

Neutronenkleinwinkelstreuung zur Charakterisierung magnetischer Gläser

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Olivier Perroud

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr. Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Berichter: Prof. Dr. John Banhart

Berichter: Prof. Dr. Walter Reimers

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.08.2006

Berlin 2006

D 83

Kurzfassung

Ferromagnetische, teilmorphe Nd-Fe-Co-Al-Legierungen weisen bei Raumtemperatur eine hohe Koerzitivfeldstärke auf und können mit Probendicken von einigen Millimetern hergestellt werden. Ihre atomaren und magnetischen Mikrostrukturen wurden mit Hilfe von Kleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen (SANS POL) geklärt. Die verschiedenen Anteile der nanostrukturierten Phasen und ihre magnetischen Eigenschaften wurden an ausgewählten Beispielen ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, für $x = 0, 7.5, 20$ und $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$) in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld analysiert.

Proben mit einem Eisengehalt von 7.5% und 20% sind bei Raumtemperatur hartmagnetisch. Erste Messungen haben gezeigt, dass sub-mikrometergroße, teilkristalline und eisenreiche Bereiche in einer Fe-armen amorphen Matrix vorliegen. Die Fe-reiche Phase ordnet ferromagnetisch bei einer Curie-Temperatur von $T_{c2} \sim 525$ K. Die amorphe Matrix und die Fe-reiche Phase enthalten Nd-reiche Nanopartikel, die unterhalb $T_{c1} \sim 50$ K ferromagnetisch ordnen. Die Streudaten konnten durch ein einheitliches Modell erklärt werden, das die Bildung magnetischer Domänen mit umfasst. Zwischen T_{c1} und T_{c2} werden die Wände der magnetischen Domänen innerhalb der eisenreichen Bereiche durch die paramagnetischen Nd-Nanopartikel sehr stark festgehalten, was die hohe Koerzitivfeldstärke bedingt. Unterhalb T_{c1} wird die Wandhaftung der gebildeten Domäne an den nun ferromagnetischen Nd-Nanopartikeln verringert. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen aus Magnetisierungsmessungen und unterstützt ein sogenanntes *pinning*-Modell als Ursache des magnetischen Verhaltens.

Die Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ weist keine hartmagnetischen Eigenschaften auf. In ihr wurden keine ferromagnetischen kristallinen Bereiche, jedoch die Anwesenheit von Nanopartikeln nachgewiesen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Fe-reiche Phase die hartmagnetischen Eigenschaften bedingt.

Zur Untersuchung der Strukturbildung in Schmelzen wurden In-situ- und Anlassexperimente durchgeführt. Mit Hilfe einer elektromagnetischen Levitationsanlage wurden erste in-situ SANS-Messungen an Schmelzen von Cu-Co und Ni im berührungslosen Zustand durchgeführt. Die Streukurven ergaben Hinweise auf Dichte-Fluktuationen im Nanometerbereich, jedoch konnte die Frage einer Clusterbildung in der Schmelze dabei nicht abschließend geklärt werden.

Abstract

Ferromagnetic amorphous Nd-Fe-Co-Al-alloys have a high coercivity at room temperature and can be prepared with a thickness of several millimeters. Their chemical and magnetic structures have been investigated by means of small-angle scattering with polarised neutrons (SANS POL). The amount and magnetic properties of different nanostructured phases have been analysed in selected samples of compositions $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, for $x = 0, 7.5, 20$ and $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ as a function of temperature and magnetic field.

The samples with 7.5% and 20% iron are hard magnetic at room temperature and exhibit a partially amorphous Fe-rich phase of micrometer scale embedded in an amorphous matrix. The Fe-rich phase becomes ferromagnetic below $T_{c2} \sim 525 \text{ K}$. The amorphous matrix and the Fe-rich phase contain Nd-nanoparticles, which are ferromagnetic below $T_{c1} \sim 50 \text{ K}$. SANS POL-data could be explained consistently using a model which involves the formation of magnetic domains. This nanostructured analysis confirms the magnetic measurements and support the pinning wall model as explanation of the hard magnetic behavior of the alloy. The pinning of the magnetic walls turned out to be strong between T_{c1} and T_{c2} due to the paramagnetic Nd-nanoparticles. In the ferromagnetic state below T_{c1} the wall pinning and hence the hard magnetic properties is reduced.

In the sample $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ Nd-nanoparticles have been found, nevertheless this alloy is not hard magnetic, due to the absence of the Fe-rich phase.

By using an electromagnetic levitation facility, first measurement have been performed in the undercooled melt of Ni and Cu-Co alloys in containerless conditions. The scattering curves gave some indications of density fluctuation on nanometer scale, however, the presence of well defined clusters in the melt is still an open question.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Mikrostruktur	5
2.1.1	Amorphe Materialien	5
2.1.2	Atomare Mikrostruktur: Nd-Fe-Co-Al	7
2.2	Magnetismus	9
2.2.1	Magnetische Mikrostruktur	10
2.2.2	Magnetisches Verhalten: Nd-Fe-Co-Al	12
2.3	Zusammenfassung	14
3	Grundlagen	16
3.1	Streutheorie	16
3.1.1	Wirkungsquerschnitt	16
3.1.2	Born Approximation	18
3.1.3	Elastische Streuung: Gleichungen in der Praxis	20
3.2	Kleinwinkelstreuung	21
3.2.1	Kohärente und inkohärente Streuung	22
3.2.2	Streulängendichte	22
3.2.3	Nukleare Streuung - Modellvereinfachung	24
3.2.4	Magnetische Streuung	24
3.3	Kontrastvariation	26
3.3.1	Chemische Kontrastvariation	26
3.3.2	Magnetische Kontrastvariation	27
3.3.3	Kontrastvariation bei ASAXS	28
3.4	Zusammenfassung	30

4	Experimenteller Hintergrund	31
4.1	SANS-Instrument	31
4.2	Proben	32
4.2.1	Herstellung der NdFeCoAl-Proben	32
4.2.2	Probendicke für SANS, SAXS	33
4.3	Korrektur - Datenanalyse	35
4.3.1	Daten Reduktion	35
4.3.2	Radiale Mittelung	36
4.4	Zusammenfassung	37
5	Ergebnisse	38
5.1	Hochtemperatur-Versuche	38
5.1.1	NdFeCoAl Legierung: Hochtemperatur-Ofen	39
5.1.2	Testmessung: Levitationsofen	42
5.1.3	Zusammenfassung	47
5.2	Magnetische Legierung	48
5.2.1	Neutronen-Depolarisation	48
5.2.2	Temperatur- und Feldvariation	49
5.2.3	Konzentrationvariation und Variation der Abschreckrate	57
5.2.4	ASAXS-Messung	62
5.3	Modellanpassungen	64
5.3.1	Anpassung - nukleares Modell	64
5.3.2	Anpassung - magnetische Sättigung	68
5.3.3	Allgemeine Formel - magnetische Domäne	70
5.3.4	Anpassung - magnetische Domäne	73
6	Abschliessende Diskussion und Ausblick	78
7	Zusammenfassung	82
	Abbildungsverzeichnis	85
	Tabellenverzeichnis	90
	Literaturverzeichnis	91

1 Einleitung

Starke Dauermagnete werden schon seit langer Zeit untersucht. In den 70er- und 80er-Jahren wurden Legierungen mit Samarium und Kobalt entwickelt und in der Industrie eingesetzt. Diese Rohstoffe sind aber selten und entsprechend teuer, was für eine industrielle Anwendung nicht von Vorteil ist. Die Erforschung neuer Legierungen wurde trotzdem auf die Werkstoffe bestehend aus Metallen der Seltenen Erden und Übergangsmetallen fokussiert wegen ihre hohen maximalen Energieprodukte [1, 2].

Man unterscheidet im allgemeinen weich- und hartmagnetische Materialien durch ihre Hysterese: als weichmagnetische Materialien bezeichnet man die Proben, die eine schmale Hysteresisschleife haben (nicht mehr als 100 A/m für die Koerzitivfeldstärke). Materialien mit einer hohen Koerzitivfeldstärke (mehrere kA/m) nennt man hartmagnetisch. Nd-Fe-Legierungen wurden schon 1935 erwähnt [3] und dann wegen ihrer hohen Koerzitivfeldstärke oft weiter untersucht. Die Phasen der Nd-Fe-Legierung sind sehr komplex und wurden verschieden interpretiert. Es gilt heutzutage als anerkannt, dass eine bestimmte A1-Phase für die hartmagnetischen Eigenschaften dieser Legierung verantwortlich ist. Diese Phase ist ferromagnetisch und hat eine Curie-Temperatur von $T_c \sim 515 \text{ K} - 544 \text{ K}$. Die Mikrostruktur der A1-Phase lässt sich mit Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und dem entsprechenden Beugungsbild als amorph charakterisieren. Sie ist aber eine Mischung aus einer amorphen Fe-reichen Phase und nanokristallinen Nd-Partikeln [4].

Die Optimierung solcher Metalle führte zur bekanntesten Legierung dieser Reihe, der Nd-Fe-B-Legierung, die erst in den 80er-Jahren [5] entwickelt wurde. Sie gilt noch heute als einer der besten Dauermagnete, mit einem hohen maximalen Energieprodukt und hohen Werten für die Remanenz und die Koerzitivfeldstärke. Diese Legierung hat eine starke Anisotropie, die von der kristallinen Struktur der $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Phase herrührt und bietet im Vergleich zu ähnlichen Dauermagnetwerkstoffe eine größere Flexibilität der Herstellung. Nachteile sind allerdings die niedrige Curie-Temperatur und eine schlechte Korrosionsresistenz [6]. Um die stabile Phase bildet sich eine Schicht, die nur einen geringen Schutz gegen Korrosion darstellt [7, 8]. Seit der Entdeckung dieser Legierung wurden mehrere Untersuchungen über ihre Korrosion und Oxidation des enthaltenen Metalls durchge-

führt [9, 10]. Die Korrosion kann allerdings durch eine Beschichtung (metallisch oder mit Epoxydharz) verhindert werden. Des Weiteren bietet die Benutzung anderer Herstellungsmethoden, wie z.B. durch Herstellung als amorphe Legierung [11] oder durch Verwendung zusätzlicher chemischer Elemente, wie z.B. Kobalt [12, 13] einen Schutz vor Korrosion. Zusätzlich erhöht Kobalt die Curie-Temperatur bei gleicher magnetischer Energie [14]. In den letzten Jahren hat die Suche nach dem optimalen Gleichgewicht zwischen Korrosionsresistenz, magnetischen und mechanischen Eigenschaften zur Untersuchung von Nd-Fe-Co-Al geführt. Die Zusätze von Al und Co in Nd-Fe-Legierungen führen zu einer höheren Korrosionsresistenz unter Beibehaltung ihrer hohen Koerzitivfeldstärke [15].

Nd-Fe-Co-Al-Legierungen können auch unter bestimmten Herstellungsbedingungen amorph werden. Amorphe bzw. teilamorphe Legierungen haben gute mechanische Eigenschaften, wie z.B. eine höhere Festigkeit in Kombination mit hoher Duktilität [11]. Sie wurden 1960 zum ersten Mal beobachtet [16] und wurden erst als dünne Bänder hergestellt. Um das Volumen der Probe zu erhöhen, wurden viele neue Legierungen erprobt. Einige amorphe metallische Legierungen lassen sich heute bis zu einigen Zentimetern Durchmesser durch Gießen herstellen [17, 18]. Magnetische amorphe Legierungen sind Dank der Arbeit von Inoue et al. ab 1995 weiter untersucht worden, wobei man Durchmesser von 10 mm und mehr mit kleinen Abschreckgeschwindigkeiten (10 K/s bis zu 0.1 K/s) erreicht hat [19, 20].

Amorphe Metalle haben eine isotrope Mikrostruktur, die die Ursache für die weichmagnetischen Eigenschaften solcher Legierungen darstellt. Es gibt eine große Zahl industrieller Anwendungen von amorphen Legierungen bzw. nanokristallinen Legierungen in der Elektronik aufgrund ihrer schnellen Antwort auf hochfrequente magnetische Felder. Allerdings lassen sich diese Gläser nur als dünne Bänder herstellen. Das Besondere an den Nd-Fe-Co-Al-Legierungen ist, dass sie trotz einer amorphen Struktur hartmagnetische Eigenschaften besitzen. Bis heute wurden nur wenige derartige Legierungen entdeckt.

Die Legierung Nd-Fe-Co-Al zeigt zusätzlich zu ihren hartmagnetischen Eigenschaften ein hohes Glasbildungsvermögen vor allem in der Zusammensetzung $\text{Nd}_{60}\text{TM}_{30}\text{Al}_{10}$, wobei TM für Übergangsmetall steht [21]. Nd-Fe-Co-Al-Legierungen sind allein unter dem Aspekt der hartmagnetischen Eigenschaften nicht so interessant wie andere Dauermagnete. Sie haben in der Tat ein marginales maximales Energieprodukt (siehe Tabelle 1.1). Die Besonderheit liegt aber an der Kombination von hartmagnetischen Eigenschaften mit der Eigenschaften amorpher oder teilamorpher Strukturen.

Hartmagnetische Eigenschaften entwickeln sich nur bei Nd-Fe-Co-Al-Proben, die in Stäben mit einem Durchmesser von einigen Millimetern gegossen wurden. Der Ursprung des magnetischen Verhaltens soll eine starke Anisotropie der Struktur in Nd-Fe-Legierungen

Tabelle 1.1: Magnete und ihre magnetischen Eigenschaften [18, 22].

Material *	Energieprodukt $(JH)_{max}$ [kJ/m ³]	Koerzitivfeldstärke H_c [kA/cm]	T_c [K]
Hexagonaler Ferrit	28.5	2.75	725
Alnico	83.5	1.24	
SmCo ₅	300	22.8 bis 51.4	1020
Nd ₂ Fe ₁₄ B	350	15 bis 25	590
Nd ₆₀ Fe ₃₀ Al ₁₀	19	2.77	610
Nd ₆₀ Fe _x Co _{30-x} Al ₁₀ , x=5...20	4	0.4	525
Nd ₈₀ Fe ₂₀		0.6	538

* Im ersten Teil sind kristalline und im zweiten Teil amorphe Legierungen aufgeführt.

sein, die zur Bildung von magnetischen Domänen führt, welche sehr schwer entlang des angelegten Magnetfelds auszurichten sind [22, 23].

Die Untersuchung von Nd₆₀Fe_xCo_{30-x}Al₁₀-Legierungen ist aus dem Grund interessant, weil es sich um eine amorphe Legierung handelt, die eine hohe Koerzitivfeldstärke besitzt. Des weiteren sind die amorphen Legierungen Nd₆₀Fe_xCo_{30-x}Al₁₀ im Vergleich zu Nd-Fe-B-Legierungen, welche viele Herstellungsschritte benötigen, einfacher herzustellen. Allerdings zeigen Nd-Fe-B-Legierungen deutlich bessere hartmagnetische Eigenschaften. Nd₆₀Fe_xCo_{30-x}Al₁₀-Legierungen verfügen über hohe thermische Stabilität und die Curie-Temperatur T_c liegt zwischen 500 K und 550 K.

Es wurden bereits viele Untersuchungen an Nd₆₀Fe_xCo_{30-x}Al₁₀-Legierungen durchgeführt. Meist handelte es sich dabei aber um Messungen der makroskopischen Eigenschaften. Magnetische Domänen im Nanometerbereich wurden bisher noch nicht untersucht. Voraussetzung hierfür ist eine geeignete Methode, die sensitiv für solche Eigenschaften im Nanometerbereich ist. Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der chemischen und magnetischen Mikrostruktur der Legierung. Analysen der Kleinwinkelstreuung, gewonnen mit polarisierten Neutronen, wurden durchgeführt, um das magnetische Verhalten der Probe im Nanometerbereich zu untersuchen. Nanopartikel spielen eine wichtige Rolle für die magnetischen Eigenschaften dieser Legierung [24]. Deshalb wird auch durch in-situ Schmelzexperimente versucht, den Ursprung dieser Nanopartikel und deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zu ermitteln.

Diese Arbeit ist in 7 Teile gegliedert. Zunächst werden die aktuellen Kenntnisse über magnetische Metalle zusammengefasst. Einen besonderen Schwerpunkt bilden darin die amorphen Nd-Fe-Basis Legierungen, die hartmagnetische Eigenschaften zeigen. Im dritten

Teil werden die Grundlagen der Streuung vorgestellt, die für diese Arbeit benutzt wurden. Im vierten Teil wird der experimentelle Hintergrund vertieft. Die Ergebnisse werden im fünften Teil vorgestellt, gefolgt von der Diskussion, einem Ausblick und der Zusammenfassung.

2 Stand der Forschung - Amorphe Metalle

Im folgenden Abschnitt werden die bereits bekannten Eigenschaften der Nd-Fe-Co-Al-Legierungen dargestellt. Im ersten Teil wird die Mikrostruktur und im zweiten Teil das magnetische Verhalten der Legierungen in Abhängigkeit von Temperatur und angelegtem magnetischen Feld näher beleuchtet. Die magnetischen Messungen sowie die Bilder von der optischen Mikroskopie wurden in Dresden von dem Kooperationspartner im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen* (SPP-1120) der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

2.1 Mikrostruktur

Der Herstellungsprozess hat einen starken Einfluss auf die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften der Legierungen [22].

2.1.1 Amorphe Materialien

Die Mikrostruktur von Legierungen hängt vor allem von der Abschreckgeschwindigkeit ab, wobei bei hohen Geschwindigkeiten amorphe Strukturen entstehen können. Die üblichen Methoden, amorphe Legierungen herzustellen, sind das Klatschkokillen-, Gieß- oder Schmelzspinnverfahren. Die ersten amorphen Legierungen kamen bei hoher Abschreckgeschwindigkeit zustande [16]. Beim Klatschkokillenverfahren erreicht man eine sehr hohe Abschreckgeschwindigkeit: $\sim 10^6$ K/s. Damit können allerdings nur scheibenförmige Proben mit einer Dicke von einigen Mikrometern hergestellt werden. Das Schmelzspinnverfahren (melt-spinning) ermöglicht mit einer noch relativ hohen Abschreckgeschwindigkeit Bänder mit einer Dicke von einigen Mikrometern herzustellen ($10^5 - 10^6$ K/s). Es wurde versucht neue amorphe Legierungen mit immer geringeren Abschreckgeschwindigkeiten zu entwickeln. Einige amorphe Legierungen können durch Gießen (mold-casting) mit einer

Abschreckgeschwindigkeit von ungefähr 75-200 K/s hergestellt. Die Abschreckgeschwindigkeit wird von der Gußform und der Zusammensetzung der Legierung beeinflusst. Oft werden kupferne Formen verwendet, da sie eine gute Wärmeleitfähigkeit haben. Ein Nachteil dieser Methode ist aber, dass die Abschreckgeschwindigkeit nicht homogen in der ganzen Probe verteilt ist. Dieses kann innerhalb der Probe zu Abweichungen der Mikrostruktur und der Zusammensetzung führen. Für Nd-Fe-Co-Al-Legierungen wurde gezeigt, dass das Gießen in eine Kupferform geeignet ist, um amorphe Stäbe von mehreren Millimetern Durchmesser zu erreichen.

Amorphe Metalle wurden in den letzten Jahren immer häufiger untersucht. Darüber hinaus finden sie mehr und mehr industrielle Anwendungen. Das Fehlen von atomarer Fernordnung und die daraus folgende makroskopische Isotropie machen amorphe Materialien sehr interessant in Bezug auf die mechanischen und magnetischen Eigenschaften [25]. Bei der Entwicklung von amorphen Legierungen wurden verschiedene Methoden untersucht, um das Glasbildungsvermögen (GFA: glass-forming ability) einer Legierung zu bestimmen. Simulationen wurden entwickelt, die das Verhalten von verschiedenen Kombinationen chemischer Elemente vorhersagen. Dies erfordert aber aufwendige Berechnungen und das Resultat entspricht nicht immer der Wirklichkeit. Empirische Regeln wurden ermittelt, um die Wahrscheinlichkeit, eine amorphe Legierung herzustellen, zu erhöhen (Siehe die Arbeit von Egami [26] oder Inoue [22]). Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Legierung sollte ein mehrkomponentiger Werkstoffe sein, wobei die Atomdurchmesser der chemischen Elemente größer als 12% sein sollte. Die Mischungswärme zwischen den Elementen sollte negativ sein, damit die thermische Diffusion während des Legierungsprozesses erhöht wird. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass Legierungen mit hohem Glasbildungsvermögen auch eine hohe thermische Stabilität gegen die Kristallisation in der unterkühlten Schmelze haben [22, 29].

In Nd-Fe-Co-Al-Legierungen haben Nd und Fe eine kleine positive Mischungswärme (1 kJ/mol), während Nd und Co eine negative Mischungswärme besitzen (-22 kJ/mol). Die positive Mischungswärme zwischen Nd und Fe wurde aus thermodynamischer Sicht als Grund für eine Phasenseparation in dieser Legierung interpretiert [27, 28]. Der Durchmesser der Atome unterscheidet sich um mehr als die geforderten 12%: $\phi_{Nd}=362.8$ pm, $\phi_{Fe}=248$ pm, $\phi_{Co}=250$ pm, $\phi_{Al}=286$ pm.

Amorphe Legierungen haben im Allgemeinen eine hohe reduzierte Glasübergangstemperatur T_g/T_m , mit T_g der Glas- und T_m der Schmelztemperatur (z.B. 0.6 für die Fe-Basis Legierungen). Im Falle der Nd-Fe-Co-Al-Legierung ist die Glastemperatur T_g nicht wie üblich aus DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) zu ermitteln (siehe Abb. 2.1). Dieses wurde so erklärt, dass eine exotherme Reaktion (erste Rekristallisierung) und eine

endotherme Reaktion (Glasübergang) gleichzeitig stattfinden [21, 22]. Es wird also angenommen, dass die Glasübergangstemperatur T_g höher als die Kristallisationstemperatur T_x ist. Daher kann T_x/T_m als Untergrenze für das Verhältnis T_g/T_m herangezogen werden. Es wurden für einige dieser Legierungen Werte für die reduzierte Glasübergangstemperatur T_g/T_m von c.a. 0.9 gefunden [17, 20, 21, 30].

Dieses ist ein Anzeichen für ihre hohe thermische Stabilität. Für die hier untersuchte $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ -Legierung bekommt man $T_g/T_m > T_x/T_m \sim 0.6$ (Abb. 2.1). Insgesamt ist festzustellen, dass die Legierungen $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$ sehr hohe thermische Stabilitäten zeigen.

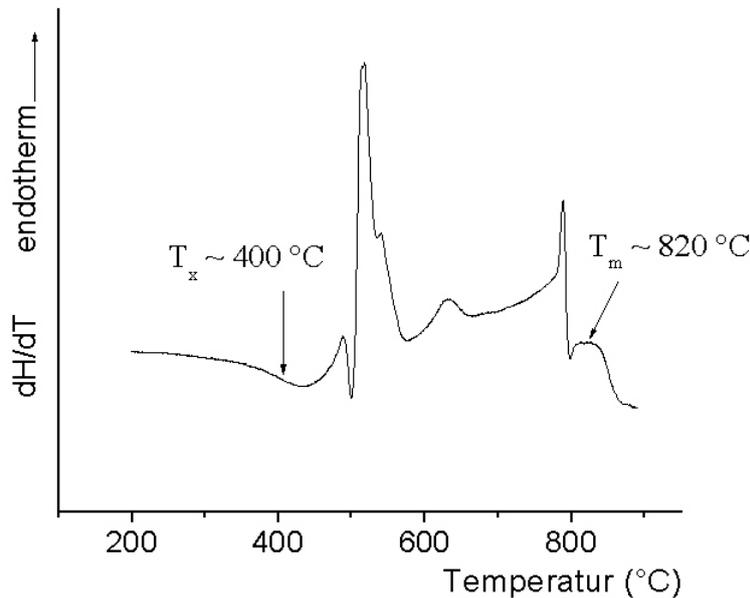


Abbildung 2.1: DSC-Kurve der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ (Anfangszustand: amorph). Heizrate: 20 K/min. Die erste exotherme Reaktion zwischen 300 und 400 $^{\circ}\text{C}$ (575 K - 675 K) deutet einerseits auf ein Wachstum von Clustern und andererseits auf die Entstehung von weiteren Clustern hin. Die letzte endotherme Reaktion ($T_m \sim 820^{\circ}\text{C} \sim 1090$ K) entspricht der kompletten Aufschmelzung der Legierung: siehe [31].

2.1.2 Atomare Mikrostruktur: Nd-Fe-Co-Al

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen vorgestellt. Durch optische Mikroskopie, sowie Raster-(SEM: Scanning Electron Microscopy) und

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM: Transmission Electron Microscopy) kann man direkt die Mikrostruktur der Legierung abbilden. Die Abbildung 2.2 zeigt SEM-Bilder der untersuchten Proben. Eine ausführliche Beschreibung dieser Aufnahmen findet man in [28, 31, 32].

Für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ zeigt das SEM-Bild nur einen grauen Hintergrund (Abbildung 2.2a). Dieses homogene Bild ist typisch für amorphe Materialien, da es in der Probe zwischen den Atomen keine Ordnung im Mikrometer-Bereich gibt. Das Bild zeigt auch keinen Unterschied in der Zusammensetzung. Die Legierungen $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$ für $x=5\dots 20$ zeigen ähnliche Mikrostrukturen. In Abbildung 2.2b ist das SEM-Bild der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_5\text{Co}_{25}\text{Al}_{10}$ gezeigt. Dieses Bild zeigt Inhomogenitäten auf, die metastabilen kugelförmigen Gebieten in einer Nd-reichen homogenen Matrix entsprechen. Der mittlere Durchmesser dieser Ausscheidungen nimmt mit zunehmendem Eisengehalt von $0.5\ \mu\text{m}$ bis zu einigen Mikrometern zu. Diese sind nicht homogen und enthalten Nd-Nanokristallite. Untersuchungen dieser Phasen zeigen für die verschiedenen Legierungen, dass diese Gebiete metastabil und Fe-reicher als die Matrix sind. Sie werden als Fe-reiche Phase bezeichnet.

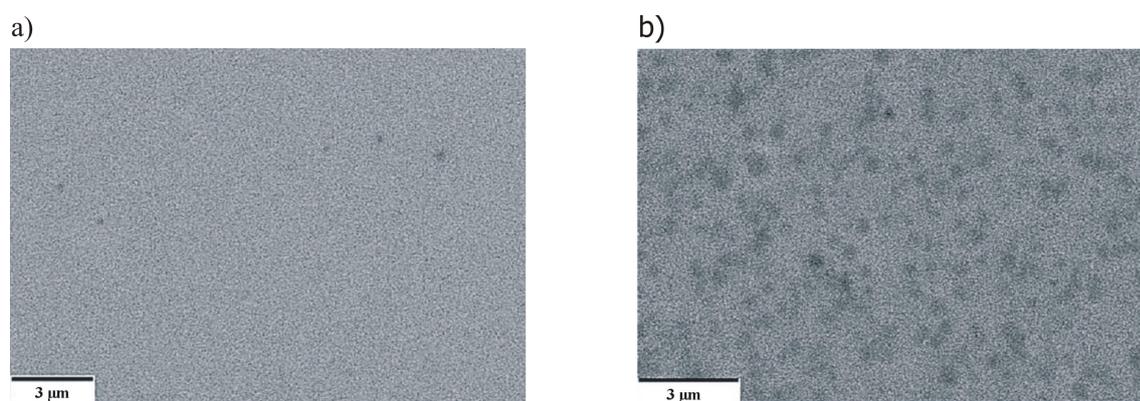


Abbildung 2.2: (a): Rasterelektronenmikroskopische (SEM) Abbildung der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$. Die Probe zeigt eine homogene Phase. (b): SEM-Bild der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_5\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. Das Bild zeigt dunkle kugelförmige Phasen, die mit Fe angereichert sind (Siehe [31]).

In der Einleitung wurde die metastabile A1-Phase der Nd-Fe-Legierungen bereits erwähnt. Diese Phase hat eine sehr hohe magnetische Anisotropie und scheint der Grund für die hohe Koerzitivfeldstärke der binären Legierung Nd-Fe zu sein. Diese A1-Phase ist der Fe-reichen Phase sehr ähnlich, welche in den Nd-Fe-Co-Al-Legierungen vorkommt. Dafür spricht die Ähnlichkeit der Curie-Temperatur. Die A1-Phase hat eine Curie-Temperatur

von 518 K [33] und die der Fe-reichen Phase liegt zwischen 520 K und 530 K (siehe Abschnitt 2.2.2).

2.2 Magnetismus

Die meisten Atome besitzen ein eigenes magnetisches Moment. Dieses kommt aus der Elektronenwolke dieses Atoms, die zu einem Bahndrehimpuls führt. Tabelle 2.1 zeigt das magnetische Moment von einigen der hier verwendeten Atome und der entsprechenden Ionen. Das magnetische Moment freier Atome kann mit den Quantenzahlen durch folgende Formel berechnet werden (siehe [34]):

$$p = 2[s(s+1)]^{\frac{1}{2}} \text{ für Übergangsmetalle} \quad (2.1)$$

$$p = g[j(j+1)]^{\frac{1}{2}} \text{ für Lanthaniden, mit} \quad (2.2)$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \quad (2.3)$$

Für Nd^{3+} ergibt sich $g=0.7275$.

Tabelle 2.1: Magnetonzahlen in Bohrschen Magnetonen verschiedener Elemente bei Raumtemperatur [23, 34, 35]

Element	letztes Orbital	Quantenzahlen	$p \mu_B$ (Messung)	$p \mu_B$ (Theorie)
Fe	$3d^8$	$s=1, l=3$	2.219	2.8
Fe^{2+} (Ion)	$3d^6$	$s=2, l=2$	5.4	4.9
Co	$3d^9$	$s=1/2, l=2$	1.715	1.7
Co^{2+} (Ion)	$3d^7$	$s=3/2, l=3$	4.8	3.87
Nd^{3+} (Ion)	$4f^3$	$s=3/2, j=9/2$	3.26	3.62
Nd (in $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}$)	-	-	1.6	-
Fe (in $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}$)	-	-	2.0	-

Curie-Temperatur: Fe(1043 K), Co(1388 K)

Die Mehrheit der Atome verliert aber ihr magnetisches Moment bei Anwesenheit anderer Atome. Der Hauptgrund dafür ist die Abgabe der freien Elektronen des Atoms, die dann der chemischen Bindung zwischen den Atomen dienen.

In Kristallen hängen die magnetischen Eigenschaften stark von der atomaren Symmetrie des Kristalls ab. Die Atome sind geordnet und können zu einer hohen magnetischen

Anisotropie des Systems führen. In dem Fall von amorphen Metallen gibt es keine strukturelle atomare Anisotropie, so dass der Magnetismus andere Ursache haben muss.

In einem ferromagnetischen Material müssen die atomaren magnetischen Momente über Austauschwechselwirkungen gekoppelt sein. Schon 1965 hat Mader [36] die erste amorphe ferromagnetische Legierung gefunden. Die strukturelle und chemische Unordnung bei großen Längenskalen in amorphen Legierungen kann innerhalb der Legierung zu unterschiedlichem magnetischen Verhalten führen. Diese zeigen im Allgemeinen wegen des Mangels an magnetokristalliner Anisotropie und Defekten (Kristallgrenzen, Versetzungen...) bei der magnetischen Wänden verankert werden können, gute weichmagnetische Eigenschaften. Das magnetische Moment hängt stark von der chemischen Umgebung der Atome ab. Das experimentell gemessene magnetische Moment ist in amorphen Materialien kleiner als in Kristallen. In Nd-Fe-Legierungen wurde für Neodym ein magnetisches Moment von $1.6 \mu_B$ gefunden [23], was fast der Hälfte des magnetischen Momentes des freien Ions entspricht (siehe Tabelle 2.1).

2.2.1 Magnetische Mikrostruktur

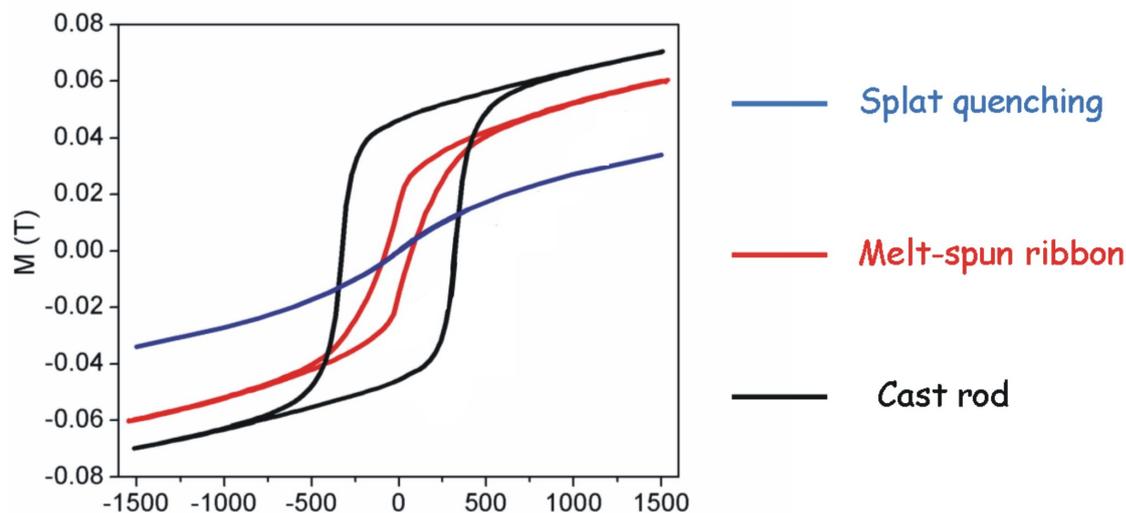


Abbildung 2.3: Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Magnetisierungskurve der Nd-Fe-Co-Al-Legierungen. Die massive Probe (cast rod) zeigt eine breite Hysterese [31].

