

Magnetische Mikrostruktur von nanokristallinem Gadolinium: Untersuchungen mit Neutronenstreuung



Dissertation

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

von

Frank Döbrich

Saarbrücken
2010

Tag des Kolloquiums: 2. Juli 2010

Dekan: Prof. Dr. Christoph Becher

Mitglieder des
Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Rainer Birringer

Prof. Dr. Uwe Hartmann

Prof. Dr. Rolf Pelster

Dr. Herbert Wolf

Kurzfassung

Aufgrund des hohen Volumenanteils an Korngrenzen (KG) sowie der statistischen Orientierung der kristallographischen Achsen werden nanokristalline edelgaskondensierte Volumenmaterialien als Modellsysteme zur Untersuchung des Einflusses interner Grenzflächen und reduzierter struktureller Längenskalen auf die makroskopischen Eigenschaften realer Festkörper genutzt. In Lanthanidmetallen (LM) lässt die indirekte Kopplung der lokalisierten magnetischen Momente durch die abstandsabhängige RKKY-Wechselwirkung einen erheblichen Einfluss der strukturellen Unordnung im KG-Bereich auf die magnetischen Eigenschaften erwarten. Gd nimmt wegen des verschwindenden Bahndrehimpulses unter den LM eine Sonderposition ein und eignet sich daher in besonderem Maße für Untersuchungen auf dem Gebiet. Zum Verständnis der Bedeutung von Defekten für die ferromagnetische Phase ist eine detaillierte Kenntnis der magnetischen Mikrostruktur im Volumen und auf der relevanten Längenskala von 1 – 100 nm notwendig. Nahezu exklusiven Zugang dazu bietet die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung. Wegen des außerordentlich hohen Absorptionsquerschnitts von natürlichem Gd konnte eine solche Studie jedoch bislang nicht durchgeführt werden. Der Einsatz des schwach absorbierenden Isotops ^{160}Gd hat derartige Messungen im Rahmen dieser Arbeit erstmals ermöglicht. Mittels Neutronenstreuung und magnetometrischer Messungen wurde die korngrößenabhängige magnetische Mikrostruktur von nanokristallinem Gd untersucht.

Abstract

Due to the large volume fraction of grain boundaries (GB's) and a random orientation of the crystallographic axes, nanocrystalline inert-gas condensed materials are common model systems for investigating the impact of internal interfaces and reduced structural length scales on the macroscopic properties of real solids. In the lanthanide metals (LM's), it may be expected that the indirect exchange coupling of the localized magnetic moments via the position-dependent RKKY-interaction renders magnetism particularly sensitive to structural imperfections associated with the GB's. As a consequence of the vanishing angular momentum, Gd occupies a prominent position among the LM's and is therefore exceptionally well-suited for studies in this field. Aiming at an understanding of the significance of defects for the ferromagnetic phase, a detailed knowledge of the magnetic microstructure in the bulk and on the relevant length scale of 1 – 100 nm is required. Access to this type of data is, nearly exclusively, provided by the method of small-angle neutron scattering. However, due to the extraordinarily high absorption cross-section of natural Gd, such a study could not be realized so far. Employment of the low-capturing isotope ^{160}Gd in the course of the present work has made it possible for the first time to perform such measurements. By using a combination of neutron scattering and magnetometry, the grain-size dependent magnetic microstructure of nanocrystalline Gd has been studied.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	11
2 Experimentelle Methoden	17
2.1 Probenherstellung	17
2.2 Dichtemessung	19
2.3 Röntgenbeugung	19
2.4 Magnetometrie	22
2.5 Neutronenkleinwinkelstreuung	22
2.5.1 Experimenteller Aufbau der SANS	23
2.5.2 Datenreduktion	25
2.5.3 SANS an Gadolinium	26
3 Theoretische Grundlagen	31
3.1 Grundgrößen der Neutronenstreuung	31
3.2 Nuklearer und magnetischer Neutronenstreuquerschnitt	32
3.3 SANS-Querschnitt eines Ferromagneten	33
3.4 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung	36
3.5 Korrelationslänge der Spinfehlorientierung	37
4 Ergebnisse und Diskussion	39
4.1 Magnetometrie	40
4.2 Neutronenkleinwinkelstreuung	47
4.2.1 Anisotropie des SANS-Querschnitts	47
4.2.2 Radial gemittelter Streuquerschnitt	60
4.2.3 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung	67
4.2.4 Messungen im paramagnetischen Temperaturbereich	77

INHALTSVERZEICHNIS

5 Zusammenfassung und Ausblick	81
5.1 Zusammenfassung	81
5.2 Ausblick	85
A Streulänge und Absorptionsquerschnitt einer Isotopenmischung	87
B Beitrag der Korngrenzen zur makroskopischen Magnetisierung	91
C Abschätzung der Stapelfehlerdichte eines hcp-Kristalls	93

Abbildungsverzeichnis

1.1	Simulation der Spinstruktur eines nanokristallinen Nd-Fe-B-Magneten	12
1.2	Reduktion der Curietemperatur in nanokristallinem Gd	14
2.1	Probenpräparation	18
2.2	Bragg-Brentano-Geometrie	20
2.3	Röntgendiffraktogramm von nanokristallinem Gd	21
2.4	Aufbau eines SANS-Experiments	24
2.5	Absorptionsquerschnitte der Elemente	27
2.6	Transmission von nanokristallinem Gd	28
3.1	Schematische Darstellung eines Streuexperiments	32
4.1	Magnetisierungskurven von nanokristallinem Gd	42
4.2	Temperaturabhängige Koerzitivfeldstärke H_C	43
4.3	Korngrößenabhängigkeit von H_C	44
4.4	Relative makroskopische Magnetisierungsreduktion	45
4.5	Flächendetektordaten	48
4.6	Kleeblattanisotropie	49
4.7	Skizze zum Dipolfeld einer Kugel	50
4.8	Radiale Analyse	53
4.9	Kleeblattanisotropie im totalen Streuquerschnitt	54
4.10	Korngrößeneffekt auf das Kleeblatt	55
4.11	Kleeblattanisotropie bei kleinen Streuvektoren	56
4.12	Intensitätsverhältnis I_P/I_S bei 78 K	57
4.13	Intensitätsverhältnis I_P/I_S bei 21 nm Korngröße	58
4.14	Magnetfeldabhängigkeit der Streukurve von nanokristallinem Gd	61
4.15	Korngrößenabhängigkeit der Streukurve	62
4.16	Temperaturabhängigkeit der Streukurve	63

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.17	Streukurve von grobkristallinem Gd	64
4.18	Simulation der Spinstruktur einer Korngrenze	66
4.19	Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung	67
4.20	Korrelationslänge der Spinfehlorientierung	68
4.21	Bedeutung der Korrelationslänge L_H	69
4.22	Mittlere quadratische Magnetisierungsfluktuation $C(0)$	71
4.23	Abschätzung der makroskopischen Magnetisierung aus $C(0)$	72
4.24	Anpassung der Korrelationsfunktion	74
4.25	Korrelationslängen L_1 und L_2	75
4.26	Gewichte C_1 und C_2 der Korrelationslängen	76
4.27	Crossover im paramagnetischen Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd	78
C.1	Peakverbreiterung durch Stapelfehler	95

Kapitel 1

Einleitung

Während die physikalischen Eigenschaften des idealen einkristallinen Festkörpers maßgeblich von seiner langreichweitigen atomaren Ordnung geprägt sind, kann die Existenz struktureller Defekte innerhalb eines realen Festkörpers oder eine Beschränkung der Dimensionalität des Gitters neuartige mechanische, elektrische und magnetische Eigenschaften zur Folge haben. Im Bereich des Magnetismus der kondensierten Materie ist mit der Erzeugung von Strukturen auf einer Längenskala von wenigen Nanometern deshalb eine Vielzahl von Forschungsaktivitäten verknüpft, welche beispielsweise die Untersuchung der magnetischen Kopplung dünner Schichten, spinpolarisierter Transportphänomene oder der Eigenschaften nanoskaliger magnetischer Partikel und Bauelemente zum Gegenstand haben [1–5]. Unter den nanokristallinen magnetischen Volumenmaterialien sind weichmagnetische Legierungen vom Typ Nanoperm sowie nanokristalline Nd-Fe-B-Hartmagnete von breitem wissenschaftlichem und technologischem Interesse [6–10].

Nanokristalline Festkörper sind Polykristalle mit einer mittleren Kristallitgröße D im Bereich von $10 - 100$ nm. Sie zeichnen sich durch einen besonders hohen Volumenanteil an Korngrenzen aus, welcher wie D^{-1} mit der Kristallitgröße skaliert. Zusätzlich sind in nanokristallinen Materialien in der Regel weitere Defekte wie Stapelfehler oder inhomogene Mikroverzerrungen vorhanden. Häufig ist eine qualitative Änderung der magnetischen Eigenschaften im Vergleich zum Einkristall oder grobkristallinen Polykristall dann zu finden, wenn die Korngröße oder eine andere strukturelle Längenskala in der Größenordnung einer materialspezifischen magnetischen Längenskala liegt oder darunter. Eine solche charakteristische magnetische Länge ist beispielsweise gegeben durch die Konkurrenz zwischen der Austauschkopplung, welche eine Parallelstellung benachbarter Spins begünstigt, und der magnetokristallinen Anisotropie, welche innerhalb eines Kristallits eine oder mehrere leichte Richtungen für die Magnetisierung vorgibt. Als Maß für die Längenskala, auf der die

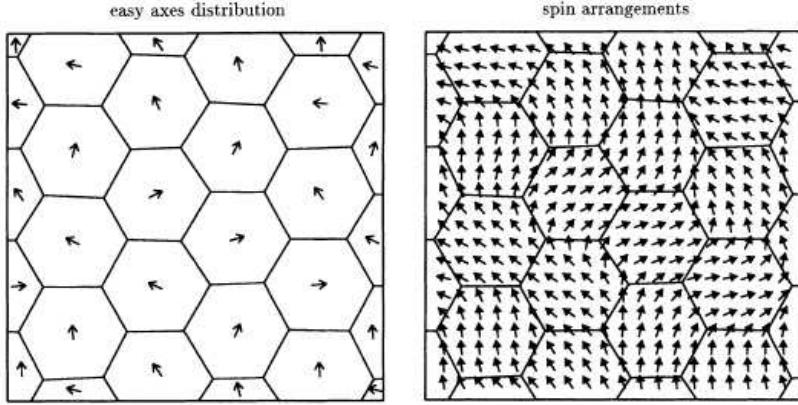


Abbildung 1.1: Mikromagnetische Simulation der Spinstruktur eines nanokristallinen $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Hartmagneten mit einer Korngröße von 10 nm (aus [15]). Die linke Darstellung illustriert die Verteilung der magnetisch leichten Richtungen aufgrund der magnetokristallinen Anisotropie innerhalb der einzelnen Körner. Rechts ist die simulierte Spinstruktur im Nullfeld gezeigt.

Austauschkopplung auch abweichend von einer lokalen leichten Richtung die Spinstruktur dominiert, lässt sich die Austauschlänge $l_K = \sqrt{A/K}$ betrachten, wobei A die Austauschkopplungskonstante und K die magnetokristalline Anisotropiekonstante bezeichnet [11].

Besonders deutlich wird dieses Szenario der „*crossing length scales*“ am Beispiel der nanokristallinen Legierung Nanoperm ($\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}$), einem Material mit außerordentlich guten weichmagnetischen Eigenschaften, die auf einer Reduktion der Kristallitgröße auf den Bereich $D \ll l_K$ beruhen. Es findet hier eine durch Austauschkopplung und/oder magnetostatische Wechselwirkung erzwungene Mittelung über die magnetokristalline Anisotropie mehrerer Körner statt, deren leichte Richtungen statistisch orientiert sind (*random anisotropy*). Dies hat eine enorme Reduktion der Koerzitivfeldstärke, das heißt des zur Entmagnetisierung einer zuvor magnetisierten Probe erforderlichen Gegenfeldes, auf Werte im Bereich weniger μT zur Folge [12–14].

In nanokristallinen Nd-Fe-B-Hartmagneten ist die Magnetisierung für moderate Felder innerhalb der Körner überwiegend entlang der lokalen leichten Richtung orientiert und weist im Bereich der Korngrenzen starke Gradienten auf (siehe Abbildung 1.1). Diese Materialien besitzen eine Koerzitivfeldstärke in der Größenordnung von 1 T. Numerische Simulationen der magnetischen Mikrostruktur solcher Systeme auf Basis der Materialparameter von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zeigen, dass die Stärke der Austauschkopplung zwischen den Körnern und insbesondere die magnetischen Eigenschaften der Korngrenzen einen entscheidenden

Einfluss auf das makroskopische magnetische Verhalten haben [8, 9, 15]. Mikromagnetische Simulationen eines realen nanokristallinen Festkörpers sind daher nicht nur mit einem erheblichen numerischen Aufwand verbunden, sondern setzen auch umfangreiche Kenntnisse und/oder Annahmen über magnetische und strukturelle Parameter voraus.

Neben den drei Übergangsmetallen Fe, Co und Ni gehört Gd mit einer Curietemperatur von $T_C = 293\text{ K}$ zu den vier bekannten Elementen, welche bei Raumtemperatur eine ferromagnetische Ordnung aufweisen, und ist damit das einzige Element der Seltenen Erden in dieser Reihe [16]. Gd nimmt auch aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses $L = 0$ innerhalb der Lanthanide eine Sonderposition ein. Die magnetokristalline Anisotropie liegt in der Folge mit Werten im Bereich von 10^5 J/m^3 um zwei Größenordnungen niedriger als die anderer Seltener Erden [17, 18]. Die ungepaarten Elektronen der halb gefüllten $4f$ -Schale sind Ursache des stark lokalisierten atomaren magnetischen Moments von $\mu_a = 7,63\mu_B$ in Einheiten des Bohr'schen Magnetons. In den Seltenen Erden findet die Kopplung der magnetischen Momente über die indirekte RKKY-Wechselwirkung statt, welche in Stärke und Vorzeichen vom interatomaren Abstand abhängt [19, 20]. Nach der heute gängigen Auffassung besitzt Gd, im Unterschied zu den meisten schweren Lanthaniden, keine antiferromagnetische Helixphase [21, 22]. Die mögliche Existenz einer solchen Spinstruktur wurde bis in die jüngste Zeit hinein diskutiert [23, 24]. Der Ursprung der magnetokristallinen Anisotropie, die elektronische Bandstruktur und das kritische Verhalten des Gd-Einkristalls sind ebenfalls Gegenstand neuerer Studien [25–30].

Untersuchungen zum Einfluss der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften von Gd zeigen eine Reduktion der Curietemperatur (siehe Abbildung 1.2) mit abnehmender Schichtdicke oder Korngröße [31–33]. Als Ursache hierfür wurden insbesondere in den betrachteten Dünnschichtsystemen *finite-size*-Effekte identifiziert, welche durch eine geometrische Einschränkung der im Einkristall zu erwartenden Divergenz der kritischen Magnetisierungsfluktuationen zu einer Verschiebung von T_C führen. Speziell für nanokristallines Gd wurde auch ein durch Grenzflächenspannungen induzierter Druck diskutiert, welcher eine Reduktion der Curietemperatur verursachen kann [31, 34]. Die auf diese Weise abgeschätzten Werte für ΔT_C sind jedoch zu gering, um die experimentellen Ergebnisse quantitativ zu erklären. Als Hauptursache der T_C -Absenkung wurde daher eine gestörte Kopplung im Bereich der Korngrenzen vermutet. Dies ist insofern naheliegend, dass für Korngrenzenatome mit erheblichen Abstandsfluktuationen zu rechnen ist und aufgrund der Abstandsabhängigkeit der indirekten Austauschkopplung eine besondere Relevanz solcher mikrostruktureller Defekte für den Magnetismus von Gd erwartet werden kann [35, 36].

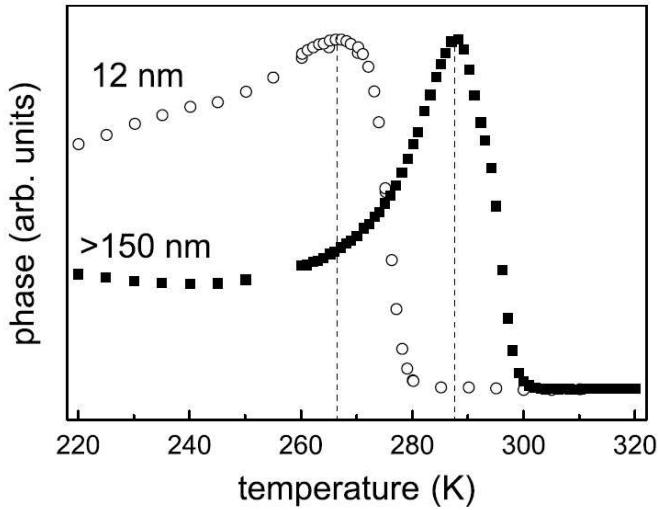


Abbildung 1.2: Phase der Wechselfeldsuszeptibilität von nanokristallinem Gd als Funktion der Temperatur. Die Verschiebung der Maxima reflektiert die Reduktion der Curietemperatur mit abnehmender Kristallitgröße (aus [31]).

Im ferromagnetischen Bereich kann sowohl die oben beschriebene Störung der atomaren Ordnung im Bereich der Korngrenzen als auch die Variation der magnetisch leichten Richtung auf der Längenskala der Kristallitgröße die magnetischen Eigenschaften von Gd beeinflussen. Welche Bedeutung derartige Defekte in ferromagnetischem Gd tatsächlich haben, ließe sich außerordentlich gut anhand einer direkten Charakterisierung der Spinstruktur von nanokristallinem Gd auf der relevanten Längenskala von 1 – 100 nm untersuchen. Als entscheidende Herausforderung erweist sich dabei die Kombination aus der erforderlichen Auflösung im Realraum und der Notwendigkeit, Informationen über die magnetische Mikrostruktur im Inneren der Probe zu gewinnen. Die einzige etablierte Methode, die dies leistet, ist die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS).

In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte auf dem Gebiet der magnetischen SANS an nanokristallinen Ferromagneten erzielt [37]. Einige erfolgreiche Studien in diesem Bereich wurden bereits durchgeführt, einschließlich der 3d-Übergangsmetalle Fe, Co und Ni sowie der Seltenen Erde Tb [14, 38–42]. Obwohl sich Gd aufgrund seiner prominenten Position unter den Seltenen Erden besonders für eine solche Studie anbietet, fehlt das Element bislang in der Reihe der untersuchten Materialien. Dies ist auf den außerordentlich hohen Absorptionsquerschnitt von natürlichem Gd für thermische und kalte Neutronen zurückzuführen [43], welcher eine Messung in Transmissionsgeometrie *de facto* ausschließt. Eine mögliche Lösung dieses Problems besteht daher in der Verwendung des schwach ab-

sorbierenden Isotops ^{160}Gd , welches aus dem selben Grund bereits in einigen klassischen Neutronenstreustudien an einkristallinem Gd eingesetzt wurde [44–46]. Ziel dieser Arbeit ist es, auf Basis des Isotops ^{160}Gd erstmals eine direkte Untersuchung der ferromagnetischen Spinstruktur von nanokristallinem Gadolinium durchzuführen. Welche Bedeutung die mit den Korngrenzen verbundene atomare Unordnung für die magnetische Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften von Gd hat, ist dabei die zentrale Fragestellung.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die wichtigsten verwendeten Methoden, einschließlich der Probensynthese, vorgestellt. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf dem experimentellen Aufbau, der Durchführung und der Auswertung eines SANS-Experiments. Danach wird ein kurzer Überblick der für diese Arbeit relevanten theoretischen Aspekte der Neutronenkleinwinkelstreuung gegeben. Neben den magnetometrischen Messungen bilden die Ergebnisse und die Diskussion der korngrößenabhängigen magnetischen SANS-Daten den Schwerpunkt des darauf folgenden Kapitels. Das letzte Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen und diskutiert Anknüpfungspunkte für zukünftige Untersuchungen.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick und eine kurze Beschreibung der für diese Arbeit relevanten experimentellen Methoden. Dies beinhaltet sowohl die Probenherstellung auf Basis des Isotops ^{160}Gd als auch einige im Labor verfügbare strukturelle und magnetische Charakterisierungsmethoden. Darüber hinaus wird, dem Schwerpunkt dieser Arbeit entsprechend, besonders auf experimentelle Aspekte der Neutronenkleinwinkelstreuung eingegangen. Wie im letzten Abschnitt des Kapitels deutlich wird, macht erst die Verwendung des Isotops ^{160}Gd eine Untersuchung der Spinstruktur von nanokristallinem Gd mittels Neutronenkleinwinkelstreuung möglich.

2.1 Probenherstellung

Eine Mitte der achziger Jahre in dieser Form etablierte und bereits an einer Vielzahl von Materialien erprobte Syntheseroute zur Herstellung von texturfreien nanokristallinen metallischen Festkörpern ist die Methode der Edelgaskondensation [47, 48]. Dieses Verfahren basiert auf der Verdampfung des Ausgangsmaterials in einer UHV-Apparatur (Basisdruck $< 10^{-7}$ mbar) unter Edelgasatmosphäre (siehe Abbildung 2.1). Verwendet wurde hier 99,999 % reines Helium bei einem Druck von 2 mbar. Die Verdampfung wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von W in Gd [49] und des vergleichsweise hohen Schmelzpunktes $T_S = 1313^\circ\text{C}$ von Gd aus einem Wolframschiffchen durchgeführt. Im weiteren Verlauf des Syntheseprozesses werden die durch Kondensation und Koagulation aus dem Metalldampf entstehenden Nanopartikel an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Walze gesammelt und *in situ* bei 1,4 GPa zu einer Tablette von 8 mm Durchmesser verpresst. Im Fall von Gd wurden, je nach Menge des in der Presshülse gesammelten Materials, Dicken zwischen 0,25 – 1,5 mm erzielt. Eine Variation des Pressdruckes hat bei allen Materialien

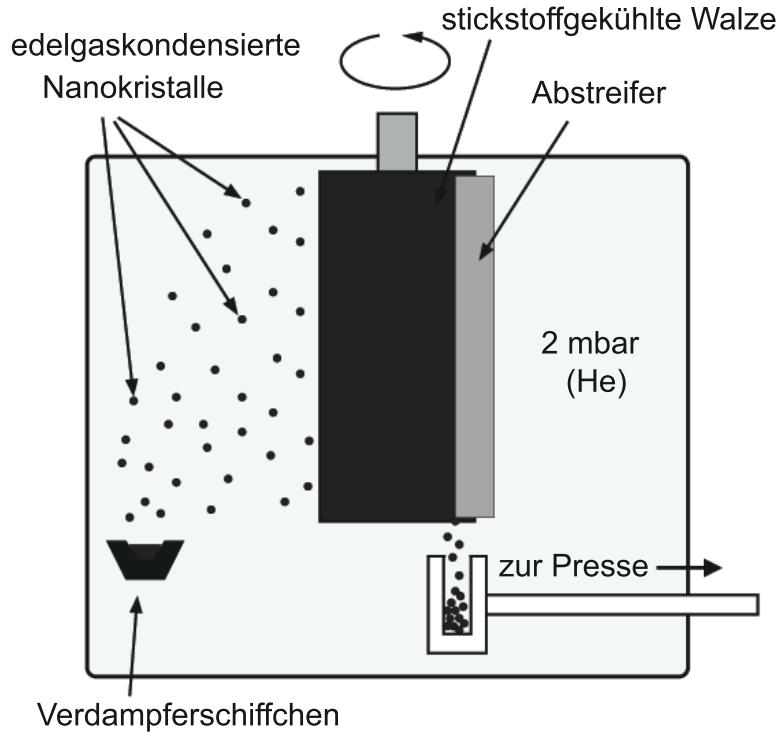


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Probenpräparation mittels Edelgaskondensation.

unmittelbaren Einfluss auf die Porosität [50]. Zur Minimierung von Oberflächenoxidation, welche aufgrund der hohen Reaktivität von Gd im Zuge der weiteren Verwendung der Proben unvermeidlich auftritt, wurden alle hergestellten nanokristallinen Gd-Proben in einem Handschuhkasten MB150 GII der Firma Braun unter einer Schutzgasatmosphäre von gereinigtem und gefiltertem Argon aufbewahrt.

Während zur Charakterisierung von nanokristallinem Gd mittels konventioneller Methoden als Ausgangsmaterial kommerziell erhältliches metallisches Gd der Firma Chempur in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung verwendet wurde, macht die hohe Absorption dieses Materials für thermische und kalte Neutronen im Rahmen der Neutronenkleinwinkelstreuung den Einsatz des Isotops ^{160}Gd erforderlich (siehe Abschnitt 2.5). Letzteres wurde in Form von $^{160}\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Pulver (Isotopenreinheit: 98,6 %) bei der Firma Medical Isotopes in einer Menge von insgesamt 7,3 g erworben und anschließend am Oak Ridge National Laboratory zu 6,53 g metallischem Gd reduziert [49]. In diesem speziellen Verfahren wird Gd_2O_3 zunächst mittels gasförmigem HF in GdF_3 umgewandelt und dann mit Ca zu CaF_2 und Gd umgesetzt. Ein anschließender Reinigungsschritt eliminiert Verunreinigungen von Ca, H und CaF_2 durch Vakuumsschmelzen. Dies hat zur Folge, dass über den

dabei verwendeten Tiegel Ta in das Material gelangt, welches aber durch Destillation bzw. im vorliegenden Fall im Zuge der Edelgaskondensation wieder entfernt werden kann. Eine Analyse mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) ergab keine Verunreinigung durch schwere Elemente. Typische Werte für Verunreinigungen mit leichten Elementen, welche durch Heißextraktionsgaschromatographie bestimmt wurden, sind 0,4 at.% Sauerstoff, 1,0 at.% Stickstoff und 1,9 at.% Wasserstoff [31]. Aus der vorhandenen Menge an Ausgangsmaterial wurden fünf nanokristalline ^{160}Gd -Proben unterschiedlicher Dicke hergestellt.

2.2 Dichtemessung

Zur Messung der Dichte mittels der Methode von Archimedes wird die Probe zunächst an Luft und danach in einem flüssigen Medium (Diethylphthalat) gewogen. Nach Entfernen von Resten des Mediums an der Oberfläche der Probe wird eine weitere Messung an Luft durchgeführt. Diese Vorgehensweise ermöglicht die Bestimmung von geometrischer Dichte ρ_G und Bulkdichte ρ_B , welche die Werte der Dichte unter Berücksichtigung sämtlicher Porosität bzw. lediglich der geschlossenen Porosität darstellen [51]. Es gilt also stets $\rho_B \geq \rho_G$ mit Gleichheit im Fall verschwindender offener Porosität.

Im Rahmen dieser Arbeit ist insbesondere die Tatsache von Interesse, dass für wie hergestellte nanokristalline Gd-Proben relative Dichten im Bereich von 98 – 99 % des Literaturwertes $\rho = 7,901 \text{ g/cm}^3$ von grobkristallinem Gd bei 24 °C [49] erzielt werden. Die offene Porosität liegt im Bereich des Messfehlers (< 0,1 %). Da nanokristalline Materialien einen hohen Volumenanteil an Korngrenzen aufweisen (ca. 20% bei 20 nm Korngröße), kann das damit verbundene Exzessvolumen zur Verringerung der makroskopischen Dichte beitragen [52]. Unter Verwendung eines Wertes von 92,5 % für die mittlere relative Dichte im Bereich der Korngrenzen [52] und einer Korngrenzdicke von 1 nm liegt die Dichtereduktion durch Exzessvolumen für eine Kristallitgröße von $D = 25 \text{ nm}$ bei 1 %. Eine Auswertung der Dichtemessung mit Berücksichtigung dieses Beitrages nach Bestimmung der jeweiligen Kristallitgröße durch Röntgenbeugung (siehe Abschnitt 2.3) ergab für wie hergestellte edelgaskondensierte nanokristalline Gd-Proben eine Restporosität von $1,0 \pm 0,5 \text{ %}$.

2.3 Röntgenbeugung

Die Methode der Röntgenbeugung wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Proben hinsichtlich der Kristallitgröße eingesetzt. Es stand hierfür ein Siemens

D5000 Röntgendiffraktometer mit einem Si(Li)-Festkörperdetektor der Firma Kevex zur Verfügung, welcher eine Energieauflösung von 0,3 keV besitzt. Im Fall der verwendeten Kupfer K_{α} -Strahlung mit Wellenlängen von $\lambda(K_{\alpha 1}) = 1,54056 \text{ \AA}$ und $\lambda(K_{\alpha 2}) = 1,54439 \text{ \AA}$ trägt die Energieauflösung des Detektors zur Reduktion des Untergrundes einer Messung bei, da die Nähe der L_{α} -Absorptionskante von Gd bei $E(GdL_{\alpha}) = 6,056 \text{ keV}$ zur Energie $E(CuK_{\alpha}) = 8,046 \text{ keV}$ mit starker Fluoreszenzstrahlung verbunden ist. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt (siehe Abbildung 2.2). Dabei bleiben Position und Orientierung der Probe unverändert, während die Röntgenröhre und der De-

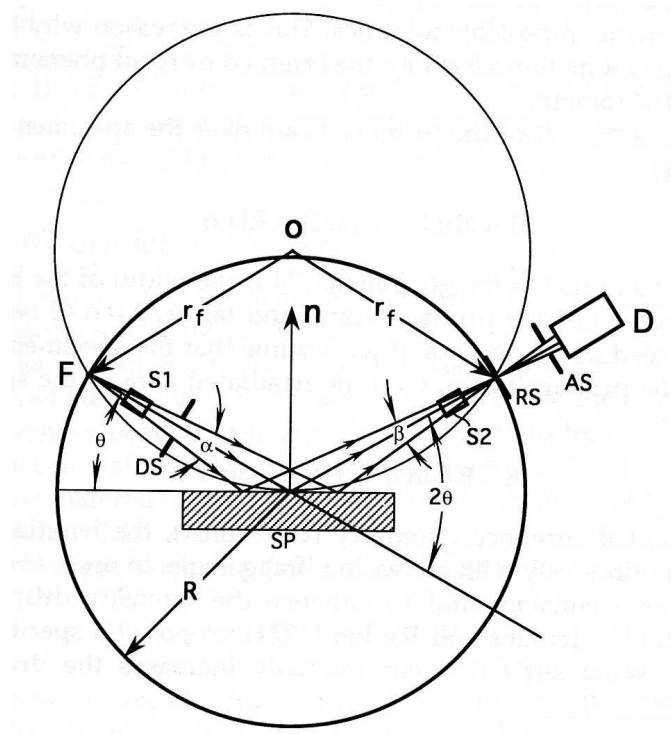


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Röntgendiffraktionsexperiments in Bragg-Brentano Geometrie (aus [53]). Die Oberfläche der Probe SP bleibt während der Messung fixiert und befindet sich idealerweise komplett, für flache Proben lediglich mit dem Zentrum, auf dem Fokussierungskreis, dessen Radius r_f vom Streuwinkel θ abhängt. Auf dem Goniometerkreis werden der Liniensfokus F der Röntgenröhre und die Detektorblende RS zusammen mit dem Detektor D gleichzeitig um θ verfahren. Innerhalb der Papierebene werden die Strahldivergenz α sowie der Konvergenzwinkel β durch die Divergenzblende DS bzw. die Detektorblende RS und die Streustrahlblende AS bestimmt. Die Sollerblenden zur Beschränkung der Divergenz senkrecht zur Papierebene sind mit S1 und S2 bezeichnet.

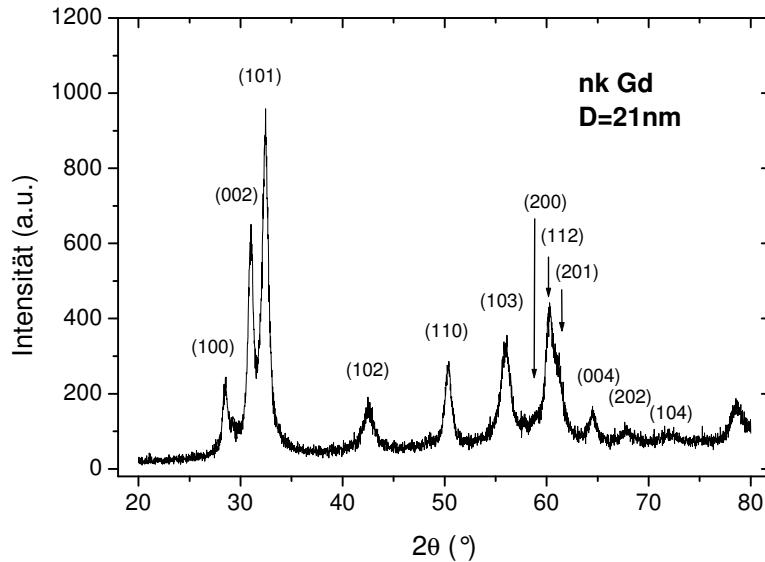


Abbildung 2.3: Röntgendiffraktogramm einer wie hergestellten nanokristallinen ^{160}Gd -Probe. Die beobachteten Reflexe lassen sich der hcp-Gitterstruktur von Gd zuordnen und sind deutlich verbreitert. Eine Auswertung der Kristallitgröße nach Klug und Alexander ergibt $D = 21 \pm 6 \text{ nm}$.

tektor simultan um den Winkel θ verfahren werden. Messgröße ist die Streuintensität als Funktion von 2θ . Diese Streugeometrie wurde beispielsweise von Zevin und Kimmel detailliert beschrieben [53]. Alle Messungen an nanokristallinem Gd wurden mit einer Schrittweite von $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ über den Winkelbereich $2\theta = 20 - 80^\circ$ bei einer Messzeit von 20 s pro Schritt durchgeführt.

