ in Verbindung mit dem kritischen Exponenten der Korrelationslänge ν :

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \quad . \quad (5.5)$$

Für Filmdicken bis ca. 1 nm verhält sich ΔT_C proportional zu d^{-1} , wie man es bei einem 2D-Ising-System beschränkter Größe mit einem kritischen Exponenten von $\nu = 1$ (vgl. Tabelle 2.3) erwarten würde. Bei Filmdicken über 1 nm fällt ΔT_C etwas steiler ab. Dieser steilere Abfall ist mit einem Potenzgesetz vereinbar, in dem ΔT_C proportional zu $d^{-1.6}$ ist. Ein solches Verhalten würde man bei einem 3D Ising-Magneten beschränkter Größe

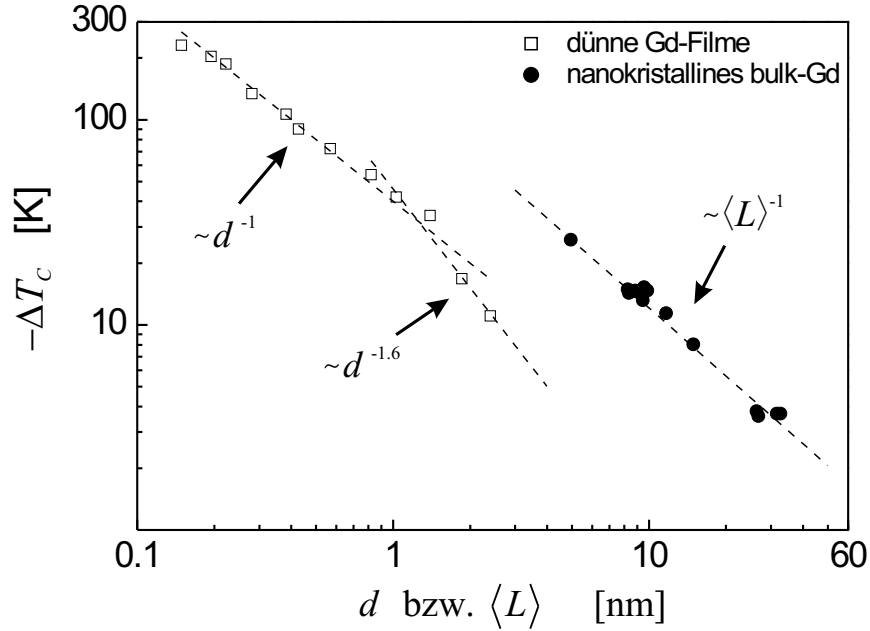


Abbildung 5.5: ΔT_C in dünnen Gd-Filmen in Abhängigkeit zur Filmdicke d (aus [83]) bzw. ΔT_C in nk-Gd in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$. Die T_C -Verschiebung in dünnen Filmen resultiert aus einem *finite-size* Effekt.

mit $\nu = 0.63$ erwarten. Gajdzik *et al.* konnten somit nicht nur die Absenkung von T_C als Folge eines *finite size*-Effektes identifizieren, sondern interpretierten die Änderung in der funktionalen Abhängigkeit von ΔT_C als *dimensional crossover*, d.h. als Übergang vom kritischen Verhalten eines 2D Systems zu dem eines 3D Systems.

Aufgrund dieser Erkenntnisse bei dünnen Gd-Filmen muß geprüft werden, ob die Absenkung von T_C in nanokristallinem bulk-Gd auch als *finite size*-Effekt interpretiert werden kann. Dies würde zutreffen, wenn sich in nk-Gd kritische Fluktuationen nicht über die Korngrenzen hinweg ausbreiten könnten. Jeder Kristallit wäre von allen anderen Kristalliten magnetisch völlig entkoppelt und müßte als nanometergroßes, magnetisch isoliertes Partikel angesehen werden. Gemäß der *finite size scaling* Theorie würde sich die Absenkung von T_C mit der Gleichung

$$\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{-\lambda} \quad . \quad (5.6)$$

beschreiben lassen.

Um die T_C Absenkung in nanokristallinem bulk-Gd direkt mit den Ergebnissen der Messungen an dünnen Filmen vergleichen zu können, ist das ΔT_C von bulk-Gd in Abhängigkeit von der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ ebenfalls in Abbildung 5.5 dargestellt. Extrapoliert man die ΔT_C -Werte bei dünnen Filmen zu Filmdicken, die mit der mittleren Kristallitgröße in nk-Gd vergleichbar sind, so läßt sich feststellen, daß die in nk-Gd gefundene Absenkung

von T_C sehr viel größer ist, als man es von einem *finite size*-Effekt erwarten würde. Allerdings muß in diesem Zusammenhang bedacht werden, daß eine Einschränkung des magnetischen 3D-Systems in allen 3 Raumrichtungen auch zu einer höheren Absenkung in T_C führen kann. Jedoch steht die funktionale Abhängigkeit von $\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{-1}$ bei nk-Gd in völligem Widerspruch zu einem *finite size*-Effekt. Bei einem *finite size* Effekt in Gd würde man erwarten, daß ΔT_C proportional zu $\langle L \rangle^{-1.41}$ (3D Heisenberg) ist. Auch das Ergebnis, daß sich nk-Gd am ferro-paramagnetischen Phasenübergang wie ein *Mean Field* Magnet verhält, assoziiert eine andere funktionale Abhängigkeit. Im Falle eines *finite size*-Effektes bei einem *Mean Field* Magneten sollte $\Delta T_C \sim \langle L \rangle^{-2}$ sein. In jedem Fall ist der in dieser Arbeit gemessene Wert von $\lambda \approx 1$ unvereinbar mit der *finite size scaling* Theorie. Ein *finite size* Effekt der Korngrenzenflächen kann ausgeschlossen werden und es muß nach anderen Einflussgrößen für eine Absenkung von T_C gesucht werden.

5.2.2 Gestörte magnetische Kopplungen im Grenzbereich von Korngrenzen

Bisher konnte in den vorangegangenen Abschnitten die Rolle, die die Grenzflächen im Hinblick auf die Reduzierung von T_C spielen, nicht ganz geklärt werden. Die durch Korngrenzen induzierten Drücke leisten nur einen geringen, vernachlässigbaren Beitrag zur T_C -Reduzierung. Außerdem scheinen die Grenzflächen keine unüberwindbaren Barrieren für die Ausbreitung kritischer Fluktuationen zu sein. Ein *finite size*-Effekt konnte ausgeschlossen werden. Dennoch gibt die funktionale Abhängigkeit $\Delta T_C \sim 1/\langle L \rangle$ einen Hinweis darauf, daß die Grenzflächen im direkten Zusammenhang mit der T_C -Reduzierung stehen. Wegen der stereologischen Identität, Gleichung 2.55, folgt:

$$\Delta T_C \sim \frac{1}{\langle L \rangle} \sim \frac{A^{\text{KG}}}{V} \quad (5.7)$$

und ΔT_C ist somit direkt proportional zum Anteil an Korngrenzenflächen pro Volumen. Korngrenzen sind Bereiche, wo die kristalline Ordnung durch einen Symmetriebruch gestört ist. Im Kernbereich einer Korngrenze ist Exzessvolumen gespeichert und man beobachtet Abstandsfluktuationen von Gitteratomen. Wegen des sehr abstands-sensitiven RKKY-Mechanismus der magnetischen Austauschwechselwirkung in Gadolinium ist es durchaus vorstellbar, daß es dort zu lokalen Störungen der Kopplungen atomarer magnetischer Momente kommt. Die Curietemperatur T_C ist ein direktes Maß für die Austauschwechselwirkung magnetischer Momente. Je stärker die Kopplung desto höher liegt T_C und umgekehrt (vgl. Gleichung 2.30). Aus diesem Grund ist es denkbar, daß sich Störungen dieser Wechselwirkungen in einer Reduzierung von T_C bemerkbar machen können.

Um diese Reduzierung zu quantifizieren, kann an dieser Stelle ein Vergleich mit einem theoretischen Modellsystem herangezogen werden. Dabei ist das Ergebnis, daß sich nk-Gd kritisch wie ein *Mean Field* Magnet verhält sehr hilfreich, denn es erlaubt den Vergleich

mit einem von Fisher und Ferdinand entwickelten Modellsystem für 3D-Ising-Spinsysteme, indem ein *Mean Field* Ansatz benutzt wird, um das T_C dieser Modellsysteme zu berechnen [84, 85]. In den Modellrechnungen sind verminderte magnetische Kopplungen entlang definierter Achsen/Flächen auf dem Spingitter implementiert, um diesen Störungen den Charakter von „Korngrenzen“ zu verleihen. Dabei reduzierten Fisher und Ferdinand die magnetischen Kopplungsparameter der Spins in Korngrenzen um einen Faktor $0 \leq b \leq 1$. Diese Systeme wurden dann im Hinblick auf ihr kritisches Verhalten untersucht in Abhängigkeit von der Größe der Korngrenzenflächen und von der Reduzierung der Kopplung in Korngrenzen b . Dabei wurde die Größe der Korngrenzenflächen durch die Anzahl N^{KG} an Spins, die eine reduzierte Kopplung zu ihren Nachbarspins zeigen, ausgedrückt. In einem einfachen *Mean Field*-Ansatz ist die Curietemperatur $k_B T_C(\infty)$ gerade proportional zur Grundzustandsenergie $E(N)$, wenn N die Gesamtanzahl an wechselwirkenden Spins ist [84]:

$$N k_B T_C(\infty) \sim E(N) \quad . \quad (5.8)$$

Sind alle Spins gleichermaßen gut durch die Austauschwechselwirkung miteinander gekoppelt, so ist $E(N) = 3A N$, wobei A die Austauschkonstante beschreibt, wie sie in Gleichung 2.23 definiert ist. Sind allerdings in einem Spinsystem Korngrenzen mit N^{KG} Spins, die eine reduzierte Kopplung zu ihren Nachbarspins zeigen, implementiert, so muß man von der Grundzustandsenergie noch den Betrag abziehen, der durch die verminderte Kopplung zum Tragen kommt, und für die Curietemperatur $T_C(N^{\text{KG}})$ eines Systems mit Korngrenzen ergibt sich:

$$N k_B T_C(N^{\text{KG}}) \sim E(N) = 3A N - 3bA N^{\text{KG}} \quad (5.9)$$

$$\implies T_C(N^{\text{KG}}) \sim \frac{3A}{k_B} - \frac{3bA}{k_B} \cdot \frac{N^{\text{KG}}}{N} \quad . \quad (5.10)$$