Die Legierung Nd-Fe-Co-Al kann bei bestimmten Herstellungsverfahren im Vergleich zu anderen amorphen Legierungen eine hohe Koerzitivfeldstärke aufweisen. In den Ma-

gnetisierungskurven kann man in Abhängigkeit des äußeren Feldes und des Herstellungsverfahrens eine starke Änderung der magnetischen Eigenschaften beobachten (Abbildung 2.3). Proben mit sehr hohen Abschreckgeschwindigkeiten (Splat-quentching) werden paramagnetisch. Bei mittleren Abschreckgeschwindigkeiten (melt-spinning) werden sie weichmagnetisch, während sie bei langsamen Abschreckgeschwindigkeiten (mold-casting) hartmagnetisch werden.

Die Koerzitivfeldstärke ist keine intrinsische Eigenschaft einer Legierung. Sie hängt nicht nur von der Zusammensetzung, der Temperatur oder der magnetischen atomaren Anisotropie, sondern auch von der Mikrostruktur der Legierung ab. In [39] wird der Einfluss von inneren Spannungen oder Einschlüssen von Fremdkörpern in Metallen auf die magnetischen Eigenschaften zusammengefasst. Magnetische Domänen bilden sich um die statische Energie des Systems zu minimieren. Zur Bildung der Domänenwände muss aber eine Grenzflächenenergie aufgebracht werden. Eine kritische Größe der magnetischen Domäne wird erreicht, wenn die aufgebrachte Energie kleiner als die magnetostatische Energie ist. Innerhalb der Domänenwänden ändert sich die Magnetisierungsrichtung. Dauermagnetwerkstoffe haben magnetische Domänen, die sich schwer in eine Richtung entlang einem neuen äußeren Feld ausrichten lassen. Die Rotation der Domäne wird durch eine starke magnetokristalline Anisotropie entlang einer bevorzugten Achse oder auch durch ihre Form-Anisotropie erschwert.

Die hohe Koerzitivfeldstärke der Nd-Fe-Basis-Legierungen bei Raumtemperatur wurde durch einem willkürlichen magnetischen Clustermodell (Random Anisotropie) und einer starken Wandhaftung von den Nanostrukturen der Legierung (domain-wall pinning) interpretiert [30, 31, 38].

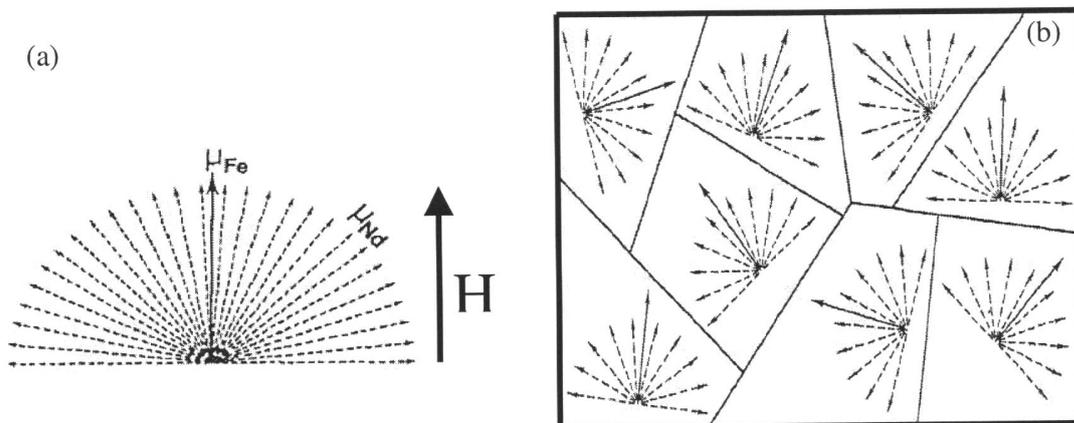


Abbildung 2.4: Skizze einer willkürlich orientierten magnetischen Mikrostruktur [23].

Die willkürliche magnetische Anisotropie in amorphen Legierungen bezieht sich auf die Anisotropie der Atome, die bei Nd sehr stark ist. Wenn die lokale Anisotropie in der Größenordnung der Austauschwechselwirkung ist, wird die lokale Anisotropie die magnetische Momente entlang einer lokalen (willkürlich orientierten) Achse ausrichten [40, 41]. Unterhalb einer kritischen Größe wird die Rotation der Magnetisierung innerhalb der Domäne behindert und dies kann zu einer großen Hysterese führen. Im Falle binärer Legierungen (Nd-Fe oder Nd-Co) wird ein nahezu ferromagnetisches Verhalten beobachtet (siehe [2]). Es kommt zu einer Bildung von willkürlich orientierte Clustern wie in Abbildung 2.4.

Hartmagnete können eine hohe Koerzitivfeldstärke besitzen, wenn eine Wandhaftung (domain-wall pinning) der magnetischen Domäne stattfindet. Die 1960 entwickelten Sm-Co-Legierungen [42] sind zum Beispiel dafür bekannt, dass sie auch bei sehr hohen Temperaturen ($T_c=990$ K bis 1090 K) ihre hartmagnetischen Eigenschaften behalten. Inhomogenitäten in Legierungen können zu zwei unterschiedlichen Effekte führen. Einerseits wird die Koerzitivfeldstärke kleiner, da die Inhomogenitäten als Kristallisationskeime für viele magnetische Domäne dienen, andererseits erhöhen sie die Haftung der Wanddomäne. Die Größe der Defekte spielt dabei eine große Rolle: große Defekte bevorzugen Keimbildung, während kleine Defekte (Nanometerbereich) die Wandhaftung favorisieren.

Bei der Nd-Fe-Co-Al-Legierungen wurde der Einfluss von Nanopartikeln aus der magnetischen Hysterese bzw. aus thermomagnetischen Messungen indirekt abgeleitet [32]. Die hergestellten amorphen Legierungen (siehe Abschnitt 4.2.1) sollen jetzt mit Kleinwinkelstreuung untersucht werden und ein direkter Nachweis der Nanostruktur soll erbracht werden.

2.2.2 Magnetisches Verhalten: Nd-Fe-Co-Al

Im Abschnitt 2.1.2 wurde gezeigt, dass die Legierung ohne Eisen ($\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$) eine homogene Struktur hat. Diese Probe zeigt auch keine hartmagnetischen Eigenschaften [31]. In Abbildung 2.5 ist die Magnetisierung M der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Abfall bei $T_c \sim 40$ K entspricht der Curie-Temperatur, oberhalb derer die Legierung paramagnetisch wird.

Die Abbildung 2.6 zeigt die thermomagnetischen Kurven für die Legierungen mit Eisen ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x=7.5$ und $x=20$). Hier sind zwei Sprünge zu erkennen, die auf Curie-Temperaturen ($T_{c1} \sim 50$ K und $T_{c2} \sim 525$ K) hindeuten. Die Curie-Temperatur hängt stark von der Zusammensetzung der magnetischen Phase ab [43]. Aus der Existenz von zwei Curie-Temperaturen ergibt sich die Tatsache, dass zwei Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in der Legierung sein müssen. Die kleinere Curie-Temperatur

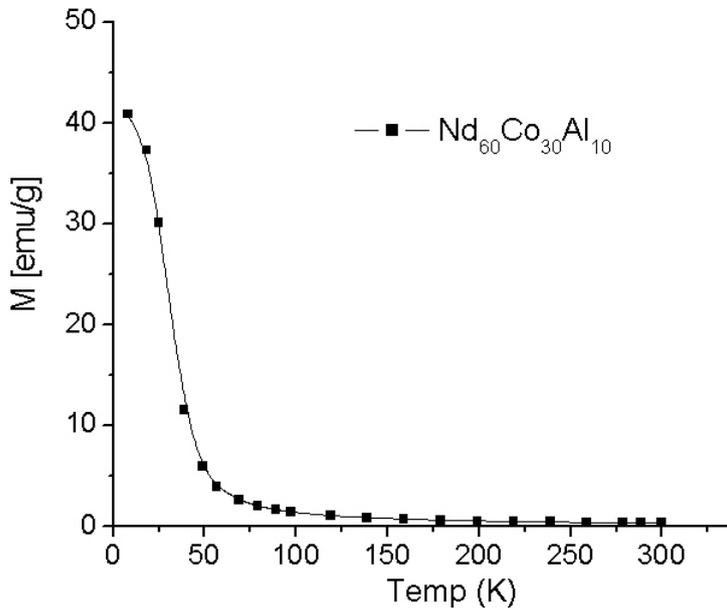


Abbildung 2.5: Thermomagnetische Kurve der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$, gemessen bei einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 1 \text{ T}$. Die Probe zeigt eine Curie-Temperatur bei $T_c \sim 40 \text{ K}$ [31].

(T_{c1}) von den Legierungen mit Eisen ist nahe der Curie-Temperatur der $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ -Legierung und deutet auf eine ähnliche Zusammensetzung dieser Phase hin. Die genauere Entwicklung der Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurde in [32] untersucht. Dabei zeigt sich, dass sich T_{c1} ab einem Eisengehalt von 5% nicht mehr ändert. Wir können also annehmen, dass diese Phase identisch in den Legierungen $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ ist.

Das magnetische Verhalten der Legierung Nd-Fe-Co-Al ändert sich von einem ferromagnetischen Zustand unterhalb T_{c2} in einen paramagnetischen Zustand oberhalb T_{c2} . Das Magnetisierungsplateau zwischen T_{c1} und T_{c2} ist bei einem äußeren Feld von 1T bei der Probe mit 20% Eisen höher als bei der Probe mit 7.5% Eisen. Die Phase mit hohem Eisenanteil spielt somit im Temperaturbereich zwischen T_{c1} und T_{c2} eine entscheidende Rolle.

Weitere Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Legierung wurden durch Magnetisierungsmessungen gewonnen. Abbildung 2.7 zeigt die Hysterese der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ für verschiedene Temperaturen.

Für die Temperaturen $T = 150 \text{ K}$ bzw. $T = 290 \text{ K}$ nimmt die Magnetisierung nach

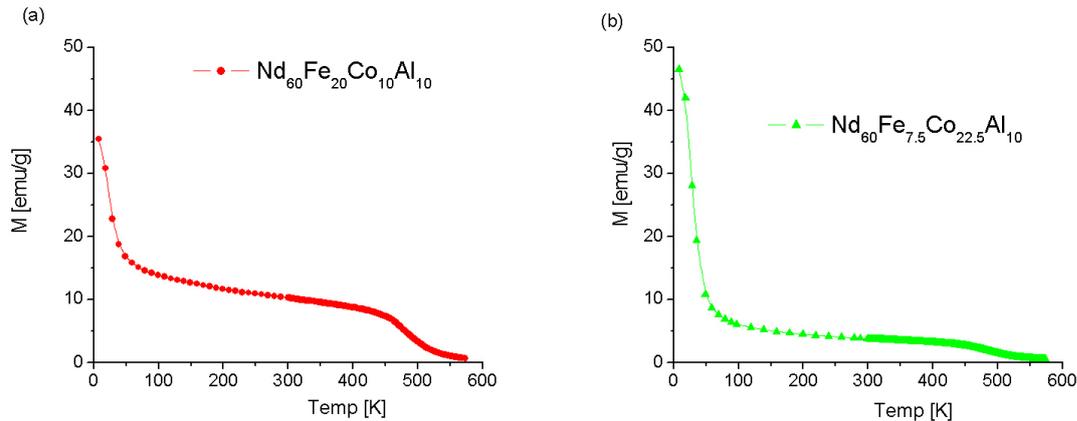


Abbildung 2.6: Thermomagnetische Kurve der Legierung $Nd_{60}Fe_xCo_{30-x}Al_{10}$, gemessen bei $\mu_0H = 1$ T. (a): $x=20$, (b): $x=7.5$. Beide Proben zeigen zwei Curie-Temperaturen: $T_{c1} \sim 50$ K und $T_{c2} \sim 525$ K [31].

der Schleife deutlich zu. Das heißt, dass die Suszeptibilität der Legierung sehr hoch sein muss. Bei einem magnetischen Feld von c.a. $\mu_0H = 6$ T ist unterhalb T_{c1} ($T = 5$ K, $T = 25$ K) ein Sprung zu sehen, der auf zwei verschiedene magnetische Phasen hindeutet. Die Magnetisierung ist selbst bei $\mu_0H = 20$ T nicht in Sättigung. Eine umfassende Untersuchung der Koerzitivfeldstärke dieser Legierung wurde in [32] durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Koerzitivfeldstärke von T_{c2} bis in der Nähe von T_{c1} zunimmt und dabei einem in [44] vorgeschlagenen Modell folgt. Der Verlauf der Koerzitivfeldstärke zwischen T_{c1} und T_{c2} wurde als Indiz für die Anwesenheit von starke Wandhaftung interpretiert.

In [28] wird ebenso gezeigt, dass die Proben sehr Temperaturbeständig sind. Eine thermische Behandlung bis zu 620 K hat kaum Einfluss auf die Hysterese diesen Legierungen. Dies hat direkte Auswirkung auf die Interpretation der Streudaten, da sich die Mikrostruktur in dem Temperaturbereich nicht ändert.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Mikrostrukturen und die magnetischen Eigenschaften der $Nd_{60}Fe_xCo_{30-x}Al_{10}$ -Legierungen vorgestellt. Thermomagnetische Untersuchungen und magnetische Hysterese-Messungen wurden diskutiert.

Die Probe ohne Eisen ($x=0$) hat eine homogene amorphe Phase und zeigt eine geringe Koerzitivfeldstärke und hat eine Curie-Temperatur von $T_c \sim 40$ K.

Die Legierungen mit einem Eisengehalt von $x=7.5$ at.% und $x=20$ at.% zeigen da-

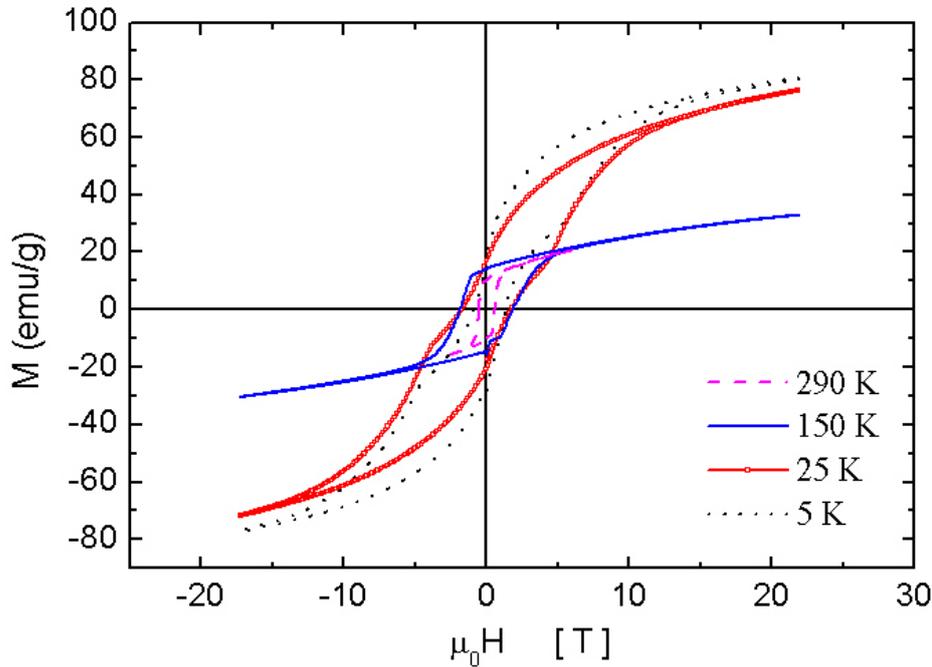


Abbildung 2.7: Hysterese der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, gegossen in Stabform mit einem Durchmesser von 3 mm. Unterhalb T_{c1} werden zwei magnetische Phasen beobachtet.

gegen eine Phasenseparation in einer eisenreichen metastabilen Phase und eine amorphe Neodym-reiche Matrix. Die Fe-reiche Phase, die als kugelförmige Gebiete in mikroskopischen Aufnahmen zu sehen ist, ähnelt der ferromagnetischen A1-Phase.

Diese Legierungen weisen zwei Curie-Temperaturen auf. Die kleinere Temperatur ($T_{c1} \sim 50$ K) entstammt der Nd-reiche Phase, während die Fe-reiche Phase eine hohe Curie-Temperatur ($T_{c2} \sim 525$ K) besitzt. Die hartmagnetischen Eigenschaften der Legierung wurden durch willkürliche Anisotropie oder Haftung von magnetischen Domänenwänden durch die Anwesenheit von Nd-Nanopartikeln interpretiert. Die Anwesenheit der metastabilen Fe-reichen Phase in den Nd-Fe-Co-Al-Legierungen scheint der Ursache der magnetischen Eigenschaften der Legierung zu sein.

Ein direkter Nachweis der magnetischen Domänen soll mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung erbracht werden.

3 Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige fundamentale Aspekte der Neutronenstreuung in kondensierter Materie erläutert. Nach den Eigenschaften der Neutronen wird die elementare Theorie der nuklearen bzw. der magnetischen Neutronenstreuung betrachtet. Am Schluss werden Einzelaspekte der elastischen Neutronenkleinwinkelstreuung beschrieben.

Grundeigenschaften des Neutrons:

Gewicht: $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27}$ kg

Spin: $S=1/2$

Magnetischer Moment: $\mu = -1.913$ nukleare Magneton

3.1 Streutheorie

3.1.1 Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Neutronen des Primärstrahls und der Probe. Betrachten wir einen Partikelstrahl j_0 (in Partikel \cdot cm $^{-2}\cdot$ s $^{-1}$), der auf Materie trifft. Diese Wechselwirkung wird unter anderem zu einer Absorption und einer Streuung des Strahles führen. J wird definiert als Anzahl der Ereignisse pro Sekunde. J ist also proportional zum Partikelfluss j_0 und zur Anzahl N der Atome in der Probe. Der totale Wirkungsquerschnitt ist wie folgt definiert,

$$\sigma_{tot} = \frac{J}{j_0 N} \tag{3.1}$$

und ist unterschiedlich für die Absorption und Streuung.

Der Absorptionswirkungsquerschnitt

Hier wird die Absorption eines Neutrons durch Materie betrachtet. Für Neutronen mit hoher Energie wird der Wirkungsquerschnitt Unregelmäßigkeiten wegen Absorptionsresonanzen aufweisen. Außerhalb dieser Kanten kann für Neutronen, die eine geringer Energie

haben, σ_a proportional zu $1/v$ angenommen werden, mit v als Neutronengeschwindigkeit. Tabelle 3.1 zeigt die entsprechende Energie für eine Neutronen- oder Röntgenstreuung.

Tabelle 3.1: Energie - Wellenlänge

	Geschwindigkeit [m/s]	Energie [eV]	Wellenlänge [nm]
Neutronen	2200	0.025	0.18
	660	0.002	0.6
Röntgenquanten		2066	0.6

Der differentielle Wirkungsquerschnitt.

Hierzu betrachtet man die Streuung an einer Gruppe von Atomen. Dieses System kann durch folgende Hamiltonoperator $H = H_0 + \frac{p^2}{2m_n} + V(r)$ beschrieben werden.

- H_0 ist der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung zwischen Atomen beschreibt.
- $\frac{p^2}{2m_n}$ ist die kinetische Energie des Neutrons.
- $V(r)$ ist das Wechselwirkungspotential zwischen dem Neutron und den Atomen.

Im hier betrachteten einfachsten Fall wird der Zustand des Gesamtsystems durch eine Produktwellenfunktion $|\mathbf{k}, s, n\rangle = |\mathbf{k} s n\rangle$ dargestellt. Dabei ist

- $|\mathbf{k}\rangle$ die Impulswellenfunktion des Neutrons
- $|s\rangle$ die Spinfunktion des Neutrons
- $|n\rangle$ die Zustandsfunktion des atomaren Systems.

Das Wechselwirkungspotential $V(r)$ zwischen Neutronen und Atomen wird in der Bornschen Näherung als kleine Störung angenommen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand $|\mathbf{k}_0 s_0 n_0\rangle$ in den Endzustand $|\mathbf{k} s n\rangle$ pro Zeiteinheit kann dann durch Anwendung der Goldenen Regel von Fermi bestimmt werden.

$$W(\mathbf{k}_0 s_0 n_0 \rightarrow \mathbf{k} s n) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} s n | V | \mathbf{k}_0 s_0 n_0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_0 - \hbar\omega) \quad (3.2)$$

Dabei wird die Energieerhaltung durch die δ -Funktion charakterisiert. Beschreibt p_0 die Wahrscheinlichkeit ein Atomsystem im Ausgangszustand n_0 zu finden und N die Anzahl

der bestrahlten nuklearen Streuer, erhält man für den differentiellen Wirkungsquerschnitt (siehe [45, 46]) den theoretischen Ausdruck:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{N} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k}{k_0} \sum_{n_0, n} p_0(n_0) |\langle \mathbf{k} s n | V | \mathbf{k}_0 s_0 n_0 \rangle|^2 \delta(E_n - E_{n_0} - \hbar\omega) . \quad (3.3)$$

$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt in Richtung $d\Omega$ mit der Energieänderung dE .

In Wirklichkeit wird nur ein Bruchteil der Streuung gemessen. Die gemessene Streuung ist im Raum und in der Energie begrenzt. Bei elastischer Streuung wird keine Energie ausgetauscht und so kann der differentielle Wirkungsquerschnitt unabhängig von der Energie geschrieben werden als $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Die Verbindung zwischen der gemessenen Intensität und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt ist in Formel 3.4 dargestellt, wobei sich die Intensität in zwei Terme (instrument- und probenabhängig) aufteilen lässt.

$$I(\theta) = \underbrace{I_0 \Delta\Omega \eta_D}_{\text{Instrumentabhängig}} \cdot \underbrace{T V \frac{d\sigma}{d\Omega}}_{\text{Probeabhängig}} \quad (3.4)$$

- I_0 der einfallende Fluss
- $\Delta\Omega$ der Raumwinkel des Detektorelements
- η_D die Effizienz des Detektorelements
- T die Transmission der Probe
- V das Volumen der Probe im Strahl
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ der differentielle Wirkungsquerschnitt

3.1.2 Born Approximation

Um die Gleichung 3.3 zu lösen, muss man den Anfangszustand, den Endzustand und eine analytische Form des Potentials $V(r)$ kennen. Bei der Kleinwinkelstreuung interessiert man sich für die elastische Streuung, bei der kein Energieaustausch zwischen Neutronen und Atomen stattfindet. In diesem Fall ist $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0|$. Einfallende Neutronen werden dabei als ebene Wellen beschrieben (Abb. 3.1). Die Wellenfunktion nach der Streuung kann als Überlagerung einer ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle mit der Streuamplitude $f(\Omega)$ dargestellt werden.

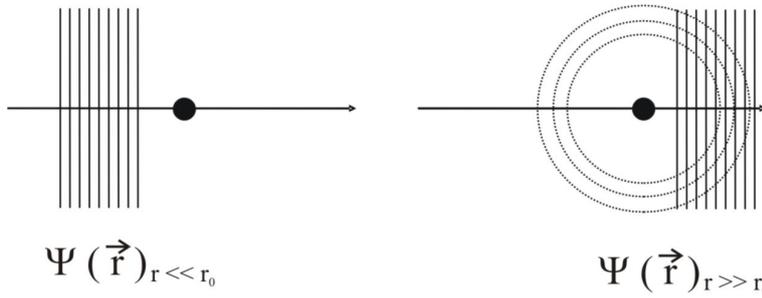
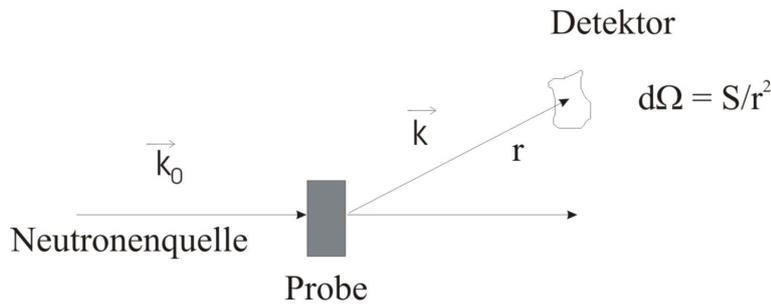


Abbildung 3.1: Skizze von der Streuung einer ebenen Welle.

$$\Psi(\mathbf{r})_{r \gg r_0} = \exp(ik_0 r) + f(\Omega) \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (3.5)$$

Der mikroskopische differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ist der Fluss, durch eine senkrechte Querschnittsfläche S unter dem Winkelbereich $d\Omega = S/r^2$. Dabei ist r der Probe-Detektor Abstand (Abbildung 3.2).



$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot (h^2 / m) \cdot k_0^2 \quad E = \frac{1}{2} \cdot (h^2 / m) \cdot k^2$$

Abbildung 3.2: Wirkungsquerschnitt pro Richtungseinheit und Energieeinheit.

Es folgt:

$$\left| f(\Omega) \frac{\exp(ikr)}{r} \right|^2 \Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{S}{r^2} \quad (3.6)$$

Und damit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (3.7)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt lässt sich ableiten, wenn die gestreute Welle bekannt ist. Da das nukleare Potential im Allgemeinen unabhängig von der Zeit ist, sucht

man die stationären Zustände der Schrödinger Gleichung [47]:

$$\Delta\Psi + \frac{2m_n}{\hbar^2}(E - V(r))\Psi = 0, \text{ mit } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad (3.8)$$

Gesucht wird eine Lösung der Form: $\Psi = \exp(ik_0r) + \Psi_d$. Man bekommt also die Gleichung:

$$\Delta\Psi_d + k^2\Psi_d = \frac{2m_n}{\hbar^2}V(r)[\exp(ik_0r) + \Psi_d] \quad (3.9)$$

Die Born Approximation besteht darin, im zweiten Teil der Gleichung Ψ_d , zu vernachlässigen. Das bedeutet, dass die gestreute Welle nur eine kleine Störung des Primärstrahles bewirkt. In der Praxis wird ein sogenannter Beam-stop (oder Strahlfänger) benutzt, um den Primärstrahl zu stoppen und den Detektor zu schützen. Die Lösung der Gleichung 3.9 im Rahmen der Born Approximation wird zu:

$$f(\Omega) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \int_{Probe} V(r)\exp(i(k_0 - k)r)d^3r \quad (3.10)$$

Diese Lösung ist richtig für die Annahme, dass $|\Psi_d| \ll 1$ und $k \gg m_n V_0 \cdot r_0 / \hbar^2$. In einer makroskopischen Probe heißt das, dass für die Berechnung der gestreuten Welle nur die ebene Welle berücksichtigt wird. Diese Annahme bedeutet auch, dass man Mehrfachstreuung vernachlässigt. Aus experimenteller Sicht gilt diese Approximation nur für dünne und schwach streuende Proben.

3.1.3 Elastische Streuung: Gleichungen in der Praxis

Die vorherigen Gleichungen beschreiben die Streutheorie. In der Praxis werden sie aber nicht direkt benutzt und verschiedene Vereinfachungen sind erforderlich. Im Falle reiner elastischer Streuung wird die folgende Vereinfachung aus der Gleichung 3.3 vorgeschlagen [48]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int V(r)\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r})d^3r \right|^2 \quad (3.11)$$

- $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ist der Streuvektor
- \mathbf{r} ist der Positionsvektor von jedem Kern.

Bei einer nuklearen Streuung hat der Raum, in dem das Potential herrscht, eine Größenordnung von 10^{-13} cm, was sehr klein ist im Vergleich zur Wellenlänge der Neutronen. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich deshalb in Gleichung 3.10, wenn man $\exp(i(k_0 - k)r) = 1$ setzt.

$$f(\Omega) = \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \int V(r)d^3r \quad (3.12)$$

Dies hat zur Folge, dass die Streuung von einem einzelnen Atomkern als isotrop betrachtet werden kann. Durch $b = f(\Omega)$ wird für jedes Isotop und Element die Kernstreuungslänge definiert. Damit wird aus Gleichung 3.7:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 = |b|^2 = \text{konstant.} \quad (3.13)$$

Für mehrere Streuzentren wird die Wechselwirkung mit den Neutronen als Überlagerung der Einzelpotentiale der Streuerzentren angenommen.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \sum_R b_{\text{R}} \exp(iQR) \right|^2 \quad (3.14)$$

Mit N: Anzahl der beleuchteten nuklearen Streuer.

Diese Gleichung bekommt man, in dem man die Gleichung 3.12 in 3.11 einsetzt (siehe auch [48])

3.2 Kleinwinkelstreuung

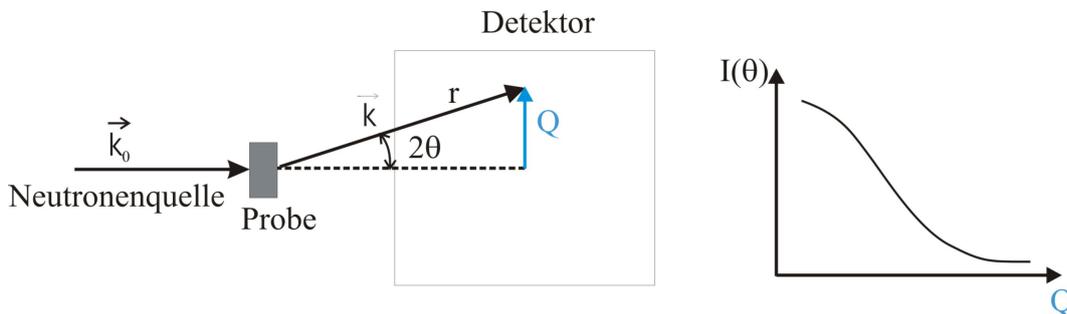


Abbildung 3.3: Definition des Streuvektors \mathbf{Q} und Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von Q .

Kleinwinkelstreuung (small-angle scattering -SAS-) ist eine zerstörungsfreie Methode mit einer hohen Eindringtiefe, die die Untersuchung der nuklearen und magnetischen Struktur von Partikeln in Größenordnungen von 1 nm bis mehrere 100 nm ermöglicht. Die untersuchten Systeme können sehr unterschiedlich sein: Polymere, Pulver, Fluide, Legierungen... Das Experiment besteht darin, die zu untersuchende Probe mit einem Neutronenstrahl zu beleuchten. Die Intensitätsverteilung wird in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ analysiert (siehe Abbildung 3.3). In der Kleinwinkelstreuung wird angenommen, dass die Streuung elastisch ist. Bei der Neutronenstreuung werden die Neutronen aus

dem Forschungsreaktor nach ihrer Geschwindigkeit getrennt. Der Neutronenstrahl wird durch Kollimationsrohre an die Probe geführt. Die gestreuten Neutronen werden auf einem Flächendetektor registriert. Aus der winkelabhängigen Intensitätsverteilung kann auf die Inhomogenitäten zurückgeschlossen werden (Fouriertransformation). Die Streuung der Neutronen bei kleinen Winkeln 2θ wird durch Inhomogenitäten in der Dichte, der Zusammensetzung oder der Magnetisierung verursacht. Zur Interpretation der Ergebnisse definiert man den Streuvektor, wobei \mathbf{Q} als Differenz zwischen dem Vektor, der auf die Probe einfallenden Neutronen und dem Vektor des gestreuten Neutrons bezeichnet ist: $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ [48]. In Abhängigkeit von der Wellenlänge erhält man: $Q = |\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$.

3.2.1 Kohärente und inkohärente Streuung

Die gestreute Intensität wird in kohärente (coh) und inkohärente (inc) Komponenten unterteilt. Die kohärente Streuung resultiert aus einer im Ortsraum korrelierten Inhomogenität der Streulänge in der Probe. Das ist der Teil des Signals, der Auskunft über die Struktur der Probe gibt. Die inkohärente Streuung kommt durch die Abweichungen der Streulängen vom Mittelwert zustande und ist unabhängig von Q . Mit der mittleren Streulänge $|\bar{b}|$ und ihrer mittleren quadratischen Abweichung $|\bar{b}|^2 - |\bar{b}|^2$ wird in Gleichung 3.14 der differenzielle Wirkungsquerschnitt in zwei Terme aufgeteilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} |\bar{b}|^2 \underbrace{\left| \sum_R \exp(iQR) \right|^2}_{\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega}} + \underbrace{\{|\bar{b}|^2 - |\bar{b}|^2\}}_{\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega}}. \quad (3.15)$$

In der kohärenten Streuung ($\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega}$) sind Informationen über die Nanostruktur der untersuchten Probe enthalten. Von der inkohärenten Streuung ($\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega}$) können jedoch keine Strukturinformationen gewonnen werden. Sie ist aber bei der chemischen Kontrastvariation von Bedeutung (s. Abschnitt 3.3).

3.2.2 Streulängendichte

Die Wechselwirkung Neutron-Atom wird im wesentlichen durch 3 Wechselwirkungskräfte zwischen Neutronen und Materie bewirkt:

$$b + 2BI.S + (\gamma r_0/2)f(Q)M_{\perp} \quad (3.16)$$

- b beschreibt die isotrope nukleare Amplitude.
- $2BI.S$ betrachtet die Wechselwirkung zwischen dem Neutronenspin $S=1/2$ und dem Kernspin I . Im Fall von unpolarisierten Proben ($\langle I \rangle = 0$) führt dieser Term zu inkohärenter Streuung.

- $(\gamma r_0/2)f(Q)M_{\perp}$ beschreibt die dipolare Wechselwirkung zwischen dem Neutronenspin und dem magnetischen Moment, wo: $\gamma r_0 / 2 = 0.27 \cdot 10^{-12} \text{ cm}/\mu_B$ ist die Streuamplitude für $1 \mu_B$ bei $Q = 0$, M_{\perp} ist die Komponente des magnetischen Momentes senkrecht zum Streuvektor \mathbf{Q} und $f(Q)$ ist der magnetische Formfaktor des entsprechenden Atoms.