Die mittlere Kristallitgröße D der nanokristallinen Gd-Proben sowie der Grad an inhomogenen Mikroverzerrungen ϵ , das heißt ein Maß für die mittlere quadratische Abweichung des Gitterparameters vom Mittelwert a_0 , wurden nach Klug und Alexander [54, 55] aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe ausgewertet. Dazu wurden die aufgenommenen Diffraktogramme (siehe Abbildung 2.3) mithilfe des Programms PROFIT durch Pearson-VII-Funktionen angefittet und die gesuchten Werte nach Korrektur der instrumentellen Verbreiterung unter Annahme eines Lorentz-Profils für die Kristallitgrößenverbreiterung und eines Gauß-Profils für die Verbreiterung durch inhomogene Mikroverzerrungen aus der Steigung bzw. dem Y-Achsenabschnitt der entsprechenden Variante des Williamson-Hall-Plots ermittelt [56]. Diese Methode liefert zunächst eine volumengewichtete mittlere Säulenlänge $\langle L \rangle_V$, welche mit dem volumengewichteten mittleren äquivalenten Kugeldurch-

messer $\langle D \rangle_V$ wie $\langle L \rangle_V = \frac{3}{4} \langle D \rangle_V$ skaliert [57]. Unter Annahme einer Log-Normalverteilung $g(D)$ der Kristallitgrößen (siehe Anhang B) gilt außerdem $\langle D \rangle_V = \langle D^4 \rangle / \langle D^3 \rangle$, wobei

$$\langle D^j \rangle = \frac{\int_0^\infty D^j g(D) dD}{\int_0^\infty g(D) dD} \quad (2.1)$$

das j -te Moment der Teilchengrößenverteilung darstellt [57]. Im Folgenden wird als Maß für die mittlere Kristallitgröße stets $D = \langle D \rangle_V$ verwendet. Typische Werte für wie hergestellte Proben liegen bei $D = 15 - 25$ nm und $\epsilon = 0,3 - 0,6\%$.

2.4 Magnetometrie

Die magnetische Charakterisierung wurde mithilfe eines Extraktionsmagnetometers Modell 6000 PPMS der Firma Quantum Design durchgeführt. Das Messprinzip beruht, ähnlich wie bei einem *vibrating sample magnetometer* (VSM), auf der Induktionsspannung, die bei Bewegung einer Probe mit äußerem magnetostatischem Streufeld durch Änderung des magnetischen Flusses in den *pick-up*-Spulen des Messgeräts erzeugt wird. Anstatt die Probe in eine periodische Schwingung zu versetzen, wird sie hier jedoch zur Aufnahme eines Messpunktes durch einen Elektromotor mehrfach hintereinander aus dem Spulenbereich herausgezogen. Bei geeigneter Kalibrierung, welche im vorliegenden Fall mittels einer Nickelreferenz durchgeführt wurde, erhält man das makroskopische magnetische Gesamtmoment der Probe mit einer Genauigkeit von 1 %. Es können mit diesem Gerät statische Magnetisierungsmessungen in einem Temperaturbereich zwischen 2 – 340 K bei externen Magnetfeldern bis zu ± 9 T durchgeführt werden. Des Weiteren verfügt das Magnetometer über einen Wechselfeldmodus, der eine temperaturabhängige Messung der AC-Suszeptibilität bei Feldamplituden von 2 mOe bis 15 Oe und Frequenzen von 10 Hz bis 10 kHz ermöglicht. Aus den wie hergestellten 8 mm-Pellets wurden für die Magnetometrie Tablettens von 3 mm Durchmesser ausgestanzt. Die Magnetisierungsdaten wurden bezüglich Entmagnetisierungseffekten korrigiert, wobei als Näherung für die Probenform der oblate Rotationsellipsoid verwendet wurde [58].

2.5 Neutronenkleinwinkelstreuung

Einen direkten experimentellen Zugang zur Untersuchung magnetischer Strukturen im Innern von magnetischen Materialien und zugleich auf einer Längenskala zwischen 1 – 100 nm bietet die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS). Die Möglichkeiten der Neutronenstreuung beruhen dabei ganz allgemein auf den Eigenschaften des Neutrons [59]. Als

Quelle	Energie (meV)	Temperatur (K)	Wellenlänge (Å)
kalt	0.1-10	1-120	30-3
thermisch	5-100	60-1000	4-1
heiß	100-500	1000-6000	1-0,4

Tabelle 2.1: Einteilung von Neutronenquellen in drei Klassen und zugehörige Bereiche für Energie, Wellenlänge und Temperatur [59].

elektrisch neutrales Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$ und einem magnetischen Moment von $-1,913 \mu_K$ interagiert dieses mit der durchstrahlten Materie sowohl über die starke Wechselwirkung mit dem Kernpotential als auch durch magnetische Wechselwirkung mit den atomaren magnetischen Momenten (siehe Gleichungen 3.3 und 3.4). Die Größe μ_K bezeichnet hier das Kernmagneton. Die folgenden Abschnitte umfassen eine kurze Beschreibung des experimentellen Aufbaus, der Datenreduktion sowie spezieller Aspekte der SANS an Gd.

2.5.1 Experimenteller Aufbau der SANS

Der schematische Aufbau eines SANS-Experiments ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Aus der Maxwell-Verteilung des Moderators wird zunächst die Geschwindigkeit und damit die Wellenlänge der verwendeten Neutronen durch einen Monochromator selektiert. Dies kann durch einen mit hoher Geschwindigkeit rotierenden, mit Schlitten versehenen Zylinder realisiert werden (siehe Abbildung 2.4). Nach Durchlaufen einer Kollimationsstrecke variabler Länge wird ein Teil der Neutronen an der Probe gestreut und von einem positionsempfindlichen Flächenzähler als Funktion des Streuvektors \vec{q} registriert. Der transmittierte Primärstrahl wird durch einen Beamstop eingefangen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am SANS-2-Instrument des GKSS Forschungszentrums Geesthacht bei Hamburg¹ sowie an der SANS I des Paul-Scherrer-Instituts (PSI) in Villigen in der Schweiz² durchgeführt. Der Forschungsreaktor FRG-1 des GKSS ist ein Leichtwasser-Schwimmbadreaktor mit 5 MW thermischer Leistung, der mit 12 Brennelementen (^{235}U , Anreicherung 20 %) betrieben wird. Die für die SANS und andere Instrumente benötigten kalten Neutronen (siehe Tabelle 2.1) werden durch Moderation mit

¹http://www.gkss.de/central_departments/genf/instruments/003124/index_0003124.html.de

²<http://kur.web.psi.ch/sans1/>

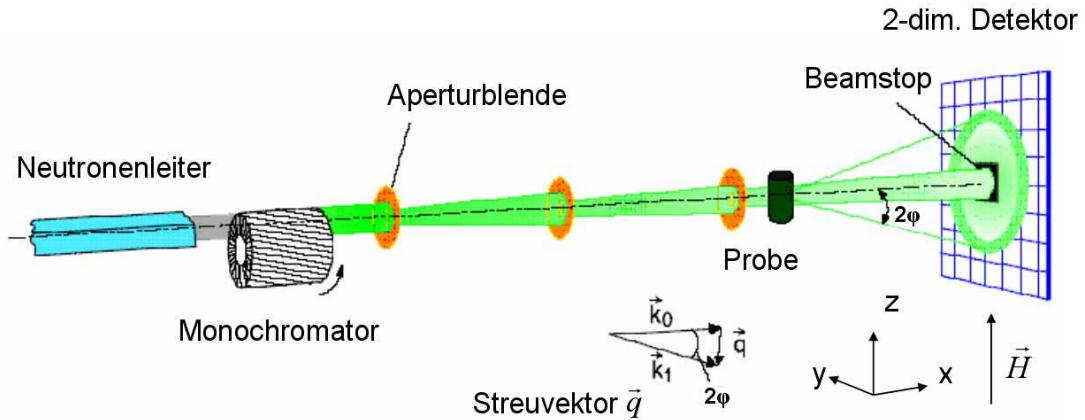


Abbildung 2.4: Skizze eines typischen SANS-Experiments mit mechanischem Geschwindigkeitsselektor als Monochromator, Aperturblenden zur Festlegung der Strahldivergenz und Flächenzähler mit Beamstop (aus [60]). Die Messungen finden in Transmission statt und je nach verwendeter Probenumgebung können externe Parameter wie Magnetfeld, Druck und Temperatur eingestellt werden. Im unteren Teil der Skizze ist die Beziehung zwischen den Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_1 des einfallenden und des gestreuten Neutrons sowie dem Streuvektor \vec{q} und dem Streuwinkel φ dargestellt. Es wird im Folgenden ein Koordinatensystem gewählt, in dem der einfallende Neutronenstrahl entlang der x-Achse liegt und das externe Magnetfeld \vec{H} in der Vertikalen entlang der z-Achse orientiert ist.

Wasserstoff ($T = 25$ K, $p > 14$ bar) in der sogenannten kalten Quelle gewonnen. Das PSI besitzt mit SINQ eine kontinuierliche Spallationsquelle, in welcher Neutronen durch Beschuss eines Bleitargets mit hochenergetischen Protonen freigesetzt werden. Als Moderator für kalte Neutronen wird flüssiges Deuterium bei $T = 23$ K eingesetzt. Beide Quellen erreichen für thermische Neutronen einen Fluss in der Größenordnung von $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Für den SANS-Nutzer interessant ist der Fluss an kalten Neutronen am Ort der Probe. Dieser liegt je nach Kollimation, verwendeter Wellenlänge und momentaner Reaktorleistung bzw. aktuellem Protonenstrom bei $10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die Messungen an nanokristallinem ^{160}Gd wurden über den gesamten verfügbaren q -Bereich zwischen $0,02 - 1,5 \text{ nm}^{-1}$ bei Wellenlängen von $5,8 \text{ \AA}$ und $6,0 \text{ \AA}$ durchgeführt. Dies entspricht in etwa Distanzen von Probe zu Detektor zwischen 1 m und 20 m sowie Streuwinkeln 2φ zwischen 8° und $0,1^\circ$. Als Monochromatoren wurden Geschwindigkeitsselektoren der Firma *Dornier* ($\Delta\lambda/\lambda = 0,1 \text{ FWHM}$ und $0,2 \text{ FWHM}$) bei einer Umdrehungszahl von 22000 min^{-1} verwendet. Beide SANS-Instrumente sind mit einem ^3He -Flächenzähler ausgestattet, in welchem die über die Reaktion $\text{n} + ^3\text{He} \rightarrow \text{p} + ^3\text{H}$ freigesetzten Ladungsträger

unter Hochspannung beschleunigt werden [61]. Die so erzeugte Ladungslawine wird durch ein System von orthogonal angeordneten Drähten mit einer Genauigkeit von $2,2 \times 2,2 \text{ mm}^2$ (GKSS) bzw. $7,5 \times 7,5 \text{ mm}^2$ (PSI) lokalisiert. Die Detektortortzeit liegt in der Größenordnung von 10^{-6} s . Als Probenumgebung standen zwei Kryomagneten mit Feldstärken bis zu 5 T in vertikaler Richtung (GKSS) und 11 T in horizontaler Richtung (PSI) zur Verfügung. Alle Ergebnisse sind entsprechend dem in Abbildung 2.4 gezeigten Koordinatensystem dargestellt. Die Probentemperatur konnte mithilfe von flüssigem Helium, welches über ein Nadelventil aus dem Reservoir zur Kühlung der supraleitenden Spulen entnommen wurde, sowie einer im Probenhalter integrierten Heizung zwischen 5 K und 300 K variiert werden.

2.5.2 Datenreduktion

Aus einer SANS-Messung erhaltene Rohdaten werden im Allgemeinen vor der weiteren Auswertung zunächst Pixel für Pixel bezüglich des Untergrundes korrigiert. Dieser stammt zum großen Teil von Streuung an der Probenumgebung, wie beispielsweise den Ein- und Austrittsfenstern des Kryostaten, den Aperturblenden oder von im Strahl befindlichen Gasmolekülen. Ein weiterer Beitrag ist der sogenannte Detektordunkelstrom, welcher die gemessene Intensität bei blockiertem Strahl darstellt. Anhand von Messungen der Transmissionswerte τ_H und τ_{P+H} des Probenhalters ohne und mit Probe, der Streuintensität I_H mit leerem Probenhalter und des Dunkelstroms I_D kann die von der Probe stammende Streuintensität I_P in Pixel (i,j) aus den Rohdaten I_{P+H} nach

$$I_P(i, j) = [I_{P+H}(i, j) - I_D(i, j)] - \frac{\tau_{P+H}}{\tau_H} [I_H(i, j) - I_D(i, j)] \quad (2.2)$$

gewonnen werden [62]. Häufig wird auch der makroskopische differentielle Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(\vec{q})$ (siehe Gleichung 3.2) in absoluten Einheiten bestimmt. Dieser ist mit der Streuintensität I_P über

$$I_P(\vec{q}) = \phi_P A_P d_P \tau_{P+H} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \Delta\Omega_D \varepsilon_d \quad (2.3)$$

verknüpft. Darin bezeichnet ϕ_P den Neutronenfluss am Probenort, A_P die Fläche sowie d_P die Dicke der Probe, $\Delta\Omega_D$ das von einem Pixel eingenommene Raumwinkellement und ε_d die Detektoreffizienz. Den Streuquerschnitt der Probe erhält man über die Messung an einem idealerweise isotrop streuenden Standardmaterial mit bekanntem Wert $d\Sigma_S/d\Omega$ unter identischen Bedingungen [63]. Es ergibt sich

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{I_P(\vec{q})}{I_S(\vec{q})} \frac{d_S \tau_S}{d_P \tau_{P+H}} \times \frac{d\Sigma_S}{d\Omega}. \quad (2.4)$$

In der Praxis werden in einem Zwischenschritt sämtliche Rohdaten und Kalibriermessungen auf einen im Strahlrohr befindlichen Monitor normiert, welcher bei identischen Blendenstellungen ein Maß für die Anzahl der während der Messung auf die Probe getroffenen Neutronen ist. Auf diese Weise werden Schwankungen in der Intensität des Primärstrahls ausgeglichen. Üblich ist außerdem eine Raumwinkelkorrektur, welche die Tatsache berücksichtigt, dass aufgrund der planaren Geometrie des Detektors (siehe Abbildung 2.4) der durch ein Pixel eingenommene Raumwinkel leicht mit dem Streuwinkel variiert [62].

Radiale Mittelung der zweidimensionalen Daten über einen Kreis mit Radius $q = |\vec{q}|$ ergibt die Streukurve $d\Sigma/d\Omega(q)$. Dabei erfolgt die Berechnung von $q = 4\pi \sin \varphi/\lambda$ mit der Wellenlänge λ aus dem Streuwinkel φ . Im Fall anisotroper Daten wird häufig auch eine Sektormittelung über Kreisabschnitte durchgeführt. Die in dieser Arbeit gezeigten SANS-Daten wurden mithilfe der Softwarepakete SANDRA (GKSS) und BERSANS (PSI/Helmholtz Zentrum Berlin) in der beschriebenen Weise reduziert. Zur Kalibrierung auf absolute Einheiten und zur Bestimmung der Detektoreffizienz wurden Vanadium- und Plastikstandards verwendet.

2.5.3 SANS an Gadolinium

Eine große Schwierigkeit im Hinblick auf SANS-Messungen an Gd besteht in der außerordentlich hohen Absorption von natürlichem Gd für thermische und kalte Neutronen (siehe Abbildung 2.5), welche eine Messung in Transmission im Rahmen realistischer Zählzeiten *de facto* unmöglich macht. Dafür sind sowohl präparative Gründe ausschlaggebend, welche Probendicken deutlich größer als die Eindringtiefe von $2\ \mu\text{m}$ bei $\lambda = 5,8\ \text{\AA}$ nahelegen, als auch der verfügbare Neutronenfluss (siehe Abschnitt 2.5.1).

Wie anhand von Tabelle 2.2 deutlich wird, sind jedoch nur die Isotope ^{155}Gd und ^{157}Gd für die hohe Absorption verantwortlich, welche in natürlichem Gadolinium mit einem Anteil von 14,8 % bzw. 15,7 % vorkommen. Die Lösung des oben beschriebenen Problems besteht daher in der Verwendung des Isotops ^{160}Gd zur Probenherstellung. Dieses wurde in Form von $^{160}\text{Gd}_2\text{O}_3$ (Anreicherung: 98,6 %) gekauft und am Oak Ridge National Laboratory zu metallischem Gd reduziert (siehe Abschnitt 2.1). Die Restanteile an ^{155}Gd und ^{157}Gd sind in der Analyse des Herstellers mit jeweils 0,2 % angegeben (siehe Anhang A). Um die Eignung für die SANS zu überprüfen, wurden kleine Mengen des Materials zu Tabletten unterschiedlicher Dicke verpresst und daran die Transmission τ , das heißt das Verhältnis von transmittierter zu einfallender Primärstrahlintensität, bestimmt [65]. Die gemessenen Werte lagen zwischen 14,3 % und 33,5 % für Probendicken von $397\ \mu\text{m}$ bis $214\ \mu\text{m}$. Wird mögliche nukleare und paramagnetische Streuung vernachlässigt, so lassen

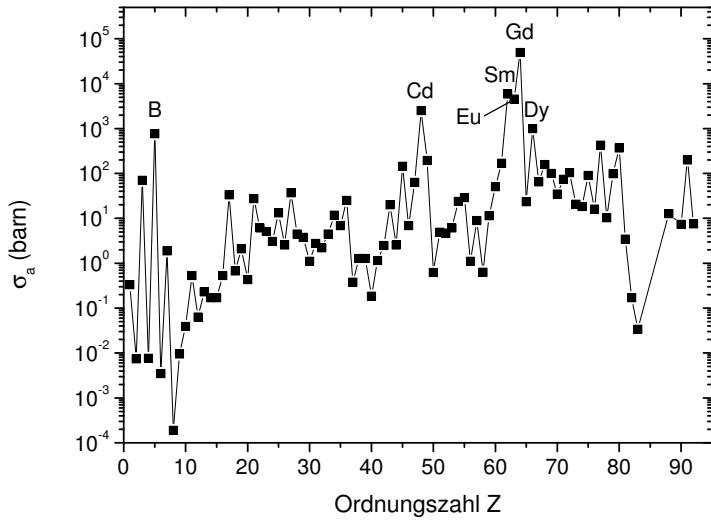


Abbildung 2.5: Thermische Neutronenabsorptionsquerschnitte der Elemente (1 barn = 10^{-28} m^2). Die dargestellten Werte beziehen sich auf eine Neutronenwellenlänge von $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ und die natürliche Isotopenzusammensetzung [64].

sich aus der angegebenen Isotopenzusammensetzung über den mittleren nuklearen Absorptionsquerschnitt $\langle \sigma_a \rangle$ (siehe Anhang A) Transmissionswerte von 17,4 % bis 39,0 % für die entsprechenden Probendicken abschätzen. Es zeigt sich im Rahmen der Annahmen eine gute Übereinstimmung, was ein für SANS-Experimente akzeptables Maß an nuklearer Absorption des Materials bestätigt.

In Abbildung 2.6 ist die experimentell bestimmte Transmission der in dieser Arbeit verwendeten nanokristallinen ^{160}Gd -Proben in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld $\mu_0 H$ für Probendicken von $275 \mu\text{m}$ und $318 \mu\text{m}$ dargestellt. Es ist für Felder oberhalb von 100 mT eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten von 18 % und 14 % zu erkennen. Letztere wurden, wie oben beschrieben, anhand der Isotopenzusammensetzung bestimmt. Man findet in diesem Feldbereich keine nennenswerte Korngrößenabhängigkeit von τ . Unterhalb von 100 mT sinkt die Transmission zu kleinen Feldern hin monoton ab, was aufgrund des steigenden magnetischen Streubeitrags im ferromagnetischen Temperaturbereich zu erwarten ist. Zusätzlich ist zu beachten, dass im Fall der grobkristallinen Probe auch Refraktionseffekte vorhanden sein können (siehe Anhang A). Die verwendeten Probendicken d liegen über dem optimalen Wert von $(\rho_a \sigma_{abs})^{-1} = 160 \mu\text{m}$, welcher sich für reine Absorption nach [66] aus der Maximierung der Streuintensität $I \propto d \exp(-\rho_a \sigma_{abs} d)$

Nukleonenzahl	Isotopenhäufigkeit (%)	σ_a (barn)
152	0,2	735(20)
154	2,1	85(12)
155	14,8	61100(400)
156	20,6	1,5(1,2)
157	15,7	259000(700)
158	24,8	2,2(2)
160	21,8	0,77(2)

Tabelle 2.2: Natürliche Häufigkeit der Gd-Isotope und deren Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ [64].

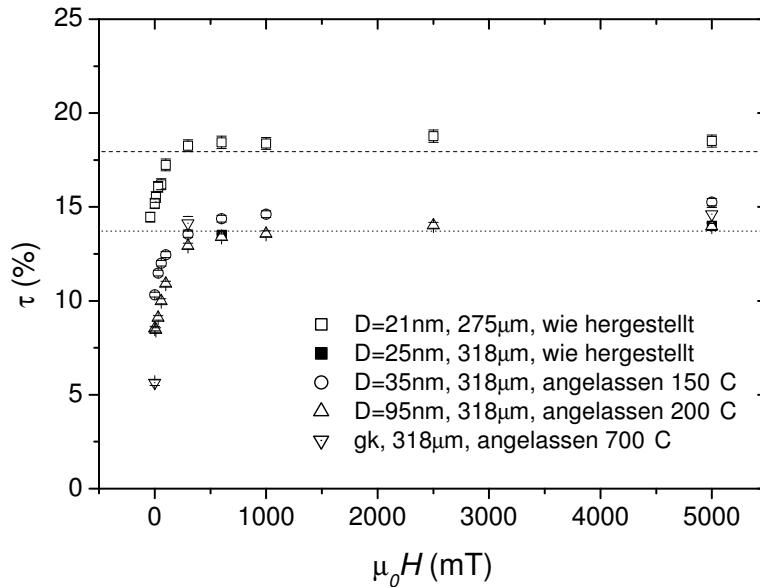


Abbildung 2.6: Probenttransmission τ von nanokristallinem ^{160}Gd (Anreicherung: 98,6 %) für Probendicken von $275\mu\text{m}$ und $318\mu\text{m}$ ($T = 78\text{ K}$). Die gestrichelte bzw. gepunktete Line gibt jeweils den Wert an, welcher anhand der Isotopenzusammensetzung unter Annahme reiner nuklearer Absorption abgeschätzt wurde (siehe Anhang A).

bzw. aus $\tau_{opt} = 1/e$ ergibt³. Die Tatsache, dass die beiden in dieser Arbeit verwendeten ^{160}Gd Proben nicht die optimale Dicke besitzen, ist jedoch lediglich mit einer Einbuße an Streuintensität von 16 % bzw. 26 % verbunden. In Anbetracht des relativ geringen Nutzens im Vergleich zum präparativen Risiko wurde auf eine Nachbearbeitung der wie hergestellten ^{160}Gd Proben verzichtet.

³In Systemen mit vernachlässigbarer Absorption wird in der Regel eine Transmission $\tau > 90\%$ verwendet, um Mehrfachstreuung zu vermeiden.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Die Neutronenstreuung ist als eine vielseitige und vor allem in der Untersuchung von magnetischen Materialien oftmals alternativlose Methode Gegenstand umfangreicher einführender Standardwerke mit experimentellem oder theoretischem Fokus [59, 67–70]. In den folgenden Abschnitten wird nach der Definition einiger allgemeiner Grundgrößen und der Vorstellung des differentiellen nuklearen und magnetischen Neutronenstreuquerschnitts gezielt auf die für diese Arbeit relevanten Aspekte der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) eingegangen. Im Einzelnen sind dies der speziell auf die gängige Streugeometrie zugeschnittene SANS-Querschnitt eines mehrkomponentigen und mehrphasigen Ferromagneten, die Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung, welche aus den experimentell ermittelten Daten berechnet werden kann, sowie die Definition einer zugehörigen Korrelationslänge der Spinfehlorientierung, die als skalare Größe zur Charakterisierung der Ausdehnung von Inhomogenitäten in der Magnetisierung dient.

3.1 Grundgrößen der Neutronenstreuung

Das experimentelle Ergebnis der Streuung von Neutronen an einem beliebigen System kann über den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{n}{\Phi d\Omega} \quad (3.1)$$

ausgedrückt werden [59]. Darin bezeichnet n die Zahl der Neutronen, die pro Sekunde in das Raumwinkellement $d\Omega$ gestreut werden, Φ den einkommenden Neutronenfluß in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ und \vec{q} den Streuvektor (siehe Abbildung 3.1). Es ergibt sich somit für $d\sigma/d\Omega$ die Einheit einer Fläche. In Gleichung 3.1 geht man davon aus, dass keine Analyse der

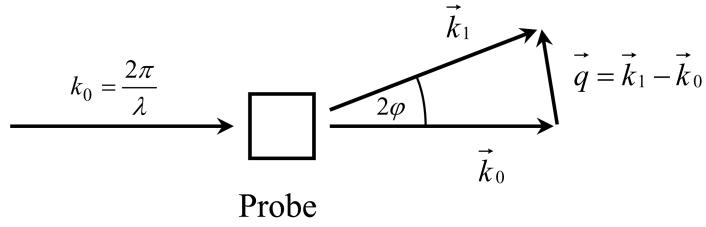


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Streuexperiments mit den Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k}_1 des einfallenden bzw. gestreuten Neutrons sowie dem Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ mit Betrag $q = 4\pi \sin \varphi / \lambda$ im Fall elastischer Streuung.

Neutronenenergie nach dem Streuprozess stattfindet. Andernfalls wird der partielle differentielle Streuquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega dE'$ verwendet, welcher mit $d\sigma/d\Omega$ durch Integration über alle möglichen Energiezustände E' des gestreuten Neutrons verknüpft ist. Entsprechend liefert die Integration über alle Raumwinkel den totalen Streuquerschnitt σ_{tot} . Der makroskopische differentielle Streuquerschnitt ist über

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.2)$$

mit Gleichung 3.1 verknüpft, wobei N die Anzahl der Atome und V das Probenvolumen bezeichnet. Betrachtet man die Streuung eines Neutrons an einem ortsfesten Atomkern in großer Entfernung r vom Streuzentrum als Überlagerung einer in z-Richtung einfallenden ebenen Welle $\Psi_e = \exp(ik_0 z)$ und einer gestreuten Kugelwelle $\Psi_s = -b/r \exp(ikr)$, so folgt aus der obigen Definition $d\sigma/d\Omega = b^2$ und $\sigma_{tot} = 4\pi b^2$. Das Minuszeichen in Ψ_s stellt dabei eine Konvention dar. Die Größe b wird als Streulänge bezeichnet und in der Einheit fm angegeben. In der Literatur wird für σ_{tot} die Einheit barn ($1 \text{ barn} = 100 \text{ fm}^2$) verwendet.

3.2 Nuklearer und magnetischer Neutronenstreuquerschnitt

Ausgangspunkt für die weitere Betrachtung der nuklearen und magnetischen Neutronenstreuung im Hinblick auf die SANS ist der makroskopische differentielle Streuquerschnitt einer Anordnung von Atomen an den Positionen \vec{x}_i , welcher in erster Born'scher Näherung

von Moon *et al.* in der Form

$$\frac{d\Sigma^{\pm\pm}}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{i,j} (b_{n,i}b_{n,j}^* \pm b_{n,i}b_{m,j}^*Q_{z,j}^* \pm b_{n,j}^*b_{m,i}Q_{z,i}^* + b_{m,i}b_{m,j}^*Q_{z,i}Q_{z,j}^*) e^{-i\vec{q}\vec{x}_{i,j}}, \quad (3.3)$$

$$\frac{d\Sigma^{\pm\mp}}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{i,j} b_{m,i}b_{m,j}^* [Q_{x,i}Q_{x,j}^* + Q_{y,i}Q_{y,j}^* \mp i\vec{e}_z(\vec{Q}_i \times \vec{Q}_j^*)] e^{-i\vec{q}\vec{x}_{i,j}}, \quad (3.4)$$

angegeben wird [14, 71]. Darin steht V für das durchstrahlte Probenvolumen, $b_{n,i}$ und $b_{m,i}$ für die nukleare bzw. magnetische Streulänge des i -ten Atoms und \vec{q} für den Streuvektor. Komplex konjugierte Größen sind mit „*“ gekennzeichnet. Auf eine explizite Herleitung anhand des nuklearen und magnetischen Wechselwirkungspotentials wird hier verzichtet und es sei dafür auf die Literatur verwiesen [59, 71]. Der Streuquerschnitt in dieser Form beinhaltet eine Integration über die Energie (siehe Abschnitt 3.1) und es wird in den Gleichungen 3.3 und 3.4 nicht zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden.

Im Gegensatz zur nuklearen Streulänge, welche aufgrund der geringen Ausdehnung des Kerns bei fester Neutronenwellenlänge als isotopenspezifische Konstante angesehen werden kann, geht der atomare Formfaktor $f = f(\vec{q})$ in die magnetische Streulänge $b_m = 2,7 \times 10^{-15} m f \mu_a / \mu_B$ ein, welche auf dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_a$ der Elektronenhülle des Atoms beruht. Die Größe μ_B bezeichnet dabei das Bohr'sche Magneton. Beiträge von nuklearer magnetischer Streuung werden in den Gleichungen 3.3 und 3.4 vernachlässigt. Der Halpern-Johnson-Vektor $\vec{Q} = \vec{\varepsilon}(\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\mu}_a / \mu_a) - \vec{\mu}_a / \mu_a$, in welchem $\vec{\varepsilon}$ einen Einheitsvektor in Richtung des Streuvektors bezeichnet, gibt die Anisotropie der Streuung von Neutronen am atomaren Dipolfeld wieder [72]. Diese wird über die Identität $|\vec{Q}|^2 = \sin^2 \alpha$ deutlich, mit dem Winkel α zwischen atomarem Moment und Streuvektor.

Die in den Gleichungen 3.3 und 3.4 zusammengefassten partiellen Streuquerschnitte $d\Sigma^{++}/d\Omega$, $d\Sigma^{--}/d\Omega$, $d\Sigma^{+-}/d\Omega$ und $d\Sigma^{-+}/d\Omega$ repräsentieren die vier möglichen Kombinationen der Polarisationsrichtung des einfallenden Neutronenstrahls mit der des gestreuten Neutrons, welche jeweils entweder parallel oder antiparallel zum externen Magnetfeld $\vec{H} = H\vec{e}_z$ liegen können (siehe Abbildung 2.4). Die ersten beiden Streuquerschnitte beinhalten demnach die sogenannte „non-spin-flip“-Streuung (siehe Gleichung 3.3), wohingegen die beiden letzteren die „spin-flip“-Streuung beschreiben (siehe Gleichung 3.4).

3.3 SANS-Querschnitt eines Ferromagneten

Da im Bereich der Kleinwinkelstreuung keine Information über die atomare Mikrostruktur eines Materials gewonnen werden kann, ist es üblich, zur Beschreibung des Kleinwinkelstreuquerschnitts anstelle der in den Gleichungen 3.3 und 3.4 verwendeten diskreten Werte

$b_{n,i}$ und $b_{m,i}$ kontinuierliche Streulängendichten einzuführen [66, 73]. Für die nukleare und magnetische Streuung eines Ferromagneten mit beliebiger Zusammensetzung können die Streulängendichten $N(\vec{x})$ und $\vec{M}(\vec{x})$ über

$$N(\vec{x}) = \sum_{\alpha} b_{n,\alpha} \rho_{\alpha}(\vec{x}), \quad (3.5)$$

$$\vec{M}(\vec{x}) = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \rho_{\alpha}(\vec{x}) \vec{m}(\vec{x}) \quad (3.6)$$

definiert werden [14], wobei ρ_{α} die Dichte der Atomsorte α und \vec{m} einen Einheitsvektor in Richtung der lokalen Orientierung der atomaren magnetischen Momente mit Betrag μ_{α} bezeichnet. In einem ferro- oder ferrimagnetischen Material ist nach dieser Definition $\vec{M}(\vec{x})$ gerade die Magnetisierung am Ort \vec{x} .

Wählt man ein Koordinatensystem, in dem \vec{e}_x parallel zur Richtung des einfallenden Neutronenstrahls liegt und ein äußeres Magnetfeld \vec{H} entlang \vec{e}_z angelegt wird (siehe Abbildung 2.4), wie es in der gängigen Streugeometrie der Fall ist, so ergibt sich mit dem Winkel θ zwischen \vec{q} und \vec{H} für der Halpern-Johnson-Vektor

$$\vec{Q} = \begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \cos^2 \theta + m_z \sin \theta \cos \theta \\ -m_z \sin^2 \theta + m_y \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Unter Verwendung der folgenden Fouriertransformierten

$$\tilde{N}(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int N(\vec{x}) \exp(-i\vec{q}\vec{x}) d^3x, \quad (3.8)$$

$$\tilde{\vec{M}}(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \vec{M}(\vec{x}) \exp(-i\vec{q}\vec{x}) d^3x \quad (3.9)$$

und durch Übergang von der Summe zum Integral erhält man aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 den SANS-Streuquerschnitt eines Ferromagneten [14]

$$\frac{d\Sigma^{\pm}}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{d\Sigma_R^{\pm}}{d\Omega}(\vec{q}) + \frac{d\Sigma_M^{\pm}}{d\Omega}(\vec{q}), \quad (3.10)$$

$$\frac{d\Sigma_R^{\pm}}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{8\pi^3}{V} (|\tilde{N}|^2 \mp b_H (\tilde{N} \tilde{M}_z^* + \tilde{N}^* \tilde{M}_z) \sin^2 \theta + b_H^2 |\tilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta), \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma_M^{\pm}}{d\Omega}(\vec{q}) &= \frac{8\pi^3}{V} (\pm b_H (\tilde{N} \tilde{M}_y^* + \tilde{N}^* \tilde{M}_y) \sin \theta \cos \theta + b_H^2 |\tilde{M}_x|^2 \\ &\quad + b_H^2 |\tilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta - b_H^2 (\tilde{M}_y \tilde{M}_z^* + \tilde{M}_y^* \tilde{M}_z) \sin \theta \cos \theta), \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit $b_H = 2,7 \times 10^{-15} \text{ m}/\mu_B$. Der atomare Formfaktor, welcher in die magnetische Streulänge b_m eingeht, kann im Kleinwinkelbereich als $f = 1$ angenommen werden [68]. In Gleichung 3.10 wird nur zwischen den beiden Polarisationsrichtungen „+“ und „-“ des einkommenden Strahls unterschieden, da in der SANS üblicherweise keine Polarisationsanalyse verfügbar ist. Wird ein unpolarisierter Neutronenstrahl verwendet, das heißt sind beide Spinzustände gleich häufig, so heben sich die polarisationsabhängigen Beiträge gerade auf und die entsprechenden Terme in den Gleichungen 3.11 und 3.13, welche die Interferenz von nuklearer und magnetischer Streuung enthalten, fallen weg. Der letzte in Gleichung 3.4 enthaltene Term wurde in der Herleitung von Gleichung 3.10 vernachlässigt, da dieser lediglich im Fall einer helikalen Spinstruktur von Bedeutung ist [14].