Das Verhältnis N^{KG}/N ist direkt proportional zum Verhältnis des Volumens der Korngrenzen zum Gesamtvolumen V^{KG}/V . Mithilfe der stereologischen Identität aus Gleichung 2.55 folgt dann

$$\frac{N^{\text{KG}}}{N} = \frac{V^{\text{KG}}}{V} = \frac{A^{\text{KG}} \delta}{V} = \frac{2\delta}{\langle L \rangle} \quad , \quad (5.11)$$

wenn δ die für die Korngrenzen angenommene Dicke ist. Die Curietemperatur in einem System mit Spins reduzierter Kopplung verschiebt sich somit zu kleineren Temperaturen. Für die Verschiebung im Vergleich zum ungestörten System gilt:

$$\Delta T_C = T_C(N^{\text{KG}}) - T_C(\infty) = -2b\delta T_C(\infty) \cdot \frac{1}{\langle L \rangle} \quad . \quad (5.12)$$

In der von Fisher und Ferdinand entwickelten Modellvorstellung von um den Faktor b verminderten magnetischen Kopplungen im Bereich von Korngrenzen eines polykristallinen Materials manifestieren sich die reduzierten Kopplungen in einer Curietemperaturverschiebung, die proportional zur reziproken Kristallitgröße ist. Dieses Ergebnis läßt sich direkt

vergleichen mit dem Ergebnis für nanokristallines Gadolinium. In Abbildung 5.2 wurden bereits die Messdaten für ΔT_C in Abhängigkeit zu $1/\langle L \rangle$ durch eine Gerade angepaßt. Mit der ermittelten Steigung der Geraden und Gleichung 5.12 und unter Annahme einer Korngrenzendicke von $\delta = 1$ nm ergibt sich für den Faktor b , um den die magnetischen Kopplungen reduziert sind:

$$b \approx 0.217 \pm 0.02 \quad . \quad (5.13)$$

Im Rahmen einer *Mean Field*-Rechnung läßt sich demnach die Reduzierung von T_C auf eine um ca. 22% verminderte Kopplung der Spins in den Korngrenzen nanokristallinen Gadoliniums zurückführen.

In einer anderen theoretischen Arbeit, die in diesem Zusammenhang genannt werden muß, beschäftigte sich der Autor Harris mit dem Einfluss zufällig im Gitter verteilter Defekte auf das kritische Verhalten von Ising-Spinsystemen [86]. Im Gegensatz zu Fisher und Ferdinand hat Harris keine „Korngrenzen“ in seinen Modellsystemen implementiert, in denen die magnetischen Kopplungen der Spins vermindert sind. Die Störungen/Defekte in seinem Modellsystem sind fehlende Kopplungen magnetischer Spins, wobei die Orte fehlender magnetischer Kopplungen zufällig über das Spingitter verteilt sind (*bond defect model*). Charakterisiert wird die Störung durch die Defektkonzentration x , d.h. dem Anteil an fehlender Kopplungen zur Gesamtzahl magnetischer Kopplungen. An solchen Modellsystemen wurde mithilfe der Methode der Kumulanten Entwicklung die Curietemperatur T_C in Abhängigkeit von der Defektkonzentration x berechnet. Dabei kam Harris bei einem 3D-Ising Spinsystem auf einem einfachen kubischen Gitter zu dem Ergebnis, daß die Curietemperatur T_C zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist und ΔT_C durch folgende Beziehung von x abhängt:

$$\frac{\Delta T_C}{T_C} = s'x + s''x^2 + \dots \quad . \quad (5.14)$$

Die Terme höherer Ordnung können vernachlässigt werden, und die Größen s' und s'' sind Systemkonstanten, die Harris für ein 3D-Ising System mit einfach kubischem Gitter bestimmen konnte: $s' \approx 1.060$ und $s'' \approx 0.085$. Für Werte von x zwischen 0 und 1 kann der zweite Term ebenfalls vernachlässigt werden und man erhält einen linearen Zusammenhang zwischen der Curietemperaturerniedrigung ΔT_C und der Defektkonzentration x .

Sind die Korngrenzen eines polykristallinen Materials durch Defekte, wie sie im *bond defect model* von Harris beschrieben sind, charakterisiert und geht man davon aus, daß die mittlere Defektdichte in den Korngrenzen unabhängig von der Kristallitgröße ist, so kann man die Ergebnisse der Harris-Rechnung mit der Curiepunkterniedrigung in nk-Gd in Verbindung bringen. Eine konstante Defektdichte in den Korngrenzen bedeutet, daß die Defektdichte im Gesamtmaterial x direkt proportional zum Anteil an Korngrenzenflächen pro Volumen ist. Damit wäre auch ΔT_C nach Harris proportional zu A^{KG}/V und somit zu $\langle L \rangle^{-1}$:

$$\Delta T_C \sim x \quad \text{und} \quad x \sim \frac{A^{\text{KG}}}{V} \quad \text{und} \quad \frac{A^{\text{KG}}}{V} \sim \frac{1}{\langle L \rangle} \quad (5.15)$$

$$\Rightarrow \quad \Delta T_C \sim \frac{1}{\langle L \rangle} \quad . \quad (5.16)$$

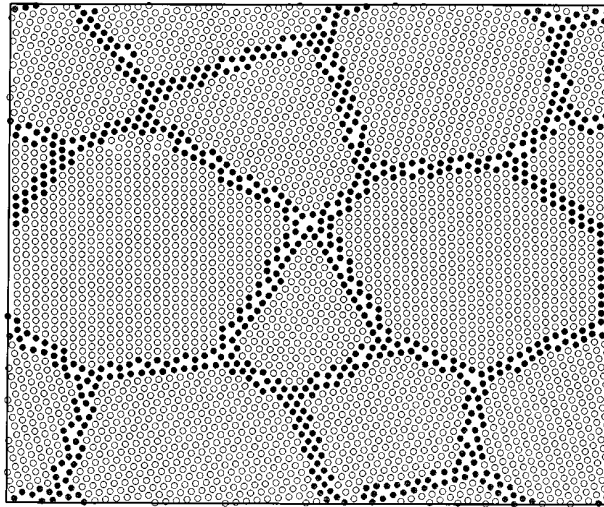


Abbildung 5.6: 2D Kornstruktur einer Computersimulation aus [87]. Die Atome im Bereich von Korngrenzen sind schwarz markiert. Die Austauschkopplung der schwarz markierten Atome konnte bis zu Null reduziert werden. An diesem System wurde die magnetische Suszeptibilität und daraus T_C bestimmt und in Abhängigkeit zur Reduzierung der magnetischen Kopplung der Atome der Grenzflächen studiert.

Damit bestätigt auch die Modellrechnung von Harris zumindest qualitativ die in nk Gadolinium gefundene Abhängigkeit der Curietemperaturerniedrigung ΔT_C von der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$.

Eine Untersuchung, die diese theoretischen Arbeiten stützt, wurde mittels Computersimulationen an einem 2D nanokristallinen Material in der Arbeit von Zheng *et al.* durchgeführt [87]. Dazu wurde eine 2D Kornstruktur aus verschiedenen orientierten Kristalliten generiert, wie es in Abbildung 5.6 gezeigt ist. In der Abbildung sind Atome im Bereich von Korngrenzen durch eine Schwarzfärbung besonders hervorgehoben. Die Computersimulation unterlag periodischen Randbedingungen und alle gezeigten Ergebnisse wurden auf *finite size* Effekte aufgrund der beschränkten Größe der Simulationsbox korrigiert. Für die strukturellen Parameter, wie Gitterabstände, und magnetische Kenngrößen, wie Austauschintegral, wurden die Materialparameter von Cobalt verwendet. Im Computer konnte die magnetische Suszeptibilität χ dieses Systems und damit auch T_C bestimmt werden. Zheng *et al.* kamen zu dem Ergebnis, daß T_C um ca. 4% abgesenkt war im Vergleich zu einem System ohne Korngrenzen, also dem Einkristall. Demnach führt also alleine das Vorhandensein von Korngrenzen zu einer leichten Absenkung von T_C . Zu einem ähnlichen Ergebnis führten die Messungen von T_C an grobkristallinem Gadolinium, das als Referenzmaterial benutzt wurde. Dort wurde ein T_C von ca. 288 K beobachtet, während Arbeiten, in denen T_C an einem Einkristall gemessen worden ist, von $T_C \approx 292$ K berichten [57]. Desweiteren wurde in den Computersimulationen untersucht, inwieweit sich eine Reduzierung der magnetischen Kopplung der Atome im Bereich von Korngrenzen auf das T_C des Systems

auswirkt. Eine Verminderung der Austauschkopplung führte zu einer starken Absenkung von T_C . Wurde die magnetische Kopplung auf Null reduziert, so beobachtete man eine um 31% zum Einkristall reduzierte Curietemperatur. Da in den Computersimulationen der Anteil an Korngrenzen immer konstant war, können die Ergebnisse nicht quantitativ mit der gefundenen T_C -Absenkung in nanokristallinem Gadolinium verglichen werden, jedoch liefern die Computersimulationen qualitativ das Resultat, daß eine Schwächung der magnetischen Austauschwechselwirkung in den Korngrenzen zu einer starken Absenkung von T_C des Gesamtsystems führen kann.

5.3 Kritisches Verhalten nanokristallinen Gadoliniums

In den bisherigen Ausführungen wurde die Verschiebung des Curieübergangs ΔT_C eingehend diskutiert. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit dem kritischen Verhalten nanokristallinen Gadoliniums in der Nähe von T_C .

Die in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Messungen isothermer Magnetisierungskurven genau bei und um der kritischen Temperatur T_C erlaubten die Bestimmung des kritischen Verhaltens von nanokristallinen Gd-Proben mit mittleren Kristallitgrößen zwischen $\langle L \rangle = 4.4$ nm und $\langle L \rangle = 40$ nm sowie einer grobkristallinen Gadoliniumprobe ($\langle L \rangle > 10$ μm). Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die nanokristallinen Gd-Proben mit steigender Kristallitgröße einen kontinuierlichen Übergang (*critical crossover*) von MF kritischem Verhalten zu dem kritischen Verhalten eines 3D Heisenberg Magneten zeigen.