Der magnetische Beitrag ist unabhängig vom nuklearen und die magnetischen und nuklearen Streuamplituden sind von der gleichen Größenordnung. Bei der Kleinwinkelstreuung werden die Neutronen mit einer Wellenlänge im Nanometer-Bereich verwendet. Aus diesem Grund sieht man nicht die Atome selbst, die ungefähr ein Angström groß sind, sondern eine Mittelung über viele Atome im Nanometer Bereich. Deshalb wird der Begriff der Streulängendichte eingeführt.

$$\eta_N = \bar{\rho} \frac{\sum_i^{N_i} c_i b_i}{\sum_i^{N_i} c_i m_i} = \frac{\sum_i^{N_i} c_i b_i}{\sum_i^{N_i} \Omega_i} \quad (3.17)$$

wobei $\bar{\rho}$ die mittlere Massendichte, b_i die atomare Kernstreulänge, c_i die atomare Konzentration, m_i die Atommasse und Ω_i das Volumen der Phase i darstellt. Entsprechend ist die magnetische Streulängendichte definiert durch:

$$\eta_M = \bar{\rho} \frac{\sum_i^{N_i} c_i (\gamma \frac{e^2}{2mc^2} M_{\perp i})}{\sum_i^{N_i} c_i m_i} = 0.27 \cdot 10^{-12} \frac{\sum_i^{N_i} c_i M_{\perp i}}{\sum_i^{N_i} \Omega_i} . \quad (3.18)$$

Die Streulängendichte kann in der Gleichung 3.14 die diskrete Streulänge b_R ersetzen. In dieser Arbeit wird angenommen, dass die Streuung von einem atomaren Streuer isotrop ist. Betrachtet man die Abweichung vom Mittelwert von der Streulängendichte an einem Ort $\Delta\eta(r) = \eta(r) - \bar{\eta}$ und benutzt man diese in der Gleichung 3.14, kommt man durch Integration über das Probenvolumen [48] zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \Delta\eta(r) \exp(iQr) d^3r \right|^2 . \quad (3.19)$$

Diese Gleichung zeigt, dass unter anderem die Streulängendichte die Streuintensität bestimmt. Wir können auch sehen, dass nicht die Streulängendichte selbst, sondern deren Abweichung vom Mittelwert entscheidend ist. Es ist diese Abweichung, die zur Kleinwinkelstreuung führt.

3.2.3 Nukleare Streuung - Modellvereinfachung

Leider ist die Gleichung 3.19 nicht immer lösbar. Deshalb werden Vereinfachungen eingeführt. Betrachten wir eine Probe, die aus N_p Partikeln mit einer homogenen Streulängendichte η_p besteht. Diese Partikel mit dem Einzelvolumen V_p und dem Gesamtvolumen V_{pt} sind in einer homogenen Matrix (mit der Streulängendichte η_m) eingebettet. Dazu wird jetzt angenommen, dass die Partikeln nicht miteinander wechselwirken. Das heißt, wir haben ein sehr verdünntes System, mit $N_p V_p < 10^{-2} V$. Aus Gleichung 3.19 erhält man:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} (\eta_p - \eta_m)^2 \left| \int_{V_{pt}} \exp(iQr) d^3r \right|^2 . \quad (3.20)$$

Für jedes Teilchen kann man ein geometrischen Faktor definieren:

$$F_p(Q) = \int_{V_p} \exp(iQ \cdot r) d^3r , \quad (3.21)$$

wobei $|F_p(0)|^2 = V_p^2$ ist. Für den Fall, dass die N_p Teilchen identisch sind, bekommt man [48]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_p}{N} \Delta\eta^2 |F_p(Q)|^2 \quad (3.22)$$

mit $\Delta\eta = \eta_p - \eta_m$ als Kontrast, der die Differenz der Streulängendichte zwischen Teilchen und Matrix darstellt.

Der geometrische Faktor enthält Informationen über die Struktur und Formen der Partikeln. Viele Faktoren für verschiedene Form sind bereits berechnet worden [49, 50] unter anderen für kugelförmige Partikel:

$$\tilde{F}_p(QR) = 3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{Q^3 R^3} \quad (3.23)$$

mit R als Radius der Kugeln.

3.2.4 Magnetische Streuung

Die Neutronenkleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen nutzt den Spin der Neutronen, der sich entlang einem magnetischen Feld orientiert, um eine magnetische Kontrastvariation zu erzeugen. Man spricht von spin up (+) für Neutronen, die den Spin entlang des Feldes haben und von spin down (-), wenn der Spin in Gegenrichtung des Feldes zeigt. Es werden also vier verschiedene Arten von Streuquerschnitte unterschieden. Zwei bei der sich der Spin der Neutronen bei der Streuung nicht ändert (- -, + +) und

zwei bei der sich der Spin umdreht (- +, + -) [51]. Für die Kleinwinkelstreuung ergeben sich die entsprechenden Streuamplituden aus den geometrischen Faktoren zu:

$$\mathcal{F}^{\pm\pm}(Q) = \Delta\eta F_N \mp \Delta M_{\perp z} F_M(Q) \quad (3.24)$$

und

$$\mathcal{F}^{\pm\mp}(Q) = -(\Delta M_{\perp x} + i\Delta M_{\perp y}) F_M(Q) . \quad (3.25)$$

Mit $F_N = V_N A_N(Q)$ und $F_M = D_M V_M A_M(Q)$. Dabei ist $V_{N,M}$ das Volumen der nukleare bzw. der magnetische Struktur und $A(Q)_{N,M}$ die nukleare bzw. magnetische normierte Streuamplitude ($D_M = \gamma \frac{m_N}{2\pi\hbar^2} \mu_N = 2.316 \cdot 10^{14} \frac{1}{m^2 \cdot T}$).

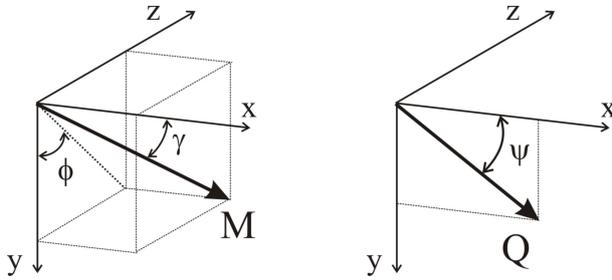


Abbildung 3.4: Darstellung der Magnetisierung in Abhängigkeit von den entsprechenden Winkeln γ und ϕ .

$\Delta \mathbf{M}_{\perp}$ entspricht der senkrechten Komponente von \mathbf{M} zur Streuvektor \mathbf{Q} . Die Orientierung von \mathbf{M} kann durch zwei Winkel beschrieben werden: γ und ϕ . (s. Abb. 3.4). Wenn der Neutronenstrahl in Richtung der z-Achse liegt und \mathbf{Q} einen Winkel ψ mit der x-Achse in einer Ebene senkrecht zur z-Achse bildet, erhält man:

$$\mathbf{M} = |\mathbf{M}| \cdot \begin{pmatrix} \cos(\gamma) \\ \cos(\gamma)\cos(\phi) \\ \sin(\gamma)\sin(\phi) \end{pmatrix}, \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \cos(\psi) \\ \sin(\psi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

und damit

$$\Delta \mathbf{M}_{\perp} = |\mathbf{M}| \cdot \begin{pmatrix} \sin(\psi)^2 \cos(\gamma) - \sin(\psi) \cos(\psi) \cos(\gamma) \cos(\phi) \\ \cos(\psi)^2 \cos(\gamma) \cos(\phi) - \sin(\psi) \cos(\psi) \cos(\gamma) \\ \sin(\gamma) \sin(\phi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta M_{\perp x} \\ \Delta M_{\perp y} \\ \Delta M_{\perp z} \end{pmatrix} . \quad (3.26)$$

Die Intensität wird durch den folgenden Mittelwert gegeben:

$$I(Q) = \overline{|\mathcal{F}(Q)|^2} + \overline{|\overline{\mathcal{F}}(Q)|^2} \cdot (S(Q) - 1) \quad (3.27)$$

wobei $S(Q)$ ein Strukturfaktor ist, der die Wechselwirkung zwischen Partikel beschreibt. Für verdünnte Systeme, wenn die Partikel keine Wechselwirkung untereinander haben, wird $S(Q)=1$. Die Spinorientierung nach der Streuung wird in den Messungen dieser Arbeit nicht analysiert, so dass zwei Fälle übrig bleiben: I^+ für eine Polarisation des Neutronenstrahles vor der Streuung entlang des externen magnetischen Feldes H und I^- für eine Polarisation in Gegenrichtung zu H [52, 53, 54, 55]. Diese Art Experimente werden als SANSPOL (Small-angle neutron scattering with polarised neutrons) Messungen bezeichnet.

$$I^+ = I^{++} + I^{+-} \quad (3.28)$$

$$I^- = I^{--} + I^{-+} \quad (3.29)$$

Je nach Richtung des magnetischen Momentes werden mit polarisierten Neutronen unterschiedliche Streubilder gemessen (Beispiel Abb. 3.5 mit der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$). Mit dieser empfindlichen Methode können magnetische Materialien sehr präzise untersucht werden.

3.3 Kontrastvariation

In der Kleinwinkelstreuung müssen oft viele Unbekannte experimentell bestimmt werden. Dafür reicht eine einzige Messung im Allgemeinen nicht aus. Deshalb ist es sehr hilfreich verschiedene Messungen an einer identischen Probe durchzuführen. Die Kontrastvariation ermöglicht es, durch die Veränderung von einem oder mehrerer Parameter, unterschiedliche Messkurven zu bekommen und dadurch die verschiedenen Unbekannten besser zu bestimmen. Es gibt zwei Möglichkeiten den Kontrast zu variieren.

3.3.1 Chemische Kontrastvariation

Eine chemische Kontrastvariation besteht darin, Proben mit verschiedener Isotopenzusammensetzung zu messen. Wegen des ähnlichen chemischen Verhaltens unterschiedlicher Isotope kann man von quasi identischen Proben ausgehen, die sich nur in den Streulängen ihrer Phasen unterscheiden. Aus dieser Art Kontrastvariation können genauere Informationen über die nukleare Struktur der Probe erhalten werden.

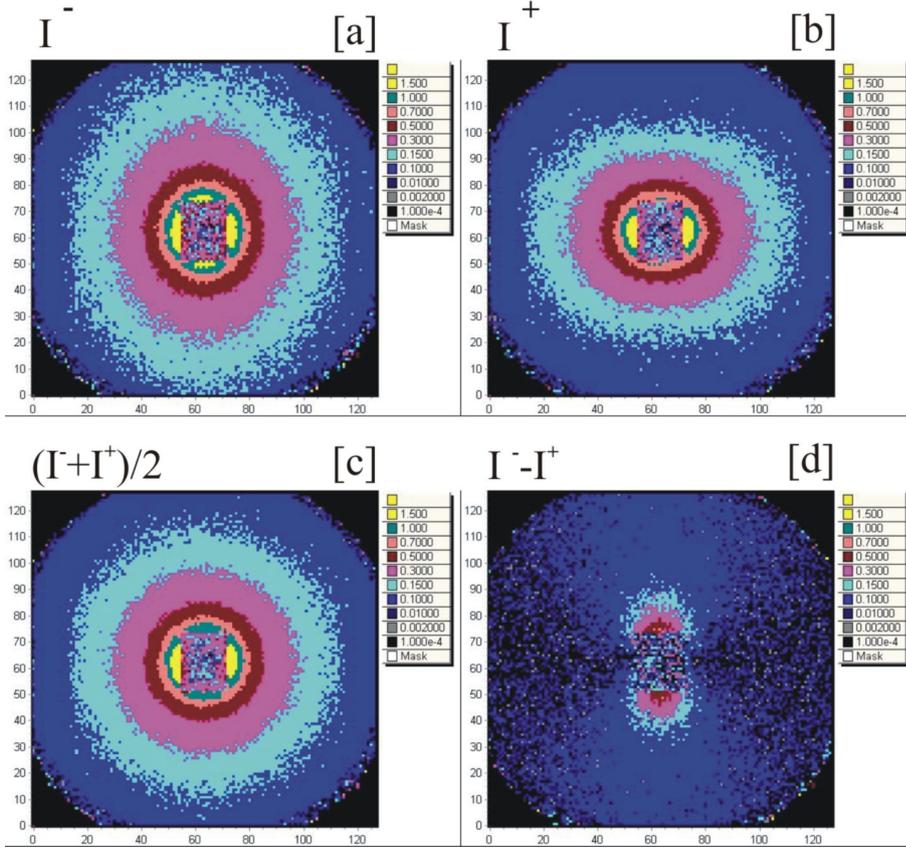


Abbildung 3.5: Beispiel zweidimensionaler Bilder für (a): die Intensität I^- , (b): die Intensität I^+ , (c): die Summe $(\frac{I^-+I^+}{2})$ und (d): der Interferenzterm $(I^- - I^+)$ der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ bei einer Temperatur von 300 K und einem magnetischen Feld von 1 T. Detektorabstand: 2 m.

3.3.2 Magnetische Kontrastvariation

Betrachten wir den Fall eines verdünnten Systems, bei dem die magnetische Sättigung erreicht wurde. In diesem Fall wurde gezeigt [53]:

$$I^+ = \Delta\eta^2 F_N^2 + (\Delta M_\perp^2 F_M^2 - 2P \cdot \Delta\eta F_N \cdot \Delta M_\perp F_M) \sin^2\psi \quad (3.30)$$

$$I^- = \Delta\eta^2 F_N^2 + (\Delta M_\perp^2 F_M^2 + 2P \cdot \Delta\eta F_N \cdot \Delta M_\perp F_M \varepsilon) \sin^2\psi \quad (3.31)$$

$$\frac{I^+ + I^-}{2} = \Delta\eta^2 F_N^2 + (\Delta M_\perp^2 F_M^2 + P(\varepsilon - 1)\Delta\eta F_N \cdot \Delta M_\perp F_M) \sin^2\psi \quad (3.32)$$

$$I^- - I^+ = 2P \cdot \Delta\eta \cdot \Delta M_\perp \cdot F_N \cdot F_M (\varepsilon + 1) \sin^2\psi \quad (3.33)$$

Die magnetischen Eigenschaften sind stark mit der Mikrostruktur der Probe korreliert, so dass man in bestimmten Fällen annehmen kann, dass der magnetische und der nukleare Formfaktor gleich sind. Der Kontrast wird dann mit der folgenden Formel durch magnetische und nukleare Kontraste berechnet:

$$(\Delta\eta^\mp)^2 = (\eta_{Nuc} \pm \eta_{Mag} - \bar{\eta})^2 \quad (3.34)$$

Hier ändert man den Streukontrast wirklich an einer einzigen Probe.

3.3.3 Kontrastvariation bei ASAXS

ASAXS (Anomalous Small Angle X-ray Scattering) ist eine Erweiterung der üblichen SAXS Experimente. Die SAXS Intensität wird durch die Korrelation zwischen die Elektronen der Atome innerhalb eines Partikels in Abhängigkeit zum Streuvektor gemessen. Das Grundprinzip von ASAXS ist ähnlich wie dem von SANS. Hier wird der Kontrast durch Energievariation in der Nähe der Röntgen-Absorptionskante variiert. Bei einer Messung in der Nähe einer Kante eines bestimmten Elements, wird der Streukontrast nur von diesem spezifischen Element beeinflusst. Die systematische Variation des Kontrasts liefert Informationen über dieses spezifische Element.

Im allgemein wird die Kernstreuung wie folgt ausgedrückt:

$$f(E) = f_0(E) + f'(E) + i \cdot f''(E) \quad (3.35)$$

wobei E die Energie vom Strahl darstellt. $f'(E)$ und $f''(E)$ sind der reelle und imaginäre Teil der anomalen Streuung. Sie sind durch die Kramers-Kronig Relation verbunden. $f''(E)$ ist ein Wert proportional zur Absorption und $f'(E)$ ist verantwortlich für die Kontraständerung bei einer ASAXS Messung. In der Nähe der Absorptionskante bekommt man:

$$I(q, \lambda) = I_0(q) + f'(\lambda)I_{0R}(q) + [f'^2(\lambda) + f''^2(\lambda)]I_R(q) \quad (3.36)$$

I_0 ist die energetische unabhängige Streuung (mittlere Resonanz), die in der Praxis weit vor der Kante gemessen wird. I_{0R} entspricht der Streuung zwischen dem untersuchten Element und dem Rest der Probe (Kreuzterm) und I_R gibt Informationen über die Struktur des resonanten Elements. Abb. 3.6 zeigt den Verlauf der Streuamplitude von Nd, Fe, Co und Al. Wie man sehen kann, ändert sich f' sehr stark in der Nähe der Kante. Die Energieauflösung $\frac{\Delta E}{E}$ muss also sehr gut sein (Die Messungen wurden am ESRF in Grenoble durchgeführt mit eine Auflösung $\frac{\Delta E}{E} \sim 10^{-4}$, erreicht mit einem doppelkristall-Monochromator mit Si111 Kristallen).

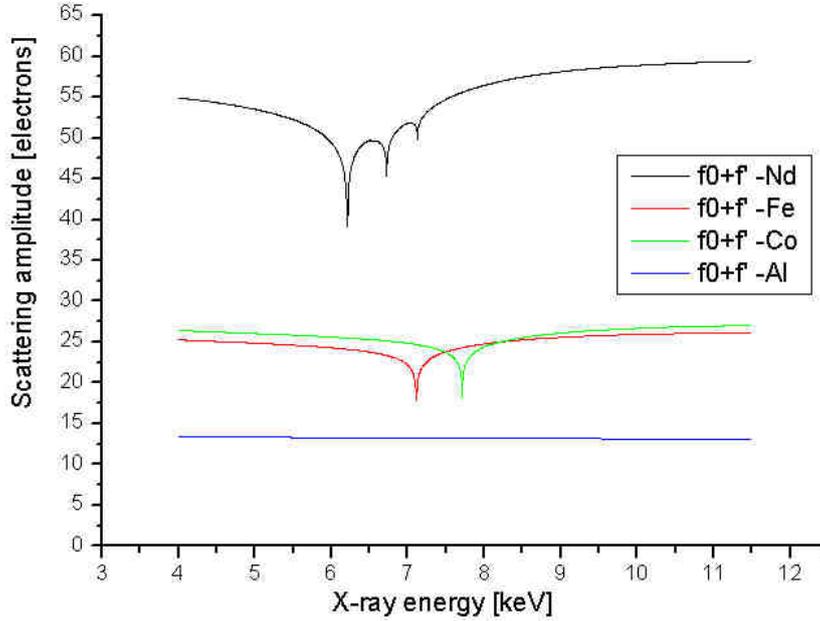


Abbildung 3.6: Streuamplitude für Nd (L-Kante), Fe, Co (K-Kante) und Al.

Durch die Kombination von Messungen unterhalb der Kante von einem Element, bekommt man eine Variation der Streuamplitude nur dieses einen Elements und so möglicherweise eine Änderung der Streukurven in Abhängigkeit der Intensität. Man bekommt also folgende System:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2f'(E_{i_1}) < f'^2 + f''^2 > \\ 1 & 2f'(E_{i_2}) < f'^2 + f''^2 > \\ 1 & 2f'(E_{i_3}) < f'^2 + f''^2 > \\ 1 & 2f'(E_{i_n}) < f'^2 + f''^2 > \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} I_0(Q) \\ I_{0R}(Q) \\ I_R(Q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I(Q, E_{i_1}) \\ I(Q, E_{i_2}) \\ I(Q, E_{i_3}) \\ I(Q, E_{i_n}) \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

In diesem System sind $I_0(Q)$, $I_{0R}(Q)$ und $I_R(Q)$ die Unbekannten. Wenn mehr als drei Energie gemessen wurden, kann zum Beispiel die Methode der kleinsten Fehlerquadrate benutzt werden, um dieses überbestimmte System zu lösen. Die Messung weit vor der Kante, ermöglicht die Verringerung der Röntgenfluoreszenz. Durch den Vergleich von $I_0(Q)$ und $I_R(Q)$ kann man eine Interpretation der Verteilung der verschiedenen Elemente in der Probe durchführen.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen der Streuung vorgestellt. Für Neutronenkleinwinkelstreuung kann man schließlich die wichtigen Parameter zur Interpretation der Streuintensität mit der folgenden Formel zusammenfassen:

$$I(Q) = N_p \int \{\Delta\eta \cdot F(Q, R)\}^2 \cdot S(Q) \cdot N(R) \cdot dR \quad (3.38)$$

- $\Delta\eta$ ist der Kontrast zwischen einem Partikel und seinem Umfeld
- $F(Q, R)$ ist der geometrische Faktor der Partikel
- $N(R)$ ist die volumengewichtete Größenverteilung der Partikel
- $S(Q)$ ist der Strukturfaktor, der die Wechselwirkung zwischen Partikeln beschreibt

Die Kontrastvariation ermöglicht $\Delta\eta$ zu ändern, während andere Parameter gleich bleiben. Im Falle einer magnetischen Probe kann der Kontrast durch Benutzung von polarisierten Neutronen variiert werden.

4 Experimenteller Hintergrund

4.1 SANS-Instrument

Die SANS-Messungen wurden am HMI Berlin an der Kleinwinkelstreuanlage V4 durchgeführt [56]. Die Neutronen des Reaktors BER-II werden durch eine kalte Quelle zur Versuchshalle geführt. Dadurch wird die Energie, bzw. die Geschwindigkeit der Neutronen stark verringert. Ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor wird benutzt, um einen bestimmten Wellenlängenbereich des Neutronenstrahls auszuwählen. Die Drehgeschwindigkeit des Selektors kann variiert werden, um die mittlere Wellenlänge des Strahls zu ändern. Die benutzbaren Wellenlängen am SANS-Instrument betragen 3 Å bis 30 Å, wobei man den höchsten Fluss bei der Wellenlänge 6 Å bekommt. Das Wellenlängenband $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ kann zwischen 8% und 18% variiert werden.

Der zweidimensionale Detektor ist mit ^3He gefüllt und hat 64x64 Zellen, die jeweils eine Oberfläche von 1x1 cm² haben. Durch die Interpolation der Ereignisse, kann die Auflösung des Detektors auf 128x128 Zellen erhöht werden. Der Abstand Probe-Detektor kann zwischen 1 m und 16 m geändert werden, so dass ein Messbereich des Streuvektors Q von 0.01 nm⁻¹ bis zu 10 nm⁻¹ einstellbar ist. Dadurch können inhomogenitäten mit einer Größe von 1 nm bis 300 nm beobachtet werden [56].

Für jede Detektorposition kann man die optimierte Kollimation wählen (2 m, 4 m, 8 m, 12 m oder 16 m), wobei der beste Kompromiss zwischen Fluss und Auflösung bei einer gleichen Entfernung Probe/Detektor und Kollimation erreicht wird. Bei den Messungen mit polarisierten Neutronen ist die Kollimation wegen der Anwesenheit des Transmissionspolarisators im ersten Segment des Neutronenleiters auf 12 m begrenzt. Der Transmissionspolarisator ist aus zwei V-förmigen Superspiegeln aufgebaut [57] und verringert den Fluss an der Probe auf c.a. 30%. Damit die Polarisation des Strahls bis zur Probe erhalten bleibt, wird ein Führungsfeld entlang der Kollimationsröhre angelegt. Ein sogenannter Spin-Flipper ermöglicht Messungen mit Neutronen parallel und antiparallel zum magnetischen Feld mit einem Polarisationsgrad von ungefähr 90%. Um Luftabsorp-

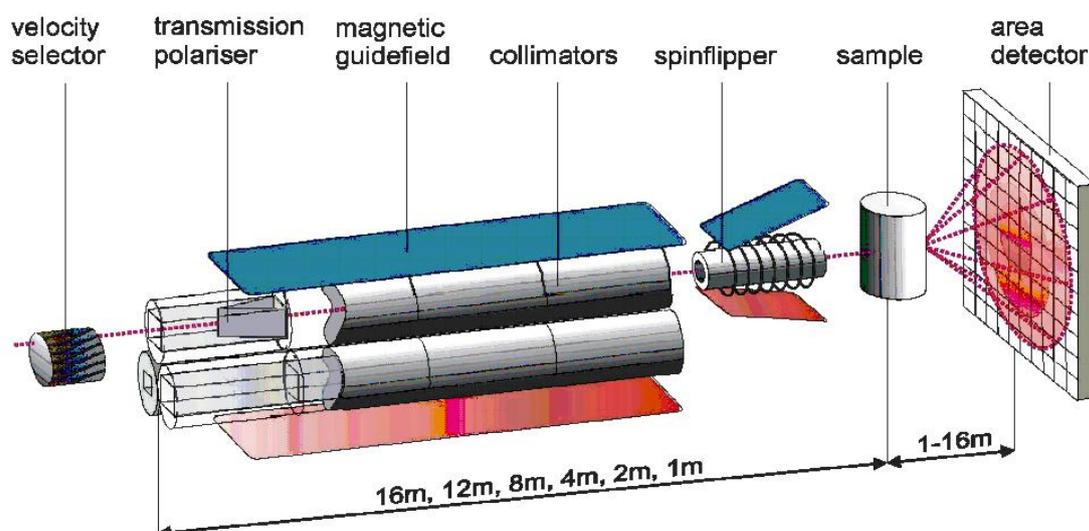


Abbildung 4.1: Skizze des Neutronenkleinwinkelstreuinstruments am Hahn-Meitner Institut Berlin [57]

tion und -Streuung zu minimieren, werden das Kollimationssystem und das Selektorrohr evakuiert.

4.2 Proben

4.2.1 Herstellung der NdFeCoAl-Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden hergestellt. Elemente mit hoher Reinheit (Nd: 99.9 Gewicht%; Fe, Co und Al: 99.99 Gewicht%) wurden in entsprechenden Verhältnissen gemischt. Die Stücke wurden vorher mechanisch gesäubert, um die Oxidschicht zu entfernen und dann in einem Ofen unter Argon-Atmosphäre (99.999 Gewicht%, Druck $6 \cdot 10^4$ Pa) geschmolzen.

Die vorbereiteten Legierungsstücke wurden unter Argon-Atmosphäre ($3 \cdot 10^4$ Pa) bei einer Temperatur von 200 K über der Liquidustemperatur in einem Quarztiegel erhitzt. Die Schmelze wurde durch den Druckunterschied zwischen dem Vorratsbehälter ($6 \cdot 10^4$ Pa) und dem Form ($3 \cdot 10^4$ Pa) in einem Kupfer-Form (Durchmesser: 3 mm und 5 mm) ausgestoßen [28]. Die mittleren Abschreckgeschwindigkeiten der Legierung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Abschreckgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren [60].

Geometrie	Abschreckgeschwindigkeit in K/s
Klatschkokillenverfahren	$> 10^6$
Schmelzspinnverfahren	$> 10^3$
Stab ($\phi=3\text{mm}$)	~ 150
Stab ($\phi=5\text{mm}$)	~ 100

Tabelle 4.2: Untersuchte Proben und Herstellungsverfahren.

Zusammensetzung	Gegossene Stab (Durchmesser)
$\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$	3 mm
$\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$	3 mm und 5 mm
$\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$	2 mm
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$	5 mm

4.2.2 Probendicke für SANS, SAXS

Obwohl die Streuexperimente zerstörungsfrei sind, werden die untersuchten festen Proben oft in optimale Abmessungen geschnitten. Der Grund dafür ist, die Untersuchungsbedingungen zu verbessern. Um die optimale Dicke zu bestimmen, betrachtet man mehrere Aspekte, die während der Bestrahlung der Probe stattfinden: die Transmission, die Streuung (Inkohärent und Kohärent), die Absorption und die Mehrfachstreuung (siehe Abbildung 4.2).

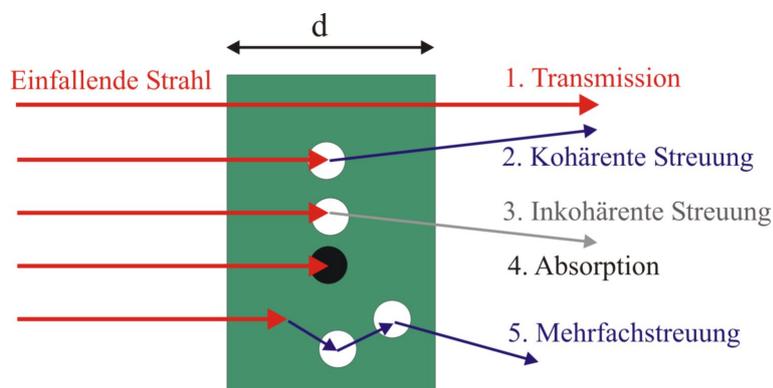


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung von den verschiedenen Verhalten eines Neutrons während einer Messung.

Die optimale Dicke ist diejenige, bei der die kohärente Streuung am höchsten ist. Das heißt, Absorption und Mehrfachstreuung sollten so klein wie möglich sein. Diese Bedingung erhält man, wenn die Absorption kleiner als c.a. 40% ist.

Die Absorption kann durch eine einfache Formel berechnet werden:

$$A = 1 - \exp(-N\sigma_a d), \quad N = \frac{-\rho N_a}{M} \quad (4.1)$$

Mit N der Zahl der Absorptionskerne pro cm^3 , d der Dicke der bestrahlten Probe, σ_a die Absorptionswirkungsquerschnitt (in barn = 10^{-24} cm^2), N_a die Avogadro-Konstante, ρ bzw. M die Dichte bzw. molare Masse der Probe.

Tabelle 4.3: Neutronen-Streulängendichte (SL) und Neutronen-Streuquerschnitte (SQ) bei $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$ [58, 59].

Elemente, bzw. Legierungen	Kohärente SL b_{coh} [fm]	Kohärente SQ σ_{coh} [barns]	Inkohärente SQ σ_{inc} [barns]	Absorption SQ σ_a [barns]
Fe	+9.45	11.22	0.40	2.56
Nd	+7.69	7.43	9.2	50.5
Co	+2.49	0.779	4.8	37.18
Al	+3.449	1.495	0.0082	0.231
Ni	+10.3	13.3	5.2	4.49
Cu	+7.718	7.485	0.55	3.78
Nd ₆₀ Fe _{7.5} Co _{22.5} Al ₁₀	+6.3	4.99	7.314	38.9
Nd ₄₇ Fe ₃₀ Co ₁₈ Al ₅	+7.149	6.422	6.04	31.24
Nd ₆₀ Fe ₅ Co ₂₂ Al ₁₃	+6.15	4.75	7.27	38.68
Nd ₃ Al	+6.629	5.523	7.302	37.98

Die Absorption verschiedener Elemente ist oft stark von der Isotopenzusammensetzung, das heißt vom Aufbau der Atomkerne abhängig. Zwei verschiedene Isotope werden im allgemeinen nicht den gleichen Wirkungsquerschnitt haben. Bei einer Neutronenwellenlänge von 1.8 \AA hat z.B. das Cadmium ^{113}Cd einen Wirkungsquerschnitt von 20600 barn. Es wird deswegen oft als Abschirmung benutzt. Das ^{114}Cd -Isotop hingegen hat einen Wirkungsquerschnitt von 0.34 barn. Auch die Wellenlänge hat einen Einfluss auf den Wirkungsquerschnitt.

Um optimale Bedingungen für die Untersuchung zu bekommen, wurden die Stäbe, die ursprünglich 10 mm lang sind, in Scheiben geschnitten. Die Proben mit Durchmesser 3 und 5 mm wurden in Scheiben von ungefähr 0.5 mm Dicke geschnitten und die Probe mit Durchmesser 2 mm in Balken von $2 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$.

4.3 Korrektur - Datenanalyse

4.3.1 Datenreduktion

Üblicherweise werden mehrere Detektorabstände eingestellt und die Kleinwinkelstreuung entsprechend gemessen und damit ein Q -Bereich von 0.01 nm^{-1} bis 10 nm^{-1} überstrichen. Üblicherweise werden Detektorabstände von 1 m, 4 m und 12 m gewählt, was bei einer Wellenlänge von 6 \AA einen Q -Bereich von 0.05 nm^{-1} bis 3 nm^{-1} entspricht. Abbildung 4.3 zeigt ein Beispiel, wo diese drei Detektorabstände gemessen wurden. Die dargestellte Streukurve erhält man durch radiale Mittelung über den ganzen Detektor. Dabei werden die Detektorabstände so gewählt, dass sich die verschiedenen Q -Bereiche überlappen.

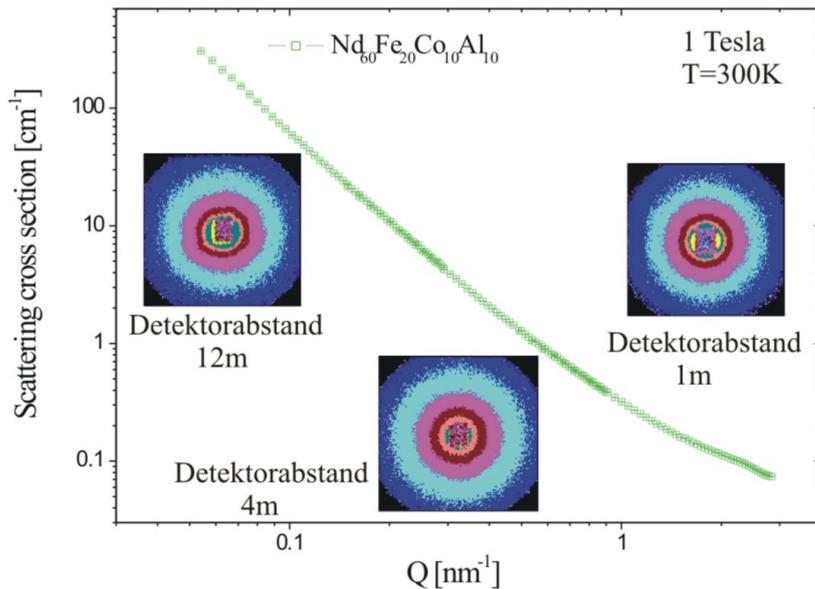


Abbildung 4.3: Zweidimensionale Bilder für verschiedene Detektorabstände und die daraus berechnete eindimensionale Kurve in Abhängigkeit von Q .

Für eine Analyse der Daten müssen diese zuerst korrigiert werden, um die probeunabhängige Streuung zu beseitigen (Sreuung vom Instrument, Einfluss von anderen Instrumenten, Effizienz des Detektors). Zur Beseitigung dieser störenden Effekte braucht man verschiedene Messungen, wie die Streuung der leeren Probenhalter (gegebenenfalls von einer leeren Zelle) und von Wasser. Die inkohärente Streuung vom Wasser wird dazu

benutzt, die Effizienz des Detektors zu korrigieren und gleichzeitig die absolute Intensität zu bekommen. Für die Korrektur der Rohdaten wurde die Software BerSans [61] benutzt.