Der Residuenstreuquerschnitt $d\Sigma_R^\pm/d\Omega$ ist bei magnetischer Sättigung der einzige Streubitrag und beschreibt in diesem Fall nur die Streuung an atomaren Dichtefluktuationen bzw. an Fluktuationen der lokalen Sättigungsmagnetisierung des Materials. Von den drei Termen ist der erste isotrop und beinhaltet ausschließlich nukleare Streuung, während die beiden anderen Terme die Fouriertransformierte der Komponente M_z der Magnetisierung enthalten. Die charakteristische $\sin^2 \theta$ -Abhängigkeit des magnetischen Anteils des Residuenstreuquerschnitts ist die bekannteste Form der Anisotropie in der magnetischen Neutronenstreuung.

Bei Feldern unterhalb der Sättigung gewinnt der Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt $d\Sigma_M^\pm/d\Omega$ an Bedeutung, welcher Streuung an statischen Fluktuationen der Komponenten M_x und M_y berücksichtigt. Eine systematische Untersuchung dieses mitunter erheblichen Anteils der magnetischen Streuung und der damit verbundenen neuartigen auf dem Detektor sichtbaren Anisotropien wurde erst in jüngster Zeit begonnen [14, 37, 38, 42]. Während der Beitrag $\propto |\widetilde{M}_x|^2$ zum Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt in der Regel isotrop ist, besitzen alle anderen Terme in $d\Sigma_M^\pm/d\Omega$ eine unmittelbare Anisotropie. Dies ist zum einen der Anteil $\propto |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$, welcher von Magnetisierungsfluktuationen in der Detektorebene und senkrecht zum angelegten Feld verursacht wird, ein Term $\propto \sin \theta \cos \theta$ basierend auf den korrelierten Fourierkomponenten \widetilde{M}_y und \widetilde{M}_z sowie der polarisationsabhängige Interferenzterm $\propto \widetilde{N} \widetilde{M} \sin \theta \cos \theta$. Da sämtliche Fourierkomponenten explizit vom Streuvektor \vec{q} abhängen (siehe Gleichung 3.9), sind darüber hinaus auch weitere Anisotropien möglich, sofern der Streuung eine anisotrope nukleare oder magnetische Mikrostruktur zugrunde liegt.

3.4 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung

Als ein Maß für die Korrelation von Komponenten $\vec{M}_P(\vec{x})$ der lokalen Magnetisierung $\vec{M}(\vec{x})$, die von der makroskopischen mittleren Magnetisierung $\langle \vec{M} \rangle$ abweichen, lässt sich die (Auto-)Korrelationsfunktion

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{M_s^2 V} \int \int \int \vec{M}_P(\vec{x}) \vec{M}_P(\vec{x} + \vec{r}) d^3x \quad (3.13)$$

betrachten [41]. Darin gilt $\vec{M}_P(\vec{x}) = \vec{M}(\vec{x}) - \langle \vec{M} \rangle$ und M_s bezeichnet die Sättigungsmagnetisierung des Materials. In der Regel ist C eine Funktion des Abstands $r = |\vec{r}|$ und verschwindet für weit voneinander entfernte Magnetisierungskomponenten, das heißt $\vec{M}_P(\vec{x})$ und $\vec{M}_P(\vec{x} + \vec{r})$ mit $r \rightarrow \infty$, da Abweichungen in der Magnetisierungsrichtung eines Ferromagneten dann zunehmend statistisch zueinander orientiert sind. Der Grenzfall $r \rightarrow 0$ ergibt die reduzierte mittlere quadratische Abweichung der Magnetisierung

$$C(0) = \frac{1}{V} \int \int \int \frac{|\vec{M}_P(\vec{x})|^2}{M_s^2} d^3x = \frac{\langle |\vec{M}_P|^2 \rangle}{M_s^2}. \quad (3.14)$$

Mit der makroskopischen mittleren Magnetisierung $\langle \vec{M} \rangle$ und der Sättigungsmagnetisierung M_s ist $C(0)$ außerdem durch

$$C(0) = 1 - \left(\frac{\langle \vec{M} \rangle}{M_s} \right)^2 \quad (3.15)$$

verknüpft.

Für den Fall, dass die Spinfehlorientierung $\vec{M}_P(\vec{x})$ in Bezug auf alle drei Raumrichtungen dieselbe Ortsabhängigkeit aufweist, was beispielsweise auf einen isotropen, texturfreien „*random anisotropy*“-Ferromagneten (i) nahe der Sättigung oder (ii) im entmagnetisierten Zustand zutrifft, lässt sich die Korrelationsfunktion über

$$C(r) = \frac{a}{2\pi^2 b_m^2 \rho_a^2 r} \int_{q=0}^{\infty} q \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(q) \sin(qr) dq \quad (3.16)$$

mithilfe des radial gemittelten, nur noch vom Betrag q des Streuvektors abhängigen Spinfehlorientierungsstreuquerschnitts $d\Sigma_M/d\Omega(q)$ (siehe Gleichung 4.4) ausdrücken [40, 41]. Der Parameter a folgt aus der Mittelung von $d\Sigma_M/d\Omega(\vec{q})$ über alle Raumrichtungen und nimmt im Fall (i), für den $\vec{M}_P(\vec{x})$ stets in einer Ebene senkrecht zur mittleren Magnetisierung $\langle \vec{M} \rangle$ liegt, den Wert $a = 8$ an. In der Situation (ii) sind für $\vec{M}_P(\vec{x})$ alle möglichen Orientierungen gleich wahrscheinlich und es gilt $a = 9$. Experimentelle Daten für $d\Sigma_M/d\Omega(q)$ sind in der Regel nur in einem beschränkten q -Bereich verfügbar, weshalb die Integration

in Gleichung 3.16 dann von q_{\min} bis q_{\max} durchgeführt wird und die Korrelationsfunktion nur mikrostrukturelle Information über eine Realraumlängenskala zwischen $r_{\min} = 2\pi/q_{\max}$ und $r_{\max} = 2\pi/q_{\min}$ liefert.

3.5 Korrelationslänge der Spinfehlorientierung

Eine skalare Größe zur Charakterisierung der magnetischen Mikrostruktur eines Ferromagneten ist die Korrelationslänge l_C der Spinfehlorientierung, welche aus der experimentell ermittelten Korrelationsfunktion $C(r)$ extrahiert werden kann. Es bietet sich dafür die vom jeweiligen funktionalen Verlauf von $C(r)$ unabhängige Definition

$$l_C = r \text{ mit } C(r) = \frac{C(0)}{e} \quad (3.17)$$

an [37, 40]. Den Wert von $C(0)$ erhält man für einen limitierten Datensatz durch Extrapolation gegen $r = 0$. Gleichung 3.17 stellt ein robustes Maß für die charakteristische Längenskala dar, über die Störungen in der Spinstruktur abklingen. Darüber hinaus ergibt eine Auswertung mittels Gleichung 3.17 für den Fall eines exponentiell abnehmenden Verlaufs der Korrelationsfunktion, welcher von der mikromagnetischen Theorie beispielsweise für die Spinfehlorientierung um eine deltafunktionsartige Störung vorhergesagt wird [11], den „korrekten“ Wert für l_C .

Die gleichen Anforderungen erfüllt die in Referenz [41] verwendete Definition der Korrelationslänge

$$l_C = - \left(\frac{d \ln(C)}{dr} \right)^{-1} \bigg|_{r \rightarrow 0}. \quad (3.18)$$

Ebenso kann zur Ermittlung von l_C eine Anpassung der $C(r)$ -Daten durch geeignete Funktionen durchgeführt werden [74].

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

Die Messung des magnetischen Gesamtmoments einer Probe in Richtung des von außen angelegten Feldes reduziert die in einer magnetischen Mikrostruktur enthaltene Information über Richtung und Betrag des ortsabhängigen Magnetisierungsvektors auf einen einzigen skalaren Wert. Aus diesem Grund liefert die magnetische Charakterisierung mittels Magnetometrie nur indirekte Hinweise auf die Spinstruktur eines Materials. Es lassen sich jedoch anhand von makroskopischen Magnetisierungsmessungen bereits wesentliche Zusammenhänge erkennen und nützliche magnetische Kenngrößen bestimmen, welche dann in Beziehung zu den Ergebnissen einer mikrostrukturellen Charakterisierungsmethode wie der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) gesetzt werden können. Im ersten Teil dieses Kapitels werden korngrößen- und temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen an nanokristallinem Gd gezeigt und in einer kurzen Diskussion der Rahmen für die Interpretation der SANS-Daten abgesteckt. Diese werden im zweiten Teil des Kapitels vorgestellt.

Der zweidimensionale SANS-Querschnitt $d\Sigma/d\Omega$ reflektiert die Details einer magnetischen Mikrostruktur in erster Linie durch dessen Abhängigkeit vom Streuvektor \vec{q} . Es ergeben sich daraus zwei komplementäre Möglichkeiten, strukturelle Information zu gewinnen. Zum einen kann die relative Gewichtung verschiedener Streubeiträge das Auftreten bestimmter charakteristischer Anisotropien zur Folge haben, welche mit der Orientierung der magnetischen Momente innerhalb der Probe verknüpft sind. Daher wird zunächst eine qualitative Betrachtung des experimentellen SANS-Querschnitts von nanokristallinem Gd durchgeführt und dessen feldabhängige Anisotropie auf Basis des in Abschnitt 3.3 vorgestellten theoretischen Ausdrucks diskutiert. Diese grundsätzlichen Überlegungen werden dann schrittweise quantifiziert. Das ist insbesondere deshalb erforderlich, da auf diese Weise die Ergebnisse korngrößenabhängiger Messungen miteinander verglichen werden können. Durch Variation der Kristallitgröße lässt sich dann der Einfluss der atomaren Mikrostruk-

μ_a (μ_B)	T_C (K)	$\mu_0 M_S$ (T)	K_1 (J/m^3)	K_2 (J/m^3)
7,63	293	2,69	$-0,8 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$

Tabelle 4.1: Magnetische Kenngrößen des Gd-Einkristalls [16]. Das Gd-Atom besitzt die Elektronenkonfiguration $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ und es gilt $J = S = 7/2$ für den Gesamtdrehimpuls der $4f$ -Schale [75]. Die Größen μ_a und T_C bezeichnen das atomare magnetische Moment bzw. die Curietemperatur. Zusätzlich sind die spontane Magnetisierung M_S sowie die Anisotropiekonstanten K_1 und K_2 bei 5 K angegeben [17]. Die Konstante K_2 verschwindet oberhalb von 250 K und K_1 nimmt positive Werte in der Größenordnung von $10^4 J/m^3$ an.

tur auf die Spinstruktur von Gd systematisch untersuchen. Der zweite Ansatzpunkt für die Untersuchung der magnetischen Mikrostruktur eines Materials mittels magnetischer SANS ist die Abhängigkeit des Streuquerschnitts vom Impulsübertrag q . Diese wird, entsprechend der gängigen Vorgehensweise in der Kleinwinkelstreuung, zunächst in Form der radial gemittelten Streukurve $d\Sigma/d\Omega(q)$ betrachtet. Von den darin enthaltenen Informationen sind insbesondere die Stärke und die räumliche Ausdehnung korrelierter Störungen der Magnetisierung von Interesse. Daher wurde anhand der Daten zusätzlich die Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung $C(r)$ berechnet. Dies erlaubt die Bestimmung der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung L_C sowie der mittleren quadratischen Magnetisierungsfluktuation $C(0)$. Im letzten Abschnitt werden einige ergänzende Messungen im paramagnetischen Temperaturbereich gezeigt.

4.1 Magnetometrie

Vor der Betrachtung des nanokristallinen Zustands werden im Folgenden einige grundlegende magnetische Eigenschaften des Gd-Einkristalls zusammengefasst. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Der Magnetismus in Gd ist durch die stark lokalisierten Spins der halb gefüllten $4f$ -Schale geprägt, welche über die indirekte RKKY-Wechselwirkung ferromagnetisch koppeln [19, 20, 76]. Diese wird durch die Leitungsbandedlektronen vermittelt, deren Polarisation $0,63 \mu_B$ zum gesamten magnetischen Moment von $7,63 \mu_B$ pro Atom beiträgt [16]. Aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses L der $4f$ -Elektronen besitzt Gd eine vergleichsweise niedrige magnetokristalline Anisotropieenergie in der Größenordnung von $10^5 J/m^3$, wobei der Betrag der beiden Anisotropiekonstanten, und im Fall von K_1 auch das Vorzeichen, von der Temperatur abhängt [17, 77, 78]. In der Folge weicht die

leichte Magnetisierungsrichtung unterhalb der Spinreorientierungstemperatur $T_{\text{SR}} = 230 \text{ K}$ um einen temperaturabhängigen Winkel $0 < \phi < 60^\circ$ von der kristallographischen c-Achse ab [29, 79, 80]. Eine uniaxiale Anisotropie bzw. eine positive Konstante K_1 wird von T_{SR} bis über die Curietemperatur $T_C = 293 \text{ K}$ hinaus beobachtet [17, 77, 81]. Das Verhältnis der Gitterkonstanten $c = 5,78 \text{ \AA}$ und $a = 3,63 \text{ \AA}$ liegt bei Raumtemperatur mit 1,59 unter dem idealen Wert von 1,63 der hexagonal dichtestgepackten Gitterstruktur [82, 83]. Von Bedeutung ist das c/a -Verhältnis im Zusammenhang mit einem dipolaren Beitrag zur magnetokristallinen Anisotropie und dem Fehlen der antiferromagnetischen Helixphase in Gd [21, 22, 25].

Der Einfluss der Nanokristallinität auf die Magnetisierungskurve von Gd wird in Abbildung 4.1 deutlich. Es zeigt sich, dass die makroskopische Magnetisierung bei allen gemessenen Feldstärken im nanokristallinen Zustand deutlich reduziert ist. Dies ist in Abbildung 4.1(a) exemplarisch anhand der Magnetisierungskurve bei $T = 5 \text{ K}$ gezeigt. Die gemessene Sättigungsmagnetisierung der grobkristallinen Referenzprobe, welche durch Anlassen einer wie herstellten nanokristallinen Probe bei 700°C erhalten wurde, steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Einkristallwert von $\mu_0 M_S = 2,69 \text{ T}$ [16]. In Abbildung 4.1(b) ist der zentrale Bereich der Hystereseschleife hervorgehoben und deren Veränderung mit zunehmender Temperatur bei einer festen Korngröße von $D = 33 \text{ nm}$ dargestellt. Betrachtet man den oberen Ast der Hystereseschleife im 1. Quadranten, so erkennt man bei allen Feldern mit steigender Temperatur eine Abnahme der Magnetisierung. Die Koerzitivfeldstärke nimmt ebenso wie die Remanenz ab und beide Größen sind bei 300 K erwartungsgemäß verschwunden, da dies oberhalb der Curietemperatur $T_C = 293 \text{ K}$ des Einkristalls und damit auch des nanokristallinen Materials liegt [16, 31].

Eine detaillierte Messung der Koerzitivfeldstärke H_C als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Für eine Korngröße von 14 nm wird die höchste Koerzitivität von 265 Oe bei $T = 5 \text{ K}$ erreicht. Nach Durchlaufen eines lokalen Minimums bei 15 K fällt H_C mit steigender Temperatur monoton ab und ist bei 275 K verschwunden. Die grobkristalline Referenzprobe besitzt über den gesamten Temperaturbereich ein sehr geringes H_C , welches von 4 Oe zwischen $5 - 15 \text{ K}$ zunächst abnimmt und erst bei höheren Temperaturen von $250 - 285 \text{ K}$ mit einem Maximum von 7 Oe wieder Werte deutlich oberhalb des Messfehlers von $\pm 2 \text{ Oe}$ erreicht. Die dazwischen liegenden Kristallitgrößen von 33 nm und 58 nm zeigen ein zunehmend flacheres lokales Minimum bei 15 K mit steigender Korngröße und offenbaren darüber hinaus zwei gegenläufige Trends. Während für niedrige und mittlere Temperaturen eine starke Abnahme des Koerzitivfeldes zu erkennen ist, beobachtet man oberhalb von 175 K mit zunehmender Kristallitgröße erst einen leichten Anstieg von H_C ,

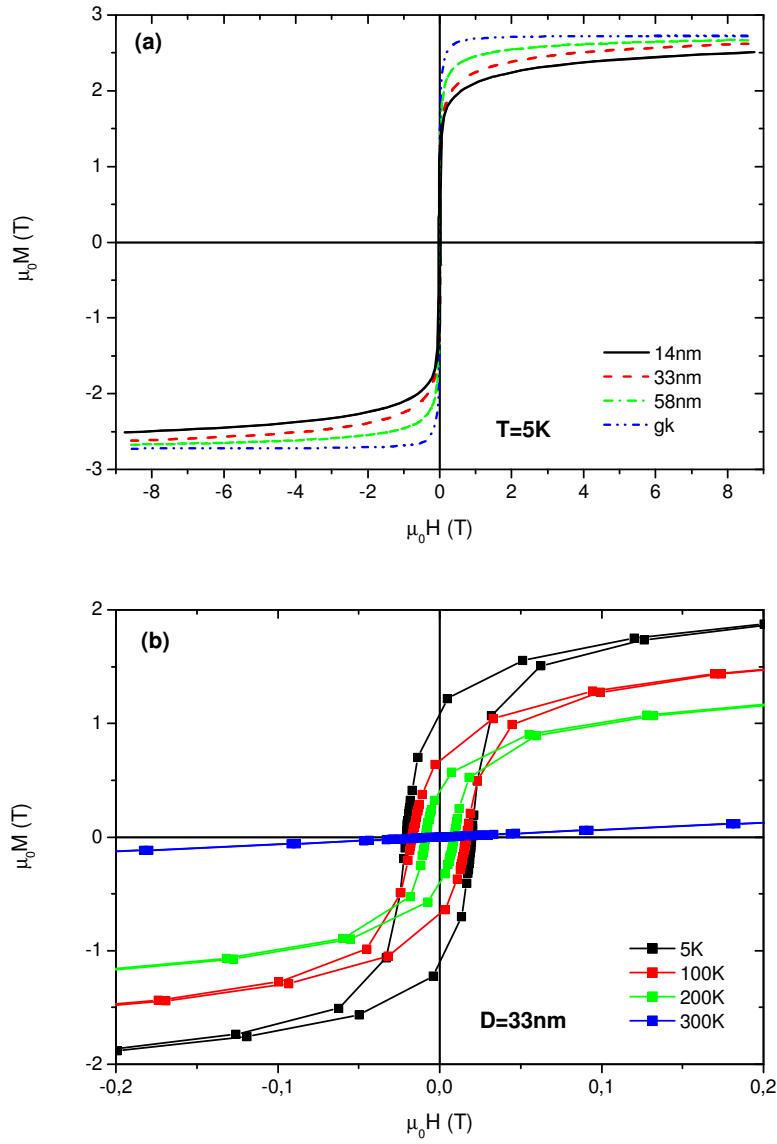


Abbildung 4.1: (a) Magnetisierungsisothermen von nanokristallinem Gd bei $T = 5\text{ K}$ für Korngrößen $D = 14\text{ nm}$, 33 nm und 58 nm sowie für eine grobkristalline Referenzprobe ($D \approx 10\text{ }\mu\text{m}$). Die grobkristalline Probe wurde durch Anlassen aus dem nanokristallinen Zustand erhalten. (b) Hystereseschleifen der 33 nm -Probe bei Temperaturen von 5 K , 100 K , 200 K und 300 K .

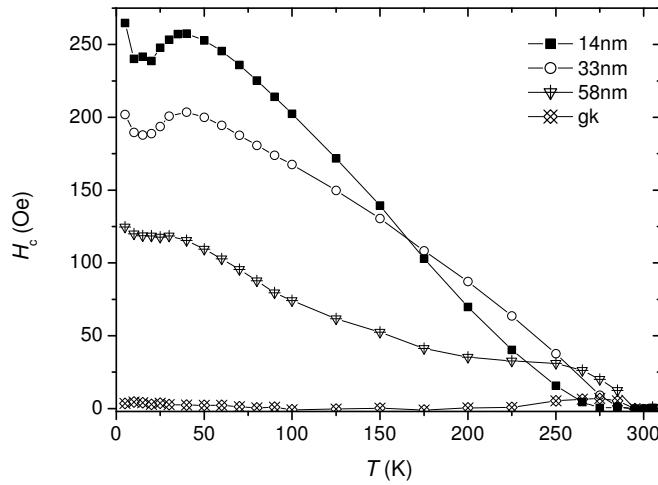


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C von nanokristallinem Gd für Korngrößen von 14 nm, 33 nm und 58 nm sowie für eine grobkristalline Referenzprobe mit $D \approx 10 \mu\text{m}$.

bevor die Werte zum grobkristallinen Zustand hin abfallen. In Abbildung 4.3 ist die Koerzitivfeldstärke für einige Temperaturen gegen die Korngröße D aufgetragen. Die Daten im oberen Temperaturbereich weisen ein Maximum auf, dessen Position sich mit steigender Temperatur hin zu größeren D verschiebt.

Die Variation der Koerzitivfeldstärke mit der Korngröße kann ein wichtiger Indikator für die Ausdehnung von statischen Magnetisierungsfluktuationen in einem polykristallinen Festkörper sein [12]. Ist die Kristallitgröße D deutlich kleiner als die Austauschlänge der magnetokristallinen Anisotropie $L_K = \sqrt{A/K}$, mit der Austauschsteifigkeitskonstanten A und der Anisotropiekonstanten K , lässt sich für eine ungestörte Austauschkopplung zwischen den Körnern zeigen, dass $H_C \propto D^6$ gilt¹. Da sich dann homogene Bereiche der Magnetisierung über mehrere Körner mit unterschiedlicher kristallographischer Orientierung bzw. leichter Magnetisierungsrichtung erstrecken („random anisotropy“), ergibt sich in der Folge eine Reduktion der effektiven Anisotropie K_{eff} , welche zusammen mit der Sättigungsmagnetisierung M_S über $H_C \propto K_{\text{eff}}/M_S$ in Verbindung mit der Koerzitivität

¹Eine Abschätzung der Austauschlänge L_K ergibt für Gd Werte von 20 nm und 80 nm bei 10 K bzw. 250 K. Es wurde $K = 10^5 \text{ J/m}^3$ bzw. 10^4 J/m^3 sowie die Konstante $A = 5.8 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ verwendet [17]. Letztere wurde für das hcp-Gitter nach $A = 2\sqrt{2}JS^2/a$ mit dem Austauschkopplungsparameter $J = 0,798 \text{ meV}$ sowie den Werten $S = 7,63$ und $a = 0,363 \text{ nm}$ berechnet [44, 84].

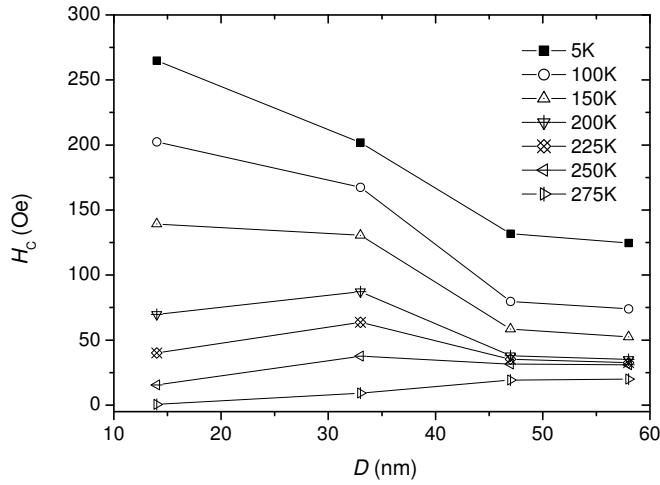


Abbildung 4.3: Korngrößenabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_C bei jeweils konstanter Temperatur.

steht. Im Bereich von $D \gg L_K$ findet man in der Regel einen Zusammenhang $H_C \propto D^{-1}$, welcher unter anderem auf der Reduktion von mikrostrukturellen Defekten beruht [10, 12].

Die in den Abbildungen 4.2 und 4.3 gezeigten Ergebnisse an nanokristallinem Gd und insbesondere die Korngrößenabhängigkeit von H_C deuten darauf hin, dass eine Mittelung der Anisotropie durch Austauschkopplung über homogene Bereiche der Magnetisierung mit einer Ausdehnung größer als D in nanokristallinem Gd, zumindest im überwiegenden Teil des ferromagnetischen Temperaturbereichs, nicht stattfindet. Lediglich bei Temperaturen oberhalb 200 K ist zunächst ein leichter Anstieg der Koerzitivität mit der Kristallitgröße zu erkennen. Da die Koerzitivfeldstärke bei T_C verschwindet, kann die für kleine D gefundene Reduktion von H_C in diesem Temperaturbereich jedoch auch mit der in nanokristallinem Gd reduzierten Curietemperatur zusammenhängen [31]. Das Auftreten des lokalen Minimums bei 15 K ist ein Indiz für die mögliche Existenz zusätzlicher Beiträge zur magnetokristallinen Anisotropie, beispielsweise durch magnetoelastische Kopplung oder eine grenzflächeninduzierte Veränderung der Anisotropiekonstanten im nanokristallinen Zustand [36, 77, 85].

Ein weiterer charakteristischer Parameter, der von der Korngröße abhängen kann, ist der remanente Wert der Magnetisierung [15]. Im Gegensatz zur Koerzitivfeldstärke ist die Remanenz einer Probe stets durch das Entmagnetisierungsfeld H_D beeinflusst, welches dem

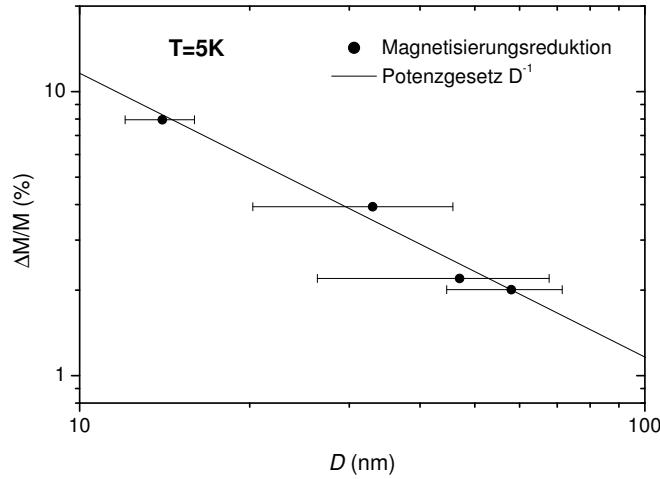


Abbildung 4.4: Relative Reduktion $(M_{\text{gk}} - M_{\text{nk}})/M_{\text{gk}}$ der makroskopischen Magnetisierung als Funktion der Korngröße bei $\mu_0 H_{\text{ext}} = 9 \text{ T}$ und $T = 5 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie zeigt ein D^{-1} -Potenzgesetz.

externen Feld H_{ext} entgegenwirkt. Aus diesem Grund sollte eine Entmagnetisierungskorrektur durchgeführt werden [10], welche es erlaubt, die Magnetisierung in Abhängigkeit vom internen Feld $H_i = H_{\text{ext}} + H_D$ darzustellen. Eine gebräuchliche Näherung, welche exakt für Rotationsellipsoide gültig ist [58], geht von $H_D = -NM$ aus, wobei N den geometrischen Entmagnetisierungsfaktor der Probe darstellt und M die Magnetisierung bezeichnet. Eine solche Entmagnetisierungskorrektur wurde für die in Abbildung 4.1 gezeigten Daten durchgeführt. Aufgrund des außerordentlich steilen Verlaufs der Magnetisierungskurve aller Proben im Bereich kleiner Felder variiert der Wert der Remanenz für unterschiedliche Kristallitgrößen im Bereich des Fehlers der Entmagnetisierungskorrektur. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass die unkorrigierte Remanenz der wie gemessenen Magnetisierungskurve einer angelassenen Probe, analog zur Koerzitivfeldstärke, mit steigender Korngröße zurückgeht.

Ein besonders interessantes Ergebnis lässt die in Abbildung 4.4 dargestellte relative Reduktion der makroskopischen Magnetisierung bei $T = 5 \text{ K}$ und $\mu_0 H = 9 \text{ T}$ erkennen. Darin ist die Differenz $\Delta M = M_{\text{gk}} - M_{\text{nk}}$ der Magnetisierung im grobkristallinen bzw. im nanokristallinen Zustand auf den Wert von $M = M_{\text{gk}}$ normiert und gegen die Korngröße aufgetragen. Man findet den reziproken Zusammenhang $\Delta M/M \propto D^{-1}$. Da der Volumen-

anteil an Korngrenzen V_{GB}/V in einem Polykristall gerade wie D^{-1} skaliert, ist dies ein deutlicher Hinweis auf die Korngrenzen als wahrscheinliche Ursache von Spinfehlorientierung, welche die beobachtete Reduktion der makroskopischen Magnetisierung zur Folge hat. Wie eine kurze Rechnung zeigt (siehe Anhang B), lässt sich die Korngrößenabhängigkeit $V_{\text{GB}}/V \propto D^{-1}$ nach

$$\Delta M/M = \frac{4\delta}{D} \left(1 - \frac{M_{\text{GB}}}{M_{\text{G}}}\right) \quad (4.1)$$

direkt auf die Größe $\Delta M/M$ übertragen, wenn im Bereich der Korngrenzen ein reduzierter Wert M_{GB} der Magnetisierung im Vergleich zu M_{G} im Korninneren angenommen wird. In Abbildung 4.4 wurde die auf die Masse normierte Magnetisierung verwendet, wodurch Restporosität und Exzessvolumen in Gleichung 4.1 wegfallen (siehe Abschnitt 2.2). Mit einer Korngrenzdicke von $\delta = 1 \text{ nm}$ ergibt sich ein relativer Wert von $M_{\text{GB}}/M_{\text{G}} = 0,71 \pm 0,03$. Zur Interpretation dieses Ergebnisses ist zu bemerken, dass die Magnetisierung im Bereich der Korngrenzen nicht notwendigerweise homogen sein muß und die in Anhang B gezeigte Rechnung auch im Fall eines festen Mittelwertes der Komponente $\vec{M} \parallel \vec{H}$ über das Korngrenzenvolumen gültig ist. Dieser kann aufgrund einer gestörten interatomaren Kopplung der Spins oder auch infolge von Grenzflächenanisotropieeffekten vom Wert der spontanen Magnetisierung des Einkristalls abweichen [35, 84]. Von einer erheblichen Reduktion des atomaren magnetischen Moments, welches von den stark lokalisierten Spins der $4f$ -Elektronen verursacht wird, ist in Gd nicht auszugehen [16].

Die Ergebnisse der magnetometrischen Messungen zeigen einen starken Einfluss der Nanokristallinität auf die Magnetisierungsisotherme von Gd. Dieser wird insbesondere durch die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_{C} sowie der makroskopischen Magnetisierung M von der mittleren Kristallitgröße D deutlich. Die Variation von H_{C} mit der Temperatur reflektiert im Wesentlichen den Verlauf der magnetokristallinen Anisotropie. Eine durch Austauschkopplung bedingte Mittelung über die Anisotropie einzelner Körner ist aufgrund der speziellen Korngrößenabhängigkeit von H_{C} im Temperaturbereich zwischen 200 K und T_{C} denkbar. Die Reduktion der makroskopischen Magnetisierung im nanokristallinen Material bei Magnetfeldern bis zu 9 T, und insbesondere deren Variation gemäß $\Delta M/M \propto D^{-1}$, lässt eine besondere Bedeutung der Korngrenzen als Quelle von Spinunordnung vermuten. Die Frage, wie sich die Präsenz der Korngrenzen auf mikroskopischer Ebene auf die Spinstruktur von Gd auswirkt, wird in den folgenden Abschnitten anhand der Ergebnisse der magnetischen SANS-Messungen diskutiert. Entscheidend ist in diesem Zusammenhang die Empfindlichkeit der Methode auf die magnetfeldabhängige Anordnung und räumliche Ausdehnung von korrelierten Störungen in der Magnetisierung. Es soll dabei

nach Möglichkeit zwischen den jeweiligen Beiträgen der Korngrenzen und der magneto-kristallinen Anisotropie zur Spinunordnung unterschieden und deren relative Gewichtung bestimmt werden.

4.2 Neutronenkleinwinkelstreuung

4.2.1 Anisotropie des SANS-Querschnitts

Flächendetektordaten

Während die nukleare Streuung eines texturfreien polykristallinen Festkörpers nur vom Betrag q , nicht aber von der Orientierung des Streuvektors \vec{q} abhängt, treten im makroskopischen Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(\vec{q})$ eines magnetischen Materials im Allgemeinen sowohl isotrope als auch anisotrope Streubeiträge auf (siehe Kapitel 3). Das zweidimensionale Detektorbild gibt diese mit zumeist magnetfeldabhängiger Gewichtung überlagerten Beiträge wieder und es kann so bereits durch eine qualitative Betrachtung auf Charakteristika der Spinstruktur geschlossen werden.

Abbildung 4.5 zeigt eine Auswahl von Messungen des zweidimensionalen SANS-Querschnitts an nanokristallinem Gd bei einer Temperatur von 78 K. Das Detektorbild für das höchste angelegte Magnetfeld von $\mu_0 H = 5$ T weist ausgeprägte Intensitätsmaxima senkrecht zur Feldrichtung auf (siehe Abbildung 4.5(a)), wie es an magnetischen Materialien nahe der Sättigung vielfach beobachtet wurde [37, 86]. Die Deutlichkeit dieser Form von Anisotropie ist mit dem Verhältnis von magnetischer zu nuklearer Streuung verknüpft. Dieses Verhältnis stellt sich in nanokristallinem ^{160}Gd aufgrund des vergleichsweise großen atomaren magnetischen Moments $\mu_a = 7,63 \mu_B$, einer moderaten nuklearen Streulänge von $b_n = 9,12 \cdot 10^{-15}\text{m}$ (siehe Anhang A) und einer geringen Restporosität von 1 % erwartungsgemäß als hoch heraus.

Im Bereich kleiner Felder beobachtet man eine Elongation der Streuintensität entlang der Feldrichtung, wie in Abbildung 4.5(b) für 30 mT gezeigt. Ein solches Ergebnis ist in der magnetischen SANS nicht nur weniger gängig, sondern auch insofern von Interesse, als dass eine Anisotropie dieses Typs bereits an anderen nanokristallinen Systemen bei zum Teil sehr unterschiedlichen Feldstärken beobachtet wurde [37, 41, 42, 87]. Eine quantitative Analyse der Resultate ist Gegenstand des übernächsten Abschnitts. Abbildung 4.5(c) zeigt eine Messung im Nullfeld. Die Streuintensität ist im Wesentlichen isotrop.

Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse im Bereich mittlerer Feldstärken, wie in Abbildung 4.6(a) anhand der totalen Streuintensität bei 600 mT gezeigt. Der Elongation

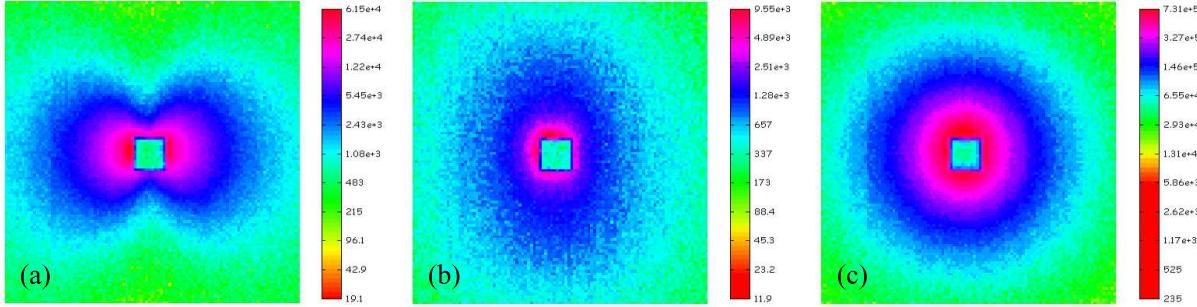


Abbildung 4.5: Experimenteller SANS-Querschnitt von nanokristallinem Gd mit einer Korngröße von 21 nm bei $T = 78$ K und Magnetfeldern $\mu_0 H$ von (a) 5 T, (b) 0,03 T und (c) 0 T (logarithmische Farbskala, a.u.). Die Pixel in den Ecken des Detektorbildes entsprechen $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ in (a) und (c) sowie $0,2 \text{ nm}^{-1}$ in (b). Das Magnetfeld $\vec{H} \parallel \vec{e}_z$ liegt in der Detektorebene vertikal.

senkrecht zur Feldrichtung, wie sie bei hohen Feldern beobachtet wird, ist hier eine kleeblaattförmige Anisotropie mit Maxima näherungsweise in Richtung der Detektordiagonalen überlagert. Noch deutlicher wird dies im Differenzbild (Abbildung 4.6(b)), welches man durch Subtraktion der Streuintensität bei 5 T von der Messung bei 600 mT erhält.

Diese Ergebnisse lassen sich unmittelbar anhand des in Kapitel 3.3 angegebenen allgemeinen Ausdrucks für den SANS-Querschnitt eines Ferromagneten interpretieren. Aus Gleichung 3.10 erhält man für den hier vorliegenden Fall eines unpolarisierten einfallenden Neutronenstrahls den Streuquerschnitt

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{d\Sigma_R}{d\Omega}(\vec{q}) + \frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\vec{q}), \quad (4.2)$$

$$\frac{d\Sigma_R}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{8\pi^3}{V}(|\widetilde{N}|^2 + b_H^2|\widetilde{M}_z|^2 \sin^2 \theta), \quad (4.3)$$

$$\frac{d\Sigma_M}{d\Omega}(\vec{q}) = \frac{8\pi^3}{V}b_H^2(|\widetilde{M}_x|^2 + |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta - (\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z^* + \widetilde{M}_y^* \widetilde{M}_z) \sin \theta \cos \theta). \quad (4.4)$$

Alle Konstanten sind wie in Gleichung 3.10 definiert. Insbesondere bezeichnen \widetilde{N} , \widetilde{M}_x , \widetilde{M}_y und \widetilde{M}_z die Fouriertransformierten der nuklearen Streulängendichte sowie der jeweiligen kartesischen Komponenten der Magnetisierung. Darüber hinaus gilt in einfach ferromagnetischen Materialien für die konjugiert komplexe Größe $\widetilde{M}_i^* = \widetilde{M}_i$ mit $i \in \{x, y, z\}$ und es kann auf die komplexe Schreibweise verzichtet werden. Mit θ wird der Winkel zwischen externem Magnetfeld $\vec{H} \parallel \vec{e}_z$ und dem Streuvektor \vec{q} bezeichnet. Die Einheitsvektoren \vec{e}_x

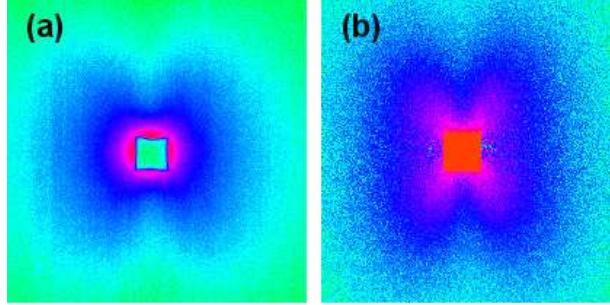


Abbildung 4.6: Streuintensität von nanokristallinem Gd bei $T = 78\text{ K}$ (logarithmische Farbskala, a.u.). (a) Rohdaten bei $\mu_0 H = 600\text{ mT}$. (b) Differenzbild zu $\mu_0 H = 5\text{ T}$. Hierfür wurde in jedem Pixel die Streuintensität bei 5 T von derjenigen bei 600 mT abgezogen. Die Pixel in den Ecken des Detektorbildes entsprechen $q = 0.45\text{ nm}^{-1}$. Das Magnetfeld ist vertikal orientiert.

und \vec{e}_y liegen parallel zum einfallenden Strahl bzw. in der Detektorebene senkrecht zu \vec{H} (siehe Abbildung 2.4).

Betrachtet man den experimentellen Streuquerschnitt bei 5 T ausgehend von den Gleichungen 4.3 und 4.4, so wird deutlich, dass in diesem Feldbereich der Residuenstreuquerschnitt $d\Sigma_R/d\Omega$ überwiegt (siehe Abbildung 4.5(a)). Insbesondere bestimmt hier der Term $\propto \sin^2 \theta$ die auf dem Detektor sichtbare Anisotropie, welcher durch die Fourierkomponente \widetilde{M}_z mit ortsabhängigen Änderungen der Komponente der Magnetisierung in Feldrichtung verknüpft ist. Für niedrige Felder gewinnt der Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt $d\Sigma_M/d\Omega$ an Bedeutung und der darin enthaltene Term $\propto \cos^2 \theta$ wird im Streubild sichtbar, was auf starke M_y -Fluktuationen zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 4.5(b)). Es ist aus Symmetriegründen davon auszugehen, dass auch Fluktuationen in M_x vorhanden sind, welche im Fall einer isotropen magnetischen Mikrostruktur einen isotropen Streubetrag liefern (siehe Gleichung 4.2). Im Nullfeld ergibt die Summe aller Beiträge im hier betrachteten q -Bereich gerade einen isotropen Streuquerschnitt (siehe Abbildung 4.5(c)). Im Zusammenhang mit der Kleeblattanisotropie im Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt bei mittleren Feldern (siehe Abbildung 4.6(a)), die durch Subtraktion des Residuenstreuquerschnitts bzw. dessen Approximation durch die Messung bei 5 T deutlich hervortritt (siehe Abbildung 4.6(b)), liegt es nahe, den Term $\propto \sin \theta \cos \theta$ zu betrachten, da dieser die erforderlichen Nullstellen in horizontaler und vertikaler Richtung aufweist. Die Beobachtung der Kleeblattanisotropie ist aufgrund des Vorfaktors $\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z$ ein Indiz für die Existenz von korrelierten Fluktuationen in M_y und M_z .

Dies lässt sich analog zum dipolaren Streufeld um ein sphärisches Partikel verstehen,

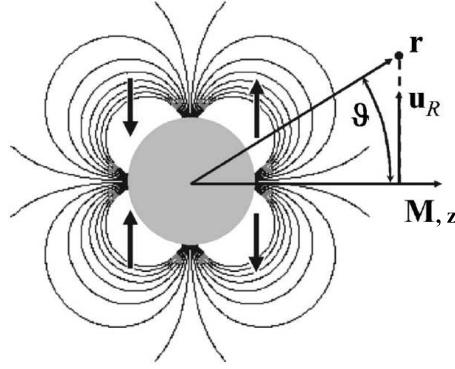


Abbildung 4.7: Skizze zum dipolaren Streufeld \vec{H}_D eines sphärischen Partikels, dessen homogene Magnetisierung \vec{M} in z-Richtung liegt (aus [14]). Das Partikel ist in eine homogene Matrix der Magnetisierung \vec{M}' eingebettet, und es wird $M > M'$ sowie $\vec{M} \parallel \vec{M}'$ angenommen. Gezeigt ist die Komponente \vec{H}_D^\perp senkrecht zur Magnetisierungsrichtung, projiziert auf eine Ebene, die \vec{e}_z enthält. Die Pfeile geben die Richtung von \vec{H}_D^\perp an, welche in benachbarten Quadranten jeweils entgegengesetzt ist. Das Streufeld des Partikels übt ein Drehmoment $\vec{H}_D^\perp \times \vec{M}'$ auf die lokale Magnetisierung der Matrix aus. Ist $M < M'$, so hat \vec{H}_D^\perp das entgegengesetzte Vorzeichen [50].

welches in einer magnetischen Matrix eingebettet ist (siehe Abbildung 4.7). Eine solche Diskussion wurde bereits für andere Materialien im Zusammenhang mit der Kleeblattanisotropie geführt [14, 50]. Die Komponente des Streufeldes senkrecht zur Magnetisierung ist gegeben durch $\vec{H}_D^\perp = \Delta M_S R^3 r^{-3} \sin \vartheta \cos \vartheta \vec{u}_R$, wobei R den Radius des Partikels darstellt und $\vec{u}_R = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$ einen Einheitsvektor senkrecht zu \vec{M} bezeichnet. Das Vorzeichen von \vec{H}_D^\perp ergibt sich aus der Differenz ΔM_S der Magnetisierung von Matrix und Partikel. Von besonderem Interesse ist hier das Drehmoment $\vec{H}_D^\perp \times \vec{M}'$, welches auf die lokale Magnetisierung der Matrix wirkt. Liegt ein externes Magnetfeld an, welches dafür sorgt, dass Auslenkungen der Magnetisierung aus der z-Richtung klein sind, so gilt $\vec{M}'^\perp \propto \vec{H}_D^\perp$ für die Komponente der Magnetisierung der Matrix senkrecht zum Feld. Die Fouriertransformierte von \vec{M}'^\perp gibt dann die Winkelabhängigkeit des Streufeldes wieder [14]. Der Fall eines Partikels mit $M < M'$ ist dem einer Kugelschale mit reduzierter Magnetisierung sehr ähnlich.

Diese kann in Folge der abstandsabhängigen RKKY-Austauschwechselwirkung und der lokal hohen Dichte an Defekten auftreten, welche eine Frustration der Spins sowie eine geschwächte oder antiferromagnetische Kopplung vermuten lässt. Ist diese Sichtweise zutreffend, so ergibt sich daraus im Korngrenzenbereich auf der atomaren Längenskala eine ganz oder teilweise statistische Orientierung der magnetischen Momente und auf der

mikromagnetischen Längenskala von einigen Nanometern eine reduzierte effektive Magnetisierung, deren magnetostatisches Streufeld Anlass zu Spinfehlorientierung in der Umgebung eines Korns mit der im Streubild detektierten Anisotropie gibt. Die korrelierten Magnetisierungsfluktuationen $\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z$ können demnach mit der oben beschriebenen Magnetisierungskomponente \vec{M}_D^\perp sowie dem Sprung der Magnetisierung zwischen Korngrenze und Umgebung in Verbindung gebracht werden. Eine reduzierte effektive Magnetisierung im Bereich der Korngrenzen stellt somit eine mögliche Erklärung für das Auftreten der Kleeblattanisotropie dar.

Zusätzlich sollte die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die in den beiden Termen $\propto |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$ und $\propto \widetilde{M}_y \widetilde{M}_z \sin \theta \cos \theta$ vorhandene y-Komponente der Magnetisierung direkt für die beobachtete Kleeblattanisotropie verantwortlich ist [14]. Auffällig ist die Tatsache, dass bei niedrigeren Feldern, welche mit einem Anwachsen der Komponenten senkrecht zum Feld verbunden sind, die Anisotropie vom $\cos^2 \theta$ -Typ zu dominieren beginnt, während ein reines Kleeblatt bei mittleren Feldern zu sehen ist. Dies kann als Indiz für eine Beteiligung der M_z -Komponente am Kleeblatt gesehen werden [14].

Im Zusammenhang mit dem Kleeblatt ist auch das Vorzeichenverhalten des Terms $\sin \theta \cos \theta$ von Bedeutung, welcher eine ungerade Funktion des Winkels θ darstellt. Ist der Faktor $\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z$ stets positiv, so kann in zwei Quadranten eine reduzierte totale Streuintensität auftreten. Diese wird jedoch nicht beobachtet und der Streubeitrag $\propto \widetilde{M}_y \widetilde{M}_z \sin \theta \cos \theta$ ist insgesamt eine gerade Funktion von θ . Daher ist eine geeignete θ -Abhängigkeit von $\widetilde{M}_y \widetilde{M}_z$ zu vermuten, was mit den vorangegangenen Überlegungen übereinstimmt [14, 88, 89].

Neben einer reduzierten Korngrenzenmagnetisierung ist auch die Existenz einer Oberflächen- bzw. Grenzflächenanisotropie möglich [84, 90], welche im Zusammenhang mit dem Kleeblatt stehen könnte. Die Komponente M_z der Magnetisierung in Feldrichtung ist in beiden Fällen reduziert. Eine Anisotropie in der Ebene der Grenzfläche bewirkt sowohl durch Austauschwechselwirkung als auch durch magnetostatische Streufelder eine Störung der Magnetisierung in der Umgebung, was prinzipiell zu einer ähnlichen resultierenden θ -Abhängigkeit der Magnetisierung wie der zuvor diskutierten führen kann. In nanokristallinem Gd ist mit einer Kombination der beiden Fälle zu rechnen. Da die verwendeten Proben nur eine geringe Restporosität aufweisen (siehe Abschnitt 2.2), ist ein auf Porosität beruhender dipolfeldinduzierter Beitrag zum Streuquerschnitt quantitativ nicht zu erwarten. In Studien an nanokristallinen elektrodeponierten Co- und Ni-Proben, welche ebenfalls eine sehr geringer Porosität aufweisen, wurde das Kleeblatt nicht beobachtet [87]. In diesen Materialien lassen Korngrenzen aufgrund des delokalisierten Bandferromagnetismus nur eine schwache Störung der magnetischen Mikrostruktur erwarten, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen für die Korrelationslänge der Spinfehlorientierung steht [40]. Korngrenzen-

induzierte Spinunordnung ist dagegen als wahrscheinliche Ursache der Kleeblattanisotropie im Streubild von nanokristallinem Gd anzusehen.

Die explizite Spinverteilung im Bereich der Korngrenzen kann auf Basis von SANS-Messungen mit unpolarisierten Neutronen oder auch mit polarisiertem Primärstrahl (SANS-POL) nicht rekonstruiert werden, da es bislang nicht möglich ist, die Beträge der Fourierkomponenten \widetilde{M}_x , \widetilde{M}_y und \widetilde{M}_z separat zu ermitteln. An dieser Stelle könnten mikromagnetische Simulationen einen wesentlichen Beitrag liefern. Von experimenteller Seite besteht die Aussicht, dass das Problem durch methodischen Fortschritt, speziell durch die Verfügbarkeit einer Option zur Polarisationsanalyse (POLARIS), wie sie vor kurzem am Instrument D22 des ILL in Grenoble installiert wurde, sowie im Versuchsstadium am Instrument V4 des HZB Berlin und an der Beamlne NG3 des NIST in Gaithersburg existiert [91–94], gelöst werden kann.

Radiale Analyse

Im Anschluss an die qualitative Betrachtung der Anisotropie des zweidimensionalen Streubildes steht in den nächsten beiden Abschnitten eine quantitative Auswertung der Daten im Vordergrund. Dies ist insbesondere für den im Folgenden geführten eindeutigen Nachweis der Kleeblattanisotropie im totalen Streuquerschnitt sowie für eine Untersuchung der Kristallitgrößenabhängigkeit des Kleeblatts erforderlich. Wenn diese Art der Anisotropie, wie im vorigen Abschnitt diskutiert, auf den im nanokristallinen Zustand signifikanten Volumenanteil an Korngrenzen zurückzuführen ist, sollte die Vergrößerung der Kristallstruktur zu einer Reduktion des betreffenden Streubeitrags führen. Ebenso kann erwartet werden, dass die mit der Kleeblattanisotropie verknüpfte Realraumlängenskala von der Korngröße abhängt.

Zur Illustration der Vorgehensweise ist ein Teil der Daten aus Abbildung 4.5 in Abbildung 4.8 noch einmal dargestellt. Letztere zeigt den Verlauf der normierten Streuintensität bei 5 T bzw. 30 mT in Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen Streuvektor und Magnetfeld. Man erkennt in Abbildung 4.8(a) sehr deutlich ausgeprägte Maxima bei $\theta = 90^\circ$ und 270° sowie Minima bei 0° und 180° , in Übereinstimmung mit der Anisotropie des $\sin^2 \theta$ -Typs im Residuenstreuquerschnitt $d\Sigma_R/d\Omega$ (siehe Gleichung 4.3). Um die Extremstellen besser kenntlich zu machen, wurde der Datensatz mithilfe der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,0}(\theta)$ angepasst, wobei $l \in \{0, 2, 4, 6\}$. In Abbildung 4.8(b) sind die Maxima und Minima um $\pi/2$ verschoben, was einer $\cos^2 \theta$ -artigen Anisotropie entspricht (siehe Gleichung 4.4).

Während die Existenz der Intensitätsmaxima entlang der z- bzw. y-Achse im entsprechenden Feldbereich bereits in der zweidimensionalen Darstellung des totalen Streuquer-

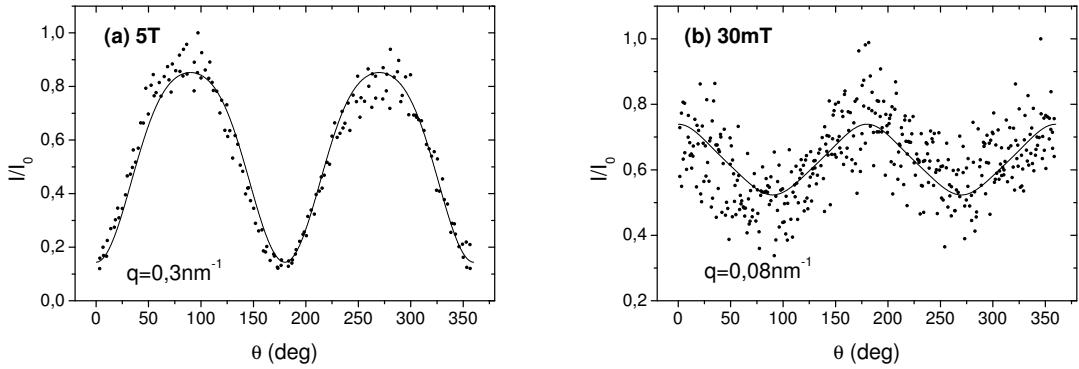


Abbildung 4.8: Normierte Streuintensität von nanokristallinem Gd bei $T = 78$ K. Dargestellt ist der Verlauf $I(\theta)/I_0$ für externe Magnetfelder $\mu_0 H$ von (a) 5 T und (b) 30 mT. Die Größen I_0 und θ bezeichnen das Intensitätsmaximum sowie den Winkel zwischen \vec{q} und \vec{H} . Der Impulsübertrag q ist 0.3 nm^{-1} in (a) und 0.08 nm^{-1} in (b). Durchgezogene Linie: Fit mittels der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,0}(\theta)$ mit $l \in \{0, 2, 4, 6\}$.

schnitts klar zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.5), fällt die Kleeblattanisotropie darin zunächst nicht sehr deutlich ins Auge und wird erst durch Subtraktion des Residuenstreuquerschnitts offensichtlich (siehe Abbildung 4.6). Dass das Kleeblatt auch im totalen Streuquerschnitt vorhanden ist und nicht etwa ein Artefakt aufgrund unzureichender Approximation von $d\Sigma_R/d\Omega$ durch die Messung bei 5 T darstellt, erkennt man in der θ -abhängigen Auftragung des normierten Streuquerschnitts (siehe Abbildung 4.9). Man findet lokale Maxima bei $\theta = 47^\circ, 133^\circ, 227^\circ$ und 313° , was eine Abweichung von 2° von den Detektordiagonalen bedeutet.

In Abbildung 4.10 ist die Entwicklung der Kleeblattanisotropie bei 300 mT mit steigender Kristallitgröße dargestellt. Gezeigt ist die normierte Streuintensität bei $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ für (a) $D = 21 \text{ nm}$, (b) 35 nm , (c) 95 nm und (d) im grobkristallinen Zustand. Sowohl im wie hergestellten Zustand (a) als auch in (b) ist die Kleeblattanisotropie mit Maxima bei $35^\circ, 145^\circ, 215^\circ$ und 325° deutlich zu erkennen. In (b) treten zusätzlich kleine Nebenmaxima bei 90° und 270° auf. Weiteres Anlassen führt bei diesen Werten für q und H zu einem im Rahmen des Fehlers isotropen Signal, wie in (c) und (d) gezeigt. Die Streuung der Datenpunkte in Abbildung 4.10(d) ist dabei keineswegs auf mangelnde Statistik, sondern auf die Normierung durch das Intensitätsmaximum zurückzuführen. Die Analyse wird zwar dadurch erschwert, dass der Streuquerschnitt mit zunehmender Korngröße in diesem q -Bereich sinkt, es wurden jedoch gerade die in Abbildung 4.10 gezeigten Messungen mit

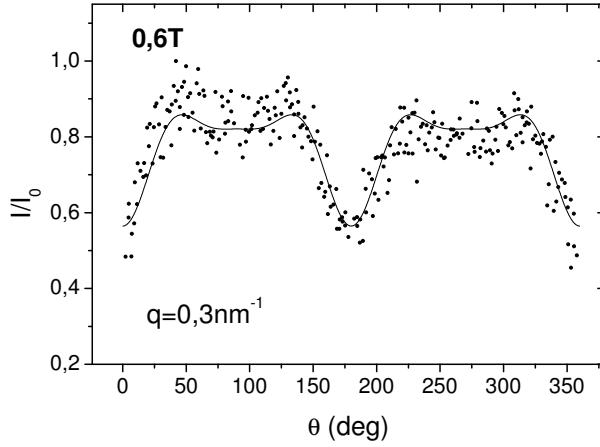


Abbildung 4.9: Normierte Streuintensität $I(\theta)/I_0$ von nanokristallinem Gd bei $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ für $T = 78 \text{ K}$ und $\mu_0 H = 600 \text{ mT}$. θ bezeichnet den Winkel zwischen \vec{q} und \vec{H} . Durchgezogene Linie: Fit mittels der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,0}(\theta)$ mit $l \in \{0, 2, 4, 6\}$.

sehr guter Statistik durchgeführt (Anzahl der Zählereignisse $> 10^6$). Ein mögliches Auftreten des Kleeblatts für Korngrößen $D \geq 95 \text{ nm}$ bei $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ liefert daher, wenn überhaupt, nur einen geringen Streubeitrag.

Zusätzlich ist es denkbar, dass sich diese Form der Anisotropie mit wachsender Korngröße zu kleineren q -Werten verschiebt. In der Tat findet man bei $q = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ auch in den Daten zu $D = 95 \text{ nm}$ noch eine Kleeblattform (siehe Abbildung 4.11(b)). Das ist ebenso für kleinere Korngrößen der Fall, wie in Abbildung 4.11(a) für 21 nm gezeigt. Mit der Relation $q = 2\pi/D$ kann der q -Wert abgeschätzt werden, unterhalb dessen Kleinwinkelstreuung an einer Struktur der Größe D zu erwarten ist [73]. Dies stimmt in Abbildung 4.11(b) gerade mit einer Strukturgröße im Bereich der Korngröße von 95 nm überein. Entsprechendes gilt für die in Abbildung 4.10 gezeigten Daten ($q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$). Darin ist das Kleeblatt bei einer Korngröße von 35 nm und darunter zu sehen. Konsequenterweise ist es in den Daten zu $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ und $D = 35 \text{ nm}$ nicht mehr zu erkennen (ohne Abbildung); für $D = 21 \text{ nm}$ und $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ wird es dagegen beobachtet. Mit steigendem q geht die Anisotropie des Streuquerschnitts in eine $\sin^2 \theta$ -ähnliche Form über. Als grober Grenzwert, oberhalb dessen eine Anisotropie vom $\sin^2 \theta$ -Typ zu beobachten ist, wurde jeweils $q = 1.0 \text{ nm}^{-1}$ ($D = 21 \text{ nm}$), $q = 0.6 \text{ nm}^{-1}$ ($D = 35 \text{ nm}$) und $q = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ($D = 95 \text{ nm}$) gefunden. Dieser sinkt erwartungsgemäß mit zunehmender Korngröße. Die grobkristalline Probe zeigt bei 300 mT über den gesamten q -Bereich ein isotropes Streubild. Der kleinste

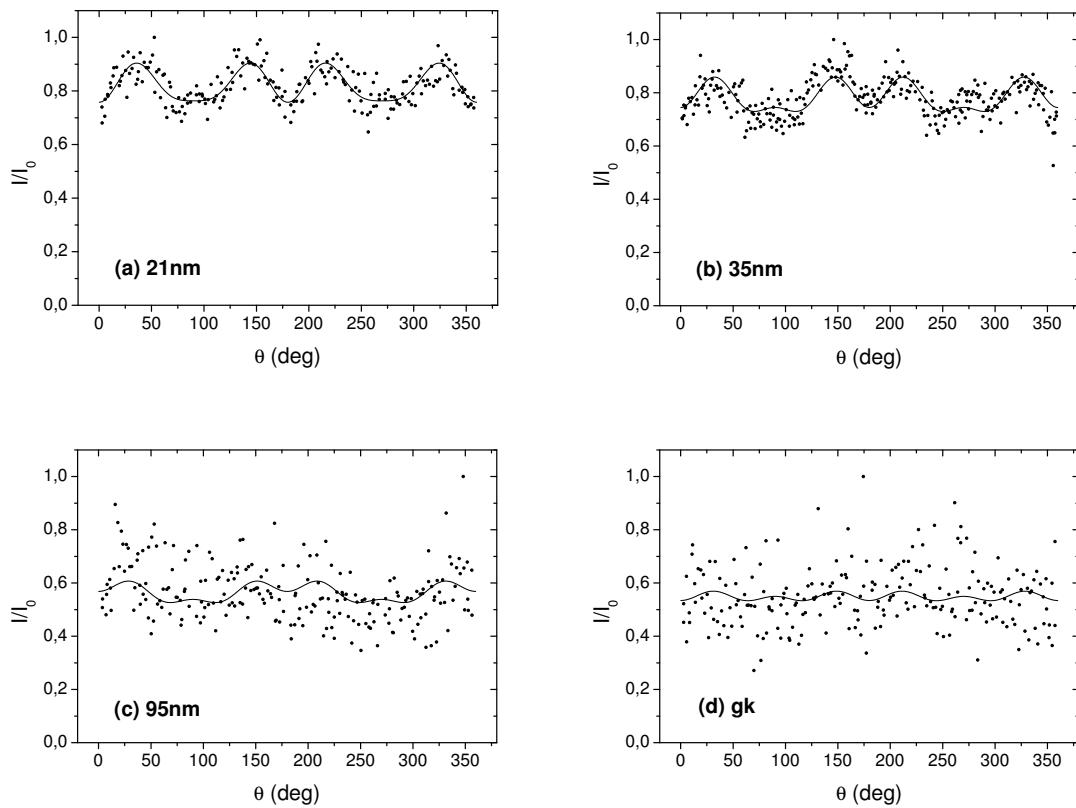


Abbildung 4.10: Korngrößenabhängigkeit der Kleeblattanisotropie bei $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$ (78K, 300 mT). (a) normierte Streuintensität $I(\theta)/I_0$ einer wie hergestellten Probe; (b)-(d) Verlauf von I/I_0 einer bei 150 °C, 200 °C und 700 °C angelassenen Probe.

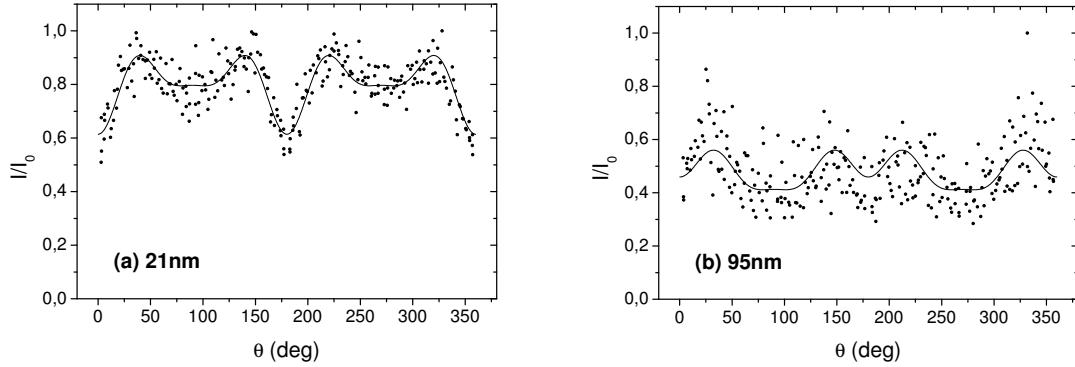


Abbildung 4.11: Normierte Streuintensität $I(\theta)/I_0$ bei $q = 0.07 \text{ nm}^{-1}$ für $\mu_0 H = 300 \text{ mT}$ und $T = 78 \text{ K}$ sowie Korngrößen von (a) 21 nm und (b) 95 nm.

q -Wert, für den die Kleeblattanisotropie im totalen Streuquerschnitt zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, beträgt 0.04 nm^{-1} . Das Kleeblatt wurde darüber hinaus auch bei 5 K und 250 K beobachtet ($D = 21 \text{ nm}$, $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$, $\mu_0 H = 300 \text{ mT}$; ohne Abbildung).

Die vorliegenden Daten zeigen, dass das Kleeblatt im Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd in einem q -Bereich unterhalb der reziproken Korngröße auftritt. Die zugrunde liegende Spinstruktur muß daher eine Ausdehnung im Bereich der Korngröße oder darüber aufweisen. Dieser Streubeitrag konnte darüber hinaus nur im nanokristallinen Zustand nachgewiesen werden. Beide Tatsachen stehen im Einklang mit der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten korngrenzeninduzierten Spinfehlorientierung als Ursprung der Kleeblattanisotropie.

Aspektverhältnis des Streubildes

Einen weiteren Ansatzpunkt zur quantitativen Charakterisierung der magnetischen Mikrostruktur eines Materials liefert das Verhältnis I_P/I_S der Streuintensitäten in paralleler und senkrechter Orientierung des Streuvektors zum äußeren Magnetfeld. Die feldabhängige Anisotropie des Streuquerschnitts kann in dieser Auftragung für unterschiedliche Kristallitgrößen und Temperaturen besonders effizient verglichen werden und mögliche mikrostrukturelle Ursachen der Spinfehlorientierung lassen sich dadurch leichter identifizieren. Besondere Aufmerksamkeit verdient der Fall $I_P/I_S > 1$. Diese Form der Anisotropie ist in der magnetischen SANS deutlich seltener zu beobachten als eine erhöhte Intensität senkrecht zur Feldrichtung.

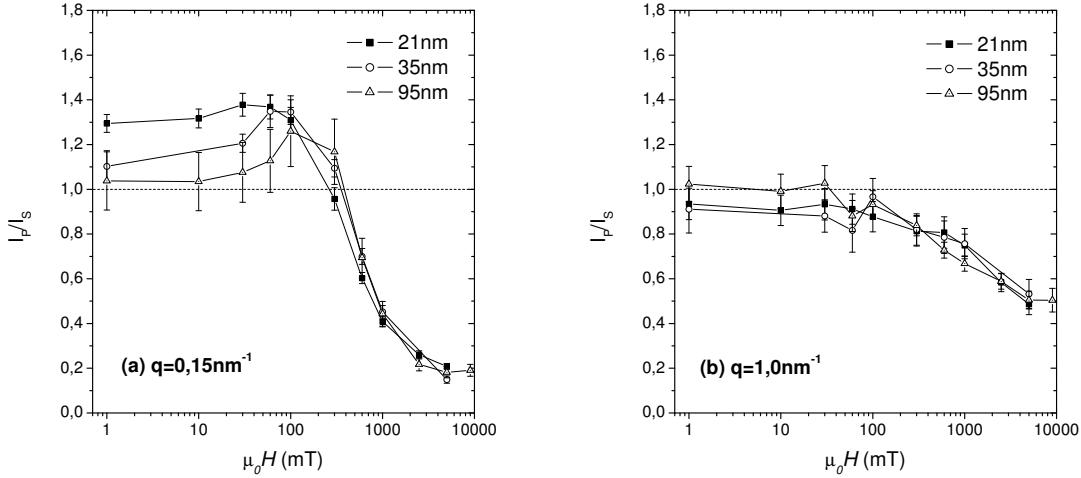


Abbildung 4.12: Verhältnis I_P/I_S der Streuintensität parallel bzw. senkrecht zum externen Magnetfeld, gemessen an nanokristallinem Gd mit Korngrößen $D = 21$ nm, 35 nm und 95 nm ($T = 78$ K). Dargestellt ist die Feldabhängigkeit von I_P/I_S für (a) $q = 0,15 \text{ nm}^{-1}$ und (b) $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$. Durchgezogene Linie: $I_P = I_S$.

In Abbildung 4.12(a) ist das Verhältnis I_P/I_S für einen festen Wert von $q = 0,15 \text{ nm}^{-1}$ dargestellt ($T = 78$ K). Oberhalb von 300 mT findet man Werte von 0,2 – 1; für kleinere Felder liegt I_P/I_S dagegen zwischen 1 und 1,4. In diesem Feldbereich beobachtet man außerdem eine deutliche Korngrößenabhängigkeit und I_P/I_S nähert sich mit zunehmender Korngröße dem isotropen Wert 1. Für $q > 0,5 \text{ nm}^{-1}$ nimmt das Intensitätsverhältnis ausschließlich Werte ≤ 1 an und weist keine erkennbare Korngrößenabhängigkeit auf. Dies ist in Abbildung 4.12(b) am Beispiel von $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ gezeigt. Streuvektoren mit Betrag $q < 0,15 \text{ nm}^{-1}$ ergeben qualitativ dasselbe Bild wie in Abbildung 4.12(a) und man findet geringfügig höhere absolute Zahlenwerte von I_P/I_S im Bereich kleiner Felder.