Wie bereits in Abschnitt 2.5 ausführlich diskutiert, gehört Gd zur Gruppe der uniaxial dipolaren Ferromagneten, und somit ist MF kritisches Verhalten für einen Gd-Einkristall nichts ungewöhnliches. In der unmittelbaren Nähe um T_C zeigt der Einkristall MF-kritisches Verhalten mit logarithmischen Korrekturen. Bei der Temperatur $\pm 0,6$ K um T_C findet dann der Übergang zu 3D-Heisenberg-kritischem Verhalten statt. Die Ursache für einen solchen *critical crossover* liegt im Wechselspiel von langreichweitigen dipolaren und kurzreichweitigen Austausch-Wechselwirkungen begründet. In der unmittelbaren Umgebung von T_C dominieren die dipolaren Wechselwirkungen atomarer Spins gegenüber den kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen, was zum kritischen Verhalten eines MF Magneten führt. Wie groß dieser Bereich um T_C ist, hängt von der Stärke der Austauschwechselwirkung im Vergleich zur dipolaren Wechselwirkung ab. Bei Temperaturen hinreichend weit weg von T_C (bei einem Gd-Einkristall sind das 0.6 K) gewinnen die kurzreichweitigen Austauschwechselwirkungen die Oberhand und man beobachtet den Übergang zu 3D-Heisenberg Exponenten. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, haben Rechnungen an Modellsystemen gezeigt, daß eine zwingend notwendige Voraussetzung für ein solches Verhalten die Tatsache ist, daß dipolare Wechselwirkungen eine uniaxiale Anisotropie bewirken. Im Falle des Gd-Einkristalls führt die Abweichung des Gitterparameterverhältnisses $c/a = 1.59$

vom Idealwert 1.63 dazu, daß dipolare Wechselwirkungen zu einer uniaxialen Anisotropie entlang der kristallographischen c -Achse führen.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten grobkristallinen Gd-Proben, konnte kein MF kritisches Verhalten beobachtet werden. Dies war auch zu erwarten, denn mit den in dieser Arbeit benutzten Messmethoden war es nicht möglich, die Magnetisierungsmessungen nahe genug bei T_C und mit der notwendigen Temperatur-Konstanz durchzuführen, wie es in den Arbeiten von Srinath *et al.* an Gd-Einkristallen möglich war [56]. Aus diesem Grund beobachtete man bei und um T_C das kritischen Verhalten eines isotropen 3D-Heisenberg Magneten.

Die Situation in einem nanokristallinem Material stellt sich anders dar. In Abschnitt 5.2.2 konnte gezeigt werden, daß im Bereich von Korngrenzenflächen die magnetischen Austauschkopplungen gestört sind. In nanokristallinen Materialien ist der Anteil an Korngrenzenflächen pro Volumen außerordentlich hoch und somit ist die magnetische Austauschwechselwirkung in der gesamten Probe im Mittel geschwächt bzw. ausgedünnt. Eine direkt zu beobachtende Folge war die Reduzierung der Curietemperatur T_C in nk-Gd. Die Schwächung der Austauschkopplungen impliziert aber auch, daß das Verhältnis von dipolaren Wechselwirkungen und Austauschwechselwirkungen zu Gunsten der dipolaren verschoben ist. Es ist daher durchaus denkbar, daß in nanokristallinem Gadolinium bei Annäherung an T_C schon wesentlich früher die dipolaren Wechselwirkungen gegenüber der Austauschwechselwirkung dominieren. Die Dominanz langreichweitiger, dipolarer Wechselwirkungen führt zu MF kritischem Verhalten in einem weitaus größerem Temperaturbereich um T_C als es bei einem Gd-Einkristall beobachtet wurde. In dieser Arbeit konnte in einem Temperaturbereich von ca. ± 20 K um T_C MF-kritisches Verhalten² festgestellt werden. Die Interpretation des MF-Verhaltens als Folge einer Dominanz dipolarer Wechselwirkungen ist jedoch erst schlüssig, wenn gezeigt werden kann, daß die untersuchte Probe eine uniaxiale leichte Richtung der Magnetisierung zeigt, denn nur dann beeinflussen dipolare Wechselwirkungen das kritische Verhalten des Systems dahingehend, in der Nähe von T_C MF-kritisches Verhalten zu zeigen (uniaxial dipolarer Ferromagnet).

Was die magnetokristalline Anisotropie eines einzelnen, nanometergroßen Kristalls in der Probe angeht, so sollte diese nicht beeinträchtigt sein. Die kristalline Anisotropie in Gd bei T_C findet ihren Ursprung in den dipolaren Wechselwirkungen atomarer magnetischer Momente in Kombination mit einem „ungünstigen“ Verhältnis der Gitterparameter c/a . Zwar konnte in Abschnitt 4.3 gezeigt werden, daß die absoluten Werte von c und a mit der Kristallitgröße variieren, aber das Verhältnis c/a liegt bei allen Kristallitgrößen immer im Bereich von 1.593 ± 0.002 . Eine Beeinträchtigung der kristallinen Anisotropie eines einzelnen Kristalls kann damit ausgeschlossen werden. Wenn jedoch die Anisotropie jedes Kristalls in der Probe unbeeinträchtigt ist, dann wechseln die leichten Richtungen der Magnetisierung in nanokristallinem Gd von Kristall zu Kristall auf der Nanometerskala. Da die Kornorientierungen und damit die leichten Richtungen der Magnetisierung in den Proben statistisch verteilt sind, würde man zunächst vermuten, daß nanokristallines Gd eine ideale Realisierung eines Systems mit sog. „random uniaxial anisotropy“ darstellt,

²Die logarithmischen Korrekturen sind in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar klein.

wie es in [88] beschrieben ist. Das Kriterium des uniaxial dipolaren Magneten wäre nicht erfüllt. Demgegenüber steht jedoch die Tatsache, daß alle bisher in dieser Arbeit gezeigten magnetischen Messungen an Proben in Form von Stäbchen durchgeführt worden sind. In Proben mit einem typischen Aspektverhältnis von 10 sorgen ebenfalls dipolare Weselwirkungen aufgrund der Probenform für eine starke *Formanisotropie* entlang der langen Achse der Probe. Es bleibt an dieser Stelle zu klären, ob diese Formanisotropie einen stärkeren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften bewirken können als die magnetokristalline Anisotropie der einzelnen Kristalle. Ein Maß für die Stärke von magnetischen Anisotropien ist die mit ihnen verbundene Energiedichte. Die Differenz der magnetokristallinen Anisotropieenergiedichte bei T_C zwischen energetisch ungünstigsten (Magnetisierung in der kristallinen Basalebene) und günstigsten Fall (Magnetisierung entlang der kristallographischen c -Achse) beträgt ca. $2 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ [53]. Gleichung 2.36 beschreibt die Energiedichte aufgrund der Formanisotropie eines homogen magnetisierten Rotationsellipsoiden. Damit läßt sich die Differenz der Energiedichten zwischen Magnetisierung entlang der langen Ellipsoid- bzw. Probenachse und Magnetisierung in der Ebene senkrecht zur Probenachse sehr gut abschätzen. Mit $M = 2.684 \text{ T}$ aus [28] und einem Demagnetisierungsfaktor entlang der langen Probenachse von typischer Weise $N = 0.02$ ergibt sich für die Energiedichtedifferenz der Formanisotropie ca. $1.4 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$, welche 2 Größenordnungen größer ist als die magnetokristalline Anisotropie. Diese Abschätzung zeigt, daß im Falle der gemessenen nk-Gd Proben die magnetokristalline Anisotropie eine untergeordnete Rolle spielt und die magnetischen Eigenschaften geprägt sind von der uniaxialen Anisotropie der Probenform. Die Kombination der uniaxialen Formanisotropie und der mittleren Schwächung/Ausdünnung der magnetischen Austauschwechselwirkung führt in nk-Gd zum kritischem Verhalten eines uniaxial dipolaren Ferromagneten mit MF kritischem Verhalten in einem Bereich von ca. $\pm 20 \text{ K}$ um T_C .

Diese These kann überprüft werden, indem man Magnetisierungsmessungen an einer Probe durchführt, die keine Formanisotropie aufweist. Eine solche Probe sollte die ideale Realisierung eines Systems mit *random uniaxial anisotropy* darstellen und keinen klassischen Phasenübergang von der para- zur ferromagnetischen Phase zeigen. Aharony und Pytte haben 1980 erstmals die *magnetic equation of state* für ein solches System bestimmt [88] und gezeigt, daß dieses System von hohen Temperaturen kommend bei T_R einen Phasenübergang vom paramagnetischen Zustand zu einer neuen magnetischen Phase durchläuft. Aharony und Pytte haben mit der *magnetic equation of state* die Magnetisierungskurven für verschiebene Temperaturen berechnet. Diese lassen sich in einem MF-Arrott-Plot auftragen, wie es im linken Teil der Abbildung 5.7 zu sehen ist. In dieser Auftragung zeigt ein *random anisotropy* System bei hinreichend großen Feldern ähnlich wie ein MF-Ferromagnet annähernd lineares Verhalten. Dabei ist wiederum die Ursprungsgerade die Magnetisierungskurve, die bei $T = T_R$ aufgenommen wurde. Die Autoren Aharony und Pytte weisen jedoch darauf hin, daß sich gerade der gekrümmte Anfangsbereich bei kleinen Feldern von dem eines Ferromagneten unterscheidet. Bei einem Ferromagneten wird die spontane Magnetisierung durch eine Extrapolation bei hohen Magnetfeldern, wo die Magnetisierungskurven im Arrott-Plott linear erscheinen, zu $H/M \rightarrow 0$ bestimmt. In

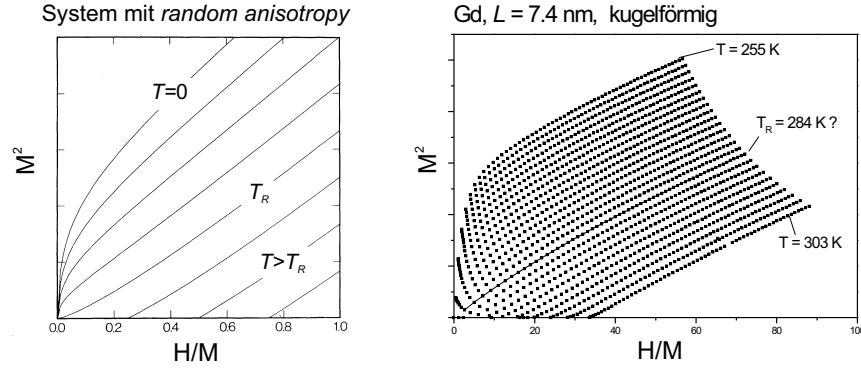


Abbildung 5.7: Im linken Bild sind die von Aharony und Pytte aus der *magnetic equation of state* für ein System mit *random uniaxial anisotropy* errechneten Magnetisierungskurven in einem Arrott-Plott mit MF Exponenten aufgetragen [88]. Rechts im Vergleich dazu sind die Magnetisierungsdaten einer kugelhähnlichen, nanokristallinen Gd-Probe ebenso in einem MF-Arrott-Plott aufgetragen.

einem *random uniaxial anisotropy* Magneten hingegen darf nur der gekrümmte Anfangsbereich berücksichtigt werden, denn gerade in diesem Bereich kommt die *random anisotropy* zum Tragen [88]. Dieser Feldbereich beginnt im allgemeinen bei einem dreidimensionalen System bei $H/M \approx (D/A)^4$, wobei D die Anisotropiekonstante eines einzelnen Kristalls und A die Austauschkopplungskonstante ist. Das System ist in diesem Feldbereich durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

1. $\chi \rightarrow \infty$, für $T \rightarrow T_R^+$,
2. χ bleibt unendlich für $T < T_R$ und deswegen zeigt das System bei allen Temperaturen keine spontane Magnetisierung $M_S = 0$,
3. $H \sim M^\delta$ mit $\delta = 7/3$ bei $T = T_R$ und
4. $H \sim M^{\delta_1}$ mit $\delta_1 = 5$ bei $T < T_R$

Wie sehr gut aus Abbildung 5.7 ersichtlich, schneiden die Magnetisierungskurven oberhalb von T_R die (H/M) -Achse gerade bei χ^{-1} , also endlichen Werten für χ . Die (erste) Kurve mit Nulldurchgang wurde bei der Temperatur T_R aufgenommen. Genau bei dieser Temperatur divergiert die Suszeptibilität. Bei einem gewöhnlichen Ferromagneten (mit MF kritischem Verhalten) schneiden die Magnetisierungskurven für Temperaturen unterhalb von T_C die M^2 -Achse bei der spontanen Magnetisierung M_S . Im Falle des *random uniaxial anisotropy*-Magneten laufen alle Magnetisierungskurven unterhalb von T_R in die Null. Die Suszeptibilität bleibt somit unendlich und die spontane Magnetisierung ist 0.