4.3.2 Radiale Mittelung

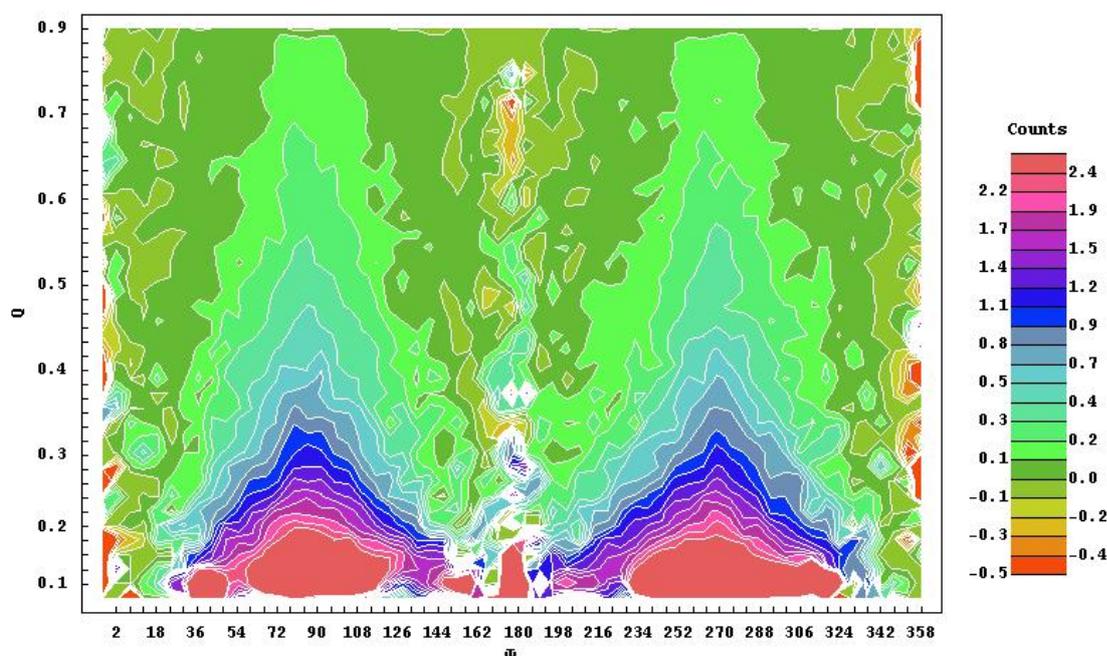


Abbildung 4.4: Zweidimensionale Darstellung der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ bei $T=150\text{ K}$, $\mu_0 H = 6\text{ T}$. Die Intensität wurde durch $\sin(\psi)^2$ geteilt. Auf der Y-Achse sind die Q-Werte und auf der X-Achse ist der Winkel ψ zwischen H und Q dargestellt.

Es gibt verschiedene Wege die Daten für die Analyse zu bearbeiten. In dieser Arbeit werden die Daten entweder über den ganzen Detektor radial gemittelt und bzw. oder werden die zweidimensionalen Bilder in Sektoren geschnitten. Im Kapitel 3.2.4 wurde gezeigt, dass die magnetische Streuung proportional zu $\sin(\psi)^2$ ist, wenn sämtliche Momente voll ausgerichtet sind. Aus der Abhängigkeit von ψ kann der nukleare und magnetische Anteil bestimmt werden.

In unserem Fall werden wir zeigen, dass unter den gegebenen Messbedingungen die Proben sich zwischen einem magnetischen gesättigten und einem willkürlichen Zustand befinden.

Dieser Fall wird in [62] behandelt, wo ein ungesättigter Zustand einer magnetischen Probe untersucht wird. Eine Streuung in $(1 + \cos(\psi)^2)$ ist in diesem Fall zu erwarten [63] und die $\sin(\psi)^2$ -Analyse kann nicht durchgeführt werden.

Abbildung 4.4 zeigt eine Messung der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, wo eine andere zweidimensionale Darstellung benutzt worden ist. Diese Darstellung ermöglicht es besser zu sehen, ob die $\sin(\psi)^2$ -Analyse anwendbar ist oder nicht: der Streuvektor ist in der vertikalen Richtung dargestellt, während der Winkel zwischen dem angelegten magnetischen Feld und dem Streuvektor in x-Koordinaten angezeigt wird.

Eine Streuung in $\sin(\psi)^2$ würde nach dem Teilen der Intensität durch diesen Wert eine Konstante für jeden Streuvektor Q bilden, während ein anderer Verlauf eine Änderung in Abhängigkeit von Q liefert, wie in Abb. 4.4. Dabei kommen die senkrechte Streifen ($\psi = 0^\circ, 180^\circ$ und 360°) von der Teilung durch $\sin(\psi)^2$. Die $\sin(\psi)^2$ -Analyse kann also nicht benutzt werden, stattdessen werden Sektoren in Richtung des externen magnetischen Feldes ($H \parallel Q$) und senkrecht zum Feld ($H \perp Q$) analysiert.

Zur Analyse der korrigierten Daten wurden zwei verschiedene Programme benutzt: zum einen SASFIT von Kohlbrecher [64] und zum anderen ein Programm von Heinemann [65].

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die verschiedenen Etappen bis zur Analyse der Kurven vorgestellt. Die Proben wurden in eine Kupferform in Stäben von 2 mm bis 5 mm Durchmesser zusammen mit einer Länge von 50 mm gegossen und anschließend in Stücke mit einer Dicke von 0.5 mm geschnitten. Der Vorteil der Neutronen-Kleinwinkelstreuung im Vergleich zu anderen Methoden ist, dass massive Materialien untersucht werden können. Dadurch können verlässliche Mittelwerte über das gesamte Volumen der Probe erhalten werden. Darüber hinaus ermöglicht die benutzte Anlage Messungen mit polarisierten Neutronen. Das ist eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung magnetischer Proben. Es wurde auch gezeigt, dass die radiale Mittelung nicht durch eine $\sin(\psi)^2$ -Analyse durchgeführt werden kann. Die Benutzung von Sektoren ist erforderlich zur Datenanalyse und für die Anpassung an theoretische Kurven.

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Streuexperimente vorgestellt.

Zuerst werden die Versuche bei hohen Temperaturen und in der Schmelze vorgestellt, wobei die Mikrostruktur beobachtet wird. Die Legierungen $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x=7.5$ und $x=20$ sind oberhalb $T=525$ K paramagnetisch und liefern keine magnetische Streuung. Zur Untersuchung der Struktur in der Schmelze wurden Vorversuche mit einer elektromagnetischen Levitationsanlage durchgeführt.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Streukurven für die verschiedenen untersuchten Nd-Fe-Co-Al-Legierungen unterhalb der Curie-Temperatur in Abhängigkeit von der Temperatur und dem magnetischen Feld dargestellt.

Im dritten Teil werden die Modelle erklärt, die für die Anpassung der Streudaten benutzt worden sind.

5.1 Hochtemperatur-Versuche an nicht magnetischen Systemen

Im Kapitel 2 wurde gezeigt, dass sich in den Nd-Fe-Co-Al-Legierungen Nanopartikeln befinden sollen. Es stellt sich die Frage, wann sich diese Partikeln während der Erstarrung bilden und ob sie stabil mit der Temperatur sind.

In [28] wurde gezeigt, dass sich die Magnetisierungskurven bzw. die magnetischen Eigenschaften vor und nach einer Wärmebehandlung bei 600 K (327 °C) kaum ändern. Da die magnetischen Eigenschaften sehr stark von der Mikrostruktur abhängen, wird angenommen, dass sich die Mikrostruktur der Probe bis 600 K (327 °C) nicht ändert. Die DSC Kurve (siehe Abbildung 2.1) bestätigt diese Annahme und zeigt eine Änderung der Struktur ab einer Temperatur von ungefähr 575 K (302 °C) für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$.

Die Untersuchung der Proben bei Hochtemperatur wurde in zwei Etappen durchgeführt. Die Entwicklung der Nanostruktur wurde in-situ mit der Temperatur beobachtet und die Nahordnung in der Schmelze wurde beobachtet, um das eventuelle Auftreten von

Nanoclustern in der Schmelzpunktumgebung zu verfolgen. Die Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ wurde in [66] untersucht. Dabei wurde durch Messungen bei schneller Abschreckgeschwindigkeit und an massiven Legierungen gezeigt, dass eine Phasenseparation in unterkühlten Schmelzen stattfinden muss. Das Ziel ist hier, diese Phasenseparation in der Schmelze in-situ zu beobachten.

Neutronenkleinwinkelstreuung ist eigentlich für Messungen von dynamischen Prozessen keine geeignete Methode. Dennoch ist es möglich, eine Entwicklung zu beobachten, wenn die Strukturänderung langsam stattfindet. Wenn dazu der Prozess wiederholbar ist, kann man durch mehrere Durchläufe eine ausreichende Statistik für eine Interpretation erreichen (siehe [67]). Da wir die Entwicklung der Nanopartikel bei einer Wärmebehandlung beobachten wollen, ist die Wiederholbarkeit hier nicht gegeben.

5.1.1 NdFeCoAl Legierung: Hochtemperatur-Ofen

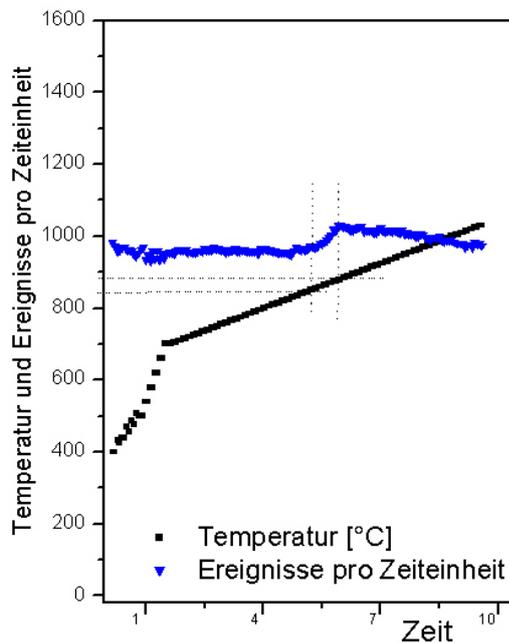


Abbildung 5.1: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. Verlauf der Intensität in Ereignissen pro Zeiteinheit (Dreieck) und Temperatur (Viereck) in Abhängigkeit von der Zeit. Zwischen 1120 K (850 °C) und 1170 K (900 °C) wird ein Sprung in der Intensität beobachtet, was auf den Schmelz-Phasenübergang hindeuten könnte.

Der einfachste Weg, eine Messung in der Schmelze durchzuführen, ist die Benutzung eines Tiegels, in dem die Probe geschmolzen wird. Dafür wurde ein Ofen als Probenumgebung benutzt, der Messungen bis zu einer Temperatur oberhalb von 1000 °C erlaubt. Dadurch konnte bei Raumtemperatur und in der Schmelze gemessen werden. Für den Tiegel wurde eine Saphirküvette (Al_2O_3) hergestellt, die eine chemische Reaktion zwischen der Legierung und dem Tiegel verhindern sollte.

Abb. 5.1 zeigt den Verlauf der Intensität während der Messung. Die Probe wurde 5 Minuten in Stufen von jeweils 10 Grad gemessen. Bei der Temperatur von 1120 K (850 °C) wurde ein Sprung in der Intensität beobachtet, der den Phasenübergang vom festen Zustand zum flüssigen Zustand darstellen sollte. Der Schmelzpunkt der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ wurde zu etwa 1090 K (820 °C) bestimmt. (siehe Kapitel 2.1.1).

Wir interessieren uns zunächst für die Temperaturen zwischen 573 K (300 °C) und 1073 K (800 °C), bei der die erste Kristallisation stattfindet. Die Streukurven in Abbildung 5.2a wurden durch eine radiale Mittelung über den ganzen Detektor erzeugt und zeigen die Temperaturabhängigkeit der Streukurven, wobei die Intensität für große Q -Werte immer kleiner wird. Die Änderung der Streuung stimmt mit der DSC-Messung überein, in der die Rekristallisation zwischen 573 K (300 °C) und 673 K (400 °C) beginnt (Abschnitt 2.1.1). Für den Fit wurde ein Untergrund der Form in $\text{K} \cdot Q^{-dim}$ benutzt, wobei K und dim freie Parameter waren. Der Untergrund repräsentiert die Streuung an größeren Partikeln, die uns hier nicht interessieren. Zusätzlich zu diesem Untergrund wurden die Partikeln als Kugeln mit einer log-normalen volumengewichteten Verteilung modelliert. Der mittlere Radius wurde bei 523 K (250 °C) bestimmt. Abb. 5.2b zeigt die Entwicklung der volumengewichteten Verteilung der Kugeln, wobei der Parameter des mittleren Radius der Partikeln kein freier Parameter mehr war. Wie man sehen kann, verschwinden ab 673 K (400 °C) die Nanopartikel sehr schnell mit zunehmender Temperatur.

Es wurde auch eine Messung kurz vor dem ersten Kristallisationspunkt durchgeführt ($T=523 \text{ K}=250 \text{ °C}$), um eine eventuelle Änderung der Streuung zu beobachten. Die Kurven in Abb. 5.2a bei 300 K (30 °C) und 523 K (250 °C) stimmen im Rahmen des statistischen Fehlers überein. Damit kann behauptet werden, dass sich die Mikrostruktur bis zu $T_{c2} \sim 525 \text{ K} (250 \text{ °C})$ nicht ändert. Dieses Ergebnis ist für die folgenden Messungen sehr wichtig, denn es erlaubt, ein einziges Modell für die Anpassung der Streukurven bei jeder Temperatur zu benutzen.

Abbildung 5.2a zeigt eine Messung bei 1223 K (950 °C), wo die Schmelze als homogen zu erwarten ist und die Streukurve nach der Wärmebehandlung bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ($T=1023 \text{ K}=750 \text{ °C}$). Beim Abkühlen haben alle Messungen zwischen 950 °C und 750 °C die gleiche Streuung in Q^{-4} . Diese Steigung deutet darauf

hin, dass die einzige vorhandene Streuung aus mikrometergroßen Partikeln in der Probe nach der Kristallisation oder aus dem Untergrund kommt.

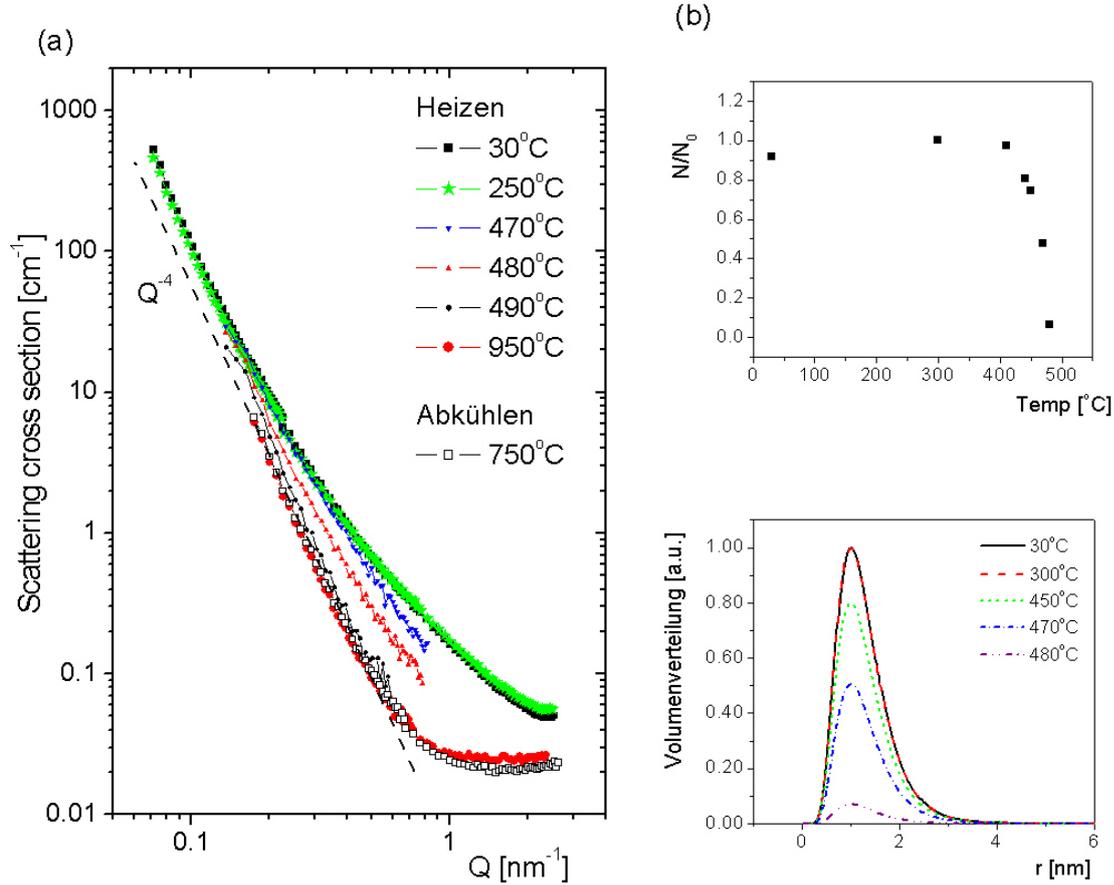


Abbildung 5.2: (a): Temperaturabhängigkeit der Streukurven in der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (b): Verhältnis zwischen dem Volumen der Nanopartikel bei der entsprechenden Temperatur und dem Volumen der Nanopartikel bei 523 K (250 °C) (oben) sowie der entsprechenden Volumenverteilung (unten). Die Nanopartikel verschwinden mit zunehmender Temperatur.

Die Probe wird durch den Kontakt mit dem Probenhalter sehr schnell kristallisieren und so die Bildung von Nanopartikeln in der Probe verhindern. Mit dieser Methode können dann keine weiteren Informationen gewonnen werden. Deswegen wurden andere Experimente geplant, ohne dass die Probe in Kontakt mit dem Probenhalter kommt. Eine geeignete tiegfremde Untersuchungsmethode ist die Levitation. Dafür wurde eine elektromagnetische Levitationsanlage benutzt, die für Neutronenweitwinkelstreuung in [68] benutzt wurde. Zunächst wurde die Machbarkeit solcher Experimente am SANS-Instrument

des HMI geprüft. Diese Ergebnisse werden im folgenden Absatz beschrieben.

5.1.2 Testmessung: Levitationsofen

Es gibt mehrere Arten, eine Probe zum Levitieren zu bringen: die akustische, aerodynamische, elektrostatische oder elektromagnetische Levitation. Diese letztgenannte wurde aus den folgenden Gründen gewählt: Sie ist einfach zu benutzen, die Position der Probe ist stundenlang stabil, die Dicke der Probe (~ 5 mm) ist ausreichend groß für SANS-Messungen (und nicht zu klein, wie bei den anderen erwähnten Methoden) und die vorliegende Anlage wurde bereits für in-situ Neutronen-Beugungsexperimente benutzt (siehe [68]).

Die Methode der elektromagnetischen Levitation wird hier nur kurz erwähnt. Für weitere Informationen siehe [68, 69]. In Abbildung 5.3a ist die schematische Anordnung einer elektromagnetischen Levitationsanlage dargestellt. Für die Messungen muss zunächst die Probe elektrisch leitend sein. Das Kernstück der Levitationsanlage ist die Spule, die von einem hochfrequenten Wechselstrom (150 bis 1000 KHz) durchflossen wird. Durch die konische Geometrie der Spule bildet sich ein inhomogenes magnetisches Feld, das die Probe aufgrund der induzierten Lorentzkraft levitiert. Die Geometrie der Spule ist sehr wichtig, denn sie bestimmt die Position der Probe und ihre Stabilität während der Levitation. Die Spule ist in zwei Komponenten geteilt. Der untere Teil erzeugt die Kraft, um die Probe zu levitieren und der obere Teil wird zur Erzeugung einer Gegenkraft benutzt, um die Probe in Position zu halten. Die Probe wird durch die ohmschen Verluste während der Levitation erhitzt. Um die Temperatur der Probe zu kontrollieren, muss ein Kühlgas verwendet werden.

Um heterogene Keimbildung zu vermeiden, wird vor der Messung in der Kammer die die Spule enthält ein Hochvakuum erzeugt. Während der Levitation wird dazu ein hochreines He-Gas zum Kühlen der Probe benutzt.

Für die ersten Testexperimente wurde ein Material gewählt, das eine Streuung im Nanometerbereich erwartet lässt. Dafür soll die Probe einen genügenden Kontrast zwischen Cluster und Matrix sowie eine geringe Absorption haben. Zwei Arten von Proben wurden gemessen:

Die erste Probe ist reines Nickel, in dem man Nahordnungen in der Schmelze erwartet, die zu einem Dichteunterschied führen. Die Größenordnung des Dichteunterschiedes zwischen Cluster und Schmelze erhält man, indem man die Dichte von festem Nickel mit flüssigem Nickel vergleicht (siehe Tabelle 5.1, mit den entsprechenden Streulängendichten). Über die Natur möglicher Nahordnung in unterkühlten Schmelzen ist bisher wenig

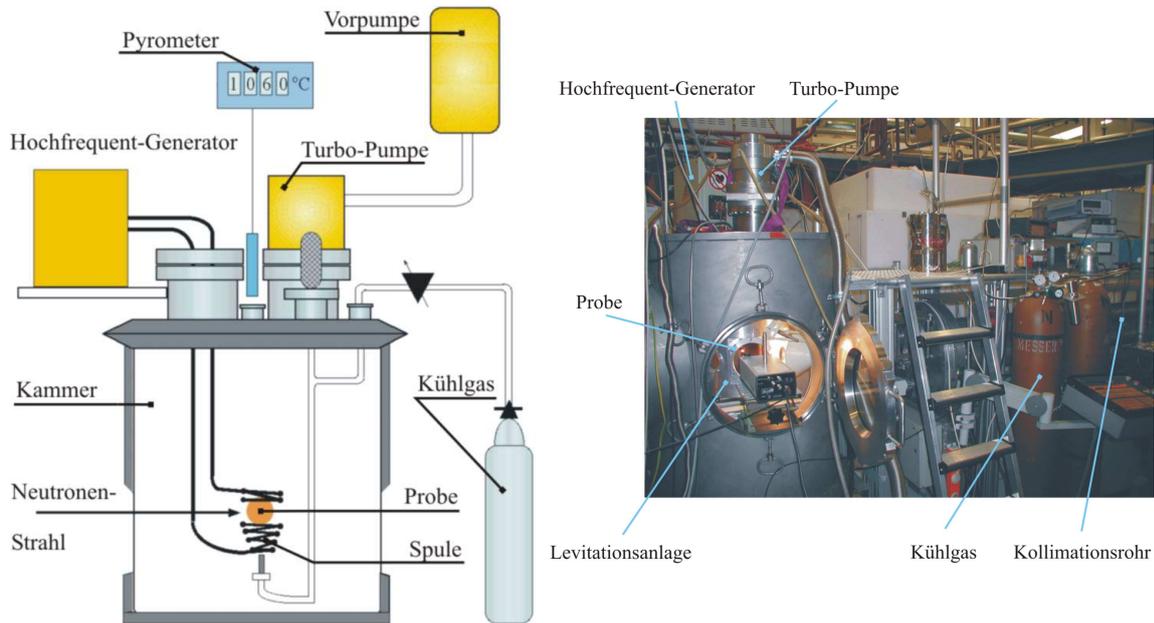


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau der elektromagnetischen Levitationsanlage [68] und die genutzte Levitationsanlage im SANS-Instrument des HMI-Berlin.

bekannt. Theoretische Arbeiten [70] postulieren eine ikosaedrische Nahordnung, die durch elastische Neutronenstreuexperimente im Großwinkelbereich gestützt wurden [68]. Durch den tiegelfreien Prozess des Schmelzens kann unter hoch reinen Bedingungen heterogene Keimbildung unterdrückt werden, wodurch eine Unterkühlung bis zu 300K erreicht wurde. Durch die Unterkühlung erwartet man eine ausgeprägtere Nahordnung in der Schmelze und dadurch ein höheres Streusignal. Der Ursprung des unterkühlten Zustandes wurde mit einer hohen positiven Energie an der Phasengrenze fest/flüssig erklärt. Unterkühlte reine Metalle wurden 1952 erstmals in [71] systematisch untersucht. Diese Ergebnisse bestätigten die Anwesenheit einer Keimbildungsbarriere, die unterhalb der Schmelztemperatur die Nukleation verhindert. Ikosaeder sind in der Schmelze zu erwarten, weil sie energetisch begünstigt sind. In der Tat haben [70] und andere theoretische Arbeiten (Computersimulationen an Lennard-Jones Potentialen [72]) gezeigt, dass Ikosaeder in der Schmelze und in unterkühlten Schmelzen auftreten: die Wechselwirkungsenergie der Ikosaeder ist ungefähr 8% kleiner als die eines kfz-Kristall. Die ikosaedrische Nahordnung sollte in unterkühlten Schmelzen nicht nur Ikosaeder enthalten, sondern auch größere Cluster aus ikosaedrischen Strukturen, die mit *magischen* Atomzahlen (13, 55, 147 ...) zusammenhängen. Diese größeren Nahordnungen würden im Nanometerbereich liegen, was für die Kleinwinkelstreuung der richtige Meßbereich ist. Ein Cluster von 147 Atomen würde für Nickel ein Volumen zwischen 1 nm^3 und 2 nm^3 entsprechen (dies entspricht eine Kugel

mit einem Radius zwischen 0.24 nm und 0.79 nm).

Die zweite Art von Probe ist eine Cu-Co Legierung. Für die Legierung $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$ ist eine Phasenseparation zu erwarten, bei der sich (in der festen Endprobe) eine Cu-arme kugelförmige Phase in einer homogenen Cu-reichen Matrix befindet. Die entsprechende Streulängendichte beider Phasen der Proben sind in Tabelle 5.1 zu finden.

Tabelle 5.1: Erwartete Streulängendichten für die Phasen der Proben Ni und Cu-Co (siehe [35, 73]).

Phase	Unterschiede	Streulängendichte in cm^{-2}
Ni flüssig: 1773 K (1500 °C)	Dichte = 7.78 g/cm^3	$8.22 \cdot 10^{10}$
Ni fest: 293 K (20 °C)	Dichte = 8.9 g/cm^3	$9.41 \cdot 10^{10}$
Cu-reich	$\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$	$6.15 \cdot 10^{10}$
Cu-arm	$\text{Cu}_{16}\text{Co}_{84}$	$2.99 \cdot 10^{10}$

Die Bildung von Clustern in unterkühlter Schmelze ist ein dynamischer Prozess. Die Frage ist noch, ob Nahordnungen mit Kleinwinkelstreuung beobachtet werden können. Die Zeitskala, wie schnell solche ikosahedrischen Nahordnungen auftauchen und wie schnell sie verschwinden ist unbekannt. Es wird hier angenommen, dass sich zu einem Zeitpunkt ausreichend Cluster bilden, so dass eine Streuung entstehen kann. Dafür plädieren die Versuche in [68].

In Abb. 5.4a sind Streukurven der Messungen an reinen Nickel zu sehen. Um eine homogene Schmelze zu bekommen, müssen die Proben über die Schmelztemperatur erhitzt werden (Schmelztemperatur für Nickel: $T_m=1726 \text{ K}=1453 \text{ °C}$). Die Probe wird dann während der Messung mehrere Stunden auf Temperaturen von 1300 K (1030 °C) bis 1800 K (1530 °C) gehalten. Diese Temperaturen führen zu einem Verdampfen der Probe. Dabei bilden sich Cluster, die sich überall in der Anlage verteilen, speziell auf den kalten Flächen der Anlage (Spule und Wände). Die Messungen von [68] waren von diesen Clustern nicht bedeutend gestört, weil das Volumen dieser Teilchen im Vergleich zum Probenvolumen sehr klein ist. Die Beteiligung der Streuung dieser Teilchen an der gesamten Streuung bei Weitwinkelstreuung wird also vernachlässigbar. Bei SANS ist das aber anders, denn selbst wenn es nicht viele sind, haben diese Cluster einen großen Kontrast zu ihrer Umgebung. Diese Partikel werden im Folgenden Untergrundpartikel genannt.

Eine Leermessung (leere Vierecke in Abb. 5.4a) wurde vor der eigentlichen Messung der Nickel-Probe durchgeführt. Der Anstieg der Streukurve in Q^{-2} ist die Streuung der Anlage und stellt kein Problem für weitere Korrekturen dar. Es wurde auch eine Leermessung nach der eigentlichen Messung der Probe vorgenommen, um die Streuung der

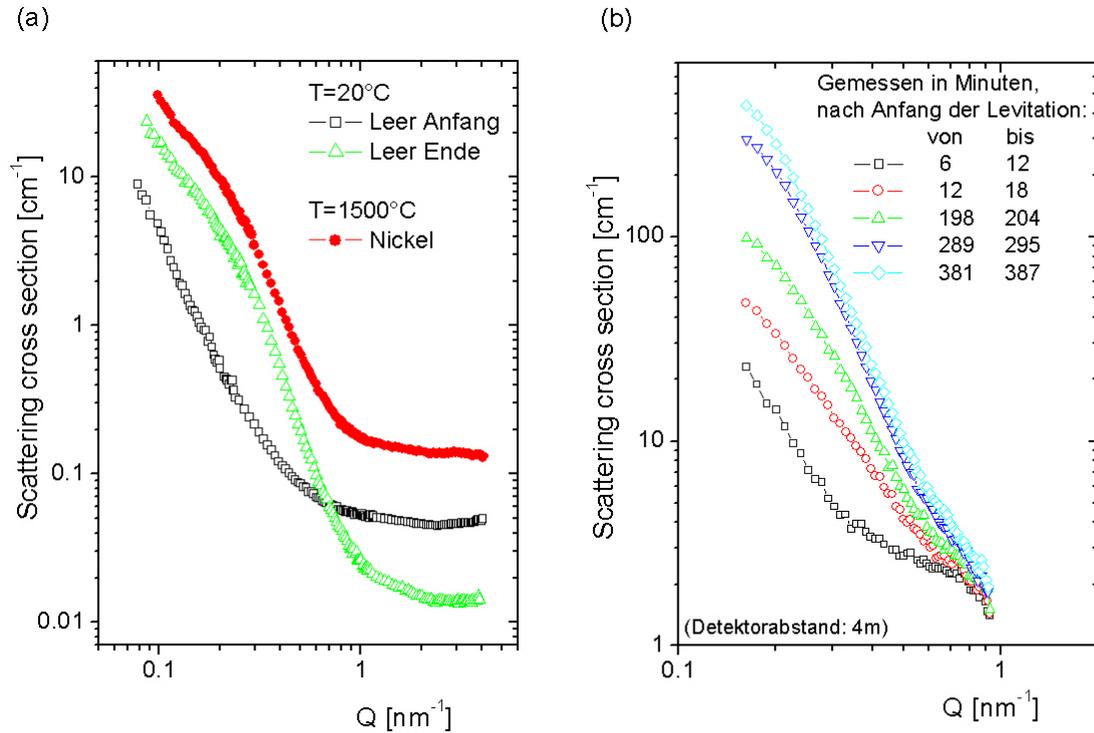


Abbildung 5.4: Radial gemittelte Streukurven aus der Messung einer Nickel Probe. (a): Die Kurven wurden auf die Streuung des Instruments (außer Levitationsanlage) korrigiert. Volle Symbole: Messung der Probe. Offene Symbole: Messung mit einem leeren Strahl vor und nach der Messung der Probe. (b): Radial gemittelte Rohdaten. Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Zeit.

Untergrundpartikel zu sehen (leere Dreiecke in Abb. 5.4a). Die Streukurve der leeren Messung nach der Levitation der Probe zeigt eine große Differenz zur leeren Messung vor der Messung der Ni-Probe. Das Verdampfen der Probe kann also hier nicht vernachlässigt werden. Dies stellt ein großes Problem dar, denn die Anzahl der Untergrundpartikel ist zeitabhängig und die Probe ist damit mit der Leermessungen nicht korrigierbar. Es ist zur Zeit immer noch nicht möglich, die Streuung der Untergrundpartikel und die Streuung der Probe gleichzeitig zu messen und zu trennen.

Die dritte Kurve in Abb. 5.4a (volle Kreise) zeigt die Streuung der Probe kurz vor dem Ende der Messung. Der Hauptanteil der beobachteten Streuung ist im gleichen Q -Bereich wie die Streuung der Untergrundpartikel.