In Abbildung 4.13 ist I_P/I_S bei einer Korngröße von $D = 21$ nm für Temperaturen von 5 K, 78 K und 250 K aufgetragen. Man erkennt bei $q = 0,15 \text{ nm}^{-1}$ eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses vor allem bei kleinen und mittleren Feldern mit zunehmender Temperatur (siehe Abbildung 4.13 (a)). Dies ist für $q = 1,0 \text{ nm}^{-1}$ nur bei hohen Feldern der Fall und im übrigen Feldbereich ist das Streubild weitgehend isotrop (siehe Abbildung 4.13 (b)).

Die in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse lassen sich, wie auch die zuvor gezeigten zweidimensionalen Detektordaten, auf Basis der Gleichungen 4.3 und 4.4 für den unpolari-

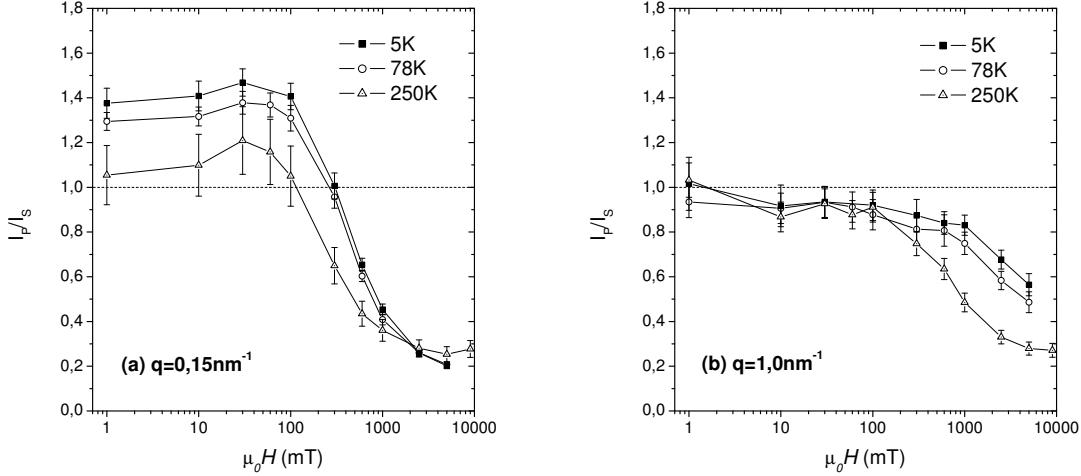


Abbildung 4.13: Verhältnis I_P/I_S der Streuintensität parallel bzw. senkrecht zum externen Magnetfeld, gemessen an nanokristallinem Gd mit $D = 21\text{ nm}$ ($T = 5\text{ K}$, 78 K und 250 K). Dargestellt ist die Feldabhängigkeit von I_P/I_S für (a) $q = 0,15\text{ nm}^{-1}$ und (b) $q = 1,0\text{ nm}^{-1}$. Durchgezogene Linie: $I_P = I_S$.

sierten SANS-Querschnitt eines Ferromagneten interpretieren. Während bei hohen Feldern nahe der Sättigung ein Streusignal entsprechend dem Residuenstreuquerschnitt $d\Sigma_R/d\Omega$ mit einem dominanten Beitrag senkrecht zum Feld erwartet wird, erhält bei mittleren und kleinen Feldern der Spinfehlorientierungsstreuquerschnitt $d\Sigma_M/d\Omega$ ein höheres Gewicht (siehe Gleichung 4.2). Darin enthalten ist neben einem Beitrag $\propto |\widetilde{M}_x|^2$ und dem Ausdruck $\propto \widetilde{M}_y \widetilde{M}_z \sin \theta \cos \theta$ insbesondere ein Term $\propto |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$, wobei θ den Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld \vec{H} und dem Streuvektor \vec{q} bezeichnet. Das Auftreten von Magnetisierungsfluktuationen in y-Richtung und einer entsprechenden Fourierkomponente \widetilde{M}_y ist demnach verantwortlich für die beobachtete erhöhte Intensität in Feldrichtung unterhalb von 300 mT.

Eine Betrachtung der Messdaten hinsichtlich des Magnetfeld- bzw. des q -Bereichs, in dem eine erhöhte Intensität in Feldrichtung auftritt, gibt Hinweise auf den Einfluss mikrostruktureller Defekte auf die Magnetisierungsverteilung. Geht man beispielsweise davon aus, dass die magnetokristalline Anisotropie die wichtigste Quelle von Spinfehlorientierung innerhalb eines Korns ist, so ergibt sich das folgende Bild: Bei Reduktion der Feldstärke weicht die lokale Magnetisierungsrichtung $\vec{M}(\vec{x})$ zunehmend von der makroskopischen mittleren Magnetisierungsrichtung $\langle \vec{M} \rangle$, welche parallel zu \vec{H} gelegen ist,

ab. Richtung und Stärke der Abweichung hängt bei gegebener Anisotropieenergiedichte ω gemäß der Brown'schen Gleichung von der Richtung des Anisotropiefeldes $\vec{H}_P(\vec{x}) = -\mu_0^{-1}(\partial\omega/\partial M_x, \partial\omega/\partial M_y, \partial\omega/\partial M_z)$ ab [37, 84, 95]. Dadurch wird die Magnetisierung im Wesentlichen zur nächstgelegenen leichten Richtung hin ausgelenkt und von den resultierenden Fourierkomponenten \widetilde{M}_x und \widetilde{M}_y gibt letztere Anlass zu anisotroper Streuung in Feldrichtung. Wird nun in Annäherung an den remanenten Zustand der Winkel zur Feldrichtung groß, sind auch signifikante Fluktuationen in M_z vorhanden, was einen zusätzlichen Streubetrag senkrecht zur Feldrichtung ergibt. Die lokale Magnetisierung befindet sich jedoch nach wie vor überwiegend im Halbraum der positiven z-Richtung, während M_y beide Vorzeichen annehmen kann. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Amplitude von Variationen in M_z deutlich kleiner bleibt als diejenige von Variationen in M_y und somit, in Übereinstimmung mit der Existenz einer remanenten Magnetisierung, der Term $\propto |\widetilde{M}_y|^2 \cos^2 \theta$ bis hin zum Nullfeld die Anisotropie des Streuquerschnitts bestimmt. Die Korngrößenabhängigkeit von I_P/I_S bei kleinen Impulsüberträgen und Feldern deckt sich mit der Abnahme der makroskopischen Remanenz mit zunehmender Kristallitgröße (siehe Abschnitt 4.1).

Die Tatsache, dass bei $1,0 \text{ nm}^{-1}$ bei keinem Feldwert eine erhöhte Intensität in Feldrichtung auftritt, kann mehrere Ursachen haben. In diesem q -Bereich stammt die Streuintensität überwiegend von Schwankungen der nuklearen und magnetischen Streulänge auf einer Realraumlängenskala $< 6 \text{ nm}$. Aufgrund ihrer Dicke von ca. 1 nm und des hohen Volumanteils in nanokristallinen Materialien liegt es nahe, die Korngrenzen mit Streuung bei großen q in Verbindung zu bringen. Die mit dem Korngrenzenexzessvolumen verbundenen Dichteschwankungen geben Anlass zu isotroper nuklearer und anisotroper magnetischer Streuung, was im Fall der Sättigung den wesentlichen Teil des Residuenstreuquerschnitts darstellt (siehe Gleichung 4.3). Eine entsprechende $\sin^2 \theta$ -Anisotropie findet sich in den Abbildungen 4.12(b) und 4.13(b) bei hohen Feldern wieder. Bei Reduktion des Magnetfeldes und Abweichung von der Sättigung liefern isotrope Dichteschwankungen einen Streubetrag, der lediglich die Stärke der lokalen Magnetisierungskomponenten widerspiegelt. Eine Elongation des Streubildes in Feldrichtung ist danach bei großen q nicht zu erwarten, ebenso wie im Fall einer reduzierten effektiven Magnetisierung in den Korngrenzen. Die Interpretation der Daten bei großen q basierend auf einer möglichen Grenzflächenanisotropie führt zu demselben Ergebnis, da die Streuung in den Abbildungen 4.12(b) und 4.13(b) von Strukturen stammt, die untereinander nicht korreliert sind. Die Streuintensität ergibt sich dann in diesem q -Bereich aus der Addition des Betragsquadrats der Einzelamplituden [66]. Damit sind die Terme proportional zu $|\widetilde{M}_x|^2$, $|\widetilde{M}_y|^2$ bzw. $|\widetilde{M}_z|^2$ bei mittleren und kleinen Feldern in etwa gleich groß und ein isotropes Streubild erscheint plausibel.

Die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses beinhaltet das im folgenden

Abschnitt diskutierte Verhältnis von magnetischer zu nuklearer Streulänge, welches mit abnehmender Magnetisierung kleiner wird. Da aber auch die Energiedichte der magnetokristallinen Anisotropie mit zunehmender Temperatur abnimmt, ist die vorhandene Reduktion von I_P/I_S für kleine q ein zusätzliches Indiz für die Gültigkeit des oben diskutierten Zusammenhangs zwischen dem Anisotropiefeld der Kristallite und dem Auftreten des positiven Verhältnisses I_P/I_S bei kleinen Magnetfeldern und im remanenten Zustand.

4.2.2 Radial gemittelter Streuquerschnitt

Zur Betrachtung der Abhängigkeit des experimentellen SANS-Querschnitts $d\Sigma/d\Omega$ vom Impulsübertrag q wird üblicherweise eine radiale Mittelung der Daten durchgeführt (siehe Abschnitt 2.5.2). Die resultierende Streukurve von nanokristallinem Gd ist in Abbildung 4.14 dargestellt ($D = 21\text{ nm}$) und es wird eine starke Feldabhängigkeit des Streuquerschnitts mit steigendem Feld deutlich. Im Einzelnen findet man eine Reduktion um die Faktoren 3,5 bei $q = 0,02\text{ nm}^{-1}$, 23 bei $q = 0,1\text{ nm}^{-1}$ und 2,6 bei $q = 1,58\text{ nm}^{-1}$. Demnach ist die größte Variation des Streuquerschnitts im Bereich mittlerer Impulsüberträge angesiedelt. Bemerkenswert ist zusätzlich die Tatsache, dass $d\Sigma/d\Omega$ auch bei den höchsten q -Werten noch signifikant vom Magnetfeld abhängt. Darüber hinaus bewegt sich der Punkt mit der stärksten Krümmung mit steigendem Feld zu größeren q .

Abbildung 4.15 zeigt die Korngrößenabhängigkeit der Streukurve. Zur besseren Übersichtlichkeit sind hier nur die Ergebnisse beim höchsten und niedrigsten Feldwert von 0 T und 5 T dargestellt, jeweils für eine Korngröße von 21 nm, 35 nm und 95 nm. Mit steigender Korngröße ist im Nullfeld eine Zunahme des Streuquerschnitts bei kleinen sowie eine Abnahme bei großen q erkennbar. Letzteres gilt ebenfalls für $\mu_0 H = 5\text{ T}$ bis hin zu mittleren Impulsüberträgen. Dagegen steigt $d\Sigma/d\Omega$ hier bei kleinen q kaum merklich an. Insgesamt verschiebt sich der Schwerpunkt in beiden Fällen zu kleineren q und die Feldabhängigkeit nimmt dort zu. Die Nullfeldkurve wird dabei insgesamt steiler und der Punkt der stärksten Krümmung wandert ebenfalls zu kleineren Impulsüberträgen. Bei 5 T flacht dagegen der Endteil bei niedrigerer Intensität weiter ab und der steilere Anfangsteil reicht weiter in q hinauf. Die asymptotische Steigung für große q entwickelt sich von $d\Sigma/d\Omega \propto q^{-3,25}$ (21 nm) über einen Exponenten von $-3,45$ (35 nm) zu $-3,65$ (95 nm) im Nullfeld und von $-1,9$ über $-1,8$ zu $-1,5$ bei 5 T.

Der Vergleich verschiedener Temperaturen bei einer Korngröße von 21 nm ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Ergebnisse bei 5 K und 78 K zeigen nur einen klaren Unterschied im Nullfeld und bei den kleinsten Impulsüberträgen, wo sich der Streuquerschnitt in etwa halbiert. Sehr groß ist dagegen die Änderung bei weiterer Temperaturerhöhung auf 250 K.

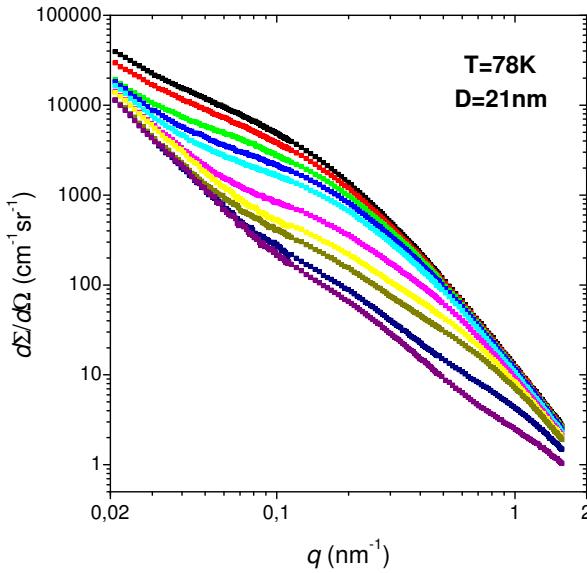


Abbildung 4.14: Radial gemittelter Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd mit einer Korngröße von 21 nm. ($T = 78$ K, doppelt logarithmische Skala). Werte des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$ in mT von oben nach unten: 0, 10, 30, 60, 100, 300, 600, 1000, 2500, 5000.

Hier findet man über den gesamten q -Bereich eine Reduktion des Streuquerschnitts um fast eine Größenordnung im Nullfeld, welche am stärksten bei kleinen q ausfällt. Bei 5 T ist die Reduktion geringer als im Nullfeld und für große q am deutlichsten. Die Feldabhängigkeit sinkt insgesamt und macht lediglich noch einen Faktor von jeweils 1,9 ($q = 0,03$ nm $^{-1}$), 11 ($0,1$ nm $^{-1}$) und 2,3 ($1,54$ nm $^{-1}$) aus.

Abbildung 4.17 zeigt die Streukurve einer grobkristallinen Gd-Probe bei Feldern von $\mu_0 H = 0$ T und 5 T. Man erkennt eine deutliche Magnetfeldabhängigkeit der Kurve bis hin zu $q = 0,8$ nm. Oberhalb dieses Wertes lässt sich nur eine sehr geringe Streuintensität für beide Feldwerte messen. Im Nullfeld weist der Streuquerschnitt eine Krümmung bei kleinen Impulsüberträgen auf. Für 5 T findet man ein q^{-4} -Gesetz im Streuquerschnitt über nahezu den gesamten q -Bereich.

Die beobachtete Magnetfeldabhängigkeit des SANS-Querschnitts ist ein klarer Beleg für die Präsenz von starker nanoskaliger Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd, die mit zunehmendem Feld sukzessive unterdrückt wird. Die Tatsache, dass eine Feldabhängigkeit bis hin zu den größten Impulsüberträgen besteht, bestätigt die Existenz von Störungen in

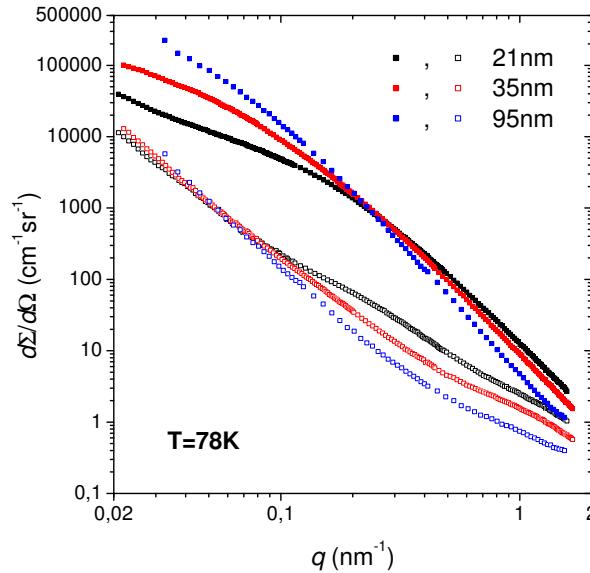


Abbildung 4.15: Radial gemittelter Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd mit Korngrößen von 21 nm, 35 nm und 95 nm ($T = 78$ K, doppelt logarithmische Skala). Werte des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$: 0 T (geschlossene Symbole) und 5 T (offene Symbole)

der Spinstruktur auf einer Längenskala von wenigen nm, die, wie bereits im Zusammenhang mit dem Kleeblatt im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, mit mikrostruktureller Unordnung im Bereich der Korngrenzen in Verbindung gebracht werden kann. Die erhebliche Variation des Streuquerschnitts bei mittleren und kleinen q mit dem Feld legt, wie ebenfalls bereits vermutet, einen weiteren Beitrag zur Spinfehlorientierung nahe. Als möglicher Ursprung bietet sich die magnetokristalline Anisotropie an. Wie in Abbildung 4.15 erkennbar, nimmt die Streuintensität mit zunehmender Korngröße bei großen q ab und bei kleinen q zu. Die Feldabhängigkeit bleibt im ersten der beiden Bereiche unverändert, nimmt im letzteren dagegen zu. Beides deutet auf eine Verschiebung der relativen Gewichtung der genannten Beiträge hin.

Im Zusammenhang mit der Feldabhängigkeit der an grobkristallinem Gd gemessenen Streukurven kann im Bereich kleiner q eine Verbreiterung des Primärstrahls durch Refraktion an Domänenwänden eine Rolle spielen. Zur möglichen Relevanz dieses Effekts wurde eine kurze Abschätzung durchgeführt (siehe Anhang A), deren Ergebnis im Folgenden zusammengefasst ist. Ausgangspunkt der Betrachtung ist die Phasenverschiebung Φ , welche ein Neutron beim Passieren eines Partikels bzw. einer magnetischen Domäne erfährt,

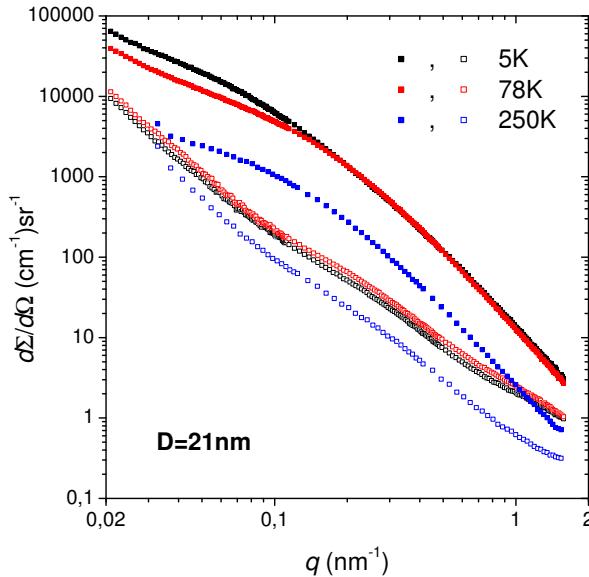


Abbildung 4.16: Radial gemittelter Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd für Temperaturen von $T = 5\text{ K}$, 78 K und 250 K ($D = 21\text{ nm}$, doppelt logarithmische Skala). Werte des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$: 0 T (geschlossene Symbole) und 5 T (offene Symbole).

verglichen mit einem Neutron, das sich im Vakuum bewegt [68]. Auf diesem Parameter basiert die Unterscheidung zwischen dem Bereich der Diffraktion, welche die Anwendung der Theorie der Kleinwinkelstreuung erfordert, und dem der Refraktion, welche mithilfe der geometrischen Optik beschrieben werden muß. Es gilt $\Phi \ll 1$ für Diffraktion und $\Phi \gg 1$ für Refraktion. Die Phasenverschiebung ist dabei proportional zum Durchmesser des durchlaufenen Partikels. Unter der Annahme, dass D ungefähr der Domänengröße entspricht, lässt sich anhand des nuklearen und magnetischen Brechungsexponenten von Gd ein Wert von $D = 200\text{ nm}$ für die Korngröße abschätzen, oberhalb derer Refraktionseffekte auftreten können (siehe Anhang A). Im grobkristallinen Material können sich im Nullfeld leicht Domänen von einigen μm Größe bilden, welche als Konsequenz eine durch mehrfache Brechung verursachte Verbreiterung des Primärstrahls mit sich bringen. Diese geht mit zunehmendem Magnetfeld und dem Verschwinden der Domänen zurück, was eine Änderung der gemessenen Intensität im Kleinwinkelbereich verursachen kann.

Vergleicht man die Feldabhängigkeit des Streuquerschnitts von nanokristallinem Gd mit der von SANS-Messungen an anderen nanokristallinen Materialien wie Fe, Co, Ni und Tb [37, 41, 50, 96], so muss dabei das Verhältnis von magnetischer zu nuklearer Streulänge

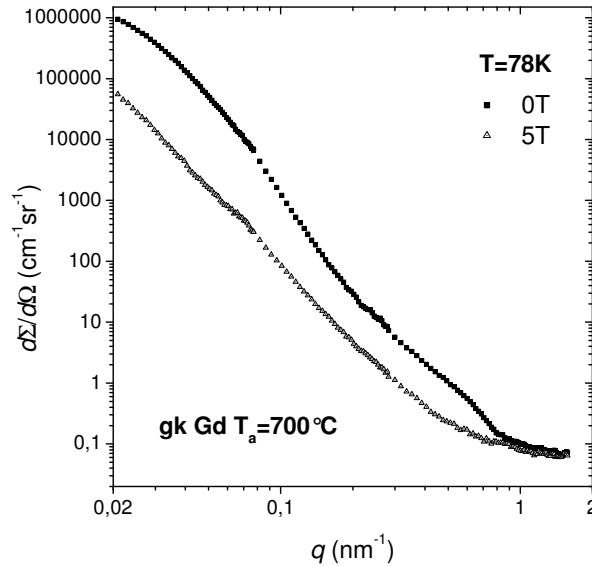


Abbildung 4.17: Radial gemittelter Streuquerschnitt von grobkristallinem Gd ($T = 78\text{ K}$ doppelt logarithmische Skala). Anlasstemperatur: $T_a = 700\text{ }^\circ\text{C}$. Werte des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$: 0 T (geschlossene Rechtecke) und 5 T (offene Dreiecke).

berücksichtigt werden. Diese beiden Größen wurden zu $b_m = 20,6 \cdot 10^{-15}\text{m}$ und $b_n = 9,12 \cdot 10^{-15}\text{m}$ abgeschätzt (siehe Anhang A). Im Fall von b_n wurde dazu die in Abschnitt 2.5.3 angegebene Isotopenzusammensetzung verwendet. Das Verhältnis b_m/b_n ist vergleichbar zu den entsprechenden Werten von Fe, Co und Tb [41, 64, 97]. Dagegen weist Ni eine niedrigere relative magnetische Streulänge auf. In den SANS-Messungen an edelgaskondensiertem Fe, Co und Ni wurde eine geringere Feldabhängigkeit des Streuquerschnitts gefunden, als die in Abbildung 4.14 gezeigten Daten erkennen lassen [50, 96]. An elektrodeponiertem Co und Ni wurde dagegen eine stärkere Feldabhängigkeit gemessen [87]. In den genannten Proben ist eine deutliche Variation des Streuquerschnitts mit dem Feld nur bei $q \leq 0,3\text{ nm}^{-1}$ zu beobachten. Eine Ausnahme bildet die Gd benachbarte Seltene Erde Tb, für die $d\Sigma/d\Omega$ auch oberhalb von $q = 1,0\text{ nm}^{-1}$ vom Magnetfeld abhängt [41]. Die beschriebene Datenlage wird in der Literatur mit hoher Porosität und somit starker nuklearer Streuung von edelgaskondensiertem nanokristallinem Fe, Co und Ni begründet [50], welche in den elektrodeponierten Proben nicht vorhanden ist. Dass eine stärkere Feldabhängigkeit des Streuquerschnitts von nanokristallinem ^{160}Gd als in den genannten edelgaskondensierten 3d-Ferromagneten gefunden wird, obwohl das für den vorliegenden Fall abgeschätzte Verhältnis von magnetischer zu nuklearer Streulänge b_m/b_n dem von Fe und Co entspricht,

steht in sehr guter Übereinstimmung mit der geringen Porosität der wie hergestellten nanokristallinen Gd Proben (siehe Abschnitt 2.2). Die Abwesenheit von signifikanter Spinfehlorientierungsstreuung bei großen q in nanokristallinen Proben der drei Übergangsmetalle und deren Anwesenheit in nanokristallinem Tb und Gd unterstreicht eine besondere Relevanz der Korngrenzen für die magnetische Mikrostruktur von nanokristallinen Lanthanidmetallen.

Zur magnetischen Streulänge b_m ist zu bemerken, dass diese sich auf den Wert des magnetischen Moments pro Gd-Atom $\mu_a = 7,63 \mu_B$ bezieht, was mit der Dichte von Gd den Betrag $\mu_0 M_S = 2,69 \text{ T}$ der Magnetisierung $\vec{M}(\vec{x})$ bei $T = 0 \text{ K}$ ergibt und bei 5 K eine sehr gute Näherung ist. Diese im SANS-Querschnitt eines Ferromagneten relevante Größe (siehe Gleichung 4.2) ist allerdings stark temperaturabhängig [16, 79, 80], weshalb in die Überlegungen zum Verhältnis von nuklearer und magnetischer Streulänge die spontane Magnetisierung bei der jeweiligen Temperatur eingehen muss. Die relative Reduktion $(M_S(0) - M_S(T))/M_S(0)$ beträgt für Gd 5 % bzw. 45 % bei 78 K und 250 K . Es überrascht deshalb nicht, dass sowohl der totale Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd als auch dessen Magnetfeldabhängigkeit mit zunehmender Temperatur sinkt, wie in Abbildung 4.16 zu sehen ist. Insbesondere für kleine Impulsüberträge nimmt die Streuintensität im Nullfeld jedoch noch zusätzlich ab. Dies kann eine Folge der bei höheren Temperaturen geringeren magnetokristallinen Anisotropie sein. Im Fall der Messung bei 250 K könnte zusätzlich die Absenkung von T_C im nanokristallinen Material eine Rolle spielen, welche bei gegebener Temperatur eine geringere Magnetisierung als im Einkristall zur Folge hat.

Bei Betrachtung des asymptotischen Verhaltens des Streuquerschnitts in Abbildung 4.14 findet man keinen Hinweis auf Porenstreuung, welche sich in einem Exponenten von -4 gemäß dem Porod-Gesetz bemerkbar machen sollte [50, 66]. Das Porod-Verhalten ist in der partikulären Kleinwinkelstreuung stets zu erwarten, wenn Objekte mit scharfen Grenzflächen existieren. Dies ist offenbar auch im Hochfeldfall nicht gegeben (siehe Abbildung 4.14). Exponenten mit Beträgen kleiner 4 werden oftmals mit kontinuierlichen oder fraktalen Übergängen zwischen Bereichen unterschiedlicher Streulängendichte in Verbindung gebracht [66, 98]. Anlassen von nanokristallinem ^{160}Gd bis in den grobkristallinen Zustand führt im Streuquerschnitt bei 5 T zu einem Exponenten von -4 über nahezu den gesamten q -Bereich. Es sind also auch im grobkristallinen Zustand noch Defekte im Material vorhanden. Dies können beispielsweise aus Korngrenzenexzessvolumen entstandene Poren sein und/oder beim Anlassen nicht ausgeheilte bzw. induzierte Stapelfehler. Letztere treten bei der Herstellung von Gd-Einkristallen häufig auf [24, 49].

In der magnetischen SANS an nanokristallinen *random-anisotropy*-Ferromagneten erwartet man in der Regel negative Exponenten mit einem Betrag größer als 4 , wobei eine

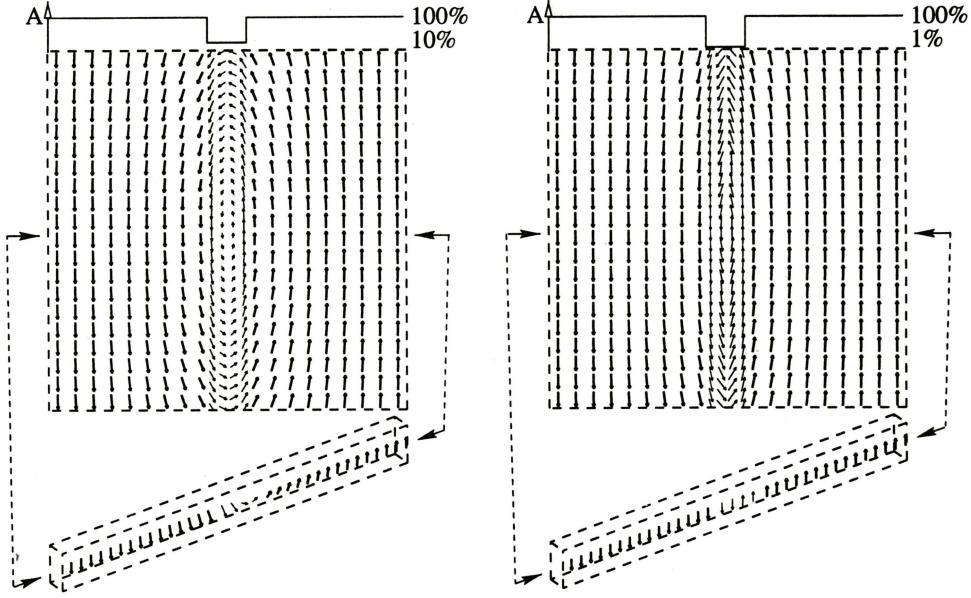


Abbildung 4.18: Simulation der Spinstruktur einer Korngrenze im Nullfeld, berechnet auf Basis der Materialparameter von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ und unter Annahme einer um 90 % (links) bzw. 99 % (rechts) reduzierten Kopplungskonstanten A innerhalb des Korngrenzenvolumens (aus [8]). Die Korngrenzdicke beträgt 1,2 nm und die Kantenlänge des simulierten Würfels 10 nm. Es zeigt sich, dass die Domänenwanddicke bei Reduktion der Kopplungsstärke abnimmt. Die starke lokale Variation der Spinorientierung erfordert im Bereich der Korngrenze eine diskrete atomistische Betrachtung der Austauschwechselwirkung (AEI) mittels des Heisenbergmodells, während im übrigen Volumen die Methode der finiten Elemente (FEM) basierend auf der mikromagnetischen Kontinuumstheorie angewendet werden kann. Eine Variation des Abstands bzw. der Austauschwechselwirkung zwischen Korngrenzenatomen wurde in der Simulation nicht berücksichtigt.

Variation der Materialparameter innerhalb des Korngrenzenvolumens als vernachlässigbar angenommen wird [37]. Dies ist in Gd offenbar nicht gerechtfertigt. Darüber hinaus ist für den vorliegenden Fall von starker Spinordnung im Bereich weniger nm zu vermuten, dass die in [37] zugrunde gelegte mikromagnetische Theorie, welche die Magnetisierung $\vec{M}(\vec{x})$ als kontinuierliche Funktion des Ortes \vec{x} mit konstantem Betrag M betrachtet, nicht ohne weiteres anwendbar ist und eine zumindest teilweise diskrete Betrachtung auf atomarer Ebene durchgeführt werden sollte (siehe Abbildung 4.18). Auch die Linearisierung der mikromagnetischen Gleichungen, eine weitere Voraussetzung zur analytischen Verknüpfung des magnetischen SANS-Querschnitts mit der mikromagnetischen Theorie [87], erscheint im Bereich der Korngrenzen problematisch. Eine quantitative Analyse der Daten ist mithilfe

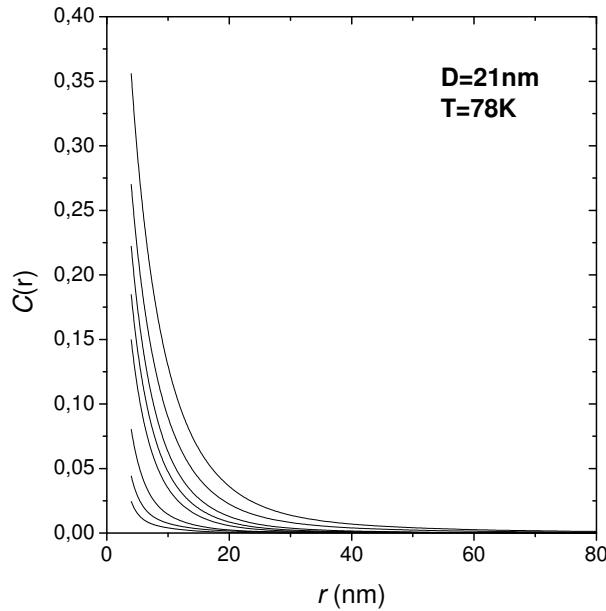


Abbildung 4.19: Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung von nanokristallinem Gd mit einer Korngröße von 21 nm ($T = 78$ K). Werte des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$ von oben nach unten (in mT): 0, 10, 30, 60, 100, 300, 600, 1000.

eines davon unabhängigen Ansatzes, basierend auf der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung, dennoch möglich. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.2.3 Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung

Die in den experimentellen Daten für den SANS-Querschnitt im reziproken Raum enthaltenen Informationen über die magnetische Mikrostruktur der Proben im Realraum werden direkt zugänglich durch die Berechnung der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung $C(r)$ auf der Grundlage des radial gemittelten Streuquerschnitts (siehe Gleichung 3.16). Exemplarisch für deren Verlauf ist $C(r)$ in Abbildung 4.19 bei 78 K und einer Korngröße von 21 nm gezeigt. Der numerische Wert fällt mit zunehmendem Abstand r streng monoton ab und mit steigendem Feld ist eine Reduktion von C für alle r zu erkennen. Aus der Korrelationsfunktion wurden zunächst zwei wesentliche Parameter, die Korrelationslänge L_C und die mittlere quadratische Magnetisierungsfluktuation $C(0)$, extrahiert. Die Resultate sind Gegenstand der folgenden beiden Abschnitte. Im Anschluss daran sind die Ergebnisse einer Anpassung von $C(r)$ mittels einer geeigneten Modellfunktion gezeigt. Dieser

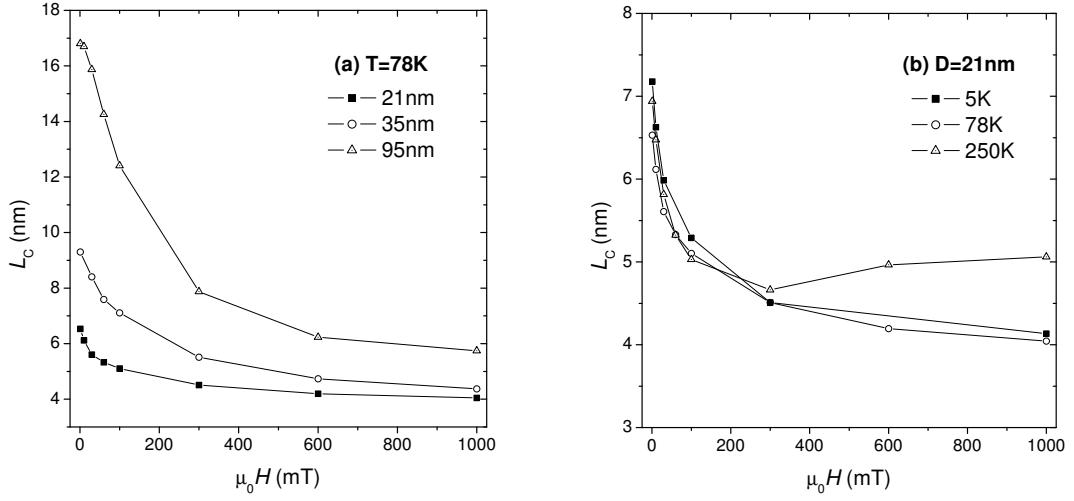


Abbildung 4.20: Korrelationslänge L_C der Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd als Funktion des Magnetfeldes H . (a) Entwicklung von L_C mit der Korngröße bei $T = 78\text{ K}$ und (b) mit der Temperatur bei $D = 21\text{ nm}$.