Um zu überprüfen, ob bei nanokristallinen Gd-Probe ohne Formanisotropie diese Kriterien erfüllt sind, wurde aus einer nanokristallinen Gd-Probe ein Würfel herausgeschnitten

und dessen Kanten sorgsam abgerundet. So konnte die Formanisotropie der Probe auf ein Minimum reduziert werden. Die Magnetisierungsmessungen an dieser sehr kugelförmlichen Probe sind im rechten Teil der Abbildung 5.7 dargestellt. Auffallend ist, daß sich die Messdaten nicht als perfekte Geraden darstellen, wie das bei nanokristallinem Gd in Stäbchenform der Fall war, sondern über den gesamten Feldbereich eine leichte Kümmung zeigen. Die Messdaten zeigen außerdem bei kleineren Feldstärken einen ähnlichen Verlauf wie bei einem *random uniaxial anisotropy* Magneten: für Temperaturen unterhalb von T_R zeigt das System bei dieser Messung keine erkennbare spontane Magnetisierung, vielmehr laufen die Magnetisierungskurven in ihrer Extrapolation zu $H/M \rightarrow 0$ in den Ursprung. An dieser Stelle läßt sich leider nur ein qualitativer Vergleich mit dem Verhalten eines *random uniaxial anisotropy* Magneten ziehen. Um aussagekräftigere Untersuchungen zu realisieren, sind Magnetisierungsmessungen bei noch kleineren Feldern unter 1000 Oe notwendig. Auch die Bestimmung von δ und δ_1 ist nur durch Messungen bei kleinen Feldern möglich. Im Rahmen dieser Arbeit war es messtechnisch nicht möglich Magnetisierungsmessungen bei solch kleinen Feldern mit der notwendigen Genauigkeit durchzuführen. Zumindest liefert die gezeigte Messung ein sehr starkes Indiz dafür, daß es sich bei der kugelförmigen, nanokristallinen Gd-Probe um ein magnetisches System mit *random uniaxial anisotropy* handelt.

Unterzieht man diese Probe einer Anlassbehandlung (750°C für 5h) so entwickelt sich das kritische Verhalten wieder zu dem eines 3D-Heisenberg Magneten, wie aus Abbildung 5.8 anhand des geraden Verlaufs der Magnetisierungskurven im Arrott-Plot ersichtlich. Dieses Verhalten impliziert, daß die Kristallitgröße bzw. die Längenskala, auf der sich die Anisotropie ändert, ebenfalls eine wichtige Rolle beim kritischen Verhalten eines Systems mit *random uniaxial anisotropy* spielt. Welche kann an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden.

Zum Abschluss sind in Abbildung 5.9 die Korrelationen zwischen Kristallitgröße, Formanisotropie und beobachteten kritischen Verhalten zusammengefasst.

- **Nanokristallines Gd, ohne Formanisotropie**

Nanokristallines Gd sollte eine ideale Realisierung eines Magneten mit *random uniaxial anisotropy* darstellen. Das kritische Verhalten eines solchen Systems wurde von Aharony und Pytte theoretisch beschrieben [88]. Das in nanokristallinem Gd beobachtete kritische Verhalten entsprach der theoretischen Beschreibung: von hohen Temperaturen kommend vollzieht sich bei der Temperatur T_R der Phasenübergang in eine „neuen“ magnetischen Phase, in der die spontane Magnetisierung $M_S = 0$ ist und die magnetische Suszeptibilität $\chi \rightarrow \infty$ geht. In den untersuchten Proben wurde eine Reduzierung der Phasenübergangstemperatur beobachtet, die unabhängig vom magnetischen System immer als Folge von in den Korngrenzen reduzierten magnetischen Kopplungen gedeutet werden kann.

- **Nanokristallines Gd, mit Formanisotropie**

Nanokristallines Gd mit Formanisotropie ist genauso wie ein Gd-Einkristall in die

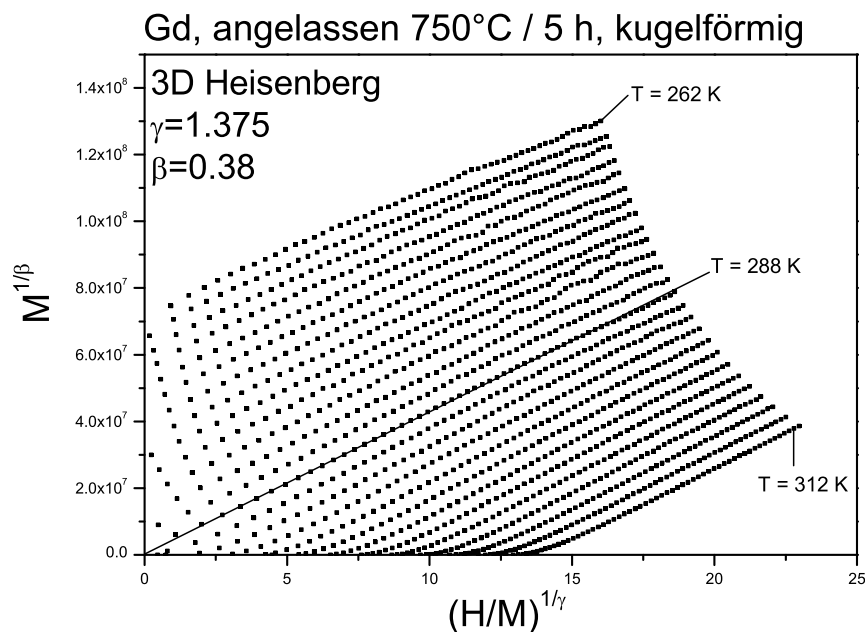


Abbildung 5.8: Magnetisierungskurven an angelassenem Gd (750°C für 5h) im Arrott-Plot mit 3D-Heisenberg Exponenten. Die Kurven zeigen einen nahezu geraden Verlauf, der in dieser Auftragung typisch für einen 3D-Heisenberg Magneten ist. T_C liegt wie erwartet bei 288 K.

Universalitätsklasse des uniaxial dipolaren Ferromagneten einzuordnen. Der Unterschied zu einem Gd-Einkristall besteht jedoch darin, daß MF kritisches Verhalten nicht nur in asymptotischer Näherung an T_C in einem kleinen Temperaturbereich beobachtet werden kann sondern in einem weitaus größeren Bereich um T_C , nämlich ± 20 K. Die Schwächung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen im Bereich von Korngrenzen führen zu einer Dominanz von langreichweitigen dipolaren Wechselwirkungen, die auch ursächlich die Formanisotropie bewirken. Die äußere Form der Probe ist entscheidend für das kritische Verhalten. Eine stäbchenförmige Probengeometrie induziert eine uniaxiale leichte Richtung der Magnetisierung, die in Kombination mit einer Schwächung der Austauschwechselwirkung zu MF kritischem Verhalten führt. Ein Abbau von Korngrenzen geht einher mit einem Ausheilen von Bereichen, wo die Austauschwechselwirkung gestört ist, und sollte zu einem Übergang zu 3D-Heisenberg kritischem Verhalten führen. Diese Erwartung konnte durch Magnetisierungsmessungen an Proben, die einer Anlassbehandlungen (\rightarrow Abbau von Korngrenzen) unterzogen wurden, bestätigt werden.

- **Nanokristallines Gd, angelassen ($\langle L \rangle \nearrow$), ohne Formanisotropie**

Es handelt sich hier zwar immernoch um einen zufällig texturierten Polykristall, jedoch wurde 3D-Heisenberg kritisches Verhalten beobachtet. Damit sich die Probe wie ein *random uniaxial anisotropy* Magnet kritisch verhält, muß sich offensichtlich die leichte Richtung der Magnetisierung auf einer Nanometerskala zufällig ändern.

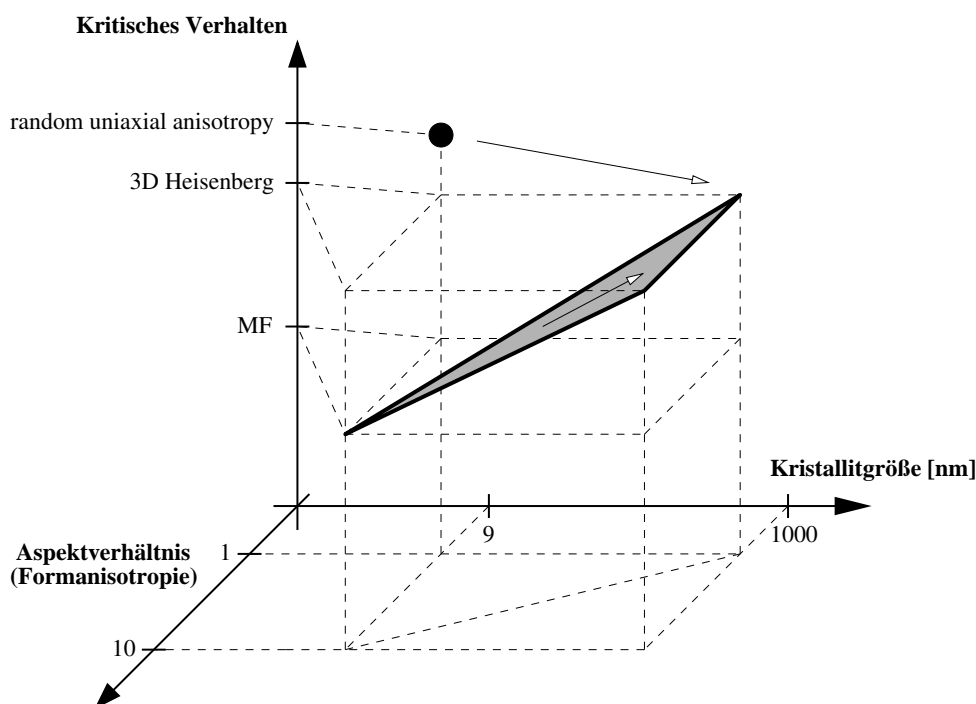


Abbildung 5.9: Korrelationen zwischen Kristallitgröße, Formanisotropie und beobachtetem kritischem Verhalten. Die Formanisotropie wird durch das Aspektverhältnis der äußeren Probenform beschrieben. Die Pfeile zeigen die Entwicklung des beobachteten kritischen Verhaltens bei Anlassbehandlung bzw. Vergrößerung der Kornstruktur an.