Abb. 5.4b zeigt den Verlauf der Streukurven am Anfang der Messung. Die Intensität

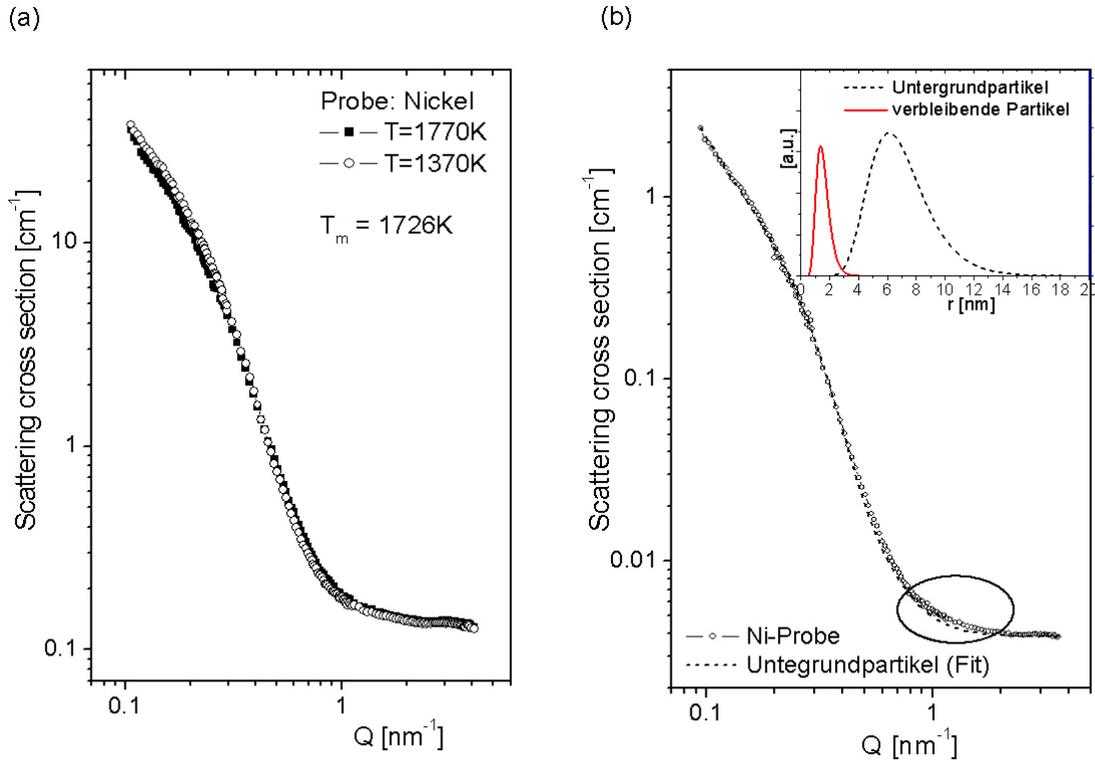


Abbildung 5.5: (a) Radial gemittelte Streukurven auf die Instrumentstreuung korrigiert: unterkühlter Zustand und Schmelze. (b) Nickel-Probe gemessen bei $T=1770$ K (1497 °C). Die gestrichelte Linie entspricht dem Fit der Untergrundpartikel. Im eingefügten Diagramm: Volumenverteilung der Untergrundpartikel (gestrichelte Linie) und der verbleibenden Partikel (durchgezogene Linie). Der Fit deutet auf Nanopartikeln mit einem mittleren Radius von 1.5 nm hin.

steigt schnell mit der Zeit. Dabei stellt sich die Frage, ob die Streuung bei $Q < 1$ nm⁻¹ nur von den Untergrundpartikeln stammt, oder ob tatsächlich in der Probe eine Nahordnung in einer Größenordnung von einigen 10 nm stattfindet.

Wie schon in der Einleitung des Kapitels erwähnt, wird in der unterkühlten Schmelze ein höherer Anteil an Clustern und so eine höhere Intensität der Streuung erwartet. Abb. 5.5a zeigt die Streukurven einer unterkühlten Ni-Probe ($T - T_m \sim 350$ K) und der selben in der Schmelze, kurz vorher gemessen. Die Untergrundstreuung ändert sich wegen der Untergrundpartikel mit der Zeit und dies könnte den Unterschied bei kleinen Q erklären. Der Unterschied zwischen diesen Kurven liegt bei großen Q -Werten, bei denen Cluster erwartet werden, im Fehlerbereich. Trotz allem wurde ein Fit einer Messung im unterkühlten Zustand durchgeführt (siehe Abb. 5.5b). Dafür wurden zunächst die Un-

tergrundpartikel aus der Leermessung bestimmt. Die Größe dieser Partikeln (mittleren Radius ~ 7 nm) wurde bei dem Fit der Ni-Probe nicht geändert. Man kann sehen, dass ein Intensitätsunterschied zwischen $Q=0.8$ nm $^{-1}$ und $Q=2$ nm $^{-1}$ verbleibt. Dieser wurde mit kugelförmigen Partikeln mit einer mittleren Radius von ~ 1.5 nm erfolgreich gefittet (siehe eingefügtes Diagramm in Abb. 5.5b). Diese Größe ist ungefähr doppelt so groß wie ikosahedrische Cluster, liegt aber in der gleichen Größenordnung.

Die Messungen mit der Legierung Cu₈₆Co₁₄ haben ähnliche Probleme gezeigt. Für Legierungen ist auch darauf zu achten, dass sich die Zusammensetzung der Legierung mit der Zeit ändern kann, wenn eines der Elemente bei einer höheren Temperatur als das andere zu verdampfen beginnt.

5.1.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Messungen bei Hochtemperatur vorgestellt. Es wurde gezeigt, dass die Mikrostruktur der Nd-Fe-Co-Al Probe sehr temperaturstabil ist. Dies hat zur Folge, dass man die nukleare Streuung als konstant für weitere Messungen für jeden Temperaturbereich betrachten kann. Ab einer Temperatur von 575 K (400 °C) verschwinden die Nanopartikel. Diese Temperatur stimmt mit der ersten Änderung in der DSC Kurve überein und ist auch diejenige, bei der eine abrupte Abnahme der Koerzitivfeldstärke in der Magnetisierungskurve zu beobachten ist. Die Nanopartikel spielen also eine entscheidende Rolle für die Koerzitivfeldstärke.

Die ersten Testmessungen mit der elektromagnetischen Levitationsanlage wurden an Proben der Zusammensetzung Cu₈₆Co₁₄ und an reinem Ni durchgeführt. Die technische Durchführbarkeit der Messung wurde erfolgreich nachgewiesen und wertvolle Erfahrungen zur Benutzung einer solchen Anlage, ihrer Justierung und zur Verbesserung der Anlage für weitere Untersuchungen wurden gesammelt. Der unterkühlte Zustand ist ein metastabiler Zustand und ist daher in der Zeit begrenzt. Die lange Messzeit bei Neutronenkleinwinkelstreuung ist ein Nachteil für diese Methode aber es wurde bis zu einer Stunde in einem unterkühlten Zustand gemessen und solche Zeiten sind i.A. ausreichend, um eine gute Statistik zu bekommen. Die benutzte Probe war eine Kugel von ungefähr 5 mm Durchmesser und die Transmission war daher klein (ungefähr 0.4 bis 0.6). Dieser Parameter könnte durch eine Änderung der Spulengeometrie für Neutronenkleinwinkelstreuung optimiert werden. Das größte Problem bleibt jedoch die Streuung der Untergrundpartikel, die nicht hundertprozentig vermieden werden kann. Aus diesem Experiment kann man also nicht zweifelsfrei schließen, ob eine Nahordnung in der Schmelze auftritt oder nicht.

5.2 Streuergebnisse der magnetischen Legierung

5.2.1 Neutronen-Depolarisation

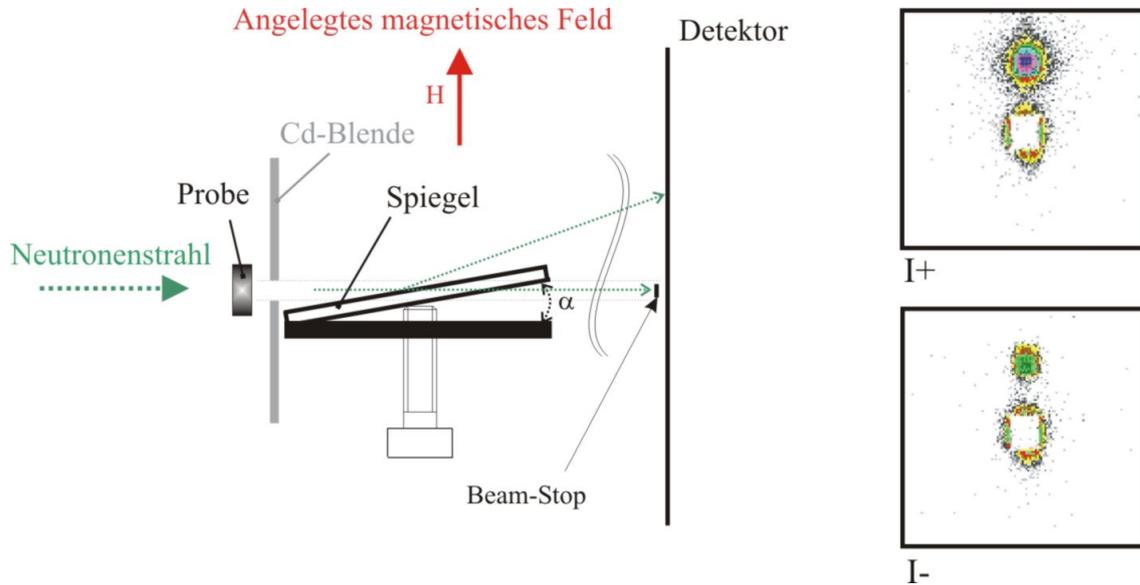


Abbildung 5.6: Skizze des Aufbaus zur Bestimmung des Depolarisationsgrades. Die Neutronen des Primärstrahles mit Spin parallel oder antiparallel zu H wurden mit Hilfe eines Superspiegels hinter der Probe reflektiert. Für die entsprechende Polarisationsrichtung bekommt man ein Detektorbild für I^+ und I^- (rechts).

Die Gleichungen in Kapitel 3 sind nur gültig, wenn keine Depolarisation des Strahles eintritt. Magnetische Domänen können aber zu einer solchen Depolarisation führen. Um den Depolarisationsgrad zu bestimmen wurden Messungen mit Hilfe eines Superspiegels durchgeführt. In Abb. 5.6 ist der Aufbau skizziert. Das benutzte Prinzip ist das gleiche wie bei der Polarisation des Strahls: Neutronen mit einem Spin parallel zur Magnetisierung des Superspiegels werden nicht reflektiert, während Neutronen mit dem Spin in die Gegenrichtung reflektiert werden.

Nach Transmission durch die Probe wurde die Intensität des Reflexes für I^+ und I^- gemessen und daraus nach $P = \frac{I^- - I^+}{I^- + I^+}$ der Polarisationsgrad bestimmt. Analog dazu wurde der Polarisationsgrad P_0 ohne Probe gemessen und das Verhältnis von P/P_0 bestimmt.

Die Intensitätsverhältnisse als auch P/P_0 sind in Abb. 5.7 in Abhängigkeit vom Magnetfeld eingetragen. Für die $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ -Probe ergibt sich für $\mu_0 H = 1$ T ein Depolarisationsgrad von weniger als 5%.

Bei weiteren quantitativen Auswertungen müssen die korrigierten Werte von P in

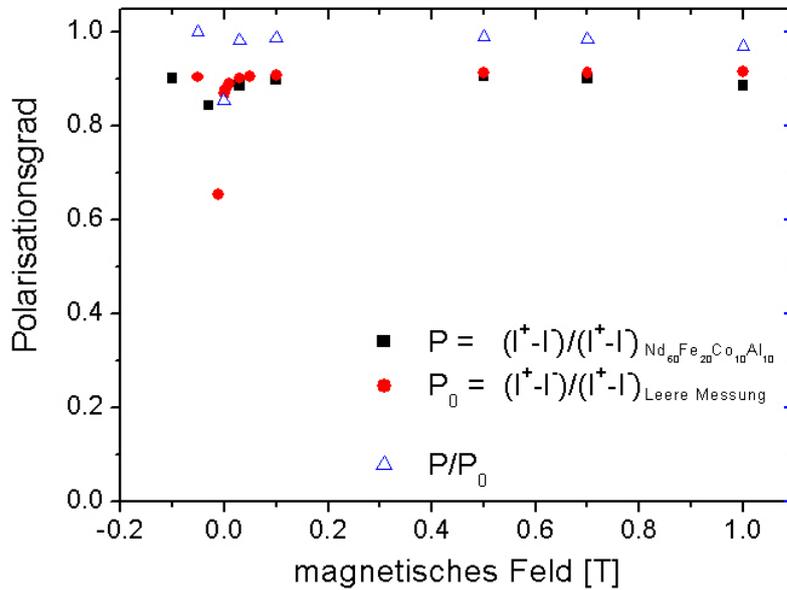


Abbildung 5.7: Feldabhängiger Polarisationsgrad für einen leeren Probenhalter (Kreise) und $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ (Vierecke). Das Verhältnis von den beiden (Dreiecke) gibt den Depolarisationsgrad der Probe. Die Depolarisation bei $\mu_0 H = 1$ T ist kleiner als 5%.

Gleichungen 3.30-3.33 eingesetzt werden.

5.2.2 Temperatur- und Feldvariation.

Beispiel an der $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ -Legierung.

Um die magnetische Struktur der Legierung zu untersuchen wurden sowohl die Temperatur als auch das magnetische Feld variiert. Die Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ wurde bei magnetischen Feldern von 1 T und 6 T und bei Temperaturen von 5 K, 30 K, 50 K, 70 K, 100 K, 250 K, 300 K und 550 K gemessen.

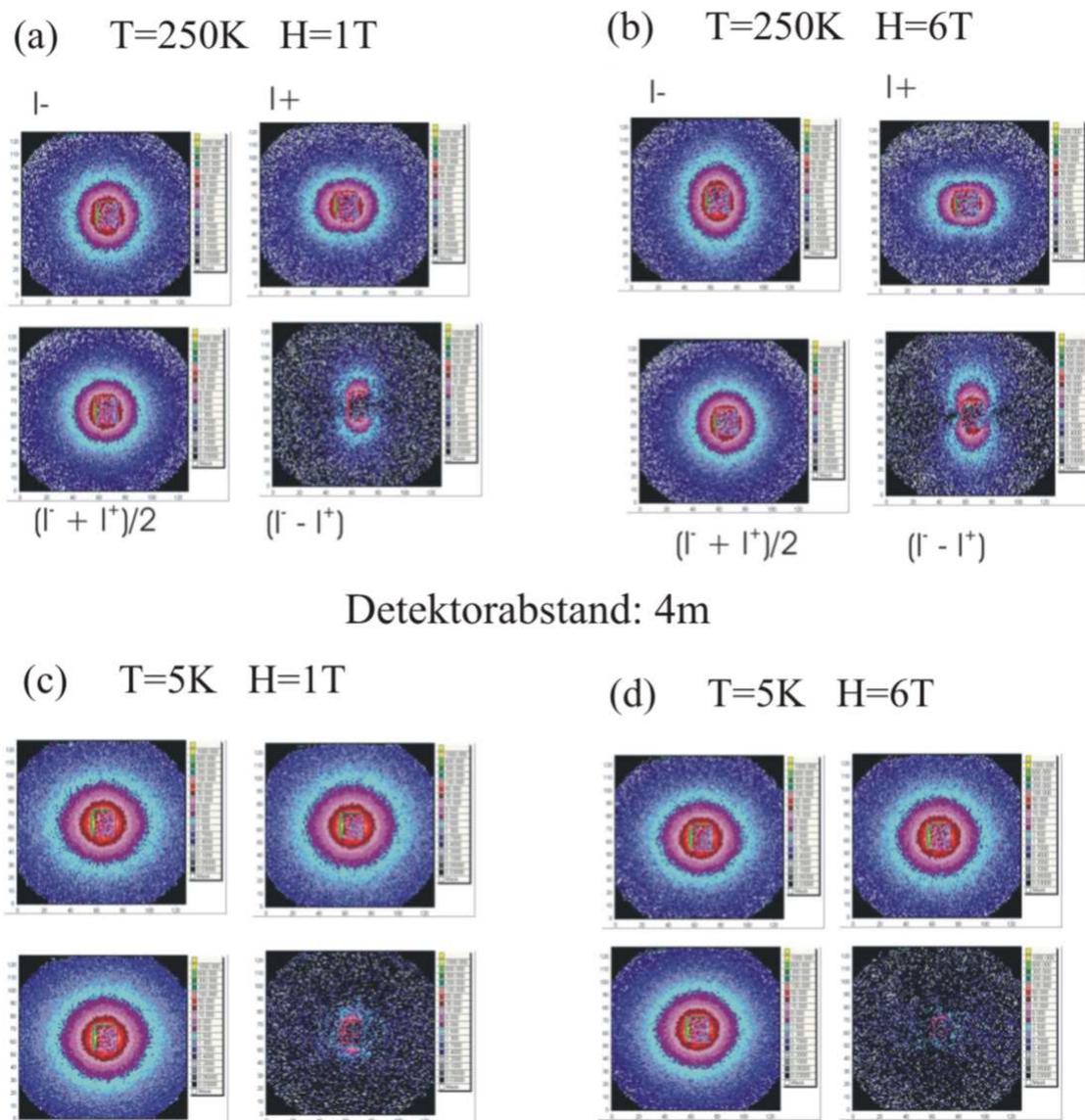


Abbildung 5.8: Zweidimensionale Streubilder der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. Für jede Temperatur- und Feld-Messung sind jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $(I^+ + I^-)/2$ (unten links) und $I^- - I^+$ (unten rechts) dargestellt.

Zunächst wird eine qualitative Interpretation der Ergebnisse vorgestellt. Die Analyse der Ergebnisse mit den entsprechenden Modell-Anpassungen findet sich in Abschnitt 5.3.

Die Mikrostruktur der Legierung ändert sich von 5 K bis zur 550 K nicht, da die Rekristallisation erst oberhalb von $T=550\text{ K}$ eintritt (siehe Abbildung 2.1). Damit ein Gesamtbild des Verhaltens der Probe klarer zu erkennen ist, werden hier nur ausgewählte Beispiele von Streukurven gezeigt.

Abbildung 5.8 zeigt zweidimensionale Streubilder von Messungen mit polarisierten Neutronen an $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ in externen magnetischen Feldern von 1 T und 6 T, sowie Temperaturen von 5 K und 250 K. Dargestellt sind sowohl I^+ , I^- als auch den Mittelwert $(I^+ + I^-)/2$ und die Differenz $I^- - I^+$. Nach den Gleichungen im Kapitel 3.2.4 entspricht die Streuintensität bei unpolarisierten Neutronen dem Mittelwert der beiden Polarisationsrichtungen. Der magnetisch anisotropen Teil der Streuung erhält man aus der Differenz der Streuintensitäten $I^- - I^+$ bildet. Dieser Anteil entspricht der Ausrichtung der magnetischen Momente entlang des externen magnetischen Feldes. Wir werden zeigen, dass ein Teil der magnetischen Streuung isotrop verteilt ist. In Abb. 5.8 ist deutlich zu sehen (außer bei $T=250$ K, $\mu_0 H=6$ T), dass bei der Messung von I^+ und I^- der überwiegende Effekt isotrop ist. Zwei Ursachen kommen hierfür in Frage. Entweder ist die magnetische Streuung sehr schwach im Vergleich zur nuklearen Streuung oder umgekehrt. Die magnetische Streuung kann kleiner werden, wenn die Momente der Atome nicht vollständig in Richtung des äußeren magnetischen Feldes orientiert sind, z.B. wenn sich Domänen in der Probe bilden.

Die Abbildung 5.8b zeigt dagegen eine deutliche Ellipse mit seiner langen Achse entlang dem magnetischen Feld H für I^+ und senkrecht zu H für I^- . Dies ist die Folge eines magnetischen Beitrags, der durch zunehmende Orientierung der magnetischen Momente bei 6 T entlang des äußeren Feldes verursacht wird. Das isotrope Streubild bei 1 T zeigt, dass keine Sättigung erreicht ist und dass sich in der Probe magnetische Domänen befinden müssen.

Dieser Unterschied ist aber nicht bei $T=5$ K in Abb. 5.8c)-d) zu sehen. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die 2. Phase, die unterhalb T_{c1} magnetisch wird, den magnetischen Kontrast verringert, so dass der magnetische Anteil im Vergleich zum nuklearen Anteil kleiner wird.

Im Folgenden werden jetzt eindimensionale, radial gemittelte Kurven gezeigt. Diese sind besser geeignet, die Entwicklung der Probe bei verschiedenen Temperaturen und magnetischen Feldern zu erkennen.

Der Fall unpolarisierter Neutronen wird durch die Summe der Intensitäten von beiden Polarisationszuständen erhalten. Da die Summe $(I^- + I^+)/2$ in diesem Fall isotrop ist, dürfen die Bilder auf dem ganzen Detektor radial gemittelt werden.

Die Abbildung 5.9a zeigt die radiale Mittelung der unpolarisierten Messung in einem magnetischen Feld von 1 T. Die magnetische Streuung wird hier in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Es ist dabei zu erkennen, dass die Intensität mit höherer Temperatur immer kleiner wird. Das stimmt mit der Magnetisierungskurve (Abb. 2.6) überein, in welcher eine deutliche Änderung der Magnetisierung unterhalb T_{c1} ($T=5$ K

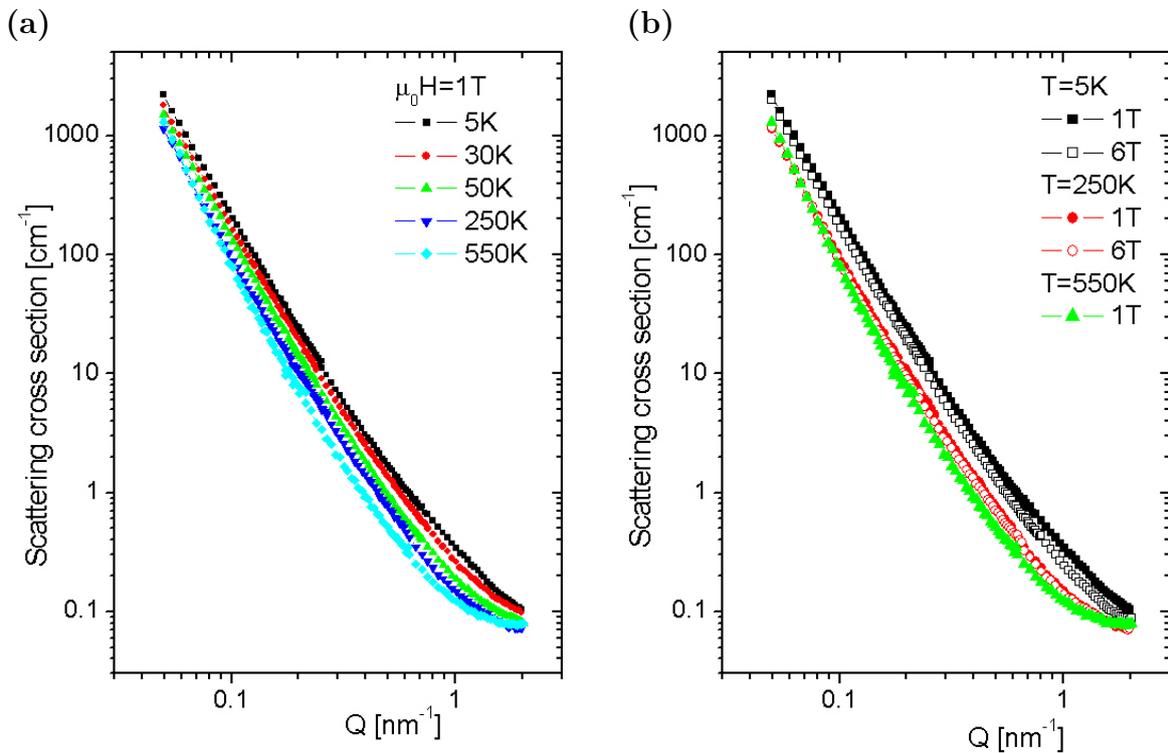


Abbildung 5.9: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$: radiale Mittelung über dem ganzen Detektor. (a): Temperaturabhängigkeit bei 1 T und (b): Feldabhängigkeit

und $T=30 \text{ K}$) und zwischen T_{c1} und T_{c2} ($T=100 \text{ K}$ und $T=300 \text{ K}$), bzw. oberhalb T_{c2} ($T=550 \text{ K}$) auftritt. Dieser Verlauf der Intensität in Abhängigkeit der Temperatur sollte ausschließlich eine Folge der Magnetisierung der Probe sein, da die nukleare Struktur bzw. die nukleare Streuung sich in diesem Temperaturbereich nicht ändert. Die Feldabhängigkeit wird in Abb. 5.9b gezeigt. Der Unterschied bei $T=5 \text{ K}$ zwischen 1 T und 6 T ist bei großen Q -Werten klar erkennbar. Er ergibt sich aus einem magnetischen Kontrast im Nanometerbereich. Der Unterschied bei 250 K ist im Gegensatz dazu sehr klein, was darauf hindeutet, dass sich bei dieser Temperatur der magnetische Kontrast mit dem Feld nicht ändert. Dies kann eine Folge der Sättigung der Probe sein oder einer gleichzeitigen Erhöhung des magnetischen Anteils von den verschiedenen Komponenten der Probe. Es zeigt sich (Abb. 5.9b), dass die Intensität mit höherem magnetischen Feld immer kleiner wird. Dies ist in diesem Fall kein Widerspruch, weil nur der Kontrast zwischen den verschiedenen Phasen und nicht die Magnetisierung selbst die Intensität bestimmt. Das heißt, der Kontrast zwischen den Phasen wird kleiner bei höherem Feld, obwohl die gesamte

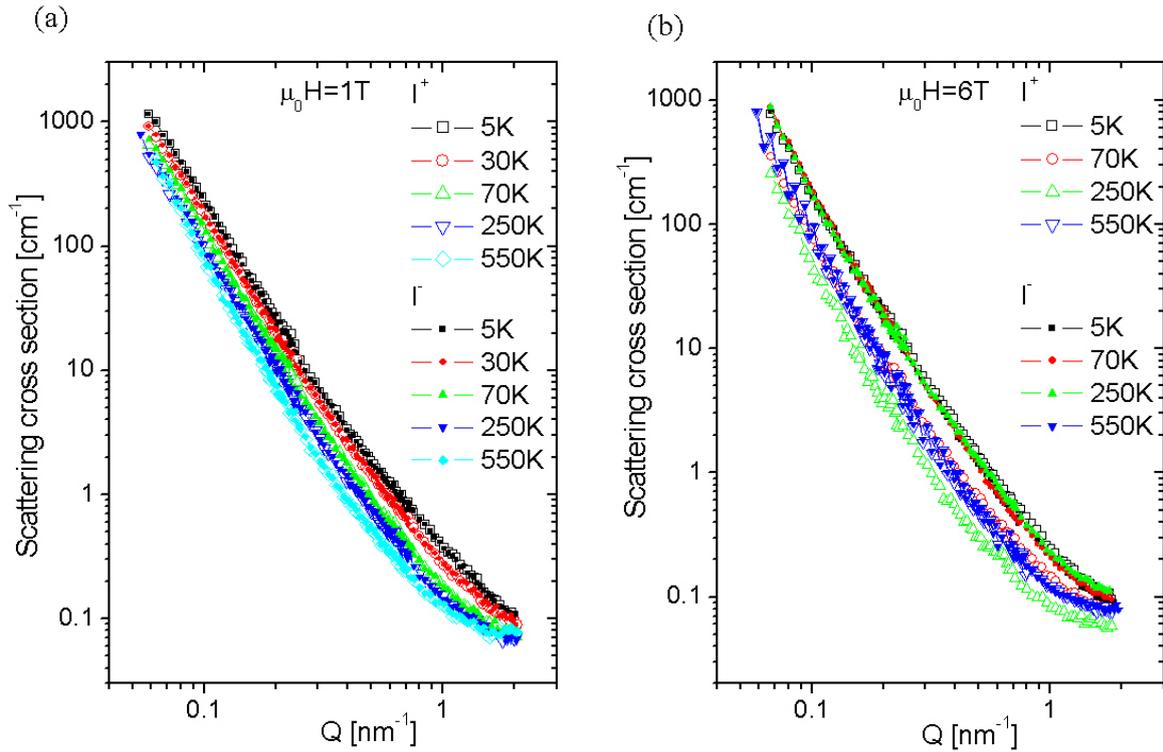


Abbildung 5.10: Radial gemittelte SANS POL-Streukurven der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ bei einem Feld von 1 T für (a): Sektoren $H \parallel Q$ und (b): Sektoren $H \perp Q$ bei $\mu_0 H = 6 \text{ T}$. In jedem Bild ist I^- mit vollen Symbolen und I^+ mit offenen Symbolen gezeichnet.

Magnetisierung größer wird.

Die Benutzung von polarisierten Neutronen ermöglicht es die magnetische Streuung hervorzuheben. Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen die Messung mit polarisierten Neutronen bei verschiedenen Messparametern. Übereinstimmend mit dem Kapitel 4.3.2 wird hier die Mittelung über Winkelsektoren gezeigt. Allerdings wird dadurch der statistische Fehler größer. Abbildung 5.10a stellt die Mittelung der zweidimensionalen Bilder für die Sektoren der Breite $\Delta\psi = 30^\circ$ parallel zum magnetischen Feld ($\sin^2\psi = 0$) dar. In diesem Sektor wird kein Unterschied zwischen I^+ und I^- beobachtet wie dies nach Gleichung 3.33 zu erwarten ist. Allerdings beobachtet man eine Abnahme der Streuintensität mit zunehmender Temperatur, wie es den Verlauf der Magnetisierung (Abb. 2.6) entspricht, das heißt, es handelt sich hierbei um einen isotropen Streubeitrag magnetisches Ursprungs. Bei den Sektoren senkrecht zum magnetischen Feld ($\sin^2\psi = 1$), wird der Unterschied zwischen

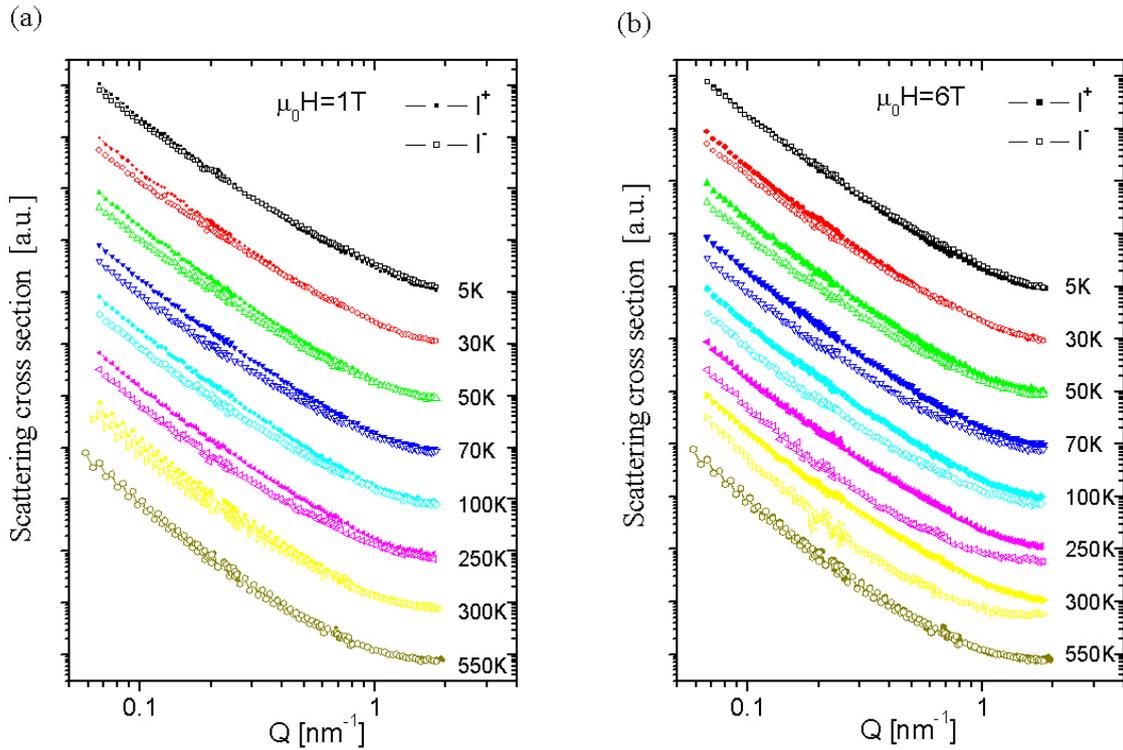


Abbildung 5.11: Radial gemittelte Streukurven der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ bei einem Feld von (a): 1 T und (b): 6 T. Die Intensitätsachse wurde durch einem willkürlichen Faktor für jede Temperatur verschoben.

I^- und I^+ deutlich erkennbar (Abbildung 5.10b). Besonders ist dabei, dass sich die I^+ Kurven in Abhängigkeit der Temperatur (zwischen 5 K und 250 K) kaum unterscheiden.

In Abb. 5.11a sind die Streukurven für I^+ und I^- bei 1 T und in Abb. 5.11b bei 6 T dargestellt, wobei die Ordinaten um einen willkürlichen Faktor für jede Temperatur verschoben wurden. Bei 1 T (Abb. 5.11a) beobachtet man, dass der Unterschied zwischen I^- und I^+ bei großen Q-Werten bis zu $T=50$ K (T_{c1}) größer wird und dann bis zu $T=300$ K ungefähr gleich bleibt. Bei 550 K sind die Kurven in Übereinstimmung mit dem paramagnetischen Zustand der Probe gleich. Bei 6 T (Abb. 5.11b) beobachtet man, dass der Unterschied zwischen I^- und I^+ bei großen Q-Werten bis zu T_{c1} größer wird. Von $T=70$ K bis zu 300 K wird dann der Unterschied bei kleinen Q-Werten größer. Unterhalb T_{c1} ist der Unterschied zwischen den bei 1 T und 6 T gemessenen Kurven nicht deutlich zu sehen. Dagegen wird ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Feldmessungen ober-

halb T_{c1} beobachtet. Dieser Unterschied ist Q -abhängig und unterstützt die Präsenz von magnetischer Anisotropie (magnetische Nanopartikel in einer unmagnetischen Umgebung oder von unmagnetischen Partikeln in einer magnetischen Umgebung).