Ansatz wurde, zusätzlich zum bereits zuvor in einer SANS-Studie an nanokristallinem Tb verwendeten Extrapolationsverfahren [41], für die Analyse der Gd-Daten gewählt, um eine Trennung der Beiträge von Korgrenzen und magnetokristalliner Anisotropie zu ermöglichen.

Korrelationslänge der Spinfehlorientierung

In Abbildung 4.20(a) ist die Magnetfeldabhängigkeit der Korrelationslänge L_C für verschiedene Korngrößen aufgetragen. Die Werte wurden nach Definition 3.17 ermittelt. Die Größe L_C stellt ein Maß dafür dar, auf welcher Längenskala Störungen in der Spinstruktur abklingen. Man erkennt bei $T = 78\text{ K}$ einen monoton fallenden Verlauf mit steigendem Feld und, insbesondere bei kleinen Feldern, eine Zunahme mit steigender Korngröße. Die Werte im Nullfeld sind $6,5\text{ nm}$, $9,3\text{ nm}$ und $16,8\text{ nm}$ und fallen jeweils auf $4,0\text{ nm}$, $4,4\text{ nm}$ und $5,7\text{ nm}$ bei 1 T ab, was stets deutlich unterhalb der jeweiligen mittleren Kristallitgröße liegt. Ein Vergleich der Werte von L_C für unterschiedliche Temperaturen ist in Abbildung 4.20(b) gezeigt. Zwischen 5 K und 78 K ergibt sich keine wesentliche Veränderung der Korrelationslänge, dagegen findet man für 250 K nach einem lokalen Minimum bei ca. 300 mT wieder einen leichten Anstieg für höhere Feldwerte.

Der Verlauf der Kurve $L_C(H)$ folgt qualitativ den Erwartungen nach der mikromag-

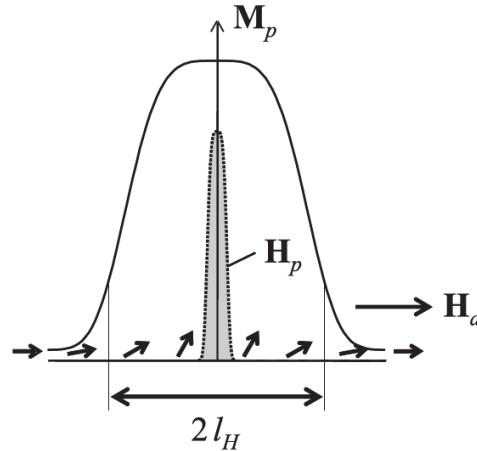


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung zur Bedeutung der Korrelationslänge L_H (aus [11]). Das Anisotropiefeld \vec{H}_p eines δ -förmigen Defekts bewirkt eine Abweichung \vec{M}_p der Magnetisierung von der Richtung des angelegten Feldes \vec{H}_a . Diese Störung wird über die Austauschkopplung ins Gitter getragen und klingt mit der charakteristischen Länge L_H ab [37, 99].

netischen Modellvorstellung, dass lokale Defekte mit Gradienten in der Magnetisierung verbunden sind, welche durch die Austauschkopplung ins Gitter hineingetragen werden [11, 37]. Derartige statische Magnetisierungsfluktuationen werden mit steigendem Feld sukzessive unterdrückt, da die Zeemann-Energie im Vergleich zu anderen Beiträgen, wie beispielsweise dem der Austauschkopplung oder der magnetokristallinen Anisotropie, bei der Bildung eines Gleichgewichtszustands zunehmend an Bedeutung gewinnt. Im Fall eines δ -förmigen Defekts wird die Ausbreitung der resultierenden Störung der Magnetisierung durch die charakteristische Austauschlänge des Feldes $L_H = \sqrt{2A/(\mu_0 M_S H_i)}$ beschrieben (siehe Abbildung 4.21), welche dann mit L_C identisch ist. Die Größen A , M_S und H_i bezeichnen die Austauschsteifigkeitskonstante, die Sättigungsmagnetisierung des Materials sowie das interne Feld. Dieser Ausdruck lässt sich für ausgedehnte Defekte der Größe d in der Form $L_C = L_H(H_i) + d$ erweitern und wurde erfolgreich zur Beschreibung der Feldabhängigkeit der Korrelationslänge der Spinfehlorientierung in nanokristallinem Co und Ni verwendet [40]. In nanokristallinem Co entspricht die Defektgröße d der mittleren Kristallitgröße D . Es gilt demnach $L_C > D$ und die magnetokristalline Anisotropie innerhalb eines Korns konnte als Hauptquelle von Spinunordnung in diesem Material identifiziert werden. Im Fall von nanokristallinem Ni ergibt sich ein Wert $d < D$, welcher mit dem Abstand zwischen benachbarten Stapelfehlern in Verbindung gebracht wurde. Die Tatsache, dass die Korrelationslänge in nanokristallinem Gd stets Werte kleiner als D annimmt, ist ein weiterer

Beleg dafür, dass in diesem Material ein mikrostruktureller Defekt im Bereich weniger nm vorhanden ist, welcher eine entsprechende Störung in der Spinstruktur hervorruft. Der asymptotische Verlauf in Abbildung 4.20(a) legt die Präsenz eines bei hohen Feldern dominanten Defektes auf dieser Längenskala für alle Korngrößen nahe, was in sehr guter Übereinstimmung mit der aufgrund zahlreicher Indizien vermuteten Existenz korngrenzen-induzierter Spinfehlorientierung steht. Quantitativ werden die gezeigten Daten durch das oben beschriebene Modell für L_C nur schlecht wiedergegeben. Es wurde jedoch bereits vermutet, dass die Korngrenzen, insbesondere bei kleinen Feldern, nicht die einzige Ursache für eine signifikante Störung der Magnetisierung sind (siehe Abschnitt 4.2.1). Eine genauere Betrachtung dazu wird im übernächsten Abschnitt durchgeführt.

Mittlere quadratische Magnetisierungsfluktuation

Der Wert $C(0)$ der Korrelationsfunktion $C(r)$ für $r \rightarrow 0$ ist in Abbildung 4.22 als Funktion des externen Feldes dargestellt, wobei für alle Datensätze ein monoton fallender Verlauf zu erkennen ist. Abbildung 4.22(a) zeigt die Korngrößenabhängigkeit von $C(0)$ bei 78 K. Bei kleinen Feldern findet man einen Anstieg mit zunehmender Kristallitgröße, wohingegen bei höheren Feldern zwischen 21 nm und 35 nm kaum eine Veränderung stattfindet bzw. ein leichtes Absinken der $C(0)$ -Werte für 95 nm erkennbar ist. Ein Vergleich der Daten für verschiedene Temperaturen, gemessen bei einer festen Kristallitgröße von 21 nm, zeigt kaum eine Veränderung zwischen 5 K und 78 K (siehe Abbildung 4.22(b)). Deutlich reduzierte Werte ergeben sich bei 250 K. Da in die Berechnung der Korrelationsfunktion $C(r)$ nach Gleichung 3.16 über die magnetische Streulänge b_m zunächst nur der Wert des atomaren magnetischen Moments von Gd $\mu_a = 7,63 \mu_B$ eingeht, der SANS-Querschnitt eines Ferromagneten aber vom Betrag der Magnetisierung abhängt (siehe Gleichung 4.2), wurden die Daten in Abbildung 4.22 mit dem Faktor $(M_S(0)/M_S(T))^2$ skaliert, um die Vergleichbarkeit der Werte für verschiedene Temperaturen zu erleichtern.

In Abbildung 4.23 sind die nach Gleichung 3.15 aus $C(0)$ berechneten Werte für die Magnetisierung bei 5 K dargestellt, zusammen mit entsprechenden Magnetometerdaten. Es zeigt sich, dass die aus der SANS gewonnenen Ergebnisse für alle Felder über den direkten Messwerten für die volumengemittelte Magnetisierung $\langle \vec{M} \rangle$ liegen. Die Größe $C(0)$ ist jedoch identisch mit der mittleren quadratischen Abweichung von der Magnetisierung durch Spinfehlorientierung (siehe Abschnitt 3.4) und die Betrachtung einer solchen Diskrepanz kann, wie im Folgenden diskutiert wird, zu einem besseren Verständnis der Spinordnung in nanokristallinem Gd beitragen.

Ein wichtiger Punkt, den es bei einem Vergleich der beiden auf unterschiedliche Wei-

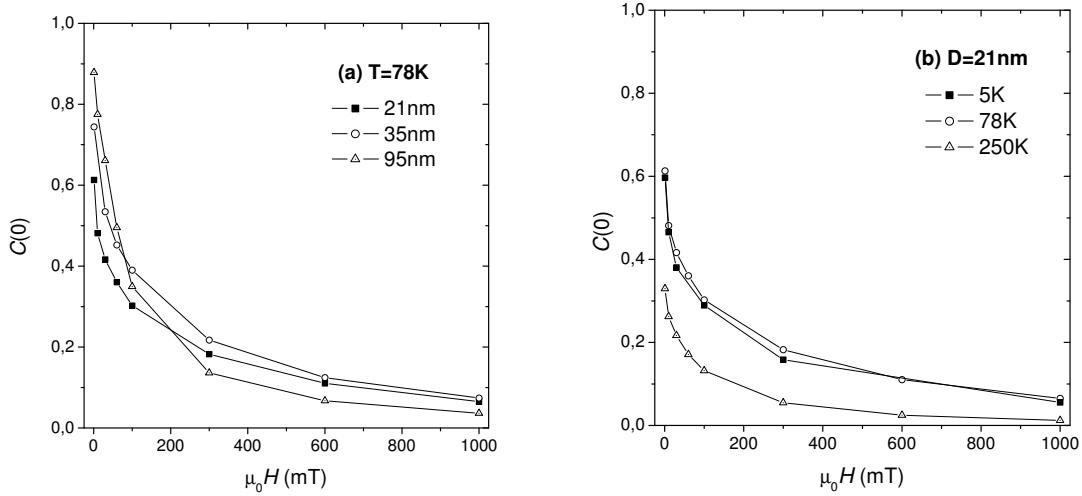


Abbildung 4.22: Extrapiolierte Werte $C(0)$ der Korrelationsfunktion $C(r)$ für $r \rightarrow 0$ als Funktion des Magnetfeldes H bei (a) fester Temperatur $T = 78$ K und variabler Korngröße sowie (b) einer festen Korngröße von $D = 21$ nm und Temperaturen wie angegeben.

se gewonnenen „Magnetisierungskurven“ zu beachten gilt, ist die limitierte Auflösung der SANS. Der in diesem Experiment zur Verfügung stehende Messbereich berücksichtigt statische Fluktuationen der Spinstruktur im Bereich von $4 - 200$ nm ($\approx 2\pi/q_{max} - 2\pi/q_{min}$). Es ist daher durchaus möglich, dass erhebliche Anteile der gesamten Spinfehlorientierung außerhalb des Messbereichs liegen. Daran können zum einen langreichweitige Magnetisierungsfluktuationen beteiligt sein, aber auch die Existenz von Spinunordnung auf einer Längenskala kleiner als 4 nm. Während ersteres vor allem bei höheren Feldern kaum eine Rolle spielen dürfte, erscheint letzteres, insbesondere vor dem Hintergrund einer deutlichen Feldabhängigkeit von $d\Sigma/d\Omega$ bei den größten q (siehe Abbildung 4.14), durchaus plausibel.

Der Vergleich der $C(0)$ -Werte für verschiedene Korngrößen (siehe Abbildung 4.22(a)) zeigt für mittlere und höhere Felder prinzipiell den gleichen Trend wie die Magnetometerdaten (siehe Abbildung 4.1), nämlich eine Reduktion der Spinfehlorientierung und damit verbunden einen Anstieg der Magnetisierung mit steigender Korngröße. Dieser ist allerdings in den SANS-Daten bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt. Mit anderen Worten: die im nanokristallinen Zustand vorhandene erhebliche Reduktion der makroskopischen Magnetisierung wird durch die SANS-Daten nur in geringem Umfang reflektiert und es ergibt sich daher eine wesentlich schwächere Korngrößenabhängigkeit der gemessenen Spinfehlorientierungen.

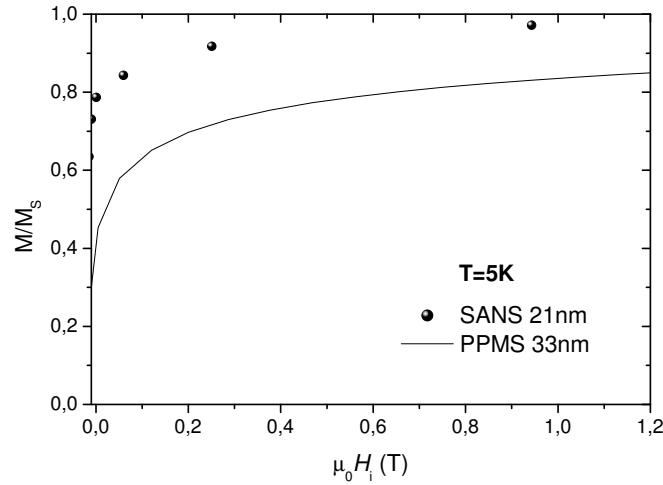


Abbildung 4.23: Normierte Magnetisierung M/M_S von nanokristallinem Gd bei 5 K, aufgetragen gegen das interne Magnetfeld H_i ($\mu_0 M_S = 2,69$ T [16]). Durchgezogene Linie: Magnetometerdaten für eine Korngröße von 33 nm. Punkte: nach Gleichung 3.15 aus $C(0)$ berechnete Werte ($D = 21$ nm).

tierung. Es lässt sich also in Übereinstimmung mit der in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Rolle der Korngrenzen folgern, dass ein erheblicher Teil der dadurch hervorgerufenen Störung der Spinstruktur auf einer Längenskala kleiner als 4 nm zu finden ist. Ob hier eine atomare Unordnung der Spins vorliegt, das heisst eine im Betrag reduzierte effektive Magnetisierung, oder sehr starke Gradienten in $\vec{M}(\vec{x})$ bei konstantem Betrag $M = M_S$, bleibt aufgrund des in der SANS zugänglichen Messbereichs offen. Zum einen kann, wie schon in der Diskussion der Kleeblattanisotropie in Abschnitt 4.2.1 angedeutet, durchaus beides der Fall sein, und zum anderen ist bei einer lokalen Variation der Spinorientierung auf einer Längenskala von ca. 10 interatomaren Abständen $a = 3,63$ Å [82] ein Punkt erreicht, an dem eine Beschreibung der Spinstruktur durch die Magnetisierung als kontinuierliche Funktion des Ortes an ihre Grenzen stößt.

Mögliche Ursachen für die Reduktion von $C(0)$ bei 250 K sind die Absenkung von T_C , die Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropie, eine Änderung des Wertes der Austauschsteifigkeitskonstante A oder eine Kombination hiervon. Auf die Korngrößenabhängigkeit von $C(0)$ bei kleinen Feldern wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Anpassung der Korrelationsfunktion

Eine genauere Betrachtung des in Abbildung 4.24 noch einmal für $\mu_0 H = 0$ mT und 100 mT dargestellten Verlaufs der Korrelationsfunktion $C(r)$ der 21 nm-Probe spricht für die Vermutung, dass in der Spinstruktur von nanokristallinem Gd nicht, wie die zuvor verwendete Methode zur Bestimmung von L_C implizit voraussetzt, nur eine, sondern zwei charakteristische Längenskalen vorkommen. Es wird außerdem deutlich, dass die nach Definition 3.17 ermittelten Werte für L_C beide Anteile in unterschiedlicher Gewichtung enthalten. Zur Extraktion der beiden Korrelationslängen bietet es sich an, die Korrelationsfunktion nach

$$C(r) = C_1 \exp(-r/L_1) + C_2 \exp(-r/L_2) \quad (4.5)$$

unter der Bedingung $C_1 + C_2 = C(0)$ anzupassen. Der Wert $C(0)$ gibt die gesamte mittlere quadratische Magnetisierungsfluktuation an und wurde zuvor über die Extrapolationsmethode bestimmt (siehe Gleichung 3.17). Die Wahl der Exponentialfunktion ist zwar naheliegend, da dies eine gängige Form der Korrelationfunktion darstellt, beispielsweise verursacht durch einen δ -förmigen Defekt [11], ist hier jedoch lediglich ein Weg zur konsistenten Bestimmung der beiden charakteristischen Längenskalen, der gleichzeitig eine sehr gute Beschreibung der experimentellen Daten anhand von Gleichung 4.5 erlaubt.

In Abbildung 4.25 sind die auf diese Weise gewonnenen korngrößenabhängigen Ergebnisse für L_1 und L_2 bei 78 K dargestellt. Die erste Korrelationslänge L_1 nimmt dabei stets einen kleineren Wert an als L_2 und verläuft mit steigendem Feld für alle Korngrößen monoton fallend. Die numerischen Werte betragen im Nullfeld 6 nm, 7 nm und 11 nm. Dagegen sind die Längen L_1 bei 600 mT mit 4 nm innerhalb des Fehlers von ± 1 nm identisch. Die Ergebnisse für L_2 zeigen dagegen keinen klaren Verlauf. Es findet sich im Rahmen des Fehlers von ± 5 nm ein grober Aufwärtstrend mit steigendem Feld, und mit zunehmender Korngröße ist eine leichte Reduktion von L_2 zu erkennen. Generell nimmt L_2 Werte zwischen 20 nm und 35 nm an.

Die Darstellung der Ergebnisse für C_1 und C_2 in Abbildung 4.26 zeigt eine Reduktion der Magnetisierungsfluktuationen mit steigendem Feld auf beiden Längenskalen. Besonders hervorzuheben ist ein gegenläufiger Trend mit steigender Kristallitgröße, wobei Spinfehlorientierung mit der Korrelationslänge L_1 an relativem Gewicht C_1 verliert, während Fluktuationen mit dem Gewicht C_2 , welches mit der Längenskala L_2 verknüpft ist, an Bedeutung gewinnen. Letzteres ist insbesondere bei kleinen Feldern der Fall, womit für den insgesamt beobachteten Anstieg der mittleren quadratischen Magnetisierungsfluktuation $C(0)$ mit der Korngröße in diesem Feldbereich (siehe Abbildung 4.26) allein der Anteil C_2 verantwortlich ist. Die Fehler in C_1 und C_2 wurden zu $\pm 0,04$ und $\pm 0,006$ abgeschätzt.

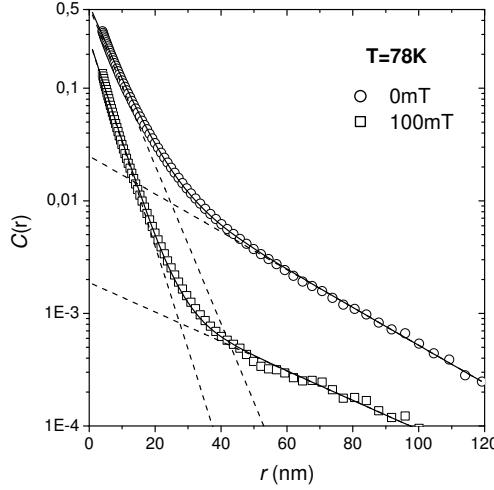


Abbildung 4.24: Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung von nanokristallinem Gd bei 78 K für externe Feldwerte von 0 mT und 100 mT (halblogarithmische Skala). Der Verlauf legt die Existenz von zwei charakteristischen Längenskalen nahe, hier durch gestrichelte Linien angedeutet. Durchgezogene Linie: Anpassung von $C(r)$ durch Gleichung 4.5 unter der Bedingung $C_1 + C_2 = C(0)$.

Bezüglich der in Abbildung 4.26 dargestellten Werte ist zu beachten, dass diese nicht auf die Magnetisierung $M_S(78 \text{ K})$ umskaliert wurden, weshalb im Vergleich von $C(0) = C_1 + C_2$ mit Abbildung 4.22 ein Faktor von $(M_S(0)/M_S(T))^2 = 1,11$ zu berücksichtigen ist [79]. Gleichermaßen gilt für den in [74] veröffentlichten Teil der Daten. Die Ergebnisse für $\mu_0 H = 1000 \text{ mT}$ sind hier nicht dargestellt, da bei diesem Feld die Konstante C_2 sehr klein wird, was die Auswertung mittels Gleichung 4.5 erschwert. Die Messdaten für $D = 21 \text{ nm}$ bei $T = 5 \text{ K}$ liefern ähnliche Werte wie bei 78 K, mit einem leichten Anstieg in L_2 und C_2 . Bei 250 K konnte nur für 300 mT, 600 mT und 1000 mT ein nicht verschwindender Wert für C_2 gefunden werden, in Übereinstimmung mit dem beobachteten Anstieg von L_C (siehe Abbildung 4.20). L_2 liegt hier im Bereich von 25 – 35 nm.

Weder L_1 noch L_2 werden durch die Modellfunktion $L = L_H(H_i) + d$ in zufriedenstellender Weise wiedergegeben. Im Fall von L_1 wird lediglich ein entsprechender qualitativer Verlauf beobachtet. Dies kann eine Konsequenz der zuvor diskutierten Tatsache sein, dass einfache mikromagnetische Modelle zur quantitativen Beschreibung der Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd nicht geeignet sind. Zusätzlich sind erhebliche lokale magnetostatische Streufelder bei kleinen und mittleren externen Feldern zu erwarten.

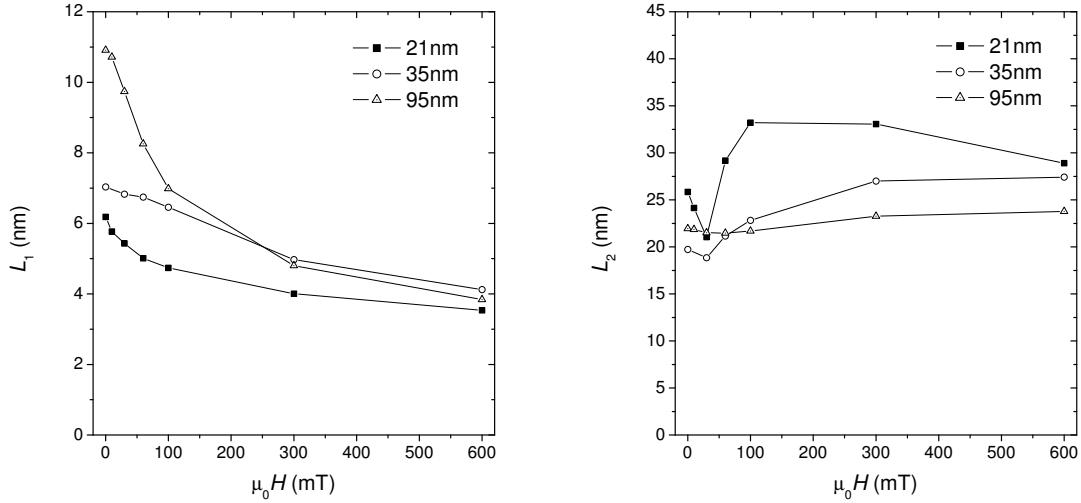


Abbildung 4.25: Korrelationslängen L_1 und L_2 nach Anpassung der Korrelationsfunktion $C(r)$ durch Gleichung 4.5, dargestellt als Funktion des Magnetfeldes H bei 78 K und Korngrößen wie angegeben.

In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen und in Anbetracht der gefundenen Werte liegt es nahe, die beiden Korrelationslängen der Spinfehlorientierung L_1 und L_2 den beiden grundlegenden in nanokristallinen Festkörpern vorhandenen mikrostrukturellen Defekten zuzuordnen. Dieses ist zum einen die erhebliche Störung des Kristallgitters im Bereich der Korngrenzen und zum anderen die Variation der kristallographischen Orientierung auf der Längenskala der Korngröße und die damit verbundene statistische Orientierung der magnetokristallinen Anisotropie in benachbarten Kristalliten („*random anisotropy*“).

Diese Einordnung ergibt im Fall der Korngrenzen bereits ein schlüssiges Bild. Insbesondere der asymptotische Wert von $L_1 = 4$ nm, welcher von der Korngröße unabhängig ist, und die Reduktion des Beitrags C_1 zur gesamten Spinfehlorientierung mit steigender Korngröße stehen in exzellenter Übereinstimmung mit dieser Sichtweise. Die Tatsache, dass C_2 mit steigendem Magnetfeld für alle Korngrößen wesentlich schneller abfällt als C_1 und letzteres auch für höhere Felder nicht verschwindende Werte annimmt, deckt sich zusätzlich mit den in Abschnitt 4.1 gezeigten magnetometrischen Messungen, welche ebenfalls nahelegen, dass die durch Korngrenzen verursachte Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd bei üblichen Feldern nur eine teilweise Sättigung des Materials erlaubt.

Die Ergebnisse für L_2 sind dagegen nicht sofort verständlich. Insbesondere ist festzuhalten, dass die zweite Korrelationslänge mit Werten von 20 – 25 nm für Kristallitgrößen

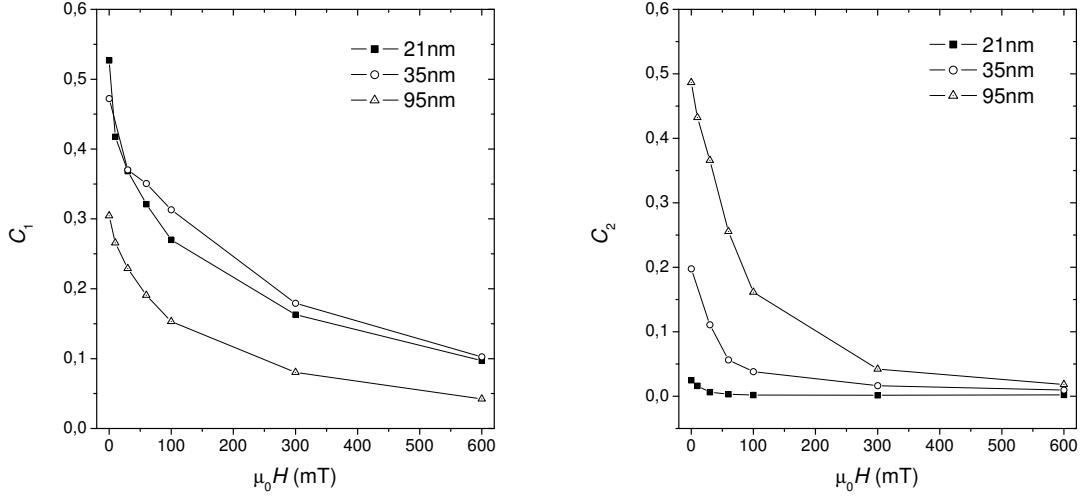


Abbildung 4.26: Konstanten C_1 und C_2 als Funktion des Magnetfeldes H bei $T = 78\text{ K}$ und Korngrößen wie angegeben. In der Anpassung der Korrelationsfunktion stellen C_1 und C_2 die zu den Korrelationslängen L_1 und L_2 gehörigen Gewichte dar und sind durch die Bedingung $C_1 + C_2 = C(0)$ mit der mittleren quadratischen Magnetisierungsfluktuation $C(0)$ verknüpft.

von 35 nm und 95 nm deutlich kleiner ausfällt als erwartet. Nach dem oben diskutierten Zusammenhang $L_C = L_H + D$ sollte L_2 zumindest den Wert der mittleren Kristallitgröße erreichen. Es lässt sich deshalb vermuten, dass noch eine andere Art von mikrostrukturellem Defekt von Bedeutung ist. In nanokristallinem Ni beispielsweise wurde ebenfalls eine Korrelationslänge kleiner als D gefunden, die mit dem Abstand zwischen zwei Stapelfehlern in Verbindung gebracht wurde [87]. Eine Abschätzung der Stapelfehlerdichte in nanokristallinem Gd ergibt in der Tat eine signifikante Stapelfehlerdichte β an Zwillingsfehlern in der zweiten ^{160}Gd -Probe, welche schrittweise angelassen wurde (siehe Anhang C). Die Werte sind 3,7% im wie hergestellten Zustand (keine Messung von L_C durchgeführt), 1,9% ($D = 35\text{ nm}$) und 1,2% ($D = 95\text{ nm}$). Der mittlere Stapelfehlerabstand von 15 nm bzw. 24 nm steht in recht guter Übereinstimmung mit der Korrelationslänge L_2 . In der ersten SANS-Probe mit einer Korngröße von 21 nm konnten im Rahmen des Fehlers keine Stapelfehler nachgewiesen werden. Die Ergebnisse hinsichtlich L_2 können als Indiz dafür gesehen werden, dass die Störung der magnetischen Mikrostruktur aufgrund der magnetokristallinen Anisotropie in nanokristallinem Gd auf den Bereich zwischen benachbarten Stapelfehlern beschränkt ist. Ein Beitrag der magnetoelastischen Kopplung zur magnetokristallinen Anisotropie, der aufgrund von unterschiedlicher Orientierung der

kristallinen Teilbereiche zwischen zwei Stapelfehlern innerhalb eines Korns variieren kann, ist in Anbetracht des erheblichen Grades ϵ an Mikroverzerrungen (siehe Anhang C) zu vermuten [77, 100].

Als dominante Quelle von Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd, welche sich in einer Reduktion der makroskopischen Magnetisierung im Vergleich zum grobkristallinen Zustand äußert, erweisen sich bei hohen und mittleren Feldern die Korngrenzen. Die beobachtete Diskrepanz zwischen einer magnetometrischen Messung der Magnetisierungskurve und der aus SANS-Daten gewonnenen analogen Kurve lässt eine stark lokalisierte Unordnung der Spins auf atomarer Ebene vermuten. Das damit verbundene magnetostatische Streufeld erklärt das Auftreten der Kleeblattanisotropie bei mittleren Feldern. Zusätzlich ist in der unmittelbaren Umgebung der Korngrenzen korrelierte Spinfehlorientierung mit der charakteristischen Länge L_1 vorhanden. Die Korrelationslänge L_2 charakterisiert Spinfehlorientierung, welche durch die magnetokristalline Anisotropie innerhalb der einzelnen Kristallite bzw. der teilkristallinen Bereiche verursacht wird und Anlass zu einer $\cos^2 \theta$ -artigen Anisotropie im Streuquerschnitt gibt. Diese gewinnt im Bereich kleinerer Felder an Bedeutung und macht nahe dem Nullfeld bei Kristallitgrößen oberhalb von 35 nm den überwiegenden Teil der gesamten Spinfehlorientierung aus.

4.2.4 Messungen im paramagnetischen Temperaturbereich

In einer Untersuchung an nanokristallinem Tb im paramagnetischen Temperaturbereich wurde mittels magnetischer SANS der Einfluss einer Anisotropie der paramagnetischen Suszeptibilität auf die feldinduzierte Magnetisierung demonstriert [101]. Damit verbunden ist ein sogenannter *crossover* der Streukurven bei 0 und 5 T, welcher einen Anstieg des Streuquerschnitts für kleine Impulsüberträge bei steigendem Feld mit sich bringt. Diese Besonderheit im Streuquerschnitt wird im Fall von nanokristallinem Tb auch im ferromagnetischen Zustand beobachtet [41, 101]. Es ist daher zunächst offen, ob ein solcher *crossover* für Gd im paramagnetischen Bereich ebenfalls vorhanden ist. Sollte das der Fall sein, könnte dieser Effekt möglicherweise eine Untersuchung der Frage erlauben, inwieweit nanokristallines Gd eine vom Einkristall verschiedene effektive Anisotropie besitzt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den bisher gezeigten SANS-Messungen an nanokristallinem Gd im ferromagnetischen Bereich auch einige Testmessungen bei 300 K durchgeführt.