Mit dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die äußere Probenform eine entscheidende Rolle für das kritische Verhalten in nanokristallinem Gd spielt, während in grobkristallinem Gd die Probengeometrie keinen großen Einfluss nimmt. Im Falle des nanokristallinen Gd mit Formanisotropie führte die Schwächung/Ausdünnung der Austauschkopplungen im Bereich von Korngrenzen lediglich zu einer Modifikation des kritischen Verhaltens — MF-kritisches Verhalten wurde über einen größeren Temperaturbereich beobachtet — innerhalb derselben Universalitätsklasse des uniaxial dipolaren Magneten.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

An nanokristallinem Gadolinium wurde der Einfluss der Mikrostruktur eines polykristallinen Volumenmaterials auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang untersucht. Ein polykristallines Volumenmaterial ist ein dichter Verbund aus Kristallen, d.h. ein strukturell heterogenes Material, in dem die Kristalle in einem Netzwerk von Korngrenzen eingebettet sind. Der Anteil an Korngrenzen pro Volumen ist direkt proportional zum Kehrwert der mittleren Kristallitgröße (strukturelle Korrelationslänge). Aus diesem Grund zeichnen sich nanokristalline Festkörper, deren mittlere Kristallitgröße sich im Bereich weniger Nanometer bewegt, durch einen hohen Anteil an Korngrenzen pro Volumen aus. Inwieweit Korngrenzen auf die Phasenübergangstemperatur T_C und die kritischen Exponenten des Phasenübergangs in nanokristallinem Gadolinium Einfluß nehmen, ist die zentrale Fragestellung dieser Arbeit.

Nanokristallines Gadolinium wurde mit dem Verfahren der Edelgaskondensation und anschließender Kompaktierung hergestellt. Dabei wird ein UHV-Kessel zunächst auf einen Druck $< 10^{-7}$ mbar evakuiert und anschließend mit Helium (Reinheitsgehalt 99.999%) auf einen Druck von 3 mbar aufgefüllt. In dieser Edelgasatmosphäre wird Gd (99.9%) in einem Wolfram-Schiffchen thermisch verdampft. Der dabei entstehende Metalldampf wird durch Kollisionen der Metallatome mit Edelgasatomen rasch abgeschreckt und übersättigt, was zu einer homogenen Kondensation nanometerkleiner Gd-Cluster führt. Die Cluster wachsen weiter zu kleinen Partikel, die sich im anschließenden Koagulationsprozess zu Agglomeraten nanometergroßer Kristalle zusammenschließen. Diese Agglomerate aus Nanoteilchen werden thermophoretisch auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten, im Kessel angebrachten Walze gesammelt. Durch eine Abstreifvorrichtung, wird das Material in eine Pressvorrichtung gebracht und *in situ* mit einem Druck von 1 GPa zu Tabletten (Pellets) mit 8 mm Durchmesser und einer Dicke von typischer Weise 0.5 mm verpresst.

Die strukturelle Charakterisierung der so gewonnenen nanokristallinen Volumenproben erfolgte durch röntgenographische Weitwinkelstreuung. Dabei konnten neben der mittleren Kristallitgröße $\langle L \rangle$ und Grad an inhomogenen Verzerrungen ε auch die Gitterparameter a und c der hexagonalen Kristallstruktur von Gadolinium bestimmt werden. Desweiteren erlaubten Röntgenweitwinkel-Messungen mit einem Texturgoniometer eine Texturanalyse

an nanokristallinem Gd. Diese ergab, daß die Orientierungen der Kristalle bezüglich eines ortsfesten Laborkoordinatensystems statistisch verteilt sind.

Bei Temperaturen zwischen 80°C und 750°C durchgeführte Anlassbehandlungen bewirkten in den Proben Kornwachstum, was eine gezielte Einstellung der mittleren Kristallitgröße ermöglichte. Durch dieses Verfahren konnten Proben mit Kristallitgrößen zwischen 4 nm und einigen μm hergestellt werden. Das Tempern fand unter Schutzgas (He, 99.999%) in gasdichten Behältern statt, um eine Kontamination mit Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff zu verhindern. Eine mittels chemischer Heissextraktion durchgeführte Analyse an einer Gd-Probe im wie hergestellten Zustand und nach einer Anlassbehandlung bei 750°C zeigte, daß die Verunreinigungen an H von 0.4 at.% auf 2.4 at.% und an N von 0.2 at.% auf 0.9 at.% angestiegen sind und der Gehalt an O bei 0.1 at.% gleich geblieben ist.

Anhand der Gitterparameter a und c läßt sich das Volumen der kristallinen Einheitszelle berechnen. Die Untersuchung der Gitterparameter für Proben mit unterschiedlichen Kristallitgrößen zeigte eine charakteristische Abhängigkeit des Einheitszellenvolumens von $1/\langle L \rangle$, die als Einfluss von Korngrenzenflächen- und Tripellinienspannungen identifiziert werden konnte. Mit kleiner werdender Kristallitgröße bis ca. $\langle L \rangle \approx 20$ nm induzieren Grenzflächenspannungen immer größere Drücke auf die Kristalle, so daß diese gestaucht werden, was sich in einer detektierbaren Verringerung des Einheitszellenvolumens manifestiert. Durch die systematische Untersuchung der Abhängigkeit dieser Stauchung von der mittleren Kristallitgröße der Probe gelang es, den Wert für die Grenzflächenspannung in nanokristallinem Gd zu messen: 0.9 ± 0.1 N/m. Mit noch kleiner werdender Kristallitgröße wirken Tripellinienspannungen der Stauchung entgegen, d.h. schwächen sie ab. Zum ersten Mal konnte der Einfluss der Tripellinienspannung in dieser Weise beobachtet werden und sogar ihr Wert bestimmt werden: $(-3.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$ N. Es ist aus der Literatur bekannt, daß die Curietemperatur T_C von Gd eine Abhängigkeit von einem angelegten Druck zeigt [27]. Der durch Grenzflächenspannungen induzierte Druck übt jedoch nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf das T_C in nanokristallinem Gd aus.

Die Curietemperatur in nanokristallinem Gd wurde durch Messungen der komplexen AC-Suszeptibilität χ^{ac} ermittelt. Der Phasenwinkel von χ^{ac} bildet bei T_C ein Maximum aus und hat sich als geeignete Messgröße erwiesen, um T_C zuverlässig zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, daß das T_C einer Gd-Probe mit einer mittleren Kristallitgröße von $\langle L \rangle \approx 5$ nm um ca. 26 K gegenüber dem T_C einer grobkristallinen Referenzprobe ($\langle L \rangle > 10 \mu\text{m}$) abgesenkt ist. Das Anlassen der nanokristallinen Probe bewirkte eine Zurückentwicklung von T_C zum Wert der grobkristallinen Referenzprobe. Diese T_C -Erniedrigung wurde in Abhängigkeit zur mittleren Kristallitgröße an ein und derselben Probe systematisch studiert. Dazu wurden sukzessiv im Wechsel Messung der ac-Suszeptibilität, Anlaßbehandlung und die Bestimmung von $\langle L \rangle$ durchgeführt. Diese Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß die Curiepunktverschiebung ΔT_C gerade proportional zu $1/\langle L \rangle$ und damit zum Anteil an Korngrenzenfläche pro Volumen ist. Die gefundene funktionale Abhängigkeit legt die Vermutung nahe, daß die Erniedrigung der Übergangstemperatur ihre Ursache in den Korngrenzen des Festkörpers findet. Im Bereich von Korngrenzen eines polykristallinen Festkörpers ist die Symmetrie des Kristallgitters gebrochen,

die lokale Nahordnung der Atome gestört und Exzessvolumen gespeichert. Es ist durchaus vorstellbar, daß durch den sehr abstandssensitiven RKKY-Austauschmechanismus atomarer magnetischer Momente in Gd die magnetische Kopplung im Bereich von Korngrenzen beeinträchtigt ist. Fisher und Ferdinand konnten durch analytische Rechnungen an einem 2-Phasen-Ising Modellsystem für eine polykristalline Mikrostruktur zeigen, daß eine reduzierte Kopplungsenergie in Korngrenzen zu einer Absenkung von T_C führt, wobei ΔT_C gerade proportional zum Volumenanteil an Korngrenzen ist, wie es in nanokristallinem Gd beobachtet worden ist [84]. Auch Harris kommt in seinem *bond defect model* zu einem ähnlichen Ergebnis [86]. Dabei untersuchte Harris theoretisch den Einfluss zufällig auf dem Kristallgitter verteilter Störungen/Defekte, wobei die lokale Störung selbst eine fehlende magnetische Kopplung (bond) zweier atomarer Momente ist. Identifiziert man in einem polykristallinen Material eine Korngrenze als einen Ort, wo solche Defekte auftreten, dann liefert das Harris-Modell ebenfalls eine Absenkung der Phasenübergangstemperatur ΔT_C , die proportional zum Volumenanteil an Korngrenzenfläche ist. Ein Vergleich der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit mit den theoretischen Modellen von Fisher, Ferdinand und Harris zeigt, daß die Absenkung von T_C auf eine Störung bzw. Ausdünnung magnetischer Kopplungen im Bereich von Korngrenzen zurückzuführen ist.