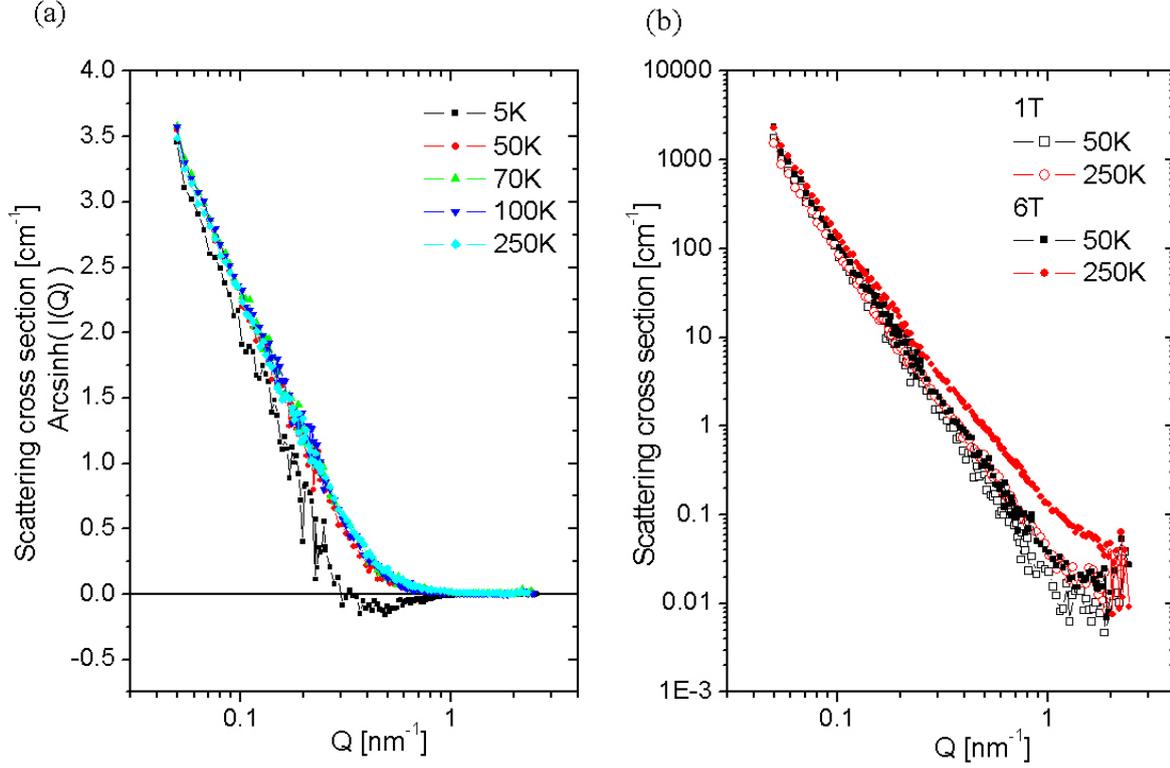


Abbildung 5.12: (a): Radial gemittelte Differenz ($I^- - I^+$) der Streukurven von $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ für $H \perp Q$ bei einem Feld von 1 T. Zur Darstellung negativer Werte wurde $\text{Arsinh}(I(Q))$ für die vertikale Achse gewählt. (b): Log-Log Darstellung von $I^- - I^+$ bei 1 T und 6 T bei einer Temperatur von 50 K und 250 K.

Zur näheren Analyse des Unterschiedes zwischen I^- und I^+ ist die Differenz in Abb. 5.12 dargestellt. Hier wird die Intensität proportional zum Produkt $F_N \cdot F_M$ (siehe Gleichung 3.33), wenn man die Intensität senkrecht zum magnetischen Feld (d.h. $\sin^2(\psi) = 1$) beobachtet. Folgende Aspekte sind bemerkenswert:

- Das Vorzeichen der Differenz $I^- - I^+$ ändert sich für großen Q -Werten (zwischen 0.2 und 2 nm^{-1}) mit der Temperatur. Für diesen Q -Bereich wird bei tiefen Temperaturen (Unterhalb T_{c1}) $I^- - I^+ < 0$, während bei 70 K und 300 K (zwischen T_{c1}

und T_{c2}) der Unterschied $I^- - I^+ > 0$ wird.

- Der Unterschied $I^- - I^+$ nimmt mit zunehmender Temperatur bis zu 300 K zu und nimmt dann bis zu T_{c2} ab, wo die Probe paramagnetisch ist ($I^- - I^+ = 0$).
- $I^- - I^+$ ist größer bei 6 T als bei 1 T (Abb. 5.12b), wobei der Unterschied vor allem bei großen Q -Werten zu beobachten ist.

Alle diese Streukurven bringen qualitative Informationen über die nukleare und magnetische Mikrostruktur der Legierung. Mit Hilfe der Streukurven und den elektronenmikroskopischen Bildern kann man ein Modell entwickeln. Die mit diesem Modell berechneten Kurven sollten sich an den gemessenen Streukurven anpassen.

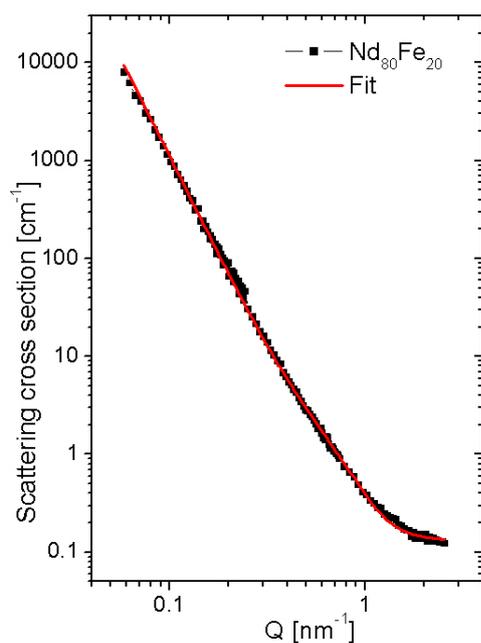
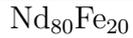


Abbildung 5.13: Radial gemittelte Kurve der Probe Nd₈₀Fe₂₀ und Anpassung (durchgezogene Linie: benutztes Modell, siehe 5.3.1).

5.2.3 Konzentrationvariation und Variation des Abschreckrate

Proben mit drei weiteren Zusammensetzung wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht: $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$. Es werden hier die verschiedene Ergebnisse der Neutronenkleinwinkelstreuung vorgestellt, um das magnetische Verhalten der Probe zu erläutern.



Im Kapitel 2 wurde gezeigt, dass die Elemente Neodym und Eisen die magnetischen Eigenschaften der Legierungen Nd-Fe-Co-Al bestimmen. Nd-Fe Legierungen weisen auch in gegossenen Stäben bei Raumtemperatur hartmagnetische Eigenschaften auf. Sie wurden aus diesem Grund seit ihrer Entdeckung viel untersucht. Die Ähnlichkeit von den Phasen dieser Legierung mit der $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}$ Legierungen wurde in [28] gezeigt.

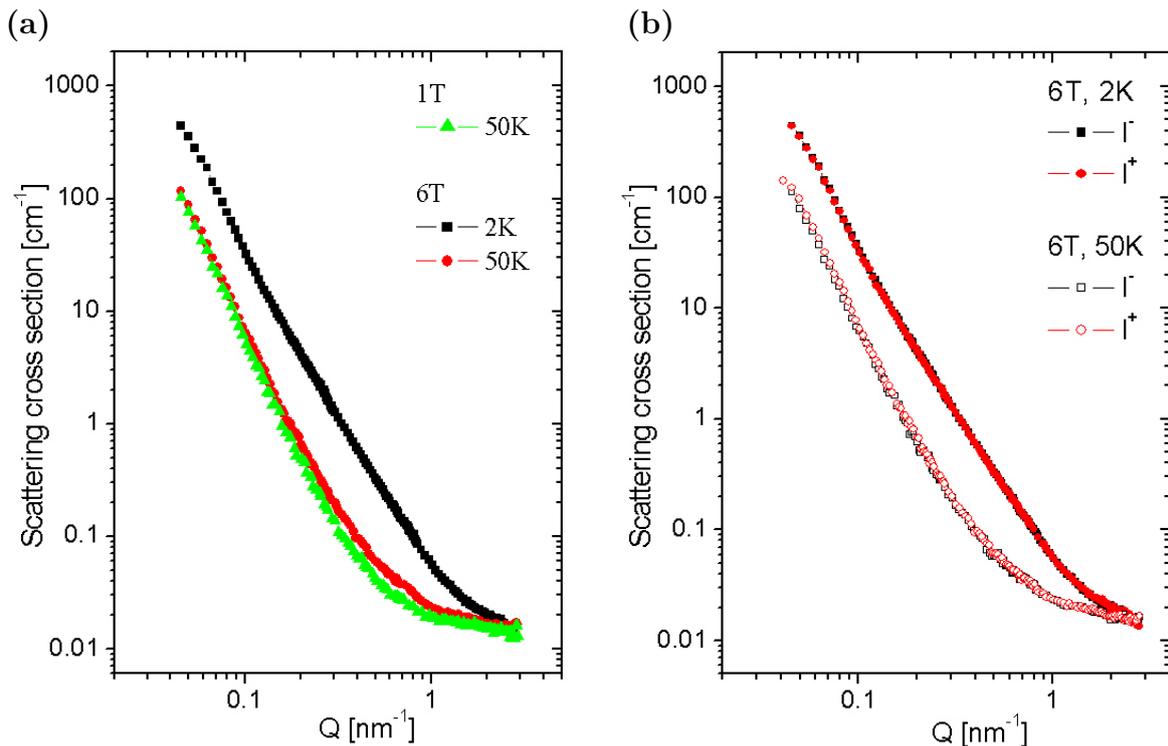


Abbildung 5.14: Radial gemittelte Streukurve der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$. (a): Temperaturabhängigkeit. (b): Messung für I^+ und I^- .

Obwohl sie nicht direkt zu dieser untersuchten Reihe gehört, wurde eine Messung mit

polarisierten Neutronen bei Raumtemperatur unter einem magnetischen Feld von 1 T durchgeführt. Abbildung 5.13 zeigt die Streukurven für I^+ , I^- und die entsprechende Summe. Die Kurven für I^+ , I^- und für $H\parallel Q$ und $H\perp Q$ unterscheiden sich nur im Fehlerbereich.

Die Mikrostruktur der Legierung ist sehr grob und weist verschiedene Phasen im Mikrometer-Bereich auf. Der Intensitätsverlauf wird im Wesentlichen durch $I \sim Q^{-4}$ beschrieben, der aus der Oberflächenstreuung dieser Phasen resultiert.

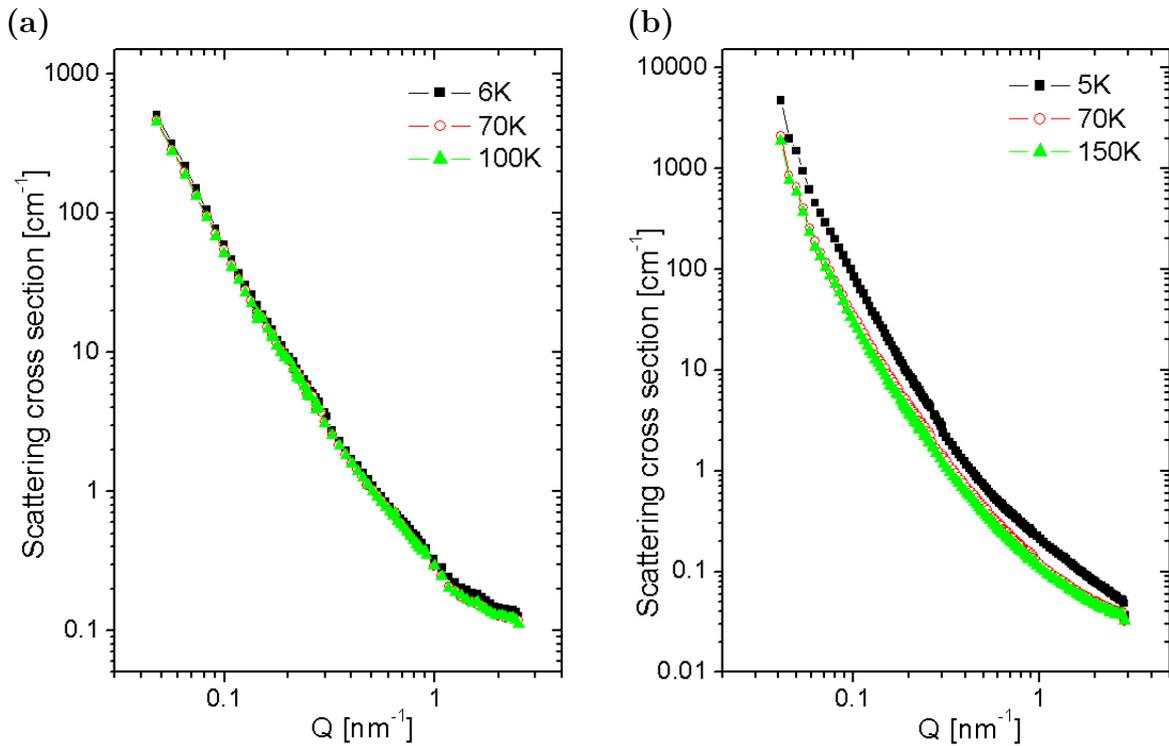


Abbildung 5.15: Radiale Mittelung über den ganzen Detektor von Proben mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, gemessen bei $\mu_0 H = 1$ T. (a): Gegossener Stab mit einem Durchmesser ϕ von 5 mm und (b): $\phi = 3$ mm. Die Probe mit höherer Abschreckgeschwindigkeit ($\phi = 3$ mm) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur dickeren Probe ($\phi = 5$ mm).



Die $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ Legierung gehört formal zu der $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}$ Legierungen, mit $x=30$. Diese Probe ist aber nicht hartmagnetisch und zeigt nur eine Curie Temperatur bei 40 K (siehe Abbildung 2.5).

In Abbildung 5.14a ist die radial gemittelte Intensität für unpolarisierte Neutronen dargestellt. Mit der gleichen Interpretation wie für die Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ kann die Temperaturabhängigkeit der Intensität nur aus einem magnetischen Effekt stammen. Die Probe weist keine Strukturänderung zwischen 2 K und 50 K auf [31]. Die Abbildung 5.14b zeigt das Ergebnis einer Messung mit polarisierten Neutronen. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Polarisationszustände liegt im Fehlerbereich. Der magnetische Anteil an der Intensität ist jedoch oberhalb und unterhalb von T_{c1} deutlich verschieden.

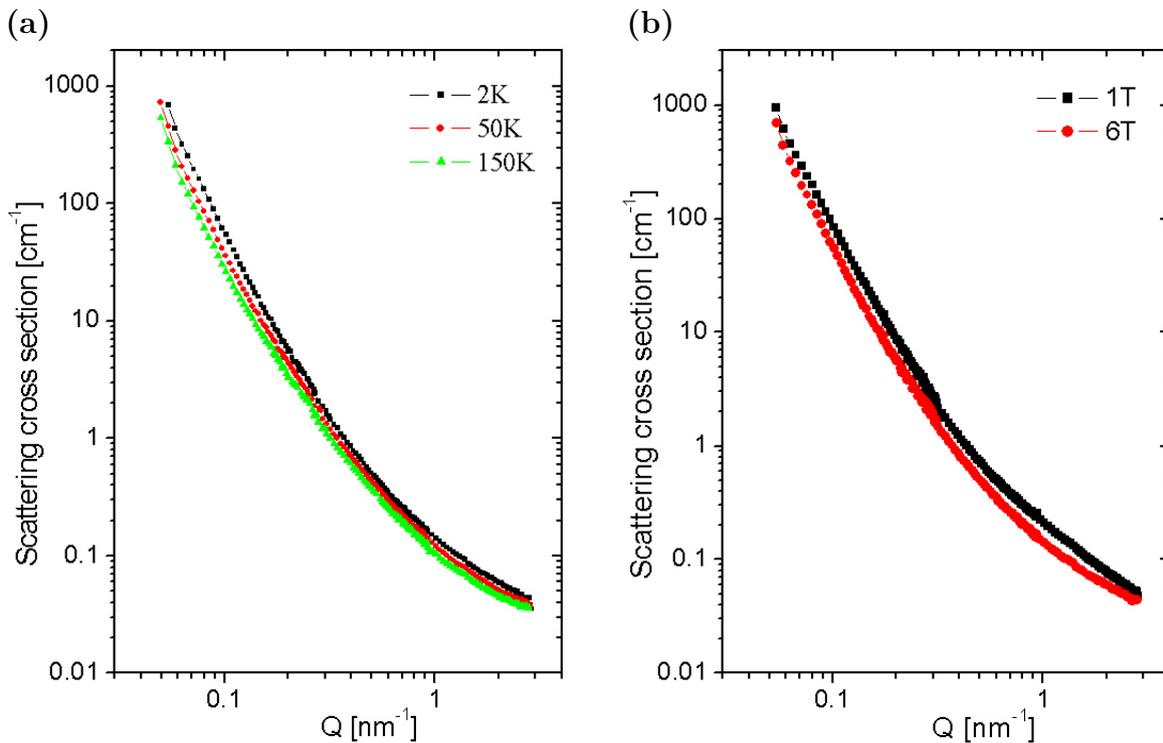


Abbildung 5.16: $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ radiale Mittelung über den ganzen Detektor. (a): Temperaturabhängigkeit bei 6 T gemessen und (b): Feldabhängigkeit bei 5 K gemessen.

Die Proben $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ sind von der Mikrostruktur und ihrem magnetischen Verhalten her sehr ähnlich. Es wird somit ein ähnliches Verhalten in der Streuung erwartet [74, 75]. Um den Einfluss der Mikrostruktur zu untersuchen, wurden zwei Proben von $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ mit unterschiedlichem Durchmesser hergestellt. Die Probe mit einem Durchmesser von 5 mm wurde bei einem magnetischen Feld von 1 T und Temperaturen von 6 K, 70 K und 250 K gemessen. Die Probe mit einem Durchmesser

von 3 mm wurde zum Teil bei magnetischen Feldern von 1 T, 4 T, 6 T und 10 T und bei Temperaturen von 2 K, 30 K, 50 K, 70 K und 150 K und 300 K gemessen.

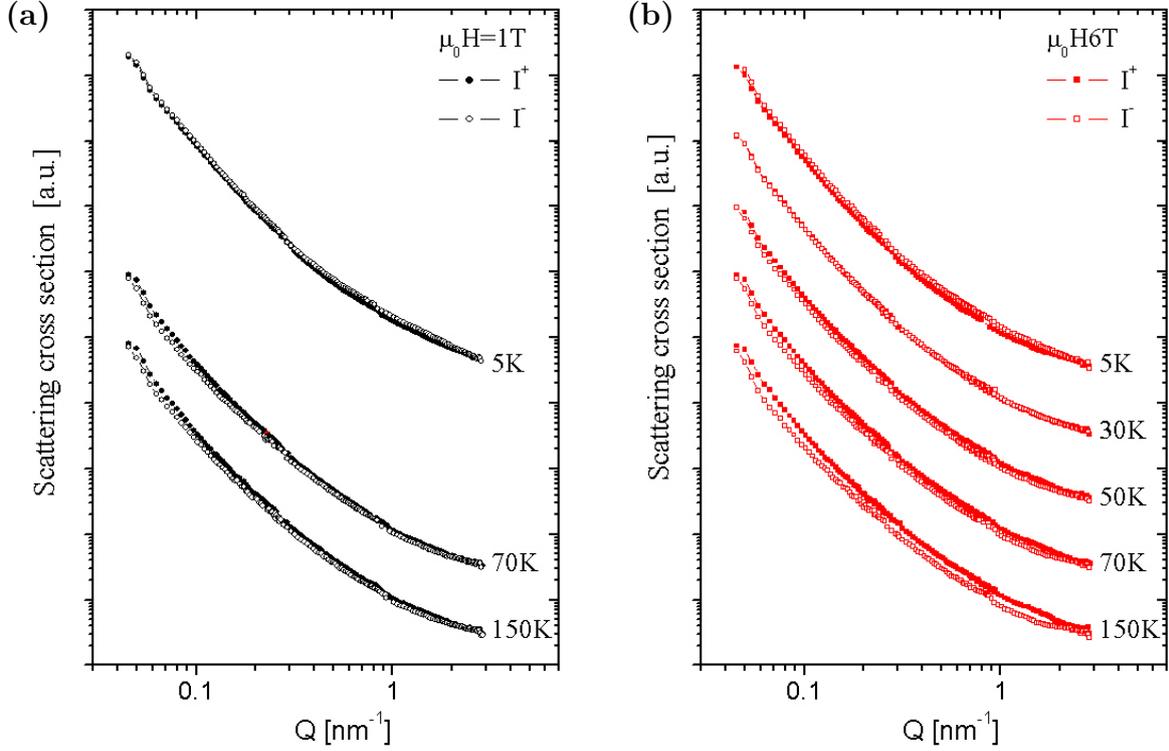


Abbildung 5.17: Radial gemittelte Streukurven über den ganzen Detektor der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ für I^- und I^+ . Gemessen bei (a): $\mu_0 H=1$ T und (b): $\mu_0 H=6$ T.

Abbildung 5.15 zeigt die radiale Mittelung der unpolarisierten Messung in einem magnetischen Feld von 1 T. Die magnetische Streuung wird hier in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Es ist dabei zu erkennen, dass die Intensität der Streukurven für die Probe mit dem größeren Durchmesser (Abbildung 5.15a) gleich bleibt, während die Intensität der Probe mit einem Durchmesser von 3 mm immer kleiner wird (Abbildung 5.15b).

Wegen der Ähnlichkeit der Proben $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ mit einem Durchmesser von 3 mm, wurde anschließend letztere weiter untersucht und wird im Folgenden vorgestellt.

Abbildung 5.16 zeigt die Feldabhängigkeit der Probe bei 5 K und ihre Temperaturabhängigkeit bei $\mu_0 H=1$ T. Wie bei der Interpretation der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ ist der

Intensitätsunterschied in Abhängigkeit der Temperatur von gleicher Größenordnung wie der Unterschied bei der Feldabhängigkeit. Im Gegensatz zur Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ ist aber der Unterschied im ganzen Q -Bereich zu sehen.

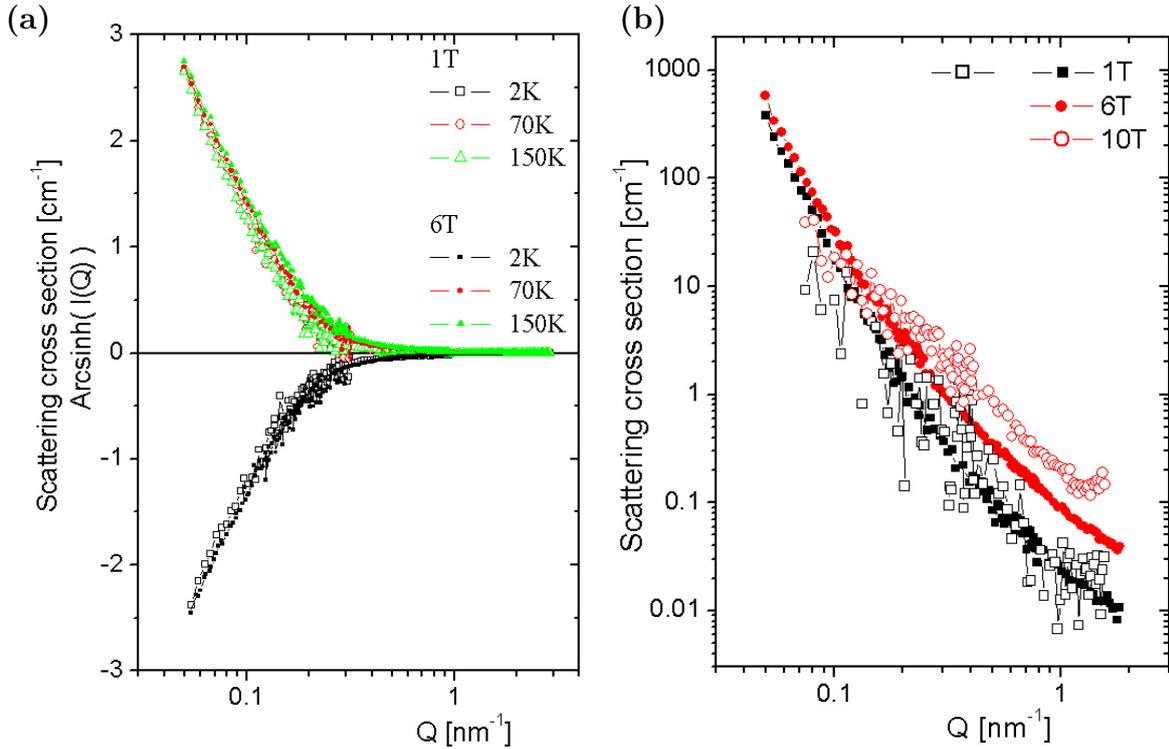


Abbildung 5.18: Radial gemittelte Streukurven über Sektoren $H \perp Q$ der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): $I^- - I^+$. (b): Messung mit zwei unterschiedlichen Probeumgebungen (HM1: volle Symbole, VM1: offene Symbole), bei $T=150$ K mit magnetischen Feldern von $\mu_0 H=1$ T, 6 T und 10 T gemessen.

Die Messung mit polarisierten Neutronen in Abb. 5.17 zeigen einen sehr geringen Unterschied zwischen den Kurven I^+ und I^- .

In Abb. 5.18a ist der Verlauf der Intensität des Interferenzterms $I^- - I^+$ zu finden. $I^- - I^+$ ist unterhalb $T=30$ K negativ und wird ab $T=30$ K positiv, wobei $I^- - I^+$ höher wird bei zunehmendem angelegten Feld. Bis jetzt und auch für die Probe im Abschnitt 5.2.2 wurden Messungen bis einem magnetischen Feld von 6 T gezeigt. Aus der Hysteresekurve in Abb. 2.7 (Abschnitt 2.2.2) sieht man, dass dieses Feld bei 5 K nicht zur Sättigung der Probe ausreicht. Um oberhalb des zweiten Sprungs der Hysterese messen zu können, wurde zum ersten Mal ein supraleitender Magnet am V4 benutzt, der Messun-

gen bis zu 10 T erlaubte. Dies sollte ausreichen, um einen deutlichen Unterschied in der Streuung zu sehen. Der Untergrund der neuen Probenumgebung hat sich wegen der Präsenz der Aluminiumfenster im Neutronenstrahl als sehr hoch erwiesen. Dadurch konnte kein sichtbarer Unterschied in der Q -Abhängigkeit zwischen den Messungen mit spin up und down beobachtet werden. Mit polarisierten Neutronen kann immerhin die Differenz $I^- - I^+$ gebildet werden. Diese ist in Abb. 5.18 gezeigt und kann mit den Streukurven der in der anderen Probenumgebung gemessenen Probe verglichen werden. Die Statistik ist für eine quantitative Analyse nicht ausreichend, immerhin ist die Entwicklung klar zu erkennen. Die Intensität der Streuung wird bei großen Q immer größer. In diesem Fall kann das ein Indiz zur Orientierung von Nanopartikeln entlang des magnetischen Feldes sein.

5.2.4 ASAXS-Messung: Nd-Fe-Co-Al

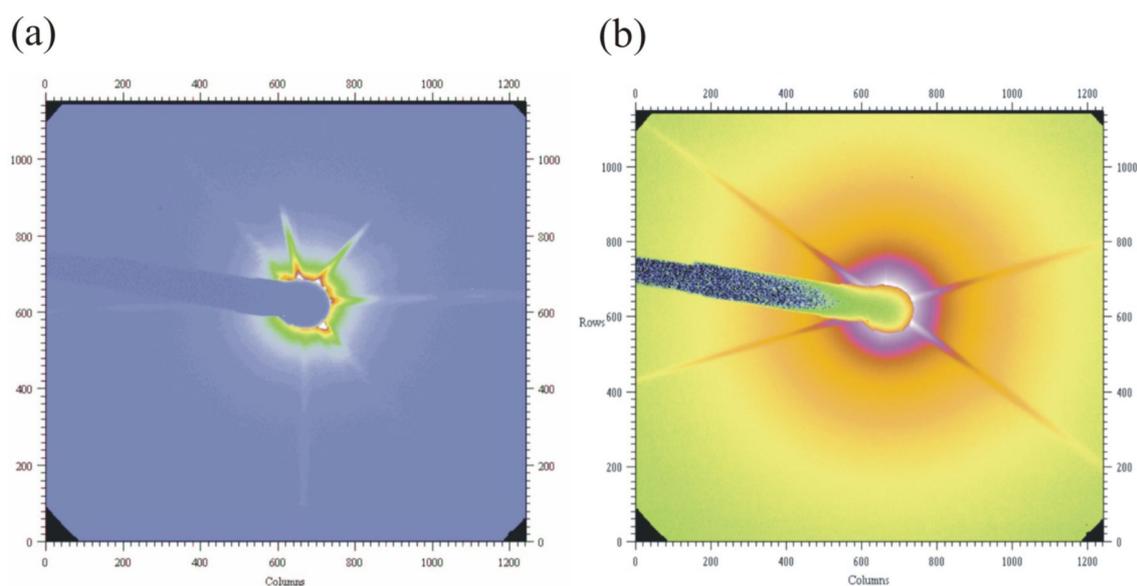


Abbildung 5.19: Zweidimensionale Bilder einer ASAXS-Messung gemessen an der Nd-Kante. (a): Messung des leeren Strahls. (b): Probe $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$. Die Streifen resultieren aus der Streuung an Vakuumfenstern des Instrumentes.

Im Kapitel 3.3.3 wurde schon die Kontrastvariation bei ASAXS-Messungen erwähnt. Hier werden qualitative Ergebnisse vorgestellt, die aus Messungen an der ESRF in Grenoble gewonnen wurden. Diese Messungen können leider auf Grund der Qualität der Messungen nicht zur Bestimmung der Zusammensetzung benutzt werden. Eine Aussage

über die Anreicherung an Neodym in den verschiedenen Phasen kann trotzdem getroffen werden.

Abb. 5.19 zeigt einige zweidimensionale ASAXS-Bilder, um das Problem von einer quantitativen Interpretation zu deuten: die gemessenen Proben sollen wegen ihrer ungeordneten Mikrostruktur eine isotrope Streuung liefern. Hier sind aber Streifen zu sehen, die nicht von der Streuung der Probe sondern vom dem Instrument selbst stammen. Diese Streifen wurden für diese qualitative Interpretation maskiert, werden aber die quantitative Interpretation zur Bestimmung der Zusammensetzung stören.

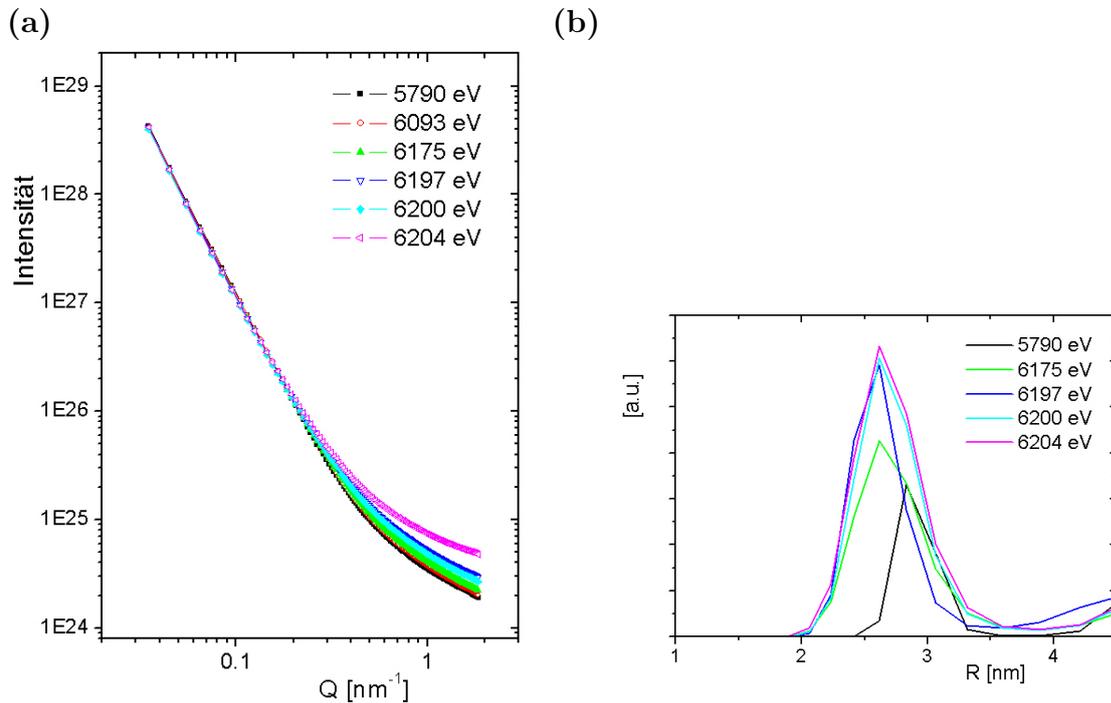


Abbildung 5.20: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): Radiale Mittelung von korrigierten 2D-Streubildern an der Nd-III-Kante. (b): Kontrastgewichtete Volumenverteilung aus einem Fit mit der Maximum-Entropie-Methode.

Abbildung 3.6 im Kapitel 3.3.3 zeigt die Kante, an der die Proben gemessen wurden. Die Fe und Co K-Kanten befinden sich im gleichen Energiebereich, wie die Nd L-Kanten. Daher überlagern sich die anomalen Effekte und erschweren die Datenanalyse. Hier werden nur die Ergebnisse der Nd L-Kante für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ vorgestellt, weil die Anreicherung an Neodym überprüft werden soll.

Abb. 5.20a zeigt radial gemittelte Streukurven über den ganzen Detektor der Probe

$\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. Die Intensität nimmt bei großem Q mit zunehmender Röntgen-Energie zu, was hauptsächlich auf der Erhöhung der Resonanzstreuung an der Nd L-III-Kante beruht.

Diese ASAXS-Streukurven wurden mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode (MEM, siehe [76]) analysiert. Abbildung 5.20 zeigt die Ergebnisse der Volumenverteilung von Kugeln an der Neodym L-III-Kante. Man erkennt, dass der kontrastgewichtete Volumenanteil der Partikel mit steigender Energie zunimmt. Das bedeutet, dass der Streukontrast in der Nähe der Kante zunimmt und entspricht einer Anreicherung oder Verarmung an Neodym in diesen Nanopartikeln. TEM-Untersuchungen [28] zeigen, dass es sich um eine Anreicherung handelt. Ein weiteres Ergebnis aus dem Vergleich dieser Messungen mit den SANS-Ergebnissen folgt unten: die Größe der ermittelten Nanopartikeln mit c.a. 2.5 nm Radius ist von gleicher Größenordnung, wie die bei der SANS-Messungen (siehe Kapitel 5.3).

5.3 Modellanpassungen

Nach der qualitativen Beobachtung der Kurven, sollen die Streukurven mit Hilfe eines Modells analysiert werden. Das Fit-Modell wurde aus elektronenmikroskopischen Bildern (siehe 2.1.2) und den vorherigen Beobachtungen (Abschnitt 5.1 und 5.2) abgeleitet.