Wie in Abbildung 4.27 gezeigt, ist im paramagnetischen Bereich tatsächlich ein *crossover* vorhanden. Der radial gemittelte Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ ist in Abbildung 4.27(a) für Felder von 0 mT, 300 mT und 5000 mT dargestellt. Es wird ein deutlicher Anstieg von $d\Sigma/d\Omega$ im Bereich kleiner q sowie eine Reduktion für große Impulsüberträge beobach-

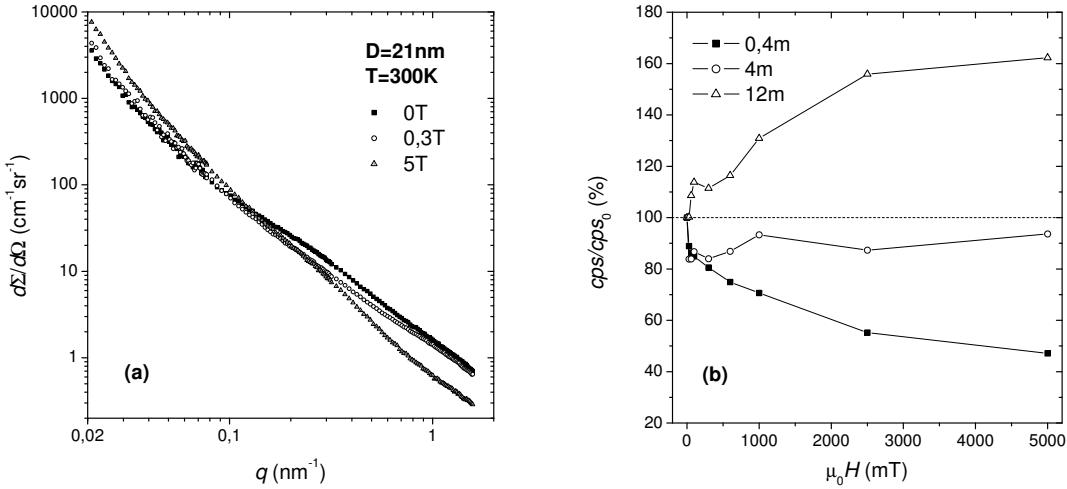


Abbildung 4.27: (a) Radial gemittelter Streuquerschnitt von nanokristallinem Gd bei 300 K als Funktion des Betrags q des Streuvektors (doppelt logarithmische Skala); die Streukurven für unterschiedliche Magnetfelder überkreuzen sich bei $0,15 \text{ nm}^{-1}$. Feldwerte $\mu_0 H$: 0 mT (geschlossene Rechtecke), 300 mT (offene Kreise) und 5000 mT (offene Dreiecke). (b) Relative Änderung der totalen untergrundkorrigierten Detektorzählrate (counts pro Sekunde) bezüglich des Nullfeldwertes cps_0 (in %), gemessen an den Detektorpositionen 0,4 m (geschlossene Rechtecke), 4 m (offene Kreise) und 12 m (offene Dreiecke). Gestrichelte Linie: $cps/cps_0 = 1$. Feldwerte $\mu_0 H$ (in mT): 0, 30, 60, 100, 300, 600, 1000, 2500, 5000.

tet. Der Kreuzungspunkt der Kurven liegt bei ca. $0,15 \text{ nm}^{-1}$. Die Feldabhängigkeit des Streuquerschnitts in den unterschiedlichen q -Bereichen ist in Abbildung 4.27(b) anhand der relativen totalen Detektorzählrate gezeigt. Dafür wurden alle innerhalb der Messzeit von 100 s auf dem Detektor registrierten Zählereignisse addiert. Die verwendeten Detektorpositionen von 0,4 m, 4 m und 12 m entsprechen, unter Berücksichtigung eines Offsets durch Streunase und Kryomagnet, q -Bereichen von $0,35 - 1,65 \text{ nm}^{-1}$, $0,08 - 0,45 \text{ nm}^{-1}$ und $0,04 - 0,15 \text{ nm}^{-1}$. Auf diese Weise kann sehr schnell ein unbekannter Parameterraum abgefragt und ein allgemeiner Trend festgestellt werden. Im vorliegenden Fall wurde die Zählrate zusätzlich mithilfe einer Leermessung bezüglich des Untergrundes korrigiert².

Da eine Untersuchung der paramagnetischen Streuung von nanokristallinem Gd nicht unmittelbar im Fokus dieser Arbeit liegt, wurde dazu kein vollständiger Datensatz erhoben und die hier gezeigten Ergebnisse sind lediglich als ein *proof of principle* anzusehen. An

²Bei 300 K ist die Transmission $\tau = 0,184 \pm 0,005$ im Rahmen des Fehlers feldunabhängig

den Daten kann deshalb auch noch keine quantitative Analyse durchgeführt werden. Zu diesem Zweck sollte $d\Sigma/d\Omega(q)$ bei mindestens zwei Temperaturen und Korngrößen sowie für eine ganze Reihe von Magnetfeldern vorliegen [101]. Eine kurze qualitative Diskussion kann aber in Analogie zu Tb geführt werden.

Die an nanokristallinem Tb bei 240 K, 260 K und 280 K beobachtete Reduktion des paramagnetischen SANS-Querschnitts bei großen q wurde in [101] mit der Unterdrückung der kritischen Streuung an dynamischen Spinfluktuationen begründet. Auch im Fall von Gd erscheint dies plausibel, insbesondere da die Messung bei einer Temperatur von 300 K, also in der Nähe des Einkristallwerts der Curie-Temperatur $T_C = 293$ K, durchgeführt wurde. In nanokristallinem Gd ist dieser Wert üblicherweise um ca. 10 – 20 K reduziert [31]. Das ist auch mit Blick auf die Interpretation der Ergebnisse bei kleinen Impulsüberträgen von Interesse, da die Gd-Daten somit hinsichtlich des Temperaturbereichs mit den Messungen an Tb vergleichbar sind, dessen antiferromagnetische Néel-Temperatur bei $T_N = 230$ K liegt [16]. Die Tatsache, dass der SANS-Querschnitt von nanokristallinem Tb im paramagnetischen Temperaturbereich für kleine Impulsüberträge zwischen 0 T und 5 T um mehr als eine Größenordnung ansteigt, lässt sich anhand der bekannten Anisotropie des Suszeptibilitätstensors verstehen. Diese ist eine Folge der außerordentlich hohen magnetokristallinen Anisotropie [18], welche im ferromagnetischen Zustand die Magnetisierung in der Basalebene des hcp-Gitters hält, und auch oberhalb von T_N eine Ausrichtung der Spins in Richtung der kristallographischen c-Achse erschwert [102]. Das hat im nanokristallinen Material die Konsequenz, dass mit Anlegen eines Magnetfeldes und zunehmender Ausrichtung der Spins in benachbarten Körnern eine in Betrag und Richtung verschiedene mittlere Magnetisierung induziert wird, da deren c-Achsen in der Regel unterschiedlich orientiert sind. Dies gibt Anlass zu einem magnetischen Streukontrast und somit zu einem SANS-Signal, dessen Intensität mit zunehmender lokaler Magnetisierung ansteigt. Letztere ist für Paramagneten in erster Näherung proportional zur Feldstärke. Basierend auf dieser Modellvorstellung wurde ein Ausdruck hergeleitet, der den magnetischen Streuquerschnitt mit den Einträgen χ_{11} und χ_{33} des diagonalen Suszeptibilitätstensors verknüpft und die Ergebnisse sehr gut beschreibt [101]. Für feste Impulsüberträge q ergibt sich mit einem feldunabhängigen nuklearen Beitrag $d\Sigma_{\text{nuk}}/d\Omega$ der Zusammenhang $d\Sigma/d\Omega = d\Sigma_{\text{nuk}}/d\Omega + S_{\text{mag}}H_i^2$. Darin gilt $S_{\text{mag}} \propto (\chi_{11} - \chi_{33})^2$ und H_i bezeichnet das interne Magnetfeld.

Im Fall von Gd findet man eine ähnliche Situation vor, da im paramagnetischen Temperaturbereich bis ca. 325 K eine positive Anisotropiekonstante K_1 vorhanden ist [17]. Es liegt also eine uniaxiale Anisotropie der paramagnetischen Suszeptibilität mit einer bevorzugten Richtung entlang der c-Achse vor, welche für höhere Temperaturen verschwindet [79, 81]. Deshalb erscheint es plausibel, den an nanokristallinem Gd bei 300 K beobachteten An-

stieg von $d\Sigma/d\Omega$ im Bereich kleiner q ebenfalls auf eine feldinduzierte Magnetisierung zurückzuführen, welche sich in Betrag und Orientierung in benachbarten Körnern unterscheidet. Man findet bei $q = 0,02 \text{ nm}^{-1}$ zwischen 0 T und 5 T eine Änderung um den Faktor 2. Der Effekt ist in Gd demnach wesentlich kleiner als in Tb, womit aufgrund der um ca. zwei Größenordnungen geringeren magnetokristallinen Anisotropieenergiedichte des Gd-Einkristalls zu rechnen ist. Aus dem selben Grund kann eine Sättigung des Intensitätsanstiegs bei kleinen bis mittleren Feldern erwartet werden. Bemerkenswert an den paramagnetischen SANS-Messungen an nanokristallinem Gd sind, neben der Existenz des *crossovers* selbst, deshalb vor allem zwei Punkte. Zum einen zeigen die vorhandenen Datenpunkte keine erkennbare quadratische H_i -Abhängigkeit des Streuquerschnitts, und zum anderen wird eine Feldabhängigkeit zwischen 1–5 T beobachtet. Der erste Befund gibt einen Feldbereich von 0–100 mT für eine genauere Studie im Rahmen des oben diskutierten Modells vor. Hinsichtlich des zweiten Punktes ist zwar auch die bekannte Feldabhängigkeit der Anisotropie in der Umgebung von T_C zu berücksichtigen, als mögliche Erklärung für den beobachteten Intensitätsanstieg bei hohen Feldern bietet sich jedoch in erster Linie eine Modifikation der magnetokristallinen Anisotropie in nanokristallinem Gd an, beispielsweise in Form einer durch Korngrenzen induzierten effektiven Anisotropie [36, 85, 100].

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Spinstruktur von nanokristallinem Gadolinium untersucht. Nanokristalline Festkörper sind Polykristalle mit einer mittleren Kristallitgröße D im Bereich von 10–100 nm. Sie zeichnen sich durch einen besonders hohen Volumenanteil V_{GB} an internen Grenzflächen aus, welcher im reziproken Zusammenhang $V_{\text{GB}} \propto D^{-1}$ mit der mittleren Kristallitgröße steht. Darüber hinaus ist in nanokristallinen Materialien die kristalline Ordnung keineswegs langreichweitig, wie dies im Einkristall oder innerhalb der einzelnen Kristallite eines grobkristallinen Festkörpers der Fall ist. Vielmehr wechselt die Orientierung der kristallographischen Achsen entsprechend dem Abstand benachbarter Korngrenzen auf einer Längenskala von wenigen 100 Å.

Eine Untersuchung des Einflusses der Nanokristallinität auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang von Gd hatte eine korngrößenabhängige Reduktion der Curietemperatur zum Ergebnis [35]. Diese wurde im Wesentlichen mit einer gestörten Kopplung der atomaren Spins im Bereich der Korngrenzen begründet. Eine solche Störung wurde aufgrund der in Gd vorherrschenden RKKY-Wechselwirkung vermutet, da diese in Stärke und Vorzeichen vom interatomaren Abstand abhängt [20], und vor allem für Korngrenzenatome mit erheblichen Abstandsfluktuationen zu rechnen ist.

Im ferromagnetischen Bereich kann eine Störung der oben beschriebenen Art ebenfalls Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Gd haben. Ein Effekt der zufälligen Orientierung der leichten Magnetisierungsrichtung einzelner Kristallite (*random anisotropy*) ist zusätzlich denkbar. Es stellt sich also die Frage, welche Bedeutung die genannten Defekte der atomaren Mikrostruktur von Gd für den ferromagnetischen Zustand tatsächlich haben. Dies ließe sich hervorragend untersuchen, sollte es möglich sein, die magnetische

Mikrostruktur von nanokristallinem Gd direkt zu charakterisieren. Die einzige etablierte Methode hierfür ist die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), da diese einen Zugang zur Spinstruktur im Volumen der Probe und gleichzeitig auf der interessanten Längenskala von 1 – 100 nm liefert. In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte auf dem Gebiet der magnetischen SANS an nanokristallinen Festkörpern erzielt und von den vier bei Raumtemperatur ferromagnetischen Elementen Fe, Co, Ni und Gd wurden bereits die drei Übergangsmetalle untersucht [37]. Gerade Gd als Vertreter der Seltenen Erden fehlte jedoch bisher in dieser Reihe. Der Grund hierfür ist der außerordentlich hohe Neutronenabsorptionsquerschnitt von Gd in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung. Bislang war daher eine direkte Untersuchung der Spinstruktur von nanokristallinem Gd auf der relevanten Längenskala nicht möglich. Ziel dieser Arbeit war es, eine solche Studie auf Basis des Isotops ^{160}Gd erstmals durchzuführen. Welche Signatur die mit den Korngrenzen verbundene atomare Unordnung in der ferromagnetischen Spinstruktur von nanokristallinem Gd hinterlässt, ist dabei die zentrale Fragestellung.

Die Probenherstellung wurde mittels Edelgaskondensation durchgeführt. Dabei wurde das Ausgangsmaterial unter Heliumatmosphäre verdampft, die durch Kondensation und Koagulation entstandenen Nanopartikel an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Walze gesammelt und *in situ* zu einer Tablette verpresst. Die gemessene Dichte liegt bei 98 – 99 % des Einkristallwertes. Zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße D der nanokristallinen Gd-Proben wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen und die Breite der Reflexe ausgewertet. Durch sukzessives Anlassen bei verschiedenen Temperaturen wurde gezieltes Kornwachstum induziert und so die mittlere Kristallitgröße einzelner Proben schrittweise erhöht.

Zur magnetischen Charakterisierung wurden im Rahmen dieser Arbeit detaillierte Messungen der korngrößenabhängigen Koerzitivfeldstärke H_C von nanokristallinem Gd durchgeführt. Man findet über den größten Teil des untersuchten Temperaturbereichs von 5 – 300 K, und hier insbesondere bei tiefen Temperaturen, eine deutliche Reduktion von H_C mit steigender Korngröße. Lediglich bei höheren Temperaturen um 250 K wird zunächst ein leichter Anstieg der Koerzitivfeldstärke beobachtet, welche nach weiterem Anlassen wieder sinkt. Es ist also in nanokristallinem Gd keine ausgeprägte Reduktion der effektiven magnetokristallinen Anisotropie aufgrund von Austauschkopplung über mehrere Körner zu verzeichnen, wie dies im Zuge des „*random anisotropy*“-Modells für einige andere nanokristalline Materialien beschrieben wurde [12]. Ein Beitrag dieses Effekts zum Verlauf von H_C bei höheren Temperaturen ist zwar möglich, die Messdaten sind jedoch auch durch die bereits bekannte Reduktion der Curietemperatur im nanokristallinen Zustand erklärbar [31].

Die Ergebnisse magnetometrischer Messungen bei mittleren und hohen Magnetfeldern zeigen eine Reduktion der makroskopischen Magnetisierung von nanokristallinem Gadolinium im Vergleich zum Einkristall. Diese wird bis hin zum höchsten verfügbaren Feld von 9 T beobachtet und ist proportional zu D^{-1} . Da der Volumenanteil an Korngrenzen eine identische Korngrößenabhängigkeit aufweist, kann dies als deutlicher Hinweis auf die Existenz von korngrenzeninduzierter Spinunordnung in nanokristallinem Gd gewertet werden.

Die SANS-Messungen an nanokristallinem ^{160}Gd wurden am GKSS Forschungszentrum Geestacht bei Hamburg sowie am Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz im Rahmen mehrerer Messzeiten durchgeführt. In Übereinstimmung mit der Anreicherung des verwendeten Ausgangsmaterials von 98,6 % lag die Transmission der Proben bei ca. 20 %. Von den beiden in der SANS eingesetzten ^{160}Gd Proben wurde eine ausschließlich im wie hergestellten Zustand vermessen ($D = 21 \text{ nm}$). Um die Korngrößenabhängigkeit der magnetischen Mikrostruktur von nanokristallinem Gd zu untersuchen, wurde die zweite Probe schrittweise bis in den grobkristallinen Zustand angelassen. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 5 – 300 K und bei Magnetfeldern $\mu_0 H$ von 0 – 5 T durchgeführt.

Der zweidimensionale SANS-Querschnitt $d\Sigma/d\Omega(\vec{q})$ von nanokristallinem Gd im ferromagnetischen Bereich zeigt, je nach angelegtem Magnetfeld, mehrere Arten der Anisotropie. Neben der bekannten $\sin^2 \theta$ -artigen Anisotropie, wie sie im Hochfeldfall auftritt, wurde bei kleinen Feldern um 60 mT eine $\cos^2 \theta$ -förmige Anisotropie beobachtet, wobei θ den Winkel zwischen dem Magnetfeld \vec{H} und dem Streuvektor \vec{q} bezeichnet. Diese wird in der neuesten Literatur beschrieben und mit Spinfehlorientierung, also Abweichungen der lokalen Magnetisierung $\vec{M}(\vec{x})$ von der makroskopischen Magnetisierungsrichtung $\langle \vec{M} \rangle$, in Verbindung gebracht [37, 41, 42]. Ein solcher Zusammenhang wird unmittelbar durch Betrachtung des theoretischen Ausdrucks für den allgemeinen SANS-Querschnitt in der gängigen Streugeometrie plausibel [14]. In nanokristallinem Gadolinium kennzeichnet diese Art der Anisotropie die Annäherung an den remanenten Zustand. Der mit einer Elongation des Streubildes in Feldrichtung verknüpfte q -Bereich belegt die Existenz von Spinfehlorientierung, welche über eine Distanz von 20 – 30 nm korreliert ist. Die magnetokristalline Anisotropie innerhalb der einzelnen Körner ist die naheliegende Ursache.

Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung einer kleeblattförmigen Anisotropie $\propto \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ im Streubild bei mittleren Feldern um 300 mT. Der Vergleich mit dem theoretischen Ausdruck für $d\Sigma/d\Omega$ legt eine starke Ortsabhängigkeit der Komponente $M_z(\vec{x})$ der Magnetisierung in Feldrichtung nahe, welche gleichzeitig mit räumlichen Variationen von $M_y(\vec{x})$ auftritt. Es wird im Zusammenhang mit der Kleeblattanisotropie außerdem eine θ -Abhängigkeit der M_y -Komponente vermutet. Das Kleeblatt wurde für alle nanoskaligen Korngrößen D in einem Bereich $q \leq 2\pi/D$ im Streuquerschnitt beobachtet und ist in der

grobkristallinen Probe nicht mehr erkennbar. Die Ergebnisse können analog zur dipolfeldinduzierten Spinfehlorientierung in nanokristallinem porösem Fe und der nanokristallinen Legierung Nanoperm ($\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}$) interpretiert werden [14, 50]. In nanokristallinem Gadolinium ist das Kleeblatt jedoch, im Unterschied zu den beiden zuvor genannten Materialien, als eine Signatur der Spinunordnung im Bereich der Korngrenzen anzusehen. Die Existenz dieser Besonderheit im Streuquerschnitt steht in Übereinstimmung mit der Vermutung einer weitgehend zufälligen Orientierung der magnetischen Momente im inneren Korngrenzenbereich, verursacht durch die lokale kristallographische Unordnung und eine damit verbundene gestörte Austauschkopplung [35, 36]. Die Kleeblattanisotropie ist auch Gegenstand der ersten Veröffentlichung von Daten aus dieser Arbeit [89].

Der radial gemittelte Streuquerschnitt $d\Sigma/d\Omega(q)$ weist eine erhebliche Magnetfeldabhängigkeit mit Änderungen um bis zu zwei Größenordnungen auf. Dies ist auf die Existenz von starker nanoskaliger Spinfehlorientierung zurückzuführen und spiegelt Veränderungen in der Spinstruktur bei Variation der Feldstärke wider. Auffällig ist insbesondere die Abnahme der Intensität mit steigendem Feld im Bereich der größten Impulsüberträge q , welche zeigt, dass korrelierte Spinunordnung auf einer Längenskala von nur wenigen Nanometern vorhanden ist. Messungen bei 5 K und 78 K zeigen sehr ähnliche Ergebnisse, wohingegen die magnetische Streuung bei 250 K aufgrund der geringen Magnetisierung deutlich schwächer ausfällt. Die Vergrößerung der Kristallstruktur durch Anlassen hat eine Zunahme der Intensität bei kleinen und eine Abnahme bei großen Impulsüberträgen q zur Folge, entsprechend einer Reduktion des Volumenanteils an Korngrenzen und einem Anstieg der mittleren Kristallitgröße.

Durch die Berechnung und Auswertung der Korrelationsfunktion der Spinfehlorientierung $C(r)$ wurden zusätzliche Informationen aus den Daten extrahiert, welche die bisherige Sichtweise bestätigen und die Ergebnisse weiter quantifizierbar machen. Die beiden wesentlichen Parameter sind dabei die Korrelationslänge der Spinfehlorientierung L_C und der Wert $C(0)$ der Korrelationsfunktion für $r \rightarrow 0$. Die Größe L_C stellt dabei ein Maß für die Distanz im Realraum dar, auf der eine Störung in der Spinstruktur abklingt, und $C(0)$ ist identisch mit der mittleren quadratischen Abweichung der Magnetisierung und somit ein Maß für die gesamte vorhandene Spinfehlorientierung. Die an Korngrößen von 21 nm, 35 nm und 95 nm bei 78 K gemessenen Ergebnisse für L_C liegen bei 7 nm, 9 nm und 17 nm im Nullfeld sowie zwischen 4 – 6 nm bei 1 T. Alle Werte sind somit deutlich kleiner als die mittlere Kristallitgröße. Dies trifft auch auf die Messungen bei 5 K und 250 K zu. Eine mögliche Glättung der Spinstruktur über mehrere benachbarte Kristallite aufgrund der Austauschkopplung wird nicht beobachtet. Die mittlere quadratische Magnetisierungsfluktuation $C(0)$ nimmt im Zuge einer Unterdrückung von Spinfehlorientierung

mit zunehmendem Feld ab. In der Korngrößenabhängigkeit von $C(0)$ ist zunächst keine klare Entwicklung zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung der Korrelationsfunktion fällt jedoch auf, dass $C(r)$ zwei charakteristische Längenskalen L_1 und L_2 enthält. Diese und die zugehörigen Gewichte C_1 und C_2 wurden über eine Anpassung durch die Summe zweier Exponentialfunktionen unter der Bedingung $C_1 + C_2 = C(0)$ extrahiert [74]. Es ergibt sich ein L_1 zwischen 6 – 11 nm im Nullfeld und 4 – 5 nm bei 1 T. Die Werte für L_2 liegen im Bereich von 20 – 35 nm. Mit zunehmender Korngröße sinkt das mit der kleineren Korrelationslänge verknüpfte Gewicht C_1 , während C_2 ansteigt. Diese Ergebnisse zeigen die besondere Rolle der Korgrenzen als dominante Quelle der Spinfehlorientierung in nanokristallinem Gd und ermöglichen es, die damit verbundene charakteristische Länge L_1 anzugeben. Die zweite Korrelationslänge L_2 wird mit der magnetokristallinen Anisotropie der einzelnen Körner in Verbindung gebracht. In der ersten nanokristallinen ^{160}Gd Probe mit $D = 21$ nm liegt L_2 in der Tat im Bereich der mittleren Kristallitgröße. Dies ist für die zweite, angelassene Probe mit Korngrößen von 35 nm und 95 nm nicht der Fall. Es wurde in dieser Probe jedoch eine signifikante Stapelfehlerdichte nachgewiesen. Die gefundene Übereinstimmung des mittleren Stapelfehlerabstandes mit der Korrelationslänge L_2 ist als Hinweis auf eine Beschränkung der Störung der Magnetisierung durch das Anisotropiefeld auf den Bereich zwischen benachbarten Stapelfehlern zu werten.

5.2 Ausblick

Im Zuge der vorliegenden Studie wurden einzelne SANS-Messungen im paramagnetischen Temperaturbereich bei 300 K durchgeführt. Man findet hier einen Anstieg der Streuintensität im Bereich kleiner q mit steigendem Feld, was einen „*crossover*“ der Streukurven zur Folge hat. Ein solches eher ungewöhnliches Ergebnis wurde zuvor auch an nanokristallinem Tb beobachtet und konnte dort auf die zufällige Orientierung des paramagnetischen Suszeptibilitätstensors innerhalb der einzelnen Kristallite zurückgeführt werden, welche eine Erhöhung des Streukontrasts zwischen den Körnern mit steigendem Feld zur Folge hat [101]. Im Fall von Gd steht die Beobachtung des „*crossovers*“ in Übereinstimmung mit einer nicht verschwindenden magnetokristallinen Anisotropieenergie oberhalb von T_C . Da diese relativ klein ist, fällt der Intensitätsanstieg erwartungsgemäß schwächer aus als in Tb. Der Effekt sollte jedoch bereits bei kleinen Feldern in die Sättigung übergehen. Bemerkenswert ist deshalb die Tatsache, dass die Messdaten einen Anstieg der Intensität zwischen 1 – 5 T bei kleinen Impulsüberträgen zeigen. Dies kann als Hinweis auf eine erhöhte effektive Anisotropie, beispielsweise im Zusammenhang mit den Korgrenzen, gesehen werden. Eine

detaillierte Studie der feldabhängigen paramagnetischen Streuung könnte zum Verständnis zusätzlicher Anisotropiebeiträge in nanokristallinem Gd beitragen und sollte sowohl korngrößen- als auch temperaturabhängige Messungen beinhalten.

Ein Problem im Zusammenhang mit der Analyse der Spinstruktur eines Ferromagneten über Streumethoden ist der Verlust der Phaseninformation, aufgrund dessen eine direkte Rekonstruktion der Magnetisierungsverteilung im Realraum aus den Streudaten nicht möglich ist. In Studien der atomaren Mikrostruktur nanokristalliner Materialien, beispielsweise im Zuge der Untersuchung mechanischer Eigenschaften, wurde daher der umgekehrte Weg gewählt und aus molekulardynamischen Simulationen gewonnene Atompositionen als Ausgangsbasis zur Berechnung von Röntgendiffraktogrammen genutzt [56]. Der Vergleich mit experimentellen Streudaten liefert dann wertvolle Informationen über das untersuchte System. Ein solcher Ansatz ist auch im Fall der magnetischen SANS sehr vielversprechend. Der Vergleich des aus einer simulierten magnetischen Mikrostruktur berechneten SANS-Querschnitts mit experimentellen Daten könnte Aufschluss über die *a priori* unbekannten Materialparameter im Bereich der Korngrenzen geben. Mikromagnetische Simulationen eines realistischen dreidimensionalen Korngefüges genügender Ausdehnung unter expliziter Berücksichtigung der Korngrenzen sind allerdings mit erheblichem numerischem Aufwand verbunden [8, 15]. Es ist daher eine Kooperation auf diesem Gebiet mit Dr. D. Berkov, Jena, geplant.

Eine der neuesten Entwicklungen im Bereich der magnetischen SANS ist die Polarisationsanalyse [91–93]. Streubeträge entgegengesetzter Polarisationsrichtung werden dabei unter Verwendung eines ^3He -Spinfilters getrennt detektiert. Ein polarisierter Primärstrahl ist zwar bereits heute an vielen Instrumenten verfügbar, es konnte bisher in der SANS jedoch nicht zwischen „*spin-flip*“- und „*non-spin-flip*“-Streuung unterschieden werden. Der spinaufgelöste nukleare und magnetische SANS-Querschnitt in der gängigen Streugeometrie zeigt einige neuartige Anisotropien, welche in Abhängigkeit von der relativen Stärke der nuklearen und magnetischen Streuung auf dem Detektor beobachtet werden können [94]. Zur Untersuchung magnetischer Materialien ergeben sich dadurch vielfältige Möglichkeiten. Im Bezug auf SANS-Messungen an nanokristallinem ^{160}Gd ist eine Polarisationsanalyseoption besonders interessant. Aufgrund der vergleichsweise geringen Curietemperatur wäre es ohne das Risiko von Kornwachstum möglich, den Betrag der Fouriertransformierten $\tilde{N}(\vec{q})$ der nuklearen Streulänge aus einer Messung im paramagnetischen Bereich zu bestimmen [41]. In Kombination mit Messungen im ferromagnetischen Bereich könnte dann separat auf die Fourierkomponenten \tilde{M}_x , \tilde{M}_y und \tilde{M}_z geschlossen werden und es ließen sich dadurch zusätzliche Informationen über die dreidimensionale Anordnung der Spins in der Umgebung der Korngrenzen gewinnen.

Anhang A

Streulänge und Absorptionsquerschnitt einer Isotopenmischung

Die nukleare Streulänge b_n , wie sie in Gleichung 3.10 verwendet wird, ist im Fall eines Isotopengemischs durch

$$b_n = \sum_i c_i b_{n,i} \quad (\text{A.1})$$

gegeben, wobei c_i und $b_{n,i}$ den Stoffmengenanteil und die gebundene kohärente nukleare Streulänge des i -ten Isotops bezeichnen [64]. Mit dem Imaginärteil b_n'' der nuklearen Streulänge ist der Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k} b_n'' \quad (\text{A.2})$$

verknüpft, welcher über $k = 2\pi/\lambda$ von der Neutronenwellenlänge abhängt. Dagegen ist die Größe b_n selbst, abgesehen von dem Spezialfall resonanter Streuung, weitgehend von λ unabhängig. Die nuklearen Streulängen der Gd-Isotope sowie die im Rahmen der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) in dieser Arbeit verwendete Isotopenzusammensetzung ist in Tabelle A.1 angegeben. Es ergeben sich mit den Gleichungen A.1 und A.2 die Werte $b_n = 9.12 - i 0.18 \text{ fm}$ und $\sigma_a = 640,98 \text{ barn}$. Zur Berechnung der Transmission τ einer Probe der Dicke d unter der Annahme, dass deren Wert allein durch die nukleare Absorption bestimmt ist, muß der Absorptionsquerschnitt σ_a nach Gleichung A.2 von λ_0 auf die verwendete Wellenlänge λ umskaliert werden, und es folgt

$$\tau = \exp \left(-\frac{\lambda}{\lambda_0} \sigma_a \rho_a d \right), \quad (\text{A.3})$$

worin ρ_a für die Anzahl der Atomkerne pro Einheitsvolumen steht [65]. Neben b_n geht auch die magnetische Streulänge $b_m = 2,7 \times 10^{-15} \text{ m} f \mu_a / \mu_B$ in den Neutronenstreuquerschnitt eines magnetischen Materials ein, wobei im Kleinwinkelbereich der atomare Formfaktor $f = 1$ gesetzt werden kann. Mit einem magnetischen Moment von $\mu_a = 7,63 \mu_B$ pro Atom in Einheiten des Bohr'schen Magnetons ergibt sich die magnetische Streulänge von Gd zu $b_m = 20,6 \text{ fm}$.

Mithilfe der beiden Größen b_n und b_m lässt sich darüber hinaus der Brechungsindex n für Neutronen der Wellenlänge λ berechnen [43]. Dieser hängt in ferromagnetischen Materialien von der relativen Orientierung der Polarisationsrichtung des Neutrons zur Magnetisierungsrichtung ab und ist gegeben durch

$$n^2 = 1 - \frac{\rho_a \lambda^2}{\pi} (b_n \pm b_m). \quad (\text{A.4})$$

In der Theorie der Kleinwinkelstreuung wird der Brechungsindex zwar nicht benötigt, es kann damit aber eine grobe Abschätzung zu deren Anwendbarkeit auf experimentelle Ergebnisse durchgeführt werden [43]. Dazu betrachtet man ein Partikel mit Radius R . Gilt $\Phi \ll 1$ für die Phasendifferenz

$$\Phi = \frac{4\pi}{\lambda} (1 - n) R \quad (\text{A.5})$$

zwischen Neutronen, die sich im Vakuum bewegen und solchen, die das Partikel passieren, so findet überwiegend Diffraktion statt, was in der Kleinwinkelstreuung im Allgemeinen vorausgesetzt wird. Für $\Phi \gg 1$ ist dagegen mit Refraktion zu rechnen, und es gelten die Gesetze der geometrischen Optik. Ist in einem System eine Vielzahl von makroskopischen Domänen mit unterschiedlichem Brechungsindex vorhanden, kann eine Verbreiterung des Primärstrahls durch Mehrfachbrechung auftreten, die von der klassischen Kleinwinkelstreuung unterschieden werden muss. Unter der Annahme, dass die magnetische Domänengröße der Partikelgröße $D = 2R$ entspricht, lässt sich mit der Bedingung $\Phi < 0,1$ für den Bereich der Diffraktion eine Partikelgröße abschätzen, oberhalb derer Refraktionseffekte signifikant werden können. Man findet für Gd basierend auf dieser Überlegung einen Wert von $D \approx 200 \text{ nm}$. Liegt die mittlere Korngröße einer polykristallinen Gd-Probe deutlich darüber, so sollte eine Interpretation von Messdaten im ferromagnetischen Temperaturbereich nicht ausschließlich auf Basis der Theorie der Kleinwinkelstreuung erfolgen.

ANHANG A. STREULÄNGE UND ABSORPTIONSQUERSCHNITT EINER ISOTOPENMISCHUNG

Nukleonenzahl	Isotopenkonzentration c	Streulänge b_n (fm)
152	0	10
154	0	10
155	0.002	$6 - i 17$
156	0.002	6,3
157	0.002	$- 1,14 - i 71,9$
158	0.008	9
160	0.986	9,15

Tabelle A.1: Nukleare Streulängen b_n der Gd-Isotope für thermische Neutronen mit einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 1,8 \text{ \AA}$ [64]. Die Größe c bezeichnet den Stoffmengenanteil der Kerne des jeweiligen Isotops. Dieser ist für das in der SANS verwendete Material angegeben und wurde zur Berechnung der mittleren Streulänge sowie des Absorptionsquerschnitts verwendet (siehe Gleichungen A.1 und A.2).