Neben der Übergangstemperatur ist der ferro-paramagnetische Phasenübergang auch durch die kritischen Exponenten charakterisiert. Gadolinium ist dafür bekannt, daß es auch bei T_C eine Anisotropie entlang der c -Achse des hexagonalen Feststoffgitters zeigt [53]. Der Gd-Einkristall gehört zur Universalitätsklasse des uniaxial dipolaren Magneten [57] und vollzieht bei einer Temperatur von ca. 0.6 K über und unter T_C einen charakteristischen *crossover* im kritischen Verhalten. Sehr nahe bei T_C dominieren dipolare Wechselwirkungen gegenüber der Austauschwechselwirkung atomarer magnetischer Momente, was in Kombination mit einer magnetokristallinen, uniaxialen Anisotropie zum kritischem Verhalten eines *Mean Field*-Magneten führt. Bei Temperaturen weiter weg von T_C beobachtet man 3D-Heisenberg Exponenten, d.h. das kritische Verhalten eines isotropen Magneten. Isotherme DC-Magnetisierungsmessungen für angelegte Felder zwischen 0 T und 6 T und bei Temperaturen ± 20 K um T_C dienen der Bestimmung kritischer Exponenten: δ (kritische Isotherme), β (Magnetisierung) und γ (magnetische Suszeptibilität). Während δ direkt aus der Magnetisierungsmessung genau bei T_C gewonnen werden konnte, wurden β und γ indirekt aus der Auftragung der Magnetisierungskurven in generalisierten Arrott-Plots ermittelt [47]. Dabei konnte mit diesem Verfahren grobkristallines Gd mit einer Kristallitgröße $\langle L \rangle > 10 \mu\text{m}$ ebenfalls als uniaxial dipolarer Ferromagnet klassifiziert werden. Das Auflösungsvermögen der zur Verfügung gestandenen Messapparaturen war zwar nicht ausreichend, den MF-kritischen Bereich bei diesen Proben darzustellen, jedoch konnten 3D-Heisenberg Exponenten nachgewiesen werden. Ein in diesem Zusammenhang sehr wichtiger Befund war, daß das kritische Verhalten der grobkristallinen Probe unabhängig von der äußeren Probengeometrie ist, während Messungen an nanokristallinem Gd ergaben, daß bis zu einer Kristallitgröße von ca. 10 nm die äußere Probenform sehr entscheidend für das kritische Verhalten ist. In stäbchenförmigen nanokristallinen Proben beobachtet man einen klassischen Phasenübergang vom ferro- in den paramagnetischen Zustand. Kugelförmiges, nanokristallines Gd hingegen beschreibt einen Phasenübergang,

den man bei einem System mit *random uniaxial anisotropy* erwarten würde, wie es von den Autoren Aharony und Pytte theoretisch untersucht worden ist [88]. Bei einer Temperatur von T_R durchläuft das System einen Übergang von der paramagnetischen Phase in eine „neue“ magnetische Phase, bei der die magnetische Suszeptibilität gegen unendlich geht und keine spontane Magnetisierung auftritt. Leider reichte auch hier das Auflösungsvermögen des Magnetometers insbesondere bei kleinen Feldstärken nicht aus, eine quantitative Analyse durchzuführen. Die Abhängigkeit von der äußeren Form der Probe kann man damit begründen, daß bei kugelförmigen Proben ohne Formanisotropie die leichte Richtung der Magnetisierung und damit auch die Anisotropie in der Probe von Korn zu Korn auf der Nanometerskala wechselt. Folglich kann eine solche Probe mit einem *random uniaxial anisotropy*-Magneten verglichen werden. Hat die nanokristalline Probe jedoch die Form eines Stäbchens, so dominiert die Formanisotropie gegenüber der auf der Nanometerskala wechselnden magnetokristallinen Anisotropie. Diese, durch die Probengeometrie auferzwungene, uniaxiale Formanisotropie, bringt das System zurück in die Universalitätsklasse des uniaxial dipolaren Magneten. Eine Schwächung/Ausdünnung der magnetische Austauschwechselwirkung, die für die Absenkung von T_C verantwortlich gemacht werden konnte, führt zudem in solchen Proben zu einer Modifikation des kritischen Verhaltens innerhalb der Universalitätsklasse: Der Temperaturbereich, in dem durch die Dominanz dipolarer Wechselwirkungen MF-Exponenten das kritische Verhalten beschreiben, ist gegenüber der grobkristallinen Probe bzw. dem Einkristall erweitert, nämlich auf ca. ± 20 K um T_C .

Zum Abschluss soll noch auf einige interessante Experimente hingewiesen werden. Die Untersuchungen des kritischen Verhaltens von nanokristallinem Gd ohne Formanisotropie haben starke Indizien dafür geliefert, daß es sich um ein System mit *random uniaxial anisotropy* handelt. Diese Hypothese könnte erhärtet werden durch isotherme Magnetisierungsmessungen bei sehr kleinen Feldstärken, die einen direkten Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen von Aharony und Pytte [88] zulassen würden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß in einem nanokristallinen, ferromagnetischen Material, wie nk-Gd, die Korngrenzen eine Störung der intergranularen magnetischen Austauschkopplung bewirken. In einem Material, in dem die magnetische Austauschwechselwirkung über Korngrenzen hinaus völlig unterbunden wäre, würde man andere, für technische Anwendungen sehr interessante, magnetische Eigenschaften erwarten, wie beispielsweise Superparamagnetismus. Darüber hinaus sind auch die magnetokalorischen Eigenschaften solcher Systeme von hohem technischen Interesse [89]. In der Schlußphase dieser Arbeit gelang es, ein System aus isolierten Gd-Nanopartikeln in einer nicht-magnetischen Titan-Matrix zu synthetisieren. Der zeitliche Rahmen ließ jedoch eine genaue strukturelle sowie magnetische Charakterisierung nicht zu. An dieser Stelle soll der Anstoß gegeben werden, die bereits begonnenen Experimente fortzusetzen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Herzer, Grain Size of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* **26**, 1397 (1990).
- [2] R. Alben, J. J. Becker und M. C. Chi, Random Anisotropy in Amorphous Ferromagnets, *J. Appl. Phys.* **49**, 1653 (1978).
- [3] C. Rau, Magnetic Order at Surfaces and Electron Capture Spectroscopy (ECS), *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 874 (1983).
- [4] M. Farle und K. Baberschke, Ferromagnetic Order and the Critical Exponent γ for a Gd Monolayer: An Electron-Spin-Resonance Study, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 511 (1987).
- [5] K. Baberschke, M. Farle und M. Zomack, The Ferromagnetic Order and the Critical Exponent γ of Gd Monolayers and Thin Films on W(110), *Appl. Phys. A* **44**, 13 (1987).
- [6] U. Stetter, M. Farle und K. Baberschke, Critical behavior of strained epitaxial Gd films: In situ ac-susceptibility measurements in UHV, *Phys. Rev. B* **45**, 503 (1992).
- [7] U. Stetter, A. Aspelmeier und K. Baberschke, The initial ac susceptibility of Gd/W(110) films in UHV: a new method to investigate magnetism in ultrathin films, *J. Magn. Magn. Mater.* **117**, 183 (1992).
- [8] U. Paschen, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Magnetic properties of thin epitaxial Gd films on Nb, *Z. Phys. B* **90**, 289 (1993).
- [9] M. Farle, K. Baberschke und U. Stetter, Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on growth conditions, *Phys. Rev. B* **47**, 11571 (1993).
- [10] M. Farle, W. A. Lewis und K. Baberschke, Detailed analysis of the in situ magneto-optic Kerr signal of gadolinium films near the Curie temperature, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2728 (1993).
- [11] A. Aspelmeier, F. Gerhardter und K. Baberschke, Magnetism and structure of ultrathin Gd films, *J. Magn. Magn. Mater.* **132**, 22 (1994).

- [12] A. Aspelmeier, M. Tischer, M. Farle, M. Russo, K. Baberschke und D. Arvanitis, Ac susceptibility measurements of magnetic monolayers: MCXD, MOKE, and mutual inductance, *J. Magn. Magn. Mater.* **146**, 256 (1995).
- [13] G. André, A. Aspelmeier, B. Schulz, M. Farle und K. Baberschke, Temperature dependence of surface and volume anisotropy in Gd/W(110), *Surf. Sci.* **326**, 275 (1995).
- [14] M. Gajdzik, U. Paschen, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Magneto-optic measurements on ultrathin Gd films on Y, *Z. Phys. B* **98**, 541 (1995).
- [15] J. S. Jiang und C. L. Chien, Magnetization and finite-size effects in Gd/W multilayers, *J. Appl. Phys.* **79**, 5615 (1996).
- [16] M. Gajdzik, T. Trappmann, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Morphology and magnetic properties of submonolayer Gd films, *Phys. Rev. B* **57**, 3525 (1998).
- [17] R. Zhang und R. F. Willis, Thickness-Dependent Curie Temperatures of Ultrathin Magnetic Films: Effect of the Range of Spin-Spin Interactions, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2665 (2000).
- [18] K. Binder, Phase Transitions in Reduced Geometry, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 33 (1992).
- [19] M. Henkel, *Conformal Invariance and Critical Phenomena*, Springer (1999).
- [20] H. Gleiter, Nanostructured Materials: basic Concepts and Mikrostructure, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- [21] J. Weissmüller und J. W. Cahn, Mean Stresses in Microstructures due to Interface Stresses: A Generalisation of a Capillary Equation for Solids, *Acta mater.* **45**, 1899 (1997).
- [22] H. Gleiter, Nanostructured Materials - State-of-the-Art and Perspectives, *Z. Metallk.* **86**, 78 (1995).
- [23] T. R. Malow und C. C. Koch, Grain Growth of Nanocrystalline Materials – A Review, in *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, herausgegeben von D. L. Bourell, S. 33, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania (1996).
- [24] M. F. Merzoug, *Magnetische Eigenschaften von nanokristallinem Gadolinium*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany (1994).
- [25] D. Michels, *Korngrößen- und grenzflächenbedingte Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany (2000).

- [26] M. Griffel, R. E. Skochdopole und F. H. Spedding, The Heat Capacity of Gadolinium from 15 tu 355K, *Phys. Rev.* **93**, 657 (1954).
- [27] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: The Magnetic Rare-Earths*, Academic Press, London (1977).
- [28] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, 2 Aufl. (1997).
- [29] P. Weiss, L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique, *J. Phys.* **6**, 661 (1907).
- [30] W. Heisenberg, Theory of ferromagnetism, *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
- [31] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, 2 Aufl. (2000).
- [32] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, B.G. Teubner, Stuttgart (1993).
- [33] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York (2001).
- [34] A. Arrott, Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms, *Phys. Rev.* **108**, 1394 (1957).
- [35] P. Bruno, Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy, in *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, S. 24.1, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany (1993).
- [36] B. R. A. Nijboer und F. W. de Wette, Calculation of lattice sums, *Physica* **23**, 309 (1957).
- [37] F. S. Ham und B. Segall, Energy Bands in Periodic Lattices—Green's Function Method, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [38] N. M. Fujiki, K. De´Bell und D. J. W. Geldart, Lattice sums for dipolar systems, *Phys. Rev. B* **36**, 8512 (1987).
- [39] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Oxford University Press (1992).
- [40] S. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Westview Press (1976).
- [41] T. Fließbach, *Statistische Physik*, Spektrum Akademischer Verlag (1995).
- [42] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press (1971).
- [43] K. G. Wilson, Problems in Physics with Many Scales of Length, *Scientific American* **241**(140) (1979).