5.3.1 Anpassung - nukleares Modell

Die Modelle der verschiedenen Proben werden in diesem Abschnitt für die Beiträge der Kernstreuung dargestellt.



Eine Steigung von Q^{-4} in den Streukurven wurde für den Fit benutzt und deckt den größten Teil der Streuung ab (siehe Abb. 5.3.1). Die Mikrostruktur dieser Legierung ist in der Tat im Mikrometerbereich und führt zu diesem Anstieg in den Streukurven.

Für den Fit wurden einige Annahmen gemacht:

- Die genutzten Partikeln werden als Kugeln angenommen, die Nanopartikel entsprechen sollen.
- Diese Kugeln haben eine volumengewichtete Größenverteilung, die wegen der Vereinfachung der Berechnungen mit einer Gammaverteilung angenommen wird. Ein Beispiel einer Gammaverteilung ist in Abb. 5.21b in Vergleich mit der Log-Normal Verteilung in Abb. 5.2 gezeigt. Der Verlauf dieser Verteilungen ist sehr ähnlich.

- Die Zusammensetzung innerhalb der Kugeln oder in der Matrix wird als homogen betrachtet. Der Kontrast wird also innerhalb eines Bestandteils konstant gehalten.

Die Fitfunktion stellt die Summe der verschiedenen Streubeiträge dar und wird in cm^{-1} angegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Untergrund}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Kugel}} \quad (5.1)$$

Mit der Untergrundstreuung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Untergrund}} = inc + K \cdot Q^{-dim}, \quad (5.2)$$

wobei inc dem Parameter der Inkohärenten Streuung und K dem Koeffizient der Oberflächenstreuung entspricht. Die Streuung aus den Kugeln hat die Form:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Kugel-}i} = N_i \cdot \Delta\eta_i^2 \cdot F_i^2(Q, R) \quad (5.3)$$

$F_i(Q, R)$ (oder folgend kurz geschrieben: F_i) entspricht dem geometrischen Faktor einer Kugel. N_i ist die Zahl von den Partikeln i . $\Delta\eta_i$ ist der Kontrast (in cm^{-2}) zwischen Partikel und dessen Umfeld. Die Partikelgröße ist gammaverteilt, mit μ_i den mittleren Radius und σ_i die Breite der Verteilung. Das mittlere Volumen \bar{V}_i der Partikel wird definiert als: $\bar{V}_i = N_i \frac{4\pi}{3\mu_i} (\mu_i^2 + \sigma_i^2)(\mu_i^2 + 2\sigma_i^2)$.

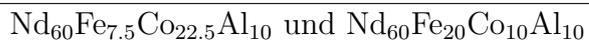
Partikel mit einem mittleren Radius von 2.6 nm wurden gefunden. Die Anwesenheit von dieser Oberflächenstreuung verhindert weitere Ergebnisse mit der Kleinwinkelstreuung zu erhalten. Diese Probe wurde deshalb bei keinen weiteren magnetischen Feldern und Temperaturen untersucht.



Diese Probe hat eine einfache Mikrostruktur. Sie besteht aus einer amorphen Matrix. Dazu wurde untersucht, ob in dieser Probe auch Nanopartikel vorhanden sind. Für die Anpassung der theoretischen Kurven an die gemessenen Kurven wurden folgende Anteile benutzt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Untergrund}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Kugel}} \quad (5.4)$$

Der Fit ergibt einen mittleren Radius für die Nanopartikel von 2.9 nm.



Auf dem SEM Bilder hat die beobachtete Fe-reiche Phase die Form einer Kugel von ungefähr 500 nm ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$) bis zu einigen Mikrometern ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$).

Gemessen wurde bei einem Detektorabstand von maximal 12 m, was einem minimale Q von ungefähr 0.04nm^{-1} entspricht. Der Q -Bereich reicht nicht aus, um die Größe dieser Partikel zu bestimmen. Es wird nur eine Oberflächenstreuung der Partikeln beobachtet und diese ist ähnlich einer Streuung mit Q^{-dim} , wobei dim eine positive reelle Zahl ist. Dieses einfache Modell reicht aber nicht aus um die Streuung der Kurve $I^- - I^+$ unterhalb T_{c1} zu erklären. Vielmehr wird versucht, die Streukurven mit dem in Abb. 5.21 skizzierten Modell zu erklären, das aus einer amorphen Matrix, einem eisenreichen Anteil und neodymreichen Nanopartikeln besteht.

Zusätzlich wurde angenommen:

- Große Kugeln sollen dem Fe-reichen Anteil entsprechen (siehe mikroskopische Bilder im Kapitel 2.1.2) und kleine Kugeln sollen Nanopartikeln entsprechen, die in der Probe willkürlich verteilt sind.
- Die Nanopartikel können sowohl in der eisenreichen Phase als auch in der Matrix verteilt sein.

Da sich die Mikrostruktur als temperaturinvariant erwiesen hat, können die Parameter der nukleare Streuung aus einer einzigen Kurve bestimmt werden. Eine Lösung, diese Parameter zu bestimmen, wäre einige Elemente durch andere Isotope zu ersetzen, um eine nukleare Kontrastvariation zu bekommen. Dies war hier nicht möglich, deswegen sollen für die quantitative Auswertung einige Parameter festgelegt werden, wie die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen.

Für die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen liegen keine genauen Messungen vor. Es sollen daher die Werte von der folgenden Publikation als Schätzung der Zusammensetzung angenommen werden: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{20}\text{Al}_{10}$, [31]

- Amorphe Matrix: $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_5\text{Co}_{22}\text{Al}_{13}$
- Nd-Nanopartikel: Nd, Nd_3Al
- Fe-reiche Partikel: $\text{Nd}_{47}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{18}\text{Al}_5$

Die ASAXS-Messungen unterstützen diese Annäherung, in dem man gefunden hat, dass die Nanopartikel eine Anreicherung an Nd im Vergleich zur Matrix haben.

Das aus den obigen Konzentrationen berechnete Streulängendichteprofile ist in Abbildung 5.21a schematisch dargestellt. Dabei sieht man, dass die Nanopartikel in der Matrix einen kleinen Kontrast haben. Sie werden also nur eine nennenswerte Streuung liefern, wenn sie in sehr großer Anzahl in der Legierung vorhanden sind.

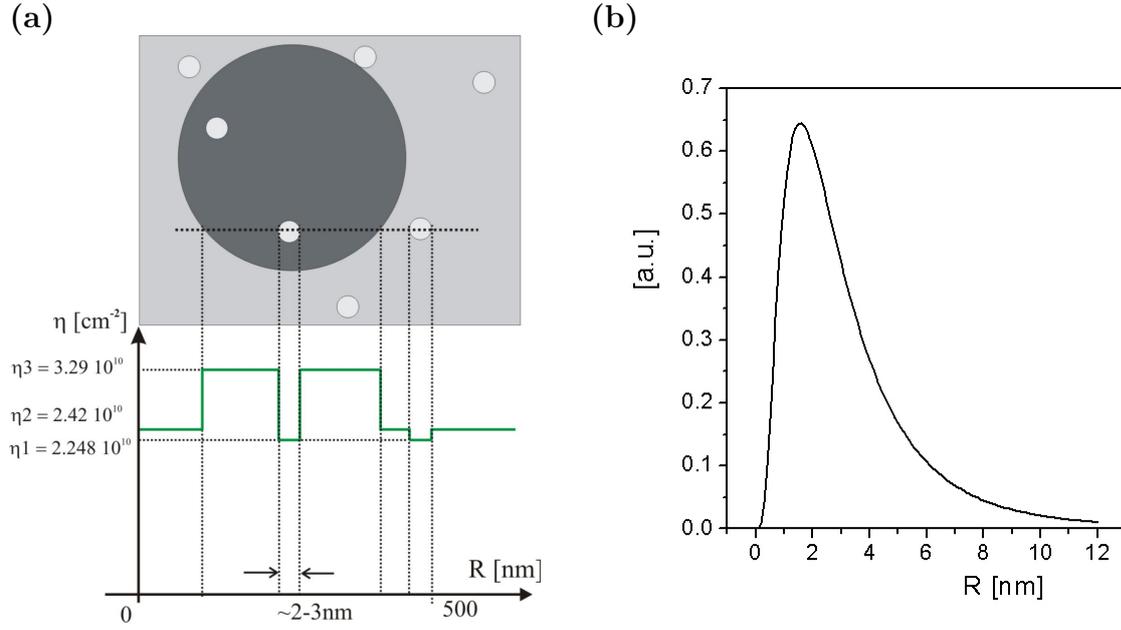


Abbildung 5.21: (a): Schematische Darstellungen des möglichen nuklearen Modells (oben) für die Mikrostruktur der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x \neq 0$ und dem entsprechenden Streulängendichteprofil (unten). Das Modell besteht aus einer amorphen Matrix, einer Fe-reichen Phase und aus Nd-Nanopartikeln. (b): Volumengewichtete Größenverteilung der Nanopartikel (Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$).

Der Fit für die nukleare Streuung wird sich also auf folgende Parameter beziehen: die Anzahl der nanometergroßen Kugeln aus Nd, die Anzahl der Fe-reichen Kugeln und ihren entsprechenden volumengewichteten Größenverteilungen, sowie der Restvolumen der Probe (bzw. das Volumen der Matrix).

Die benutzte Fitfunktion teilt sich in drei Terme auf:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Untergrund}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kugel-Fe-reich}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kugel-Nd}} \quad (5.5)$$

Mit der Untergrundstreuung:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Untergrund}} = inc + K \cdot Q^{-dim} \quad (5.6)$$

Wobei in diesem Fall $K=0$ ist, da die Oberflächenstreuung bereits durch eine Größenverteilung großer Kugeln berücksichtigt ist. Die Streuung aus den Kugeln hat die Form der Gleichung 5.3.

Betrachten wir zuerst die nukleare Streuung aus der Fe-reichen Phase. Diese sind N_3 Kugeln und folgen der volumengewichteten Größenverteilung (μ_3, σ_3) . Die Streuung, die

von der Kugeln herrührt (geometrischer Faktor F_3), resultiert aus dem Kontrastunterschied $\Delta\eta_3$ zwischen Kugel und Matrix:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{Fe-reich}} = N_3 \cdot \Delta\eta_3^2 \cdot F_3^2 \quad (5.7)$$

Wie schon erwähnt, können sich die Nanopartikel (volumengewichtete Größenverteilung μ_1, σ_1) sowohl in der Matrix als auch in den Fe-reichen Partikeln befinden. Sie werden zusammengefasst in der Form:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_1 = N_1 \cdot \Delta\eta_1^2 \cdot F_1^2 \quad (5.8)$$

Der mittlere Radius der Kugel für der Fe-reichen Phase war größer als 300 nm für beide Proben. Die Volumenverteilung der Nanopartikel für die Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ mit einem mittleren Radius von 2.4 nm ist in Abb. 5.24b gezeichnet. Für die Probe $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ wurde ein mittlerer Radius von 2.7 nm gefunden.

5.3.2 Anpassung - magnetische Sättigung

Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen und magnetischen Feldern gemessen, daher kommt zu den nuklearen Parametern die lokale Magnetisierung der verschiedenen Bestandteile, die zunächst als unabhängig voneinander angenommen werden. Diese bringen jeweils einen neuen Parameter pro Feld und Temperatur-Messungen hinzu. Es wurde zunächst die Netto-Magnetisierung betrachtet, die in Richtung des angelegten Feldes zeigt, das heißt es wurden magnetisch gesättigte Phasen betrachtet.

Um den magnetischen Kontrast zu zeigen wird die Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ betrachtet. Das nukleare Modell wurde im vorigen Abschnitt vorgestellt.

Da die Nanopartikel nur Nd enthalten, werden sie erst unterhalb ihre Curie-Temperatur $T_{c1} \sim 50$ K ferromagnetisch. Der Rest des Materials wird schon unterhalb $T_{c2} \sim 525$ K ferromagnetisch.

Abbildung 5.22a zeigt das Streulängendichteprofil, wenn die Fe-reiche Phase magnetisch ist und sich in einer unmagnetischen Matrix befindet. Bei der Messung mit einem perfekten Instrument mit polarisierten Neutronen, bekommt man für die Streuung von diesen Partikeln in der Matrix:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Fe-reich}^{\pm} = N_3 \cdot (\Delta\eta_{32}^{\pm})^2 \cdot F_3^2 = N_3 \cdot (\Delta\eta_3 \pm \Delta\zeta_3)^2 \cdot F_3^2 \quad (5.9)$$

$\Delta\zeta_i$ ist der magnetische Kontrast, der proportional zur lokalen Magnetisierung des Partikels i ist. Der magnetische Kontrast addiert sich bei der Messung mit Neutronenspin,

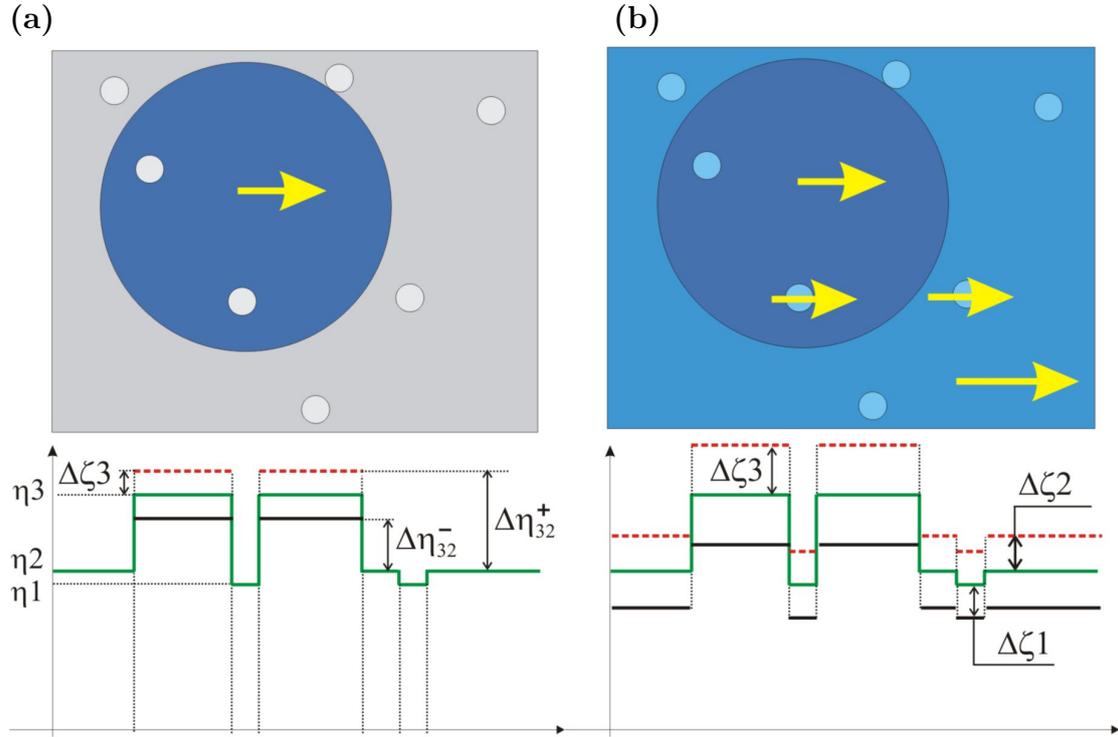


Abbildung 5.22: Magnetische Modelle und entsprechende Streulängendichteprofile (Streulängendichte für I^+ : gestrichelte Linie, für I^- : durchgezogene Linie). (a): Nur die Fe-reiche Phase ist magnetisch (b): Alle Phasen sind magnetisch ($T < T_{c1}$).

parallel zum magnetischen Feld H und subtrahiert sich für die Messung mit Neutronenspin antiparallel zu H .

In Abbildung 5.22b ist der Fall gezeigt, wo alle Phasen der Probe magnetisch sind. Der Streuquerschnitt ändert sich entsprechend:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Fe-reich}^+ = N_3 \cdot [(\eta_3 + \Delta\zeta_3) - (\eta_2 + \Delta\zeta_2)]^2 \cdot F_3^2 = N_3 \cdot [(\Delta\eta_3 + (\Delta\zeta_3 - \Delta\zeta_2))]^2 \cdot F_3^2 \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Fe-reich}^- = N_3 \cdot [(\eta_3 - \Delta\zeta_3) - (\eta_2 - \Delta\zeta_2)]^2 \cdot F_3^2 = N_3 \cdot [(\Delta\eta_3 - (\Delta\zeta_3 - \Delta\zeta_2))]^2 \cdot F_3^2 \quad (5.11)$$

Wie man in den Formeln 5.10-5.11 erkennen kann, entspricht der magnetische Beitrag nicht direkt der Magnetisierung, sondern dem Unterschied zwischen den magnetischen Streulängen: $\Delta\zeta_3 - \Delta\zeta_2$, wobei die Parametern mit einer tiefgestellte 2 die Parametern der Matrix entsprechen.

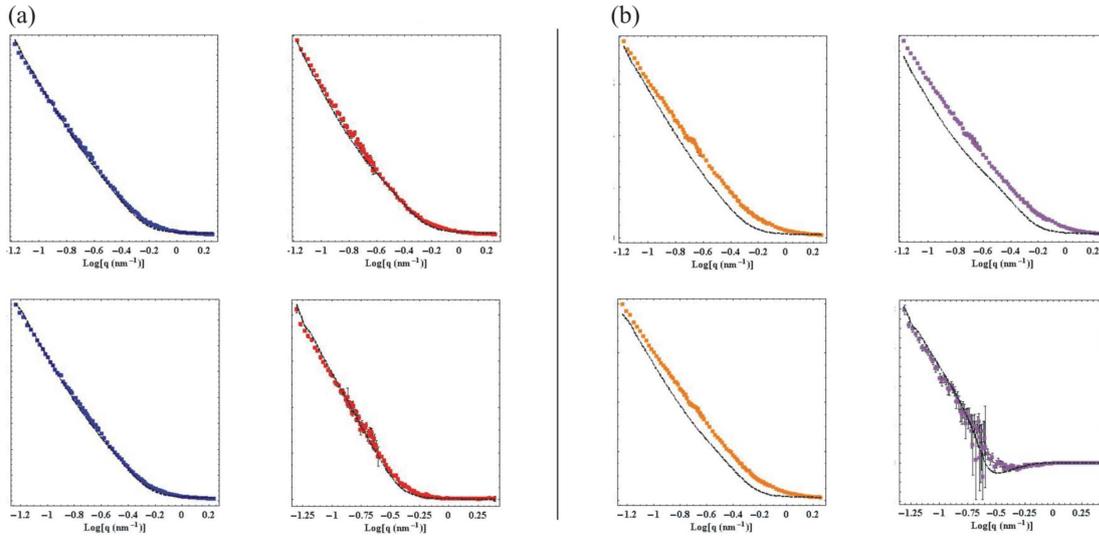


Abbildung 5.23: Beispiel der Anpassung von theoretischen Kurven (durchgezogene Linie) an die gemessenen Streukurven (Punkte). (a) zeigt 4 Bilder bei $T=100$ K, $\mu_0H=1$ T für jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $\frac{I^++I^-}{2}$ (unten links), $I^- - I^+$ (unten rechts). (b): Gleiche Reihenfolge wie bei (a), aber für $T=5$ K, $\mu_0H=1$ T.

Mit diesem Modell bekommt man die in Abb. 5.23 gezeigte Ergebnisse für die Anpassung an der Streukurven. Abb. 5.23a zeigt Ergebnisse, bei denen das Modell die Streukurven erklären kann. In Abb. 5.23b dagegen sieht man, dass die Anpassung mit diesem Modell nicht gelungen ist. Die Fitkurven für die verschiedene Temperaturen und magnetische Felder zeigen, dass die Ergebnisse ausreichend gut sind für Temperaturen zwischen 50 K und 300 K (außer $T=250$ K und $\mu_0H=6$ T). Unterhalb von 50 K (T_{c1}) sind die Ergebnisse bzw. das Modell nicht ausreichend.

Festzuhalten an diesen Beispielen ist jedoch, dass der Fit für $I^- - I^+$ den richtigen Verlauf für diese Kurven zeigt, obwohl die Abb. 5.23 deutlich zeigt, dass dieses Modell bei der Streukurven I^+ und I^- ihre Grenzen hat. Der Fit bei $T=5$ K ist nicht zufriedenstellend. Ein neues Modell soll eine isotrope magnetische Streuung liefern, welche durch eine willkürliche Orientierung von magnetischen Domänen herrührt, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

5.3.3 Allgemeine Formel - magnetische Domäne

Um den Fall von magnetischen Domäne zu betrachten, soll die Intensität für verschiedene Polarisationen durch die Gleichung 3.27 neu berechnet werden. Im Gegensatz zu dem Fall eines gesättigten Materials sind bei magnetischen Domänen Wechselwirkungen zwischen

den Domänen zu erwarten und der zweite Term in Gleichung 3.27 wird nicht verschwinden. Um diese Gleichungen zu lösen, sollen $|\overline{\mathcal{F}(Q)}|^2$ und $|\overline{\mathcal{F}(Q)}|^2$ berechnet werden. Hier wird zuerst der allgemeine Fall beschrieben, wo die Wahrscheinlichkeit $p_{\gamma\phi}$ der möglichen Orientierung des magnetischen Kontrastes nicht bekannt ist. $p_{\gamma\phi}$ wird die Orientierung des magnetischen Momentes M einer Domäne definieren und hängt also von der Temperatur T und dem angelegten magnetischen Feld H . Die Mittelwerte der Gleichung 3.27 werden in Abhängigkeit dieser Verteilungsfunktion berechnet:

$$|\overline{\mathcal{F}(Q)}|^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} |\mathcal{F}(Q)|^2 d\gamma d\phi \quad (5.12)$$

$$|\overline{\mathcal{F}(Q)}|^2 = \left| \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \mathcal{F}(Q) d\gamma d\phi \right|^2 \quad (5.13)$$

So wird für jeden Polarisation:

$$\begin{aligned} |\overline{\mathcal{F}^{\pm\pm}(Q)}|^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} |\mathcal{F}^{\pm\pm}(Q)|^2 d\gamma d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} |\Delta\eta F_N \pm \Delta M_{\perp z} F_M(Q)|^2 d\gamma d\phi \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$|\overline{\mathcal{F}^{\pm\mp}(Q)}|^2 = \left| \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} (\Delta M_{\perp x} \pm i\Delta M_{\perp y}) F_M(Q) d\gamma d\phi \right|^2 \quad (5.15)$$

$\Delta\eta$, $F_N(Q)$, $F_M(Q)$ sind unabhängig von γ und ϕ und können vor das Integral gestellt werden. Gleichfalls hängen die Komponenten von ΔM_{\perp} von ψ ab (siehe Definition von ΔM_{\perp} in 3.26), die wiederum von γ und ϕ unabhängig sind. Nach einige Berechnungen bekommt man:

$$\begin{aligned} |\overline{\mathcal{F}^{\pm\pm}(Q)}|^2 &= |\Delta\eta F_N \mp |M| F_M (\sin(\psi)^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \cos(\gamma) d\gamma d\phi \\ &\quad - \sin(\psi)\cos(\psi) \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \cos(\gamma)\cos(\phi) d\gamma d\phi)|^2 \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} |\overline{\mathcal{F}^{\pm\mp}(Q)}|^2 &= ||M| F_M|^2 \left[(\sin(\psi)^2 - \sin(\psi)^4) \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \cos(\gamma) d\gamma d\phi \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \sin(\gamma)\sin(\phi) d\gamma d\phi \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Gleichfalls,

$$\begin{aligned} |\overline{\mathcal{F}^{\pm\pm}(Q)}|^2 &= |\Delta\eta F_N|^2 + |M|^2 F_M^2 \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \Delta M_{\perp x}^2 d\gamma d\phi \right) \\ &\mp 2 |M| F_M F_N \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \Delta M_{\perp x} d\gamma d\phi \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$|\overline{\mathcal{F}^{\pm\mp}(Q)}|^2 = |M F_M|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} (\Delta M_{\perp y}^2 + \Delta M_{\perp z}^2) d\gamma d\phi \quad (5.19)$$

Aus der Gleichung 3.27 kann man die Intensität berechnen. Betrachten wir zuerst nur den Interferenzterm $I^- - I^+ = (I^{--} + I^{-+}) - (I^{++} + I^{+-})$.

$$\begin{aligned} I^- - I^+ &= \Delta\eta F_N |M| F_M 4S(Q) \left[-\cos(\psi) \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \cos(\gamma) \cos(\phi) \sin(\gamma) d\gamma d\phi \right) \right. \\ &\quad \left. + \sin(\psi) \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_{\gamma\phi} \cos(\gamma) \sin(\gamma) d\gamma d\phi \right) \right] \sin(\psi) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Für den Fall von magnetischen Domänen in einer amorphen Matrix werden diese Gleichungen vereinfacht, weil die Matrix in dem beobachteten Q-Bereich keine nukleare Streuung liefern wird: $F_N = 0$. Die magnetischen Domänen bilden sich in einer amorphen Phase, die keine Vorzugsorientierung hat und der magnetische Kontrast resultiert aus der unterschiedlichen Richtung der lokalen Magnetisierung in den Domänen. Die Streuung wird laut Gleichungen 5.20 für jedes ψ die gleiche Intensität liefern ($I^- - I^+ = 0$).

Da wir keine Information über die Verteilungsfunktion des magnetischen Moments in der Domäne $p_{\gamma\phi}$ haben, können die Integrale für I^+ und I^- nicht analytisch gelöst werden. Die Streukurven einer magnetischen Matrix mit Domänen ohne bevorzugte Richtung können aber phänomenologisch interpretiert werden mit der von Debye vorgeschlagene Funktion [77]:

$$I_{corr} = \frac{A \cdot L_{corr}^3}{(1 + L_{corr}^2 \cdot Q^2)^2}, \text{ mit } A = 8\pi \langle \eta^2 \rangle V \quad (5.21)$$

$\langle \eta^2 \rangle$ ist das Quadrat der Differenz zwischen der lokalen Magnetisierung einer Domäne gegenüber den Probenmagnetisierung, gemittelt über alle Domäne. V ist den Volumen und L_{corr} bezeichnet die Korrelationslänge. Dieses Modell wurde unter anderem in [78] (zur Interpretation von den sogenannten Imry und Ma Domäne), [63] (in einem mikromagnetischen Modell) und in [79] (bei der Untersuchung von Bänder (Schmelzspinnverfahren) der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$) benutzt. Im Grunde genommen wird hauptsächlich die Korrelationslänge aus der Formel 5.21 bestimmt, die als mittlere Größe der magnetischen Domäne definiert wird.

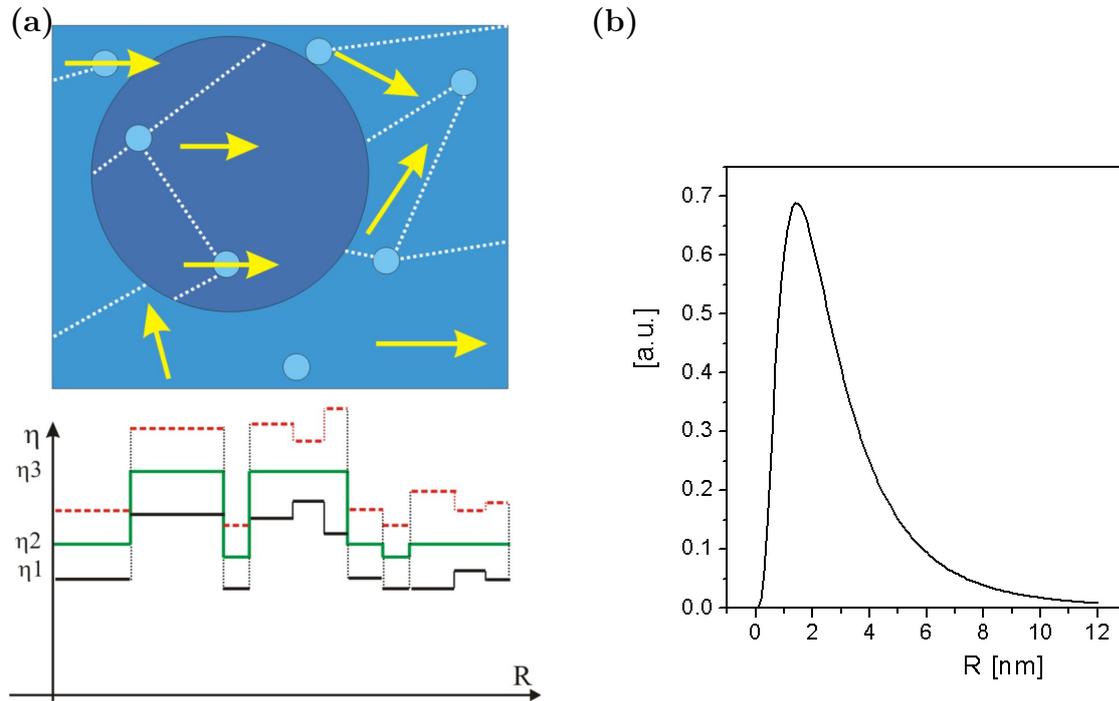
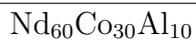


Abbildung 5.24: (a): Schematische Darstellung des möglichen Modelles (oben) für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x \neq 0$ und des entsprechenden Streulängendichteprofil (unten). (b): Größenverteilung der Nanopartikel (Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$).

5.3.4 Anpassung - magnetische Domäne

Für die Anpassung der Streukurven mit einem Modell mit magnetischen Domänen werden die gleichen Annahmen für die nukleare Streuung gemacht, wie auch im Abschnitt 5.3.1.



Für diese Probe wurde die Fitfunktion 5.4 durch den magnetischen Anteil ergänzt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Untergrund}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kugel}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}} \quad (5.22)$$

Mit $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}}$ in der Form von Gleichung 5.21.

Da die Probe nicht völlig zur Depolarisation des Strahles führt und die Probe eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufweist, kann die Ähnlichkeit der Kurve für I^+ und I^- durch einen sehr kleinen nuklearen oder magnetische Unterschied der Streulängendichte zwischen den Phasen interpretiert werden. Die Mikrostruktur der Probe ist wegen der Abwesenheit von Eisen sehr homogen und der Streulängendichteunterschied zwischen den Nanopartikeln und der Matrix ist entsprechend klein. Der Unterschied zwischen den

Intensitäten I^- und I^+ wird dadurch verringert. Die Bildung von magnetischen Domänen liefert auch keinen großen Unterschied zwischen den für beide Polarisationszustände gemessenen Intensitäten. Die aus der Fit gefundene Korrelationslänge sind: $L_{corr,2K,1T} = 28$ nm $L_{corr,50K,1T} = 42$ nm und $L_{corr,50K,6T} = 39$ nm.

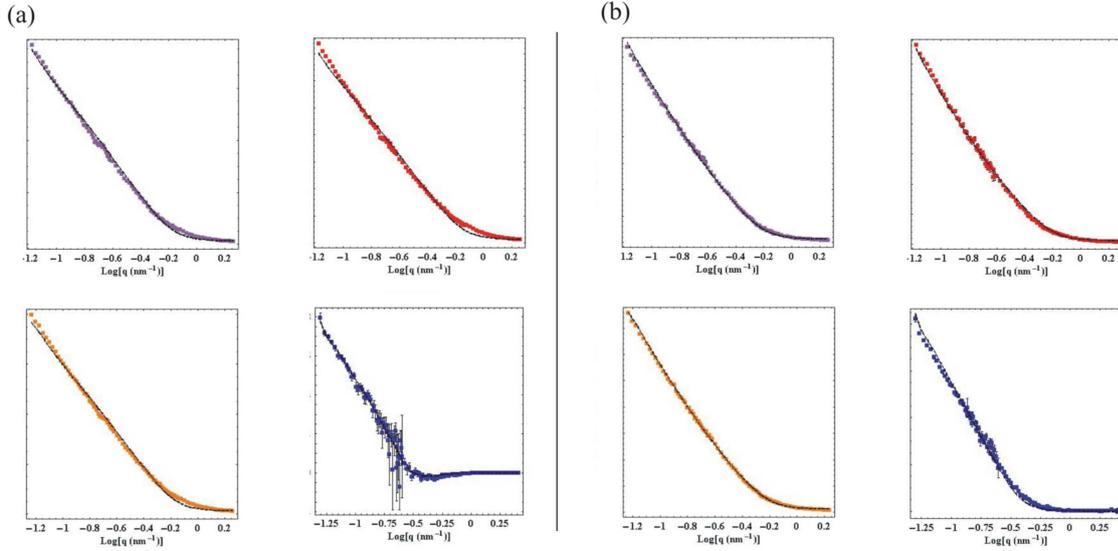
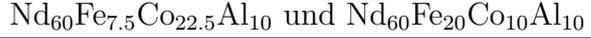


Abbildung 5.25: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. Beispiel der Anpassung von theoretischen Kurven (durchgezogene Linie) an die gemessenen Streukurven (Punkte). (a) zeigt 4 Bilder bei $T=100$ K, $\mu_0 H=1$ T für jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $\frac{I^+ + I^-}{2}$ (unten links), $I^- - I^+$ (unten rechts). (b): Gleiche Reihenfolge wie bei (a), aber für $T=5$ K, $\mu_0 H=1$ T.

Diese Proben werden mit Fitfunktionen der gleiche Form angepasst. Es wird jetzt angenommen, dass sich in der Matrix magnetische Domänen bilden. Für den magnetischen Anteil wird versucht, die magnetische Streuung in zwei Terme aufzuteilen: einen isotropen Anteil, der von magnetischen Domänen herrührt und einen zweiten anisotropen Anteil, der durch Orientierung der Momente parallel zum äußeren Feld verursacht wird. Dieser Beitrag wird durch die kugelförmigen Partikel hervorgerufen, wie er bereits in Kapitel 5.3.2 behandelt wurde.