ANHANG A. STREULÄNGE UND ABSORPTIONSQUERSCHNITT EINER ISOTOPENMISCHUNG

Anhang B

Beitrag der Korngrenzen zur makroskopischen Magnetisierung

Da in nanokristallinen Festkörpern ein erheblicher Volumenanteil an Korngrenzen vorhanden ist [52], kann im Fall einer reduzierten spontanen Magnetisierung M_{GB} der Korngrenzen auch der Wert der makroskopischen spontanen Magnetisierung $M_{\text{nk}} = m/V$ einer nanokristallinen Probe im Vergleich zum Einkristall deutlich geringer ausfallen. Dabei bezeichnet m den Betrag des magnetischen Moments und V das Volumen der Probe. Es wird im Folgenden angenommen, dass diese sich in einem homogenen, domänenfreien Zustand befindet. Eine Beziehung für die Korngrößenabhängigkeit der relativen Reduktion $\Delta M/M = (M_{\text{gk}} - M_{\text{nk}})/M_{\text{gk}}$ der Magnetisierung im nanokristallinen Material verglichen mit dem grobkristallinen Referenzzustand wird hier anhand der stereologischen Identität

$$\frac{A_{\text{GB}}}{V} = \frac{2}{L_{\text{A}}}, \quad (\text{B.1})$$

hergeleitet, welche die gesamte im Probenvolumen vorhandene Korngrenzenfläche A_{GB} mit der mittleren flächengewichteten Säulenlänge L_{A} als einem Maß für die mittlere Korngröße in Zusammenhang bringt [57, 103]. Dazu geht man vom magnetischen Moment der Probe

$$m = m_{\text{G}} + m_{\text{GB}} \quad (\text{B.2})$$

aus, welches sich aus den Beiträgen m_{G} und m_{GB} der Körner und der Korngrenzen zusammensetzt. Nimmt man zusätzlich eine Korngrenzdicke δ an, so ergibt sich ein Teilvolumen $V_{\text{GB}} = \delta A_{\text{GB}}$ der Korngrenzen, welches über $V = V_{\text{G}} + V_{\text{GB}}$ mit dem von den Körnern eingenommenen Volumen V_{G} zusammenhängt. Unter Verwendung von Gleichung B.1 folgt für

M_{nk} aus Gleichung B.2

$$\begin{aligned}
 m/V &= M_G \frac{V_G}{V} + M_{GB} \frac{V_{GB}}{V} \\
 &= M_G \frac{V - V_{GB}}{V} + M_{GB} \delta \frac{A_{GB}}{V} \\
 &= M_G \left(1 - \frac{2\delta}{L_A}\right) + M_{GB} \frac{2\delta}{L_A},
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

wobei $m_x = M_x V_x$ mit $x \in \{G, GB\}$ benutzt wurde. Man erhält für $L_A \rightarrow \infty$ im grobkristallinen Zustand $M_{gk} = M_G$, welches als identisch mit dem Einkristallwert angenommen wird. Die relative Reduktion der Magnetisierung $\Delta M/M$ ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned}
 \frac{M_{gk} - M_{nk}}{M_{gk}} &= \frac{M_G - M_G (1 - 2\delta/L_A) - M_{GB} 2\delta/L_A}{M_G} \\
 &= \frac{M_G 2\delta/L_A - M_{GB} 2\delta/L_A}{M_G} \\
 &= \frac{2\delta}{L_A} \left(1 - \frac{M_{GB}}{M_G}\right).
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

Der Einfluss von Tripellinien und Quadrupelpunkten wird hier vernachlässigt. Das Ergebnis der Rechnung lässt sich auch durch den mittleren volumengewichteten Korndurchmesser D ausdrücken (siehe Abschnitt 2.3). Unter der Annahme von sphärischen Kristalliten und einer Log-Normalverteilung der Korngrößen

$$g(D) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} D \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(D/D_0)^2}{\ln \sigma} \right) \right] \tag{B.5}$$

mit einer Breite von $\sigma = 1,7$ und dem Median D_0 gilt nach [57]

$$L_A = \frac{2}{3} \exp(-\ln^2 \sigma) D \approx 0,5 D. \tag{B.6}$$

Damit ergibt sich die relative Reduktion der Magnetisierung im Korngrenzenbereich zu

$$\frac{M_{GB}}{M_G} = 1 - \frac{\Delta M}{M} \frac{D}{4\delta}. \tag{B.7}$$

Die beiden Beziehungen B.4 und B.7 beinhalten zusätzlich zu den oben gemachten Annahmen die Näherung verschwindenden Exzessvolumens, welches aufgrund reduzierter Dichte im Bereich der Korngrenzen vorhanden sein kann [52, 104]. Diese Einschränkung fällt weg, wenn statt der Volumenmagnetisierung in B.4 und B.7 die auf die Masse bezogene Magnetisierung verwendet wird. Die Herleitung verläuft nach Eliminierung des Exzessvolumens analog.

Anhang C

Abschätzung der Stapelfehlerdichte eines hcp-Kristalls

In einer hexagonal dichtestgepackten Gitterstruktur (hcp) werden nach [105] drei verschiedene Stapelfehler unterschieden. Die ideale Reihenfolge der Atomlagen des Einkristalls ABAB in c-Richtung ist für die Stapelfehler S_1 , S_2 und S_3 auf die folgende Weise verändert:



S_2 kann direkt durch eine einzelne Partialversetzung¹ P1 ab der mit | gekennzeichneten Position erzeugt werden und wird im Folgenden wie in [106] als Deformationsfehler bezeichnet. Dagegen ist für S_1 und S_3 eine Reihe aufeinanderfolgender Partialversetzungen erforderlich, sie sind aber auch durch das Fehlen (S_1) oder zusätzliche Auftreten (S_3) einer Ebene darstellbar, wie es im Zuge eines nicht perfekten Kristallwachstumsprozesses auftreten kann. Im Fall von S_1 folgt eine zusätzliche Scherung nach P2. S_1 und S_3 können außerdem durch eine einzelne Anwendung von P1 bzw. P2 in einander überführt werden, und werden daher im Folgenden unter dem Begriff Wachstumsfehler oder auch Zwillingsfehler zusammengefasst [106]. Die zweite Bezeichnung bezieht sich allerdings nicht auf die Spiegelsymmetrie eines Kristalls an Zwillingskorngrenzen, sondern auf die Art der Erzeugung durch Kaskaden von Partialversetzungen, welche für die entsprechenden Defekte in kubisch flächenzentrierten (fcc) Materialien analog verläuft [105].

Im Diffraktogramm eines hcp-Materials existiert, im Gegensatz zu dem einer fcc-Gitterstruktur, keine durch Stapelfehler verursachte relative Verschiebung von Röntgenpeaks.

¹Im hcp-Kristallgitter findet man P1: $A \rightarrow B \ B \rightarrow C \ C \rightarrow A$ und P2: $A \rightarrow C \ B \rightarrow A \ C \rightarrow B$

Da die Analyse von Stapelfehlern aus Röntgendiffraktogramm basierend auf der Warren-Averbach-Methode, welche hier prinzipiell anwendbar ist, eine sehr genau bestimmmbare Peakform im Fußbereich voraussetzt, was für Gd aufgrund des hohen fluoreszenzbedingten Untergrundes sowie der Lage der Reflexe zumeist nicht gegeben ist, wurde hier ein Weg über die gut zugängliche Halbwertsbreite gewählt [106].

Die durch Stapelfehler verursachte Verbreiterung eines Röntgenreflexes, welcher durch Streuung an der Netzebenenschar mit den Miller'schen Indizes (hkl) zustande kommt, kann im Fall des hcp-Gitters durch

$$l \text{ gerade : } B_{2\theta}^0 = (360/\pi^2) \tan \theta |l| (d/c)^2 (3\alpha + 3\beta), \quad (C.4)$$

$$l \text{ ungerade : } B_{2\theta}^0 = (360/\pi^2) \tan \theta |l| (d/c)^2 (3\alpha + \beta), \quad (C.5)$$

beschrieben werden, wenn die Bedingung $h - k = 3N \pm 1$ mit einer beliebigen ganzen Zahl N erfüllt ist [106]. Ist das nicht der Fall, so bleibt die Breite des entsprechenden Peaks von Stapelfehlern unbeeinflusst. In die Gleichungen C.4 und C.5 gehen neben dem Streuwinkel θ und dem Index l auch der Netzebenenabstand d des Reflexes sowie der Gitterparameter c ein. Der Wert von d kann mit der Bragg-Gleichung aus dem Streuwinkel oder unter Verwendung der Gitterparameter a und c nach $d^{-2} = 4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2$ über die Miller-Indizes berechnet werden [106]. Die Dichte der Deformationsfehler ist mit α und die der Wachstumsfehler mit β bezeichnet.

Ein erhebliches Hindernis für die direkte Anwendung der Gleichungen C.4 und C.5 auf das Röntgendiffraktogramm nanokristalliner Materialien besteht in der Tatsache, dass diese bereits eine starke Peakverbreiterung aufgrund der geringen Kristallitgröße D sowie im Allgemeinen auch durch inhomogene Mikroverzerrungen ϵ aufweisen. Dieses Problem konnte jedoch umgangen werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

Dazu wurde zunächst eine Analyse der beiden Parameter D und ϵ nach Klug und Alexander [55] anhand der von Stapelfehlern unabhängigen Röntgenreflexe (100) , (002) , (110) , (200) , (112) und (004) durchgeführt. Anschließend wurde, ausgehend von den erhaltenen Werten, die allein aufgrund von D und ϵ zu erwartende Verbreiterung der von Stapelfehlern beeinflussten Peaks (101) , (102) , (103) , (201) , (202) und (104) in Einheiten des Streuvektors mit Betrag $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ nach

$$\delta q = \frac{4\pi K}{3D} + \sqrt{\left(\frac{4\pi K}{3D}\right)^2 + 4\epsilon^2 q^2} \quad (C.6)$$

berechnet. Darin bezeichnet $K = 0,83$ die Scherrer-Konstante für die Halbwertsbreite [56]. Das Ergebnis kann dann unter Annahme eines Lorentzprofils der Reflexe von den gemessenen Halbwertsbreiten der zu untersuchenden Peaks subtrahiert werden, welche zuvor

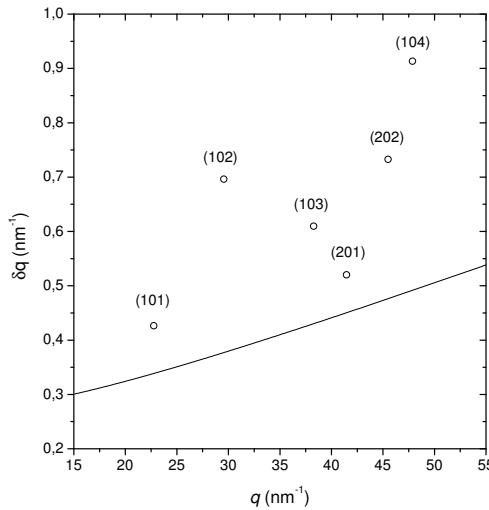


Abbildung C.1: Totale Verbreiterung der stapelfehlerbehafteten Röntgenreflexe von nanokristallinem ^{160}Gd (Probe 2, wie hergestellter Zustand). Durchgezogene Linie: nach Gleichung C.6 berechnete Verbreiterung durch Kristallitgröße und Mikroverzerrungen. Die verwendeten Werte $D = 25,4 \text{ nm}$ und $\epsilon = 0,349\%$ wurden anhand der von Stapelfehlern unbeeinflussten Peaks ausgewertet. Vorzeichen und Betrag der Differenz der Datenpunkte zu Gleichung C.6 stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Gleichungen C.4 und C.5.

bezüglich instrumenteller Verbreiterung korrigiert wurden (siehe Abbildung C.1). Diese Vorgehensweise stellt insofern eine Näherung dar, dass für den Effekt von Mikroverzerrungen auf den Intensitätsverlauf eines Röntgenreflexes in der Analyse nach Klug und Alexander eine Gaußfunktion angenommen wurde. Da aus den vorhandenen Daten je drei Werte für $a = 3\alpha + 3\beta$ und $b = 3\alpha + \beta$ extrahiert werden können, ergibt sich ein überbestimmtes Gleichungssystem für die Stapelfehlerdichten α und β . Die Ergebnisse sind in Tabelle C.1 zusammengefasst. Im Rahmen des Fehlers quantitativ nachweisbar ist nur die Zwillingsfehlerdichte β in Probe 2.

Probe	α (%)	β (%)	L_α (nm)	L_β (nm)	ϵ (%)
A, wie hergestellt	$2,1 \pm 2,7$	$1,5 \pm 3,8$	14	19	$0,45 \pm 0,22$
B, wie hergestellt	$0,9 \pm 0,9$	$3,7 \pm 1,4$	32	8	$0,35 \pm 0,08$
B, angelassen (150 °C)	$1,2 \pm 1,4$	$1,9 \pm 1,9$	24	15	$0,09 \pm 0,01$
B, angelassen (200 °C)	$-0,2 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,5$	-	24	$0,06 \pm 0,01$

Tabelle C.1: Stapelfehlerdichten in den verwendeten nanokristallinen ^{160}Gd -Proben; die Werte sind mit α für Deformationfehler und β für Wachstumsfehler bezeichnet [106]. Die mittlere Distanz zwischen zwei Stapelfehlern wurde über $L_\alpha = d_{002}/\alpha$ bzw. $L_\beta = d_{002}/\beta$ abgeschätzt, wobei d_{002} den Abstand aufeinanderfolgender Atomlagen in c-Richtung darstellt [16,87]. In der letzten Spalte ist zusätzlich der Grad an Mikroverzerrungen ϵ angegeben.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Cowburn, Property variation with shape in magnetic nanoelements, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R1 (2000).
- [2] R. Skomski, Nanomagnetics, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R841 (2003).
- [3] I. Zutic, J. Fabian und S. D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [4] S. D. Bader, Colloquium: Opportunities in nanomagnetism, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1 (2006).
- [5] P. Grünberg, D. E. Bürgler, H. Dassow, A. D. Rata und C. M. Schneider, Spin-transfer phenomena in layered magnetic structures: Physical phenomena and materials aspects, *Acta. Mater.* **55**, 1171 (2007).
- [6] G. Herzer, Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys, in *Handbook of Magnetic Materials*, herausgegeben von K. H. J. Buschow, Bd. 10, S. 415–62, Elsevier, Amsterdam (1997).
- [7] K. Suzuki und G. Herzer, Soft Magnetic Nanostructures and Applications, in *Advanced Magnetic Nanostructures*, herausgegeben von D. Sellmyer und R. Skomski, S. 365–401, Springer, New York (2006).
- [8] M. Bachmann, R. Fischer und H. Kronmüller, Simulation of Magnetization Processes in Real Microstructures, in *Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys*, herausgegeben von L. Schultz und K.-H. Müller, S. 217–236, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt (1998).
- [9] J. Fidler, T. Schrefl, S. Hoefinger und M. Hajduga, Recent developments in hard magnetic bulk materials, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S455 (2004).
- [10] R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York (2000).

- [11] H. Kronmüller und M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [12] G. Herzer, Soft Magnetic Nanocrystalline Materials, *Scripta metall. mater.* **33**, 1741 (1995).
- [13] K. Suzuki und J. M. Cadogan, Random magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline systems, *Phys. Rev. B* **58**, 2730 (1998).
- [14] A. Michels, C. Vecchini, O. Moze, K. Suzuki, P. K. Pranzas, J. Kohlbrecher und J. Weissmüller, Dipolar correlations in a nanocomposite: A neutron scattering study of Nanoperm $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}$, *Phys. Rev. B* **74**, 134407 (2006).
- [15] T. Schrefl, J. Fidler und H. Kronmüller, Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets, *Phys. Rev. B* **49**, 6100 (1994).
- [16] S. Legvold, Rare Earth Metals and Alloys, in *Ferromagnetic Materials*, herausgegeben von E. P. Wohlfarth, Bd. 1, S. 183–295, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).
- [17] C. D. Graham Jr., Some Magnetic Properties of Gd Single Crystals, *J. Appl. Phys.* **34**, 1341 (1963).
- [18] J. J. Rhyne und A. E. Clark, Magnetic Anisotropy of Terbium and Dysprosium, *J. Appl. Phys.* **38**, 1379 (1967).
- [19] K. Yosida, *Theory of Magnetism*, Springer, Berlin (1991).
- [20] J. Jensen und A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1991).
- [21] W. C. Koehler, Magnetic Properties of Rare-Earth Metals and Alloys, *J. Appl. Phys.* **36**, 1078 (1965).
- [22] I. D. Hughes, M. Däne, A. Ernst, W. Hergert, M. Lüders, J. Poulter, J. B. Staunton, A. Svane, Z. Szotek und W. M. Temmerman, Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements, *Nature* **446**, 650 (2007).
- [23] J. M. D. Coey, V. Skumryev und K. Gallagher, Is gadolinium really ferromagnetic?, *Nature* **401**, 35 (1999).

- [24] S. N. Kaul und S. Srinath, Gadolinium: A helical antiferromagnet or a collinear ferromagnet, *Phys. Rev. B* **62**, 1114 (2000).
- [25] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Erikson, D. Åberg, S. Edvardson und M. S. S. Brooks, Origin of Magnetic Anisotropy of Gd Metal, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 15720 (2003).
- [26] I. Turek, J. Kudrnovský, G. Bihlmayer und S. Blügel, Ab initio theory of exchange interactions and the Curie temperature of bulk Gd, *J. Phys.: Condens. Mater.* **15**, 2771 (2003).
- [27] C. Santos, W. Nolting und V. Eyert, Ferromagnetism and temperature-dependent electronic structure of hcp gadolinium, *Phys. Rev. B* **69**, 214412 (2004).
- [28] K. M. Döbrich, A. Bostwick, E. Rotenberg und G. Kaindl, Change of the Fermi surface of Gd metal upon magnetic ordering as seen via angle-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **81**, 012401 (2010).
- [29] 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).
- [30] S. Srinath und S. N. Kaul, Static universality class for gadolinium, *Phys. Rev. B* **60**, 12166 (1999).
- [31] D. Michels, C. E. Krill III und R. Birringer, Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress, *J. Magn. Magn. Mater.* **250**, 2003 (2002).
- [32] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier und F. Gerhardter, Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions, *Phys. Rev. B* **47**, 11571 (1993).
- [33] M. Gajdzik, T. Trappmann, C. Sürgers und H. v. Löhneysen, Morphology and magnetic properties of submonolayer Gd films, *Phys. Rev. B* **57**, 3525 (1998).
- [34] D. D. Jackson, V. Malba, S. T. Weir, P. A. Baker und Y. K. Vohra, High-pressure magnetic susceptibility experiments on the heavy lanthanides Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm, *Phys. Rev. B* **71**, 184416 (2005).

- [35] D. Michels, *Der Einfluss der Nanokristallinität auf den ferro-paramagnetischen Phasenübergang: eine Fallstudie an nanokristallinem Gadolinium*, Dissertation, Technische Physik, Universität des Saarlandes (2005).
- [36] R. Kruk, M. Ghafari, H. Hahn, D. Michels, R. Birringer, C. E. Krill III, R. Kmiec und M. Marszalek, Grain-size-dependent magnetic properties of nanocrystalline Gd, *Phys. Rev. B* **73**, 054420 (2006).
- [37] A. Michels und J. Weissmüller, Magnetic-field-dependent small-angle neutron scattering on random anisotropy ferromagnets, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 066501 (2008).
- [38] J. Weissmüller, R. D. McMichael, A. Michels und R. D. Shull, Small-Angle Neutron Scattering by the Magnetic Microstructure of Nanocrystalline Ferromagnets Near Saturation, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **104**, 261 (1999).
- [39] A. Michels, R. N. Viswanath und J. Weissmüller, Domain formation and long-range spin disorder in Vitroperm, *EPL* **64**, 43 (2003).
- [40] A. Michels, R. N. Viswanath, J. G. Barker, R. Birringer und J. Weissmüller, Range of Magnetic Correlations in Nanocrystalline Soft Magnets, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 267204 (2003).
- [41] J. Weissmüller, A. Michels, D. Michels, A. Wiedenmann, C. E. Krill III, H. M. Sauer und R. Birringer, Spin structure of nanocrystalline terbium, *Phys. Rev. B* **69**, 054402 (2004).
- [42] J. F. Löffler, H. B. Braun, W. Wagner, G. Kostorz und A. Wiedenmann, Magnetization processes in nanostructured metals and small-angle neutron scattering, *Phys. Rev. B* **71**, 134410 (2005).
- [43] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1962).
- [44] W. C. Koehler, H. R. Child, R. M. Nicklow, H. G. Smith, R. M. Moon und J. W. Cable, Spin-Wave Dispersion Relations in Gadolinium, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 16 (1970).
- [45] R. M. Moon, W. C. Koehler, J. W. Cable und H. R. Child, Distribution of Magnetic Moment in Metallic Gadolinium, *Phys. Rev. B* **5**, 997 (1972).
- [46] H. R. Child, Magnetic short-range order in Gd, *Phys. Rev. B* **18**, 1247 (1978).

- [47] C. G. Granqvist und R. A. Buhrman, Ultrafine metal particles, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
- [48] R. Birringer, H. Gleiter, H.-P. Klein und P. Marquardt, Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?, *Phys. Lett.* **102A**, 365 (1984).
- [49] B. J. Beaudry und K. A. Gschneidner, Jr., Preparation and basic properties of the rare earth metals, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, herausgegeben von K. A. Gschneidner, Jr. und L. Eyring, Bd. 1, S. 173, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1978).
- [50] A. Michels, M. Elmas, F. Döbrich, M. Ames, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher und R. Birringer, Porosity-induced spin disorder in nanocrystalline inert-gas-condensed iron, *EPL* **85**, 47003 (2009).
- [51] J. Markmann, *Mikrostrukturuntersuchungen an kaltgewalztem nanokristallinem Palladium*, Dissertation, Technische Physik, Universität des Saarlandes (2004).
- [52] R. Birringer, C. E. Krill und M. Klingel, Orientation-phase-space-averaged properties of grain boundaries, *Philos. Mag. Lett.* **72**, 71 (1995).
- [53] L. S. Zevin und G. Kimmel, *Quantitative X-ray Diffractometry*, Springer, New York (1995).
- [54] G. K. Williamson und W. H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [55] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York (1974), chapter 9.
- [56] J. Markmann, V. Yamakov und J. Weissmüller, Validating grain size analysis from X-ray line broadening: A virtual experiment, *Script. Mater.* **59**, 15–18 (2008).
- [57] C. E. Krill und R. Birringer, Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis, *Philos. Mag. A* **77**, 621 (1998).
- [58] J. A. Osborn, Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).

- [59] G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications, New York (1978).
- [60] W. Wagner und J. Kohlbrecher, Small-Angle Neutron Scattering (SANS), in *Modern Techniques for Characterizing Magnetic Materials*, herausgegeben von Y. Zhu, Kluwer Academic Publishers, Boston (2005).
- [61] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1997).
- [62] C. J. Glinka, J. G. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. J. Moyer und W. J. Orts, The 30 m Small-Angle Neutron Scattering Instruments at the National Institute of Standards and Technology, *J. Appl. Cryst.* **31**, 430 (1998).
- [63] G. D. Wignall und F. S. Bates, Absolute Calibration of Small-Angle Neutron Scattering Data, *J. Appl. Cryst.* **20**, 28 (1987).
- [64] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [65] H. Berger, Neutron Radiography, *Annu. Rev. Nucl. Sci.* **21**, 335 (1971).
- [66] O. Glatter und O. Kratky (Hg.), *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [67] K. Sköld und D. L. Price (Hg.), *Methods of Experimental Physics Vol. 23A Neutron Scattering*, Academic Press, Orlando (1986).
- [68] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1955).
- [69] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Bd. II, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [70] W. G. Williams, *Polarized Neutrons*, Clarendon Press, Oxford (1988).
- [71] R. M. Moon, T. Riste und W. C. Koehler, Polarization Analysis of Thermal-Neutron Scattering, *Phys. Rev.* **181**, 920 (1969).
- [72] O. Halpern und M. H. Johnson, On the Magnetic Scattering of Neutrons, *Phys. Rev.* **55**, 898 (1939).
- [73] D. I. Svergun und M. H. J. Koch, Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1735 (2003).

- [74] F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer und A. Michels, Grain-boundary-induced spin disorder in nanocrystalline gadolinium, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 156003 (2009).
- [75] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (2005).
- [76] 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).
- [77] K. A. McEwen, Magnetic and transport properties of the rare earths, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, herausgegeben von K. A. Gschneidner und L. Eyring, Bd. 1, S. 413–485, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1978).
- [78] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford (1997).
- [79] H. E. Nigh, S. Legvold und F. H. Spedding, Magnetization and Electrical Resistivity of Gadolinium Single Crystals, *Phys. Rev.* **132**, 1092 (1963).
- [80] J. W. Cable und E. O. Wollan, Neutron Diffraction Study of the Magnetic Behaviour of Gadolinium, *Phys. Rev.* **165**, 733 (1968).
- [81] 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**, 2731 (1989).
- [82] F. J. Darnell, Temperature Dependence of Lattice Parameters for Gd, Dy, and Ho, *Phys. Rev.* **130**, 1825 (1963).
- [83] K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 4. Aufl. (2002).
- [84] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, 2. Aufl. (1996).
- [85] J. M. M. Franse und R. Gersdorf, Magnetic Anisotropy of Gd Metal at 4K under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 50 (1980).
- [86] A. Wiedenmann, Small Angle Neutron Scattering Investigations of Magnetic Nanostructures, in *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, herausgegeben von T. Chatterji, S. 473–520, Elsevier, Amsterdam (2006).

- [87] J. Weissmüller, A. Michels, J. G. Barker, A. Wiedenmann, U. Erb und R. D. Shull, Analysis of the small-angle neutron scattering of nanocrystalline ferromagnets using a micromagnetics model, *Phys. Rev. B* **63**, 214414 (2001).
- [88] M. Bischof, P. Staron, A. Michels, P. Granitzer, K. Rumpf, H. Leitner, C. Scheu und H. Clemens, The influence of spin-misalignment scattering on the SANS data evaluation of martensitic age-hardening steels, *Acta mater.* **55**, 2637 (2007).
- [89] A. Michels, F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher und R. Birringer, Spin structure of nanocrystalline gadolinium, *EPL* **81**, 66003 (2008).
- [90] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer, Berlin (2008).
- [91] A. K. Petoukhov, V. Guillard, K. H. Andersen, E. Bourgeat-Lami, R. Chung, H. Humblot, D. Jullien, E. Lelievre-Berna, T. Soldner, F. Tasset und M. Thomas, Compact magnetostatic cavity for polarised ^3He neutron spin filter cells, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **560**, 480 (2006).
- [92] U. Keiderling, A. Wiedenmann, A. Rupp, J. Klenke und W. Heil, SANS polarization analysis at V4 SANS instrument of HMI Berlin, *Meas. Sci. Technol.* **19**, 034009 (2008).
- [93] K. L. Krycka, R. Booth, J. A. Borchers, W. C. Chen, C. Conlon, T. R. Gentile, C. Hogg, Y. Ijiri, M. Laver, B. B. Maranville, S. A. Majetich, J. J. Rhyne und S. M. Watson, Resolving 3D magnetism in nanoparticles using polarization analyzed SANS, *Physica B* **404**, 2561 (2009).
- [94] D. Honecker, A. Ferdinand, F. Döbrich, C. D. Dewhurst, A. Wiedenmann, C. Gómez-Polo, K. Suzuki und A. Michels, Longitudinal polarization analysis in small-angle neutron scattering, *Eur. Phys. J. B* (submitted).
- [95] W. F. Brown Jr., *Micromagnetics*, Interscience Publishers, New York (1963).
- [96] J. F. Löffler, H.-B. Braun und W. Wagner, Magnetic Correlations in Nanostructured Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1990 (2000).
- [97] E. P. Wohlfarth, Iron, Cobalt and Nickel, in *Ferromagnetic Materials*, herausgegeben von E. P. Wohlfarth, Bd. 1, S. 1–70, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1980).

- [98] A. Kreyssig, R. Prozorov, C. D. Dewhurst, P. C. Canfield, R. McCallum, und A. I. Goldman, Probing Fractal Magnetic Domains on Multiple Length Scales in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 047204 (2009).
- [99] H. Kronmüller, Das magnetische Einmündungsgesetz bei plastisch verformten Nickel- und Nickel-Kobalt-Einkristallen, *Z. Physik* **154**, 574 (1959).
- [100] M. S. S. Brooks und D. A. Goodings, Spin-wave theory of the magnetocrystalline anisotropy in gadolinium metal, *J. Phys. C* **1**, 1279 (1968).
- [101] G. Balaji, S. Gosh, F. Döbrich, H. Eckerlebe und J. Weissmüller, Small-Angle Neutron Scattering of Nanocrystalline Terbium with Random Paramagnetic Susceptibility, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227202 (2008).
- [102] D. E. Hegland, S. Legvold und F. H. Spedding, Magnetization and Electrical Resistivity of Terbium Single Crystals, *Phys. Rev.* **131**, 158 (1963).
- [103] E. E. Underwood, *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1970).
- [104] C. E. Krill III, L. Helfen, D. Michels, H. Natter, A. Fitch, O. Masson und R. Birringer, Size-Dependent Grain-Growth Kinetics Observed in Nanocrystalline Fe, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 842 (2001).
- [105] J. P. Hirth und J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Wiley, New York (1982).
- [106] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York (1990).

LITERATURVERZEICHNIS

Publikationen

- F. Döbrich, A. Michels and R. Birringer, Synthesis of a nanorod ferrofluid and characterisation by magnetic-field-dependent small-angle X-ray scattering, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e779 (2007).
- A. Michels, F. Dobrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher and R. Birringer, Spin structure of nanocrystalline gadolinium, *Europhys. Lett.* **81**, 66003 (2008).
- G. Balaji, S. Ghosh, F. Döbrich, H. Eckerlebe and J. Weissmüller, Small-Angle Neutron Scattering of Nanocrystalline Terbium with Random Paramagnetic Susceptibility, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227202 (2008).
- A. Michels, M. Elmas, F. Döbrich, M. Ames, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher and R. Birringer, Porosity-induced spin disorder in nanocrystalline inert-gas-condensed iron, *Europhys. Lett.* **85**, 47003 (2009).
- F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer and A. Michels, Grain-boundary-induced spin disorder in nanocrystalline gadolinium, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 156003 (2009).
- F. Döbrich, M. Elmas, A. Ferdinand, J. Markmann, M. Sharp, H. Eckerlebe, J. Kohlbrecher, R. Birringer and A. Michels, Spin disorder at Gd grain boundaries, *Europhysics News* **40/3**, 11 (2009).
- D. Honecker, A. Ferdinand, F. Döbrich, C. D. Dewhurst, A. Wiedenmann, C. Gómez-Polo, K. Suzuki and A. Michels, Longitudinal polarization analysis in small-angle neutron scattering, *Eur. Phys. J. B*, (eingereicht).

Danksagung

Es gibt eine ganze Reihe von Personen, die mich während der Entstehung dieser Arbeit auf die eine oder andere Weise unterstützt haben und bei denen ich mich ganz herzlich bedanken möchte:

Prof. Dr. Rainer Birringer für die Möglichkeit, dieses spannende Thema in einer hervorragenden Umgebung zu bearbeiten, das rege Interesse an meiner Arbeit und für viele wertvolle Anregungen.

Priv.-Doz. Dr. Andreas Michels danke ich für unzählige interessante und fruchtbare Diskussionen, die offene und unkomplizierte Art der Betreuung sowie für viel Spass und Engagement rund um die Arbeit.

Prof. Dr. Uwe Hartmann danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Universität des Saarlandes möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung bedanken.

Ich danke allen Mitgliedern der Gruppe „Strukturforschung an neuen Werkstoffen“ am GKSS, nicht zuletzt für die gute Zusammenarbeit und die Integration während der Messzeiten. Insbesondere möchte ich Helmut Eckerlebe, Dr. Melissa Sharp, Dr. Klaus Pranzas, Dr. Dieter Lott, Gerhard Kozik, Heinz-Werner Schmitz und Jochen Fenske für die freundliche Unterstützung im Zusammenhang mit den SANS-Messungen danken, ebenso wie Elvira Tretau und Elina Valli aus der Verwaltung. Es hat mich sehr gefreut dass ich in Geesthacht messen konnte.

Dr. Joachim Kohlbrecher vom PSI danke ich für das Engagement und die nützlichen Tipps während der Messzeiten am GKSS und in der Schweiz.

Priv.-Doz. Dr. Jörg Weissmüller für die Gelegenheit, in der Anfangsphase der Arbeit wertvolle Erfahrung an der SANS zu sammeln.

Dr. Andreas Tschöpe für generelle Tipps und die Bereitschaft, als Ansprechpartner in einer Vielzahl von Dingen akademischer Art zu fungieren.

Christine Jörg für die freundliche Hilfe in Verwaltungsfragen und das Interesse am Wohlergehen der Arbeitsgruppe.

Dr. Jürgen Markmann für spannende fachliche und nicht-fachliche Diskussionen, Ansteckung mit dem Lauf-Virus und generelle Umtriebigkeit.

Dem Techniker-Büro danke ich für die kompetente Beratung und die gute Arbeitsatmosphäre. Im Besonderen vielen Dank an Jörg Schwarz für die wertvolle technische Hilfe sowie an Jörg Schmauch für die bereitwillige Auskunft und tatkräftige Unterstützung im

Umgang mit allen möglichen Instrumenten und Geräten. Anja Sander möchte ich ebenfalls danken für die Hilfsbereitschaft und Präsenz in unserer Gruppe. Sie hat leider hauptsächlich für die Konkurrenz gearbeitet...

Allen die mit mir auf Messzeit waren danke ich für die Multiplikation des Spassfaktors (mit positiven ganzen Zahlen) und natürlich für die investierte Zeit und Arbeit. Diesbezüglich fehlten in der Danksagung bisher Adrian Ferdinand, Mihdi Elmas, Jens-Peter Bick, Dr. Balaji Gopalan, Dirk Honecker und Dr. Kristian Döbrich.

Nicht vergessen möchte ich Manuel Grewer, Christian Braun und Phillip Bender, von deren Sachverstand ich nicht nur in zahlreichen Diskussionen profitiert habe, sondern mit denen ich auch viele Stunden Übungsblätter erstellt und einfach eine Menge Zeit auf lustige Weise verbracht habe.

Um den Erfolg bei der Arbeit und die gute Laune nicht nur am heimischen Lehrstuhl haben sich außerdem die langjährigen Kollegen Markus Ames, Annegret Günther, Stefan Monz, Patrik Zimmer, Anne-Catherine Probst und Max Ziehmer sehr verdient gemacht. Dafür möchte ich ihnen ganz herzlich danken.

Vielen Dank noch einmal ausdrücklich an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe. Es hat mich sehr gefreut mit Euch zu arbeiten, zu schwenken und dummmzuschwätzen. Einen besonderen Anteil daran haben natürlich meine Bürokollegen, von denen Martin Schwarz, Dörte Junk, Stefan Philippi, Michael Wernet, Florian Krämer und Björn Lechthaler bisher noch nicht explizit erwähnt wurden. Zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben direkt oder indirekt auch Tobias Klein, Aleksej Laptev, Matthias Kunz, Dr. Christian Gräf und Dr. Jürgen Engeldinger, auch wenn einige inzwischen an anderer Stelle tätig sind.

Ich möchte mich auch bei vielen Personen außerhalb der Arbeitsgruppe bedanken, beispielsweise für die Unterstützung beim Korrekturlesen der Arbeit, für den arbeitsgruppen- und fächerübergreifenden Austausch mit anderen Doktoranden und nicht zuletzt für die schöne Zeit abseits der Arbeit.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern Dr. Hermann Döbrich und Bruni Döbrich möchte ich dafür danken, dass sie mir durch Unterstützung aller Art die besten Voraussetzungen für das Studium und die Promotion gegeben haben.