- [44] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & sons, 2 Aufl. (1985).
- [45] A. D. Bruce und A. A., Critical exponents of ferromagnets with dipolar interactions: Second order ϵ expansion, *Phys. Rev. B* **10**, 2078 (1974).
- [46] K. Ried, Y. Millev, F. M. und K. H., Phase transitions in ferromagnets with dipolar interactions and uniaxial anisotropy, *Phys. Rev. B* **51**, 15229 (1995).
- [47] A. Arrott und J. E. Noakes, Approximate equation of state for Nickel near its critical temperature, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
- [48] P. E. Chizov, A. N. Kostigov und V. I. Petinov, Structure and Magnetic Properties of Rare Earth Small Particles, *Solid State Communications* **42**, 323 (1982).
- [49] H. E. Nigh, S. Legvold und F. H. Spedding, Magnetisation an Electrical Resistivity of Gadolinium Single Crystals, *Phys. Rev.* **132**, 1092 (1963).
- [50] G. T. Rado und H. Suhl, S-d and s-f Interaction and Rare Earth Metals, in *Magnetism*, herausgegeben von T. Kasuya, Bd. IIB, S. 215–294, Academic Press, New York (1966).
- [51] K. Baberschke, M. Farle und M. Zomack, The Ferromagnetic Order and the Critical Exponent γ of Gd Monolayers and Thin Films on W(110), *Appl. Phys. A* **44**, 13 (1987).
- [52] D. Michels, C. E. K. III und R. Birringer, Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 203 (2002).
- [53] C. D. Graham Jr., Some Magnetic Properties of Gd Single Crystals, *J. Appl. Phys.* **34**, 1341 (1963).
- [54] D. J. W. Geldart, P. Hargraves, N. M. Fujiki und R. A. Dunlap, Anisotropy of the Critical Magnetic Susceptibility of Gadolinium, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2728 (1989).
- [55] R. A. Dunlap, N. M. Fujiki, P. Hargraves und D. J. W. Geldart, Critical magnetic susceptibility of gadolinium, *J. Appl. Phys.* **76**, 6338 (1994).
- [56] S. Srinath, S. N. Kaul und H. Kronmüller, Observation of isotropic dipolar to uniaxial dipolar crossover in gadolinium, *Phys. Rev. B* **59**, 1145 (1999).
- [57] S. Srinath und S. N. Kaul, Static universality class for gadolinium, *Phys. Rev. B* **60**, 12166 (1999).
- [58] E. E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Metallurgy and Materials, Addison-Wesley, London (1970).

- [59] F. J. Humphreys und M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon (2000).
- [60] G. Palumbo, S. J. Thorpe und K. T. Aust, On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials, *Scripta Metall.* **24**, 1347 (1990).
- [61] P. S. Laplace, *Traité de Mécanique Céleste*, Gauthier-Villars, Paris (1839).
- [62] R. Birringer, private Mitteilung (2004).
- [63] H. Ibach, The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
- [64] F. Spaepen, Interfaces and stresses in thin films, *Acta Mater.* **48**, 31 (2000).
- [65] S. Berger und F. Spaepen, The Ag/Cu interface stress, *Nanostruct. Mater.* **6**, 201 (1995).
- [66] K. O. Schweitz, J. Bottiger, J. Chevallier, R. Feidenhansl, M. M. Nielsen und F. B. Rasmussen, Interface stress in Au/Ni multilayers, *J. Appl. Phys.* **88**, 1401 (2000).
- [67] D. Josell, J. E. Bonevich, I. Shao und R. C. Cammarata, Measuring the interface stress: Silver/nickel interfaces, *J. Mater. Res.* **14**, 4358 (1999).
- [68] M. Hoffmann, *Grenzflächenspannungen in nanokristallinem Palladium*, Dissertation, Universität des Saarlandes (1998).
- [69] R. Birringer, M. Hoffmann und P. Zimmer, Interface Stress in Polycrystalline Materials: The Case of Nanocrystalline Pd, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 206104 (2002).
- [70] R. Birringer, M. Hoffmann und P. Zimmer, Interface stress in nanocrystalline materials, *Z. Metallkd.* **94**, 1052 (2003).
- [71] H. Wolf, *Strukturbildung ferromagnetischer Aerosoldeposite aus Eisen- Cobald-Nanopartikeln im äußeren Magnetfeld*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany (2003).
- [72] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, 2. Aufl. (1974).
- [73] C. E. Krill, R. Haberkorn und R. Birringer, Specification of microstructure and characterization by scattering techniques, in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press (1999).
- [74] C. E. Krill und R. Birringer, Estimating grain size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Phil. Mag. A* **77**(3), 621–640 (1998).

- [75] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [76] C. J. Barrett und T. B. Massalski, *The Structure of Metals*, McGraw-Hill, London, 3. Aufl. (1966).
- [77] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, USA (1972).
- [78] S. Y. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky und K. A. Gschneidner Jr., Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, *Phys. Rev. B* **57**, 3478 (1998).
- [79] C. E. Krill, F. Merzoug, W. Krauss und R. Birringer, Magnetic Properties of nanocrystalline Gd and W/Gd, *Nanostr. Mat.* **9**, 455 (1997).
- [80] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor und P. D. Desai (Hg.), *Thermal Expansion - Metallic Elements and Alloys*, Bd. 12, IFI/Plenum (1975).
- [81] F. H. Spedding, A. H. Daane und K. W. Herrmann, The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals, *Acta Crystallogr.* **9**, 559 (1956).
- [82] K. A. Gschneidner Jr. und L. Eyring (Hg.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1978).
- [83] M. Gajdzik, U. Paschen, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Magnetic measurements on ultrathin Gd films on Y, *Z. Phys.* **B 98**, 541 (1995).
- [84] M. E. Fisher und A. E. Ferdinand, Interfacial, Boundary, and Size Effects at Critical Points, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 169 (1967).
- [85] M. E. Fisher, The theory of critical point singularities, in *Proceedings of the International Summer School "Enrico Fermi," Course LI*, Academic Press, New York (1971).
- [86] A. B. Harris, Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 1671 (1974).
- [87] G.-P. Zheng, D. Gross und M. Li, Atomistic modeling of nanocrystalline ferromagnets, *J. Appl. Phys.* **93**, 7652 (2003).
- [88] A. Aharony und E. Pytte, Infinite Susceptibility Phase in Random Uniaxial Anisotropy Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1583 (1980).
- [89] M. Meier, *Strukturelle, magnetische und magnetokalorische Eigenschaften von nanokristallinen Gd-Ga Kompositen*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Germany (2003).
- [90] G. E. R. Schulze, *Metallphysik*, Springer-Verlag, Wien – New York, 2. Aufl. (1974).

- [91] S. B. Palmer, E. W. Lee und M. N. Islam, The Elastic Constants of Gadolinium, Terbium and Erbium, *Proc. roy. Soc.* **A338**, 341 (1974).

Anhang A

Der Volumenanteil an Tripellinien in polykristallinen Materialien

Möchte man einen polykristallinen Festkörper geometrisch modellieren, so stellt sich die Frage nach der geometrischen Form der Kristalle, aus denen der Festkörper sich zusammensetzt. Eine Kugel als geometrische Form anzunehmen, da diese wohl den energetisch günstigsten Zustand darstellt, erweist sich als nicht zweckmäßig, denn im Gegensatz zu den Kristalliten eines polykristallinen Volumenmaterials kann ein Ensemble von Kugeln ein vorgegebenes Volumen nicht lückenlos füllen. Mit anderen Worten kommen nur geometrische Formen in Frage, die sich raumfüllend aneinandersetzen lassen. Aus vielen Untersuchungen weiß man, daß Kristalle in einem polykristallinen Festkörper zwischen 12 und 16 angrenzende Nachbarkörner haben. Aus diesem Grund muß die geometrische Form der Körner wesentlich facettenreicher sein als beispielsweise ein Würfel, der höchstens 6 nächste Nachbarn zuläßt. Die einfachste geometrische Form, die sich raumfüllend aneinandersetzen läßt mit immer 14 nächsten Nachbarn, ist der sog. abgeschittene Oktaeder (Abbildung A.1) ¹. Jede Kante des abgeschnittenen Oktaeders hat die Länge a . Sein Volumen V und seine Oberfläche A betragen nach [58]:

$$V = 8\sqrt{2} a^3 \quad , \quad (\text{A.1})$$

$$A = (12\sqrt{3} + 6) a^2 \quad . \quad (\text{A.2})$$

Aus der stereologischen Identität 2.55 läßt sich daraus die mittlere Kristallitgröße $\langle L \rangle$ ausrechnen:

$$\langle L \rangle = \frac{32\sqrt{2}}{12\sqrt{3} + 6} a \quad (\text{A.3})$$

Die Oberfläche dieses Oktaeders setzt sich aus 8 sechseckigen und 6 viereckigen Facetten zusammen. Demnach beträgt die Gesamtanzahl an Kanten gerade

$$\begin{aligned} \text{Anzahl an Kanten} &= \frac{1}{2}(8 \cdot 6 + 6 \cdot 4) \\ &= 36 \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

¹In der Literatur auch als regulärer Tetrakaidecaeder (regular tetrakaidecahedron) bekannt.

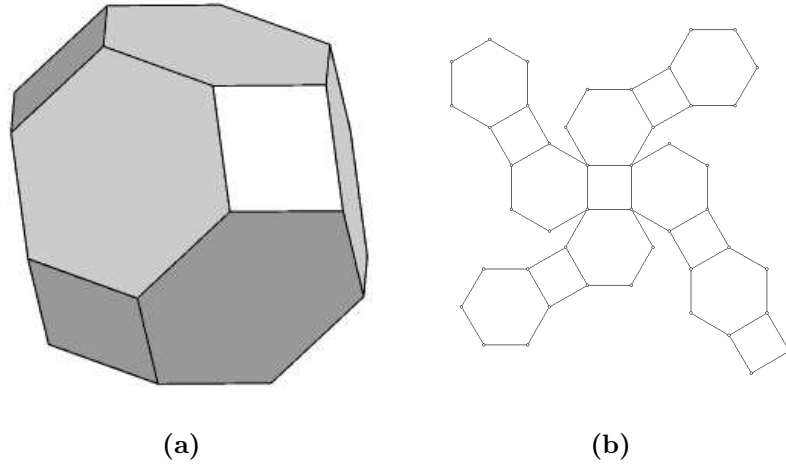


Abbildung A.1: Abgeschnittener Oktaeder mit der Kantenlänge a . Rechts sieht man alle Oberflächenelemente (Facetten) des abgeschnittenen Oktaeders.

Der Faktor $1/2$ kommt von der Doppelzählung der Kanten. Somit beträgt die Gesamtkantenlänge pro Teilchen gerade

$$l_T = 36 a \quad . \quad (\text{A.5})$$

Ziel dieser Betrachtung ist es, eine stereologische Identität für einen polykristallinen Festkörper auszurechnen, die die mittlere Kristallitgröße mit der Tripellinienlänge pro Volumen des Festkörpers verknüpft. Modelliert man einen polykristallinen Festkörper aus vielen abgeschnittenen Oktaedern, so sind die Tripellinien gerade die Kanten der Oktaeder. Aus den vorangegangenen Betrachtungen folgt also, daß für die Gesamtlänge der Tripellinien pro Gesamtvolumen des Festkörpers folgendes gilt:

$$\frac{l_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{N_{\text{ges}}}{3} \frac{l_T}{V_{\text{ges}}} \quad , \quad (\text{A.6})$$

wenn N_{ges} die Gesamtanzahl an Teilchen in dem Festkörper ist. N_{ges} muß noch durch 3 dividiert werden, weil immer die Kanten von 3 Teilchen zu einer Tripellinie beitragen. Mit

$$\frac{N_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{1}{8\sqrt{2} a^3} \quad (\text{A.7})$$

folgt für die Gesamtlänge der Tripellinien pro Gesamtvolumen des Festkörpers:

$$\begin{aligned}\frac{l_{\text{ges}}}{V_{\text{ges}}} &= \frac{3}{2\sqrt{2}a^2} \\ &= \frac{3}{2\sqrt{2}\left(\frac{12\sqrt{3}+6}{32\sqrt{2}}\right)^2} \frac{1}{\langle L \rangle^2} \\ &\approx \frac{3}{\langle L \rangle^2}\end{aligned}\tag{A.8}$$

Anhang B

Elastische Eigenschaften des Gd-Einkristalls

Wirken auf einen deformierbaren Körper äußere Kräfte, wird er nicht nur wie ein starrer Körper in Bewegung gesetzt, sondern erleidet auch Verformung [90]. Eine solche Verformung wird im allgemeinen durch den symmetrischen Verzerrungstensor zweiter Stufe ε_{ij} beschrieben. Es ist in diesem Zusammenhang zweckmäßig, die Kräfte auf die Flächeneinheit zu beziehen, auf die sie wirken, d.h. Spannungen zu betrachten. Sie werden durch den ebenfalls symmetrischen Spannungstensor σ_{ij} dargestellt. Auf eine genauere Definition dieser Größen wird an dieser Stelle verzichtet, kann jedoch beispielsweise in [90] nachgelesen werden. In der Verallgemeinerung des HOOKschen Gesetzes wird ein linearer Zusammenhang zwischen Spannungs- und Verzerrungstensor durch den Tensor vierter Stufe C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} hergestellt:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad , \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad . \quad (\text{B.1})$$

Anhand der Symmetrien von σ und ε können die $3^4=81$ Komponenten der Tensoren C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} auf nur 21 unabhängige reduziert werden. Werden elastische Eigenschaften eines Einkristalls untersucht und liegt das den Tensoren zugrundeliegende Basissystem entlang von Symmetrieachsen des Kristallgitters, kann die Anzahl unabhängiger Komponenten in C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} durch die Kristallsymmetrie weiter vermindert werden. Beispielsweise lassen sich bei einem hexagonalen System C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} mit 5 unabhängigen Komponenten beschreiben, wenn die Basisvektoren x_1 und x_2 entlang der kristallographischen Achsen der Basalebene und die x_3 Achse entlang der c -Achse liegen [90].

Um den Umgang mit den Tensoren zu erleichtern, wird in der Literatur die Schreibweise nach Woldemar Voigt benutzt. Dabei numeriert man die 6 unabhängigen Komponenten von σ_{ij} und ε_{ij} mit $1, 2, \dots, 6$ folgendermaßen durch [90]:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_{11} \quad , \quad \sigma_2 = \sigma_{22} \quad , \quad \sigma_3 = \sigma_{33} \quad , \quad \sigma_4 = \sigma_{23} = \sigma_{32} \quad , \\ \sigma_5 &= \sigma_{13} = \sigma_{31} \quad , \quad \sigma_6 = \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

und

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \varepsilon_{11}, & \varepsilon_2 &= \varepsilon_{22}, & \varepsilon_3 &= \varepsilon_{33}, & \varepsilon_4 &= 2\varepsilon_{23} = 2\varepsilon_{32}, \\ \varepsilon_5 &= 2\varepsilon_{13} = 2\varepsilon_{31}, & \varepsilon_6 &= 2\varepsilon_{12} = 2\varepsilon_{21}\end{aligned}\quad (\text{B.3})$$

Damit kann man den in B.1 dargestellten Sachverhalt durch

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij} \varepsilon_j \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_i = \sum_j s_{ij} \sigma_j \quad , \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad , \quad (\text{B.4})$$

ausdrücken. Die c_{ij} heißen *verallgemeinerte Elastizitätsmoduln* und die s_{ij} *verallgemeinerte Elastizitätskonstanten*. Man erhält sie aus den C_{ijkl} bzw. S_{ijkl} , indem man jedes der beiden Indexpaare durch einen einzigen Index ersetzt nach dem Schema von B.2; z.B. $C_{1123} = c_{14}$ [90]. Somit lassen sich die Tensoren vierter Stufe als quadratische Matrizen darstellen.

Die c_{ij} bzw. s_{ij} sind für die meisten Materialien tabelliert. Für den Gadolinium Einkristall sind die verallgemeinerten Elastizitätskonstanten nach [91]

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} 18 & -5.7 & -3.6 & 0 & 0 & 0 \\ -5.7 & 18 & -3.6 & 0 & 0 & 0 \\ -3.6 & -3.6 & 16.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 48.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 48.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 47.4 \end{pmatrix} \text{TPa}^{-1} \quad , \quad (\text{B.5})$$

wenn die x_3 -Achse des dem Tensor S_{ijkl} zugrundeliegenden Basissystems entlang der kristallographischen c -Achse verläuft. Wirkt auf einen Gd-Einkristall ein hydrostatischer Druck, dargestellt durch die Spannung

$$\sigma = \begin{pmatrix} -p \\ -p \\ -p \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (\text{B.6})$$

so ergibt sich für die Verzerrung in Voigt-Schreibweise

$$\sigma = \begin{pmatrix} -8.7 \\ -8.7 \\ -8.9 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{TPa}^{-1} \cdot p \quad . \quad (\text{B.7})$$

Die Verzerrung entlang der Hauptachsen (entspricht den kristallographischen Achsen) ist nahezu gleich und damit konnte gezeigt werden, daß ein hydrostatischer Druck auf einen Gd Einkristall eine fast isotrope Verzerrung bewirkt.

Danksagung

In ganz besonderem Maße möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rainer Birringer bedanken, der mir die Gelegenheit gegeben hat, an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Ich danke ihm für sein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit, für die zahlreichen Diskussionen, von denen ich sehr viel profitieren konnte, für seine Unterstützung in allen Lebenslagen und dafür, daß er mich durch die vielen Talfahrten, die man als Wissenschaftler durchläuft, gebracht hat.

Prof. Dr. Carl E. Krill, genannt „Chuck“, möchte ich meinen Dank für seine Unterstützung aussprechen. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Probleme und Belange, selbst dann, als er selbst extrem stressige Phasen zu bewältigen hatte.

Dr. Andreas Tschöpe, Dr. Andreas Michels, Dr. Hans Martin Sauer, Dr. Martin Meier und Priv.-Doz. Dr. Jörg Weißmüller danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Vorschläge, die sehr zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Uwe Hartmann für die Bereitschaft, das Zweitgutachten für meine Arbeit anzufertigen.

Unserem technischen Personal möchte ich ebenfalls meinen besonderen Dank aussprechen. Jörg Schmauch danke ich für die kompetente Einarbeitung in Sachen Rasterelektronenmikroskopie sowie kalorimetrischen Messungen und den guten Wein. Jörg Schwarz danke ich für vielseitige und kompetente Unterstützung in allen technischen Belangen, besonders dafür, daß er geduldig immer wieder alles repariert hat, was ich kaputt gemacht hatte. „Rudi“ Karos danke ich für die Hilfe bei Wartungsarbeiten der Röntgendiffraktometer, die Unterstützung beim Anfertigen der Texturmessungen sowie für die gute Musik.

Das gute Arbeitsklima und der Zusammenhalt unserer Arbeitsgruppe sind besonders erwähnenswert und haben mich über alle Maßen unterstützt, die schwierigsten Situationen zu bewältigen. Dies geschah im Rahmen von fachlichen Diskussionen oder durch tatkräftige Unterstützung. Bei den vielen, vielen Schwenkabenden oder in gemütlicher Runde in der Kaffeebar hat man die Zerstreuung gefunden, die man gebraucht hat, um wieder mit neuer Motivation und einem klaren Kopf frisch ans Werk zu gehen. Dafür möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe herzlich bedanken. Noch nicht genannt

wurden Kristian und Frank Döbrich, Dr. Hendrik Ehrhardt, Dr. Christian Gräf, Dirk Groß, Christine Jörg, Dörte Junk, Christian Lang, Jens Ludwig, Sasa Kilassonia, Jürgen Markmann, Stefan Monz, Anne-Catherine Probst, Manfred Schuler, Dr. Klaus Smidoda, Dr. Helmut Wolf, Bernd Zapp, Markus Ziehmer, gennant „Max“ und Patrik Zimmer. Insbesondere bei Gitarrist Christian Lang, Bassist Patrik Zimmer und Schlagzeuger – mit Betonung auf Schlag – Martin Meier möchte ich für die schöne Zeit mit der Lehrstuhlband „And Many More“ danken und hoffe, daß wir in Zukunft ab und an mal Zeit finden werden zu musizieren (rocken!).

Für die Finanzierung des Projekts danke ich dem Sonderforschungsbereich 277 „Grenzflächenbestimmte Materialien“.

Ein großes Dankeschön geht auch an meine Freunde, die mich nie im Stich gelassen haben und daher nicht unerwähnt bleiben sollen: Dr. Sven Thiel, Jürgen Wolf, Dr. Sabine Wolf, Sven Kayser, Susanne Kayser-Veith, Hans-Walter und Silke Herrmann, Alexander und Korinna Willmes, Thomas Jäger, Tina Beinhauer, Dr. Malte Beinhauer, Dr. Oliver „Oli“ Neis und Yvonne Neis, Achim Domma, Claudia Kiefer, Dr. Martin „Matze“ Meier, Myriam Hafner, Dr. Andreas „Burli“ Michels und Anna Daniluk-Michels, Dr. Hendrik Ehrhardt, Petra und Tom Ehrhardt. Dr. Hendrik Ehrhardt möchte ich nochmal gesondert für die Hilfe zur Findung meiner neuen Arbeitsstelle bei der Robert Bosch GmbH danken.

Meinen Eltern, Sieglinde und Hans Peter Michels, gebührt ganz besonderer Dank, denn ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich bei meiner ganzen Familie für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit, insbesondere bei meiner Großmutter, Agnes Irran, meinem Großvater, Otmar Irran, meiner Tante „Anne“ Zwingelberg, meinem Onkel „Fred“ Zwingelberg und ihren Kindern Annina und Adrian. Auch Sieglinde, Jürgen, Thomas und Hilde Hahn möchte ich meinen Dank aussprechen.

Zu guter Letzt danke ich Andrea Hahn, die mir durch ihre Liebe, ihr Verständnis und ihre Stärke die nötige Kraft gegeben hat, diese Arbeit zu bewerkstelligen.