Die Fitfunktion der Gleichung 5.5 kann also ergänzt werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Untergrund}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kugel-Fe-reich}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Kugel-Nd}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}} \quad (5.23)$$

Da die Matrix keine nukleare Streuung bringt, ergibt sich $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}}$ im Einklang

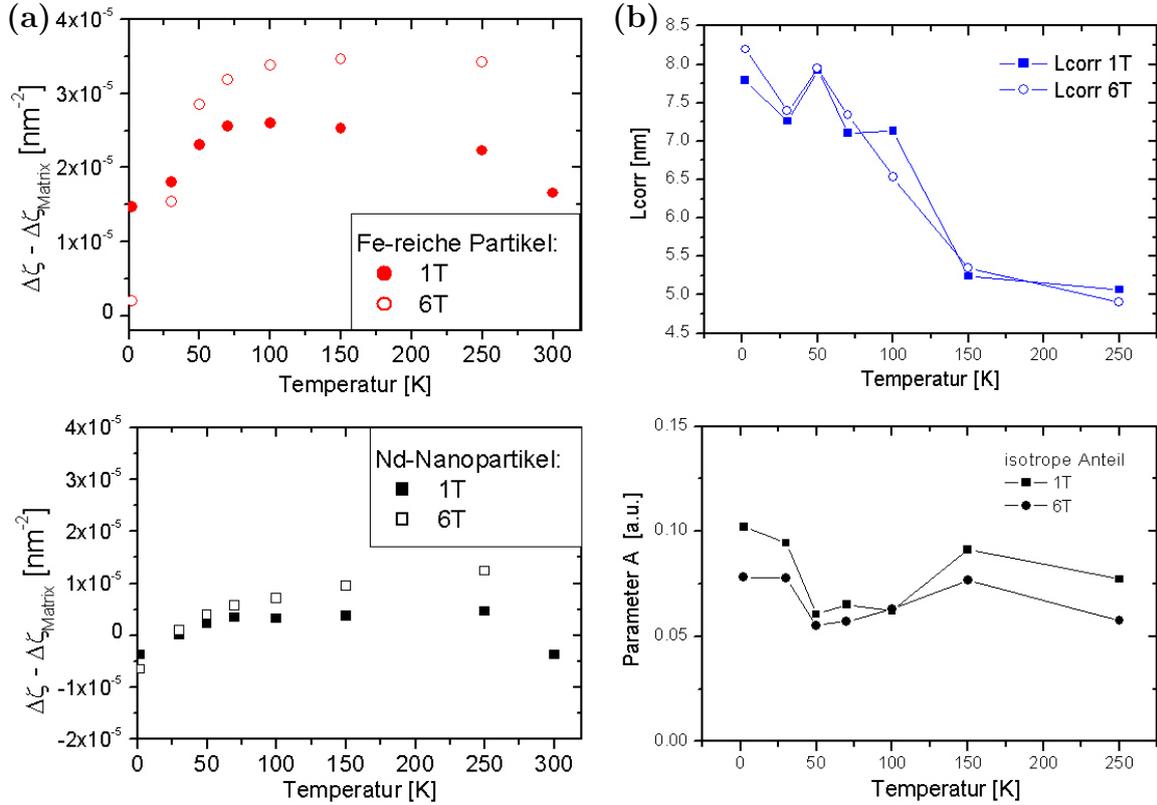


Abbildung 5.26: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. (a): Magnetische Streulänge $\Delta\zeta$ der Fe-reichen Partikel (oben) und Nd-Nanopartikel (unten) in Abhängigkeit von Temperatur und magnetischen Feld. (b): Korrelationslänge (oben) und Streukontrast (unten) der Domänen (Gleichung 5.24).

mit der Gleichungen 5.20 und 5.21:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}, H//Q} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag.Domäne}, H\perp Q} = \frac{A \cdot L_{\text{corr}}^3}{(1 + L_{\text{corr}}^2 \cdot Q^2)^2} \quad (5.24)$$

wo A und L_{corr} zwei neue Parameter sind.

Einige Beispiele der Anpassung für die Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ sind in Abbildung 5.25 gezeigt für die gleichen Temperatur- und Feld-Bedingungen wie in Abb. 5.23. Die Anpassung (durchgezogene Linie) des Modells hat sich durch die Benutzung von magnetischen Domänen signifikant verbessert.

Alle weiteren Ergebnisse der Fitparameter für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Abbildung 5.26a zeigt den Unterschied zwischen der magnetischen Streulängendichte von den Fe-reichen Partikeln, bzw. den Nanopartikeln und der

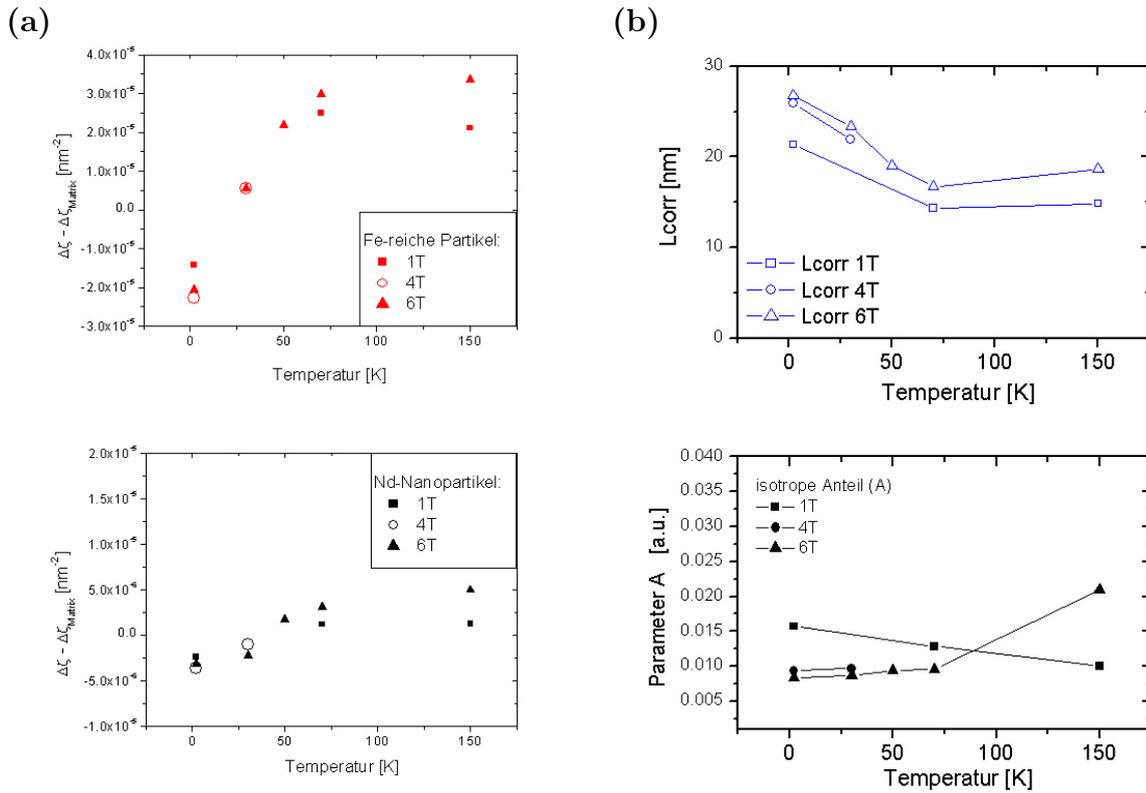


Abbildung 5.27: Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): Magnetische Streulänge $\Delta\zeta$ der Fe-reichen Partikel (oben) und Nd-Nanopartikel (unten) in Abhängigkeit von Temperatur und magnetischen Feld. (b): Korrelationslänge (oben) und Streukontrast (unten) der Domänen (Gleichung 5.24).

Matrix. Die Interpretation des Streulängendichte-Unterschieds kann für die Fe-reiche Phase analog zum Fall der magnetischen Sättigung durchgeführt werden, wobei $\Delta\zeta_2$ die mittlere Magnetisierung der Matrix darstellt. Bei der Interpretation der Nanopartikel darf nicht vergessen werden, dass diese sich sowohl in der Matrix als auch in der Fe-reichen Phase befinden. Der magnetische Kontrast hängt auch von der unbestimmten Anzahl der Partikeln in den beiden Phasen ab. Abbildung 5.26b zeigt die Werte für die Parameter A und L_{corr} der Gleichung 5.24. Die Größe der Domäne nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies kann eine Folge der zunehmenden thermischen Energie mit zunehmender Temperatur sein. Zwischen $\mu_0 H = 1$ T und 6 T ändert sich die mittlere Größe der Domäne der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ nicht wesentlich. Die Domäne richten sich also bis zu $\mu_0 H = 6$ T aus, ohne ihre Größe zu ändern. Die Ergebnisse der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ werden in Abb. 5.27 gezeigt. Es wird ein ähnlicher Verlauf der magnetischen Streulängen-

dichte und der Korrelationslänge beobachtet wie bei der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. Eine Zunahme des Externes Feldes bewirkt in der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ ein Anwachsen der Domänengröße.

6 Abschliessende Diskussion und Ausblick

In allen untersuchten Proben wurde ein temperaturabhängiger magnetischer Kontrast nachgewiesen, während die atomare Mikrostruktur der Probe in dem gemessenen Temperaturbereich von 5 K bis 550 K unverändert ist. Für jede Probe konnte ein einziges Strukturmodell verwendet werden, das die Streukurven für verschiedene Temperaturen und magnetische Felder allein durch die Änderung des magnetischen Kontrasts beschreibt. Die Kernstreuung resultiert aus einer Mikrostruktur, die aus einer Nd-reichen amorphen Matrix, großen kugelförmigen Fe-reichen Bereichen und Nanopartikeln besteht (Proben $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x=7.5$ und $x=20$). Die Fe-reichen Teilchen sind zu groß, um deren Größe mit der Kleinwinkelstreuung zu bestimmen (dies gilt auch für die Probe $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$). Der Radius der Nanopartikel wird in Tabelle 6.1 für die verschiedenen Legierungen verglichen.

Tabelle 6.1: Mittlerer Radius der Nanopartikel in den verschiedenen Legierungen.

Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$	Nanopartikel
$x=0$	2.9 nm
$x=7.5$	2.4 nm
$x=20$	2.7 nm
$x=20$ (aus SAXS-Messungen)	2.5 nm
$\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$	2.6 nm

Es wurde versucht, die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen mit SAXS zu ermitteln. Diese Untersuchungen liefern allerdings nur die Bestätigung, dass die Nanopartikel mit Nd angereichert sind. Die genauere Zusammensetzung der verschiedenen Phasen ist also nicht bekannt und daher ist es unmöglich, den genaueren Volumenanteil der Phasen zu bestimmen.

6. ABSCHLIESSENDE DISKUSSION UND AUSBLICK

Die SANS-Untersuchungen ermöglichen nun eine Korrelation zwischen den makroskopischen Messungen (Kapitel 2) und der magnetischen Mikrostruktur der Legierungen. Danach ergeben sich drei verschiedene Temperaturbereiche:

- Oberhalb T_{c2} (~ 525 K) verhält sich die Probe paramagnetisch. Die Streuung, die bei 550 K beobachtet wurde, kommt nur durch unterschiedliche Streulängendichte der verschiedenen Phasen zustande. Aus dieser reinen Kernstreuung wurde das Strukturmodell abgeleitet.
- Zwischen T_{c1} (~ 50 K) und T_{c2} bleiben nur noch die Nd-Nanopartikel paramagnetisch, die Matrix und die Fe-reiche Phase ordnen ferromagnetisch.
- Unterhalb T_{c1} werden die Nanopartikel ferromagnetisch. Dies führt bei den Proben $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x \neq 0$ zu einer Änderung des Vorzeichens des Kontrastes bei tiefer Temperatur.

Mit Hilfe von SANS POL konnten nanoskalige Partikel innerhalb der Fe-reichen Phase und der amorphen Matrix nachgewiesen werden.

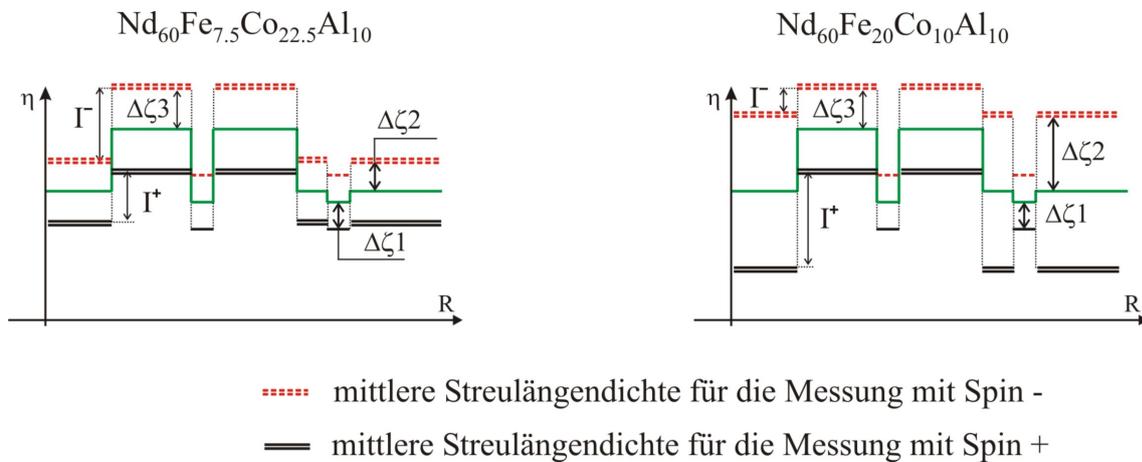


Abbildung 6.1: Streulängendichteprofile für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ für $T < T_{c1}$.

Es wurde gezeigt, dass sich das Vorzeichen des Interferenzterms $I^- - I^+$ unterhalb T_{c1} ändert und zwar bei der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ nur bei großen Q -Werten und bei der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ im gesamten Q -Bereich. Die magnetische Streulängendichte der Matrix ist nicht bekannt und kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Trotzdem können Rückschlüsse aus dem Streulängendichteprofil gezogen werden. Abbildung 6.1 zeigt das Streulängendichteprofil des benutzten Modells für die Proben

$\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x=7.5$ und $x=20$. Die mittlere magnetische Streulängendichte der Matrix für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ muss größer sein als die der Fe-reichen Phase. Nur dann wird $I^- - I^+$ negativ und gleichzeitig $\Delta\zeta_3 - \Delta\zeta_2 < 0$. In der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ muss die mittlere magnetische Streulängendichte aber kleiner sein als die der Matrix. Dann wird $I^- - I^+ < 0$ und $\Delta\zeta_3 - \Delta\zeta_2 > 0$. Diese Ergebnisse stimmen mit der Erwartung überein, dass die Probe mit höherem Fe-Gehalt auch einen höheren Fe-Anteil in der Matrix behalten wird. Damit wird die magnetische Streulängendichte der Matrix in der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ höher.

Allerdings kann der Intensitätsverlauf der Kurven im gesamten Q-Bereich nur erklärt werden, wenn magnetische Domänen angenommen werden. Zwischen T_{c1} und T_{c2} bilden sich magnetische Domänen innerhalb der Fe-reichen Phase, die auch bei relativ starken Magnetfeldern nicht verschwinden. Es zeigte sich (Abb. 5.26, 5.27), dass mit zunehmendem Feld von $\mu_0 H = 1$ T und 6 T die Korrelationslänge (Domänengröße) nahezu gleich bleibt oder leicht zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Domänen tatsächlich durch die Haftung an den nanoskaligen paramagnetischen Nd-Nanopartikeln stabilisiert werden. Hierdurch wird vorwiegend das hartmagnetische Verhalten bedingt, wie bereits früher postuliert (siehe Abschnitt 2.2). Unterhalb T_{c1} werden die Nd-Nanopartikel ferromagnetisch. Dies führt zu einer Änderung der Domänenverteilung innerhalb der Fe-reichen Phase sowie in der amorphen Matrix. Insbesondere nimmt bei kleinen Temperaturen die Korrelationslänge zu, was zu einer Verringerung des hartmagnetischen Verhaltens führt.

Für weitere Untersuchungen bleiben noch einige Fragen offen. Zunächst ist für die quantitative Interpretation der SANS-Daten die genaue Zusammensetzung der verschiedenen Phasen erforderlich. Die Interpretation der magnetischen Streuung der Domäne konnte hier ebenfalls nur qualitativ behandelt werden. Die magnetische Mikrostruktur der Nd-Fe-Co-Al-Legierungen ist aber durch die drei verschiedenen Phasen sehr komplex. Die Nanopartikel in den Nd-Fe-Co-Al-Legierungen spielen offenbar eine entscheidende Rolle für die magnetischen Eigenschaften dieser amorphen Metalle. Die Größe der Nanopartikeln konnte systematisch in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Abschreckgeschwindigkeit untersucht werden.

Die Vorversuche mit der elektromagnetischen Levitationsanlage lassen noch Fragen offen für weitere Untersuchungen mit dieser Methode. Dafür muss die Anlage verbessert werden. Die aus der Verdampfung der Probe gebildeten Cluster sollen aus dem Neutronenstrahl gezielt entfernt werden, damit die Untergrundstreuung geringer wird. Dafür könnte zum Beispiel eine Kältefalle in der Anlage installiert werden an der sich die Cluster anlagern. Sobald dieses Problem gelöst wird, kann die Untersuchung der Nd-Fe-Legierungen

durchgeführt werden. Außerdem könnten mit dieser Methode magnetische Ordnungen in der Schmelze untersucht werden: In [81] wurde zum ersten Mal über eine flüssige ferromagnetische Probe ($\text{Co}_{80}\text{Pd}_{20}$) berichtet. Dieses Experiment wurde aber bisher noch nicht bestätigt.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden strukturelle und magnetische Eigenschaften teilamorpher Legierungen $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30-x}\text{Co}_x\text{Al}_{10}$ untersucht. Die atomare und magnetische Mikrostruktur der Legierungen wurde mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) aufgeklärt und mit Ergebnissen anderer Messverfahren verglichen. Die verschiedenen Bestandteile der nanostrukturierten teilamorphen Legierung und deren magnetische Eigenschaften wurden in Abhängigkeit der Temperatur (zwischen 2 K und 550 K) und des äußeren magnetischen Feldes (zwischen 1 T und 10 T) analysiert. Die magnetische Streuung konnte von der nuklearen Streuung für die verschiedenen Phasen mit polarisierten Neutronen getrennt werden.

Der Einfluss der Zusammensetzung wurde an drei Proben mit unterschiedlichem Eisengehalt beobachtet. Beide Legierungen mit Eisen ($\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x=7.5$ und $x=20$) können hier zusammengefasst werden, weil ihre nuklearen und magnetischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Die Kleinwinkelstreuexperimente haben gezeigt, dass sub-mikrometergroße, teilkristalline und eisenreiche Bereiche in einer Fe-armen amorphen Matrix vorliegen. Die Fe-reiche Phase besitzt ähnliche Eigenschaften wie die A1-Phase der Nd-Fe-Legierungen und ordnet ferromagnetisch bei einer Curie-Temperatur von $T_{c2} \sim 525$ K. Die amorphe Matrix und die Fe-reiche Phase enthalten Nanopartikel mit einem mittleren Radius zwischen 2.4 nm und 2.7 nm, die einen direkten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Legierung haben. Die Nanopartikel bestehen vorwiegend aus Nd und sind unterhalb $T_{c1} \sim 50$ K ferromagnetisch geordnet. Die Streukurven konnten im untersuchten magnetischen Feld- und Temperaturbereich durch ein einheitliches Modell erklärt werden, das die Bildung magnetischer Domänen mit umfasst. Im Temperaturbereich $T_{c1} < T < T_{c2}$ werden die Wände magnetischer Domänen innerhalb der eisenreichen Bereiche durch die paramagnetischen Nd-Nanopartikel sehr stark festgehalten, was den hartmagnetischen Charakter mit hoher Koerzitivfeldstärke bedingt. Unterhalb T_{c1} wird die Wandhaftung der gebildeten Domäne an den nun ferromagnetischen Nd-Nanopartikeln verringert. Die Domänengröße nimmt mit abnehmender Temperatur und zunehmender Feldstärke zu. Dies steht im Einklang mit den Beobachtung aus Magnetisierungsmessungen und unter-

stützt ein sogenanntes *pinning*-Modell als Ursache des magnetischen Verhaltens. Weitergehende quantitative Interpretationen waren nicht möglich, da die ASAXS-Messungen nicht zur erwünschten Bestimmung der genauen Zusammensetzung der verschiedenen Phasen geführt haben.

Die binäre Legierung $\text{Nd}_{80}\text{Fe}_{20}$ wurde wegen ihrer Ähnlichkeit zu diesen Legierungen bei Raumtemperatur untersucht. Das Hauptergebnis dieser Messung war die Bestätigung der Präsenz von Nanopartikeln in der Legierung (Radius ~ 2.6 nm). Wegen der hohen Oberflächenstreuung der mikrometergroßen Partikel, die zu einer dominierenden Streuung mit einer Steigung in Q^{-4} führten, wurde diese Untersuchung nicht weiterverfolgt.

Die Legierung ohne Eisen ($\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$) ist die einzige der untersuchten Legierungen, die keine hartmagnetischen Eigenschaften aufweist. In dieser wurden keine ferromagnetischen kristallinen Bereiche nachgewiesen, jedoch die Anwesenheit von Nanopartikeln mit einem Radius von etwa 2.9 nm beobachtet. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Fe-reiche Phase (ähnlich wie die A1-Phase und die bei $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$ fehlt) die hartmagnetischen Eigenschaften bedingt.

Der Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit wurde an zwei Proben der Zusammensetzung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ mit unterschiedlichem Probendurchmesser untersucht. Es zeigt sich, dass die Probe mit größerem Durchmesser eine gröbere Mikrostruktur aufweist, die für stärkeres hartmagnetisches Verhalten verantwortlich ist. Die Streukurven zeigen dadurch ein unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Untersuchungen bei hohen Temperaturen sollten den Einfluss der Anlasstemperatur oberhalb T_{c2} auf die Nanopartikel zeigen. Während die Anlassbehandlung bis T_{c2} keine Änderung der Mikrostruktur bewirkt, führen höhere Temperaturen zu irreversiblen Strukturveränderungen. Es zeigte sich, dass die Nanopartikel dabei aufgelöst werden. In-situ SANS-Messungen wurden in der Schmelze mit der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ durchgeführt. Wegen der starken Wechselwirkung mit der Tiegelwand (Quarz- und Saphir-Behälter), konnte die Frage nicht geklärt werden, ob Nanopartikel während der Erstarrung entstehen oder ob sich Cluster von Nd schon in der Schmelze bilden. Daher wurden Messungen mit einer elektromagnetischen Levitationsanlage geplant und erste Versuche durchgeführt. Die Vorversuche wurden mit Ni- und Cu-Co-Proben durchgeführt, da diese Proben bereits früher erfolgreich levitiert und unterkühlt wurden. Das Ziel war hier nicht nur der Nachweis der Durchführbarkeit des Messverfahrens, sondern auch die Detektion von Nahordnung in

der Schmelze, die von anderen Autoren mit Weitwinkelstreuung schon untersucht worden ist. Nanoskalige Dichtefluktuationen wurden dabei tatsächlich gefunden. Allerdings hat sich jedoch herausgestellt, dass die genutzte Anlage nicht geeignet war, um diese Frage mit Sicherheit zu beantworten, da sich die hohe Untergrundstreuung mit der Zeit änderte.

Abbildungsverzeichnis

2.1	DSC-Kurve der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ (Anfangszustand: amorph). Heizrate: 20 K/min. Die erste exotherme Reaktion zwischen 300 und 400 °C (575 K - 675 K) deutet einerseits auf ein Wachstum von Clustern und andererseits auf die Entstehung von weiteren Clustern hin. Die letzte endotherme Reaktion ($T_m \sim 820^\circ\text{C} \sim 1090\text{ K}$) entspricht der kompletten Aufschmelzung der Legierung: siehe [31].	7
2.2	(a): Rasterelektronenmikroskopische (SEM) Abbildung der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$. Die Probe zeigt eine homogene Phase. (b): SEM-Bild der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_5\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. Das Bild zeigt dunkle kugelförmige Phasen, die mit Fe angereichert sind (Siehe [31]).	8
2.3	Einfluss des Herstellungsprozesses auf die Magnetisierungskurve der Nd-Fe-Co-Al-Legierungen. Die massive Probe (cast rod) zeigt eine breite Hysterese [31]. . .	10
2.4	Skizze einer willkürlich orientierten magnetischen Mikrostruktur [23].	11
2.5	Thermomagnetische Kurve der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$, gemessen bei einem magnetischen Feld von $\mu_0 H = 1\text{ T}$. Die Probe zeigt eine Curie-Temperatur bei $T_c \sim 40\text{ K}$ [31].	13
2.6	Thermomagnetische Kurve der Legierung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, gemessen bei $\mu_0 H = 1\text{ T}$. (a): $x=20$, (b): $x=7.5$. Beide Proben zeigen zwei Curie-Temperaturen: $T_{c1} \sim 50\text{ K}$ und $T_{c2} \sim 525\text{ K}$ [31].	14
2.7	Hysterese der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, gegossen in Stabform mit einem Durchmesser von 3 mm. Unterhalb T_{c1} werden zwei magnetische Phasen beobachtet. .	15
3.1	Skizze von der Streuung einer ebenen Welle.	19
3.2	Wirkungsquerschnitt pro Richtungseinheit und Energieeinheit.	19
3.3	Definition des Streuvektors \mathbf{Q} und Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von Q	21
3.4	Darstellung der Magnetisierung in Abhängigkeit von den entsprechenden Winkeln γ und ϕ	25

3.5	Beispiel zweidimensionaler Bilder für (a): die Intensität I^- , (b): die Intensität I^+ , (c): die Summe $(\frac{I^-+I^+}{2})$ und (d): der Interferenzterm $(I^- - I^+)$ der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ bei einer Temperatur von 300 K und einem magnetischen Feld von 1 T. Detektorabstand: 2 m.	27
3.6	Streuamplitude für Nd (L-Kante), Fe, Co (K-Kante) und Al.	29
4.1	Skizze des Neutronenkleinwinkelstreuinstrumentes am Hahn-Meitner Institut Berlin [57]	32
4.2	Schematische Darstellung von den verschiedenen Verhalten eines Neutrons während einer Messung.	33
4.3	Zweidimensionale Bilder für verschiedene Detektorabstände und die daraus berechnete eindimensionale Kurve in Abhängigkeit von Q	35
4.4	Zweidimensionale Darstellung der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ bei $T=150$ K, $\mu_0H = 6$ T. Die Intensität wurde durch $\sin(\psi)^2$ geteilt. Auf der Y-Achse sind die Q -Werte und auf der X-Achse ist der Winkel ψ zwischen H und Q dargestellt.	36
5.1	Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. Verlauf der Intensität in Ereignissen pro Zeiteinheit (Dreieck) und Temperatur (Viereck) in Abhängigkeit von der Zeit. Zwischen 1120 K (850 °C) und 1170 K (900 °C) wird ein Sprung in der Intensität beobachtet, was auf den Schmelz-Phasenübergang hindeuten könnte.	39
5.2	(a): Temperaturabhängigkeit der Streukurven in der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (b): Verhältnis zwischen dem Volumen der Nanopartikel bei der entsprechenden Temperatur und dem Volumen der Nanopartikel bei 523 K (250 °C) (oben) sowie der entsprechenden Volumenverteilung (unten). Die Nanopartikel verschwinden mit zunehmender Temperatur.	41
5.3	Schematischer Aufbau der elektromagnetischen Levitationsanlage [68] und die genutzte Levitationsanlage im SANS-Instrument des HMI-Berlin.	43
5.4	Radial gemittelte Streukurven aus der Messung einer Nickel Probe. (a): Die Kurven wurden auf die Streuung des Instruments (außer Levitationsanlage) korrigiert. Volle Symbole: Messung der Probe. Offene Symbole: Messung mit einem leeren Strahl vor und nach der Messung der Probe. (b): Radial gemittelte Rohdaten. Verlauf der Intensität in Abhängigkeit von der Zeit.	45

5.5	(a) Radial gemittelte Streukurven auf die Instrumentstreuung korrigiert: unterkühlter Zustand und Schmelze. (b) Nickel-Probe gemessen bei $T=1770$ K (1497 °C). Die gestrichelte Linie entspricht dem Fit der Untergrundpartikel. Im eingefügten Diagramm: Volumenverteilung der Untergrundpartikel (gestrichelte Linie) und der verbleibenden Partikel (durchgezogene Linie). Der Fit deutet auf Nanopartikeln mit einem mittleren Radius von 1.5 nm hin.	46
5.6	Skizze des Aufbaus zur Bestimmung des Depolarisationsgrades. Die Neutronen des Primärstrahles mit Spin parallel oder antiparallel zu H wurden mit Hilfe eines Superspiegels hinter der Probe reflektiert. Für die entsprechende Polarisationsrichtung bekommt man ein Detektorbild für I^+ und I^- (rechts).	48
5.7	Feldabhängiger Polarisationsgrad für einen leeren Probenhalter (Kreise) und $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ (Vierecke). Das Verhältnis von den beiden (Dreiecke) gibt den Depolarisationsgrad der Probe. Die Depolarisation bei $\mu_0H=1$ T ist kleiner als 5%.	49
5.8	Zweidimensionale Streubilder der Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$. Für jede Temperatur- und Feld-Messung sind jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $(I^+ + I^-)/2$ (unten links) und $I^- - I^+$ (unten rechts) dargestellt.	50
5.9	Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$: radiale Mittelung über dem ganzen Detektor. (a): Temperaturabhängigkeit bei 1 T und (b): Feldabhängigkeit	52
5.10	Radial gemittelte SANSPOL-Streukurven der Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ bei einem Feld von 1 T für (a): Sektoren $H\parallel Q$ und (b): Sektoren $H\perp Q$ bei $\mu_0H=6$ T. In jedem Bild ist I^- mit vollen Symbolen und I^+ mit offenen Symbolen gezeichnet.	53
5.11	Radial gemittelte Streukurven der Probe $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ bei einem Feld von (a): 1 T und (b): 6 T. Die Intensitätsachse wurde durch einem willkürlichen Faktor für jede Temperatur verschoben.	54
5.12	(a): Radial gemittelte Differenz ($I^- - I^+$) der Streukurven von $Nd_{60}Fe_{7.5}Co_{22.5}Al_{10}$ für $H\perp Q$ bei einem Feld von 1 T. Zur Darstellung negativer Werte wurde $\text{Arsh}(I(Q))$ für die vertikale Achse gewählt. (b): Log-Log Darstellung von $I^- - I^+$ bei 1 T und 6 T bei einer Temperatur von 50 K und 250 K.	55
5.13	Radial gemittelte Kurve der Probe $Nd_{80}Fe_{20}$ und Anpassung (durchgezogene Linie: benutztes Modell, siehe 5.3.1).	56
5.14	Radial gemittelte Streukurve der Probe $Nd_{60}Co_{30}Al_{10}$. (a): Temperaturabhängigkeit. (b): Messung für I^+ und I^-	57

5.15 Radiale Mittelung über den ganzen Detektor von Proben mit der Zusammensetzung $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$, gemessen bei $\mu_0\text{H}=1$ T. (a): Gegossener Stab mit einem Durchmesser ϕ von 5 mm und (b): $\phi=3$ mm. Die Probe mit höherer Abschreckgeschwindigkeit ($\phi=3$ mm) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit im Vergleich zur dickeren Probe ($\phi=5$ mm).	58
5.16 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ radiale Mittelung über den ganzen Detektor. (a): Temperaturabhängigkeit bei 6 T gemessen und (b): Feldabhängigkeit bei 5 K gemessen. . .	59
5.17 Radial gemittelte Streukurven über den ganzen Detektor der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ für I^- und I^+ . Gemessen bei (a): $\mu_0\text{H}=1$ T und (b): $\mu_0\text{H}=6$ T.	60
5.18 Radial gemittelte Streukurven über Sektoren $\text{H} \perp \text{Q}$ der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): $I^- - I^+$. (b): Messung mit zwei unterschiedlichen Probeumgebungen (HM1: volle Symbole, VM1: offene Symbole), bei $\text{T}=150$ K mit magnetischen Feldern von $\mu_0\text{H}=1$ T, 6 T und 10 T gemessen.	61
5.19 Zweidimensionale Bilder einer ASAXS-Messung gemessen an der Nd-Kante. (a): Messung des leeren Strahls. (b): Probe $\text{Nd}_{60}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}$. Die Streifen resultieren aus der Streuung an Vakuumfenstern des Instrumentes.	62
5.20 Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): Radiale Mittelung von korrigierten 2D-Streubildern an der Nd-III-Kante. (b): Kontrastgewichtete Volumenverteilung aus einem Fit mit der Maximum-Entropie-Methode.	63
5.21 (a): Schematische Darstellungen des möglichen nuklearen Modells (oben) für die Mikrostruktur der Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x \neq 0$ und dem entsprechenden Streulängendichteprofil (unten). Das Modell besteht aus einer amorphen Matrix, einer Fe-reichen Phase und aus Nd-Nanopartikeln. (b): Volumengewichtete Größenverteilung der Nanopartikel (Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$).	67
5.22 Magnetische Modelle und entsprechende Streulängendichteprofile (Streulängendichte für I^+ : gestrichelte Linie, für I^- : durchgezogene Linie). (a): Nur die Fe-reiche Phase ist magnetisch (b): Alle Phasen sind magnetisch ($\text{T} < \text{T}_{c1}$).	69
5.23 Beispiel der Anpassung von theoretischen Kurven (durchgezogene Linie) an die gemessenen Streukurven (Punkte). (a) zeigt 4 Bilder bei $\text{T}=100$ K, $\mu_0\text{H}=1$ T für jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $\frac{I^+ + I^-}{2}$ (unten links), $I^- - I^+$ (unten rechts). (b): Gleiche Reihenfolge wie bei (a), aber für $\text{T}=5$ K, $\mu_0\text{H}=1$ T.	70
5.24 (a): Schematische Darstellung des möglichen Modelles (oben) für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$, $x \neq 0$ und des entsprechenden Streulängendichteprofil (unten). (b): Größenverteilung der Nanopartikel (Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$).	73

5.25	Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. Beispiel der Anpassung von theoretischen Kurven (durchgezogene Linie) an die gemessenen Streukurven (Punkte). (a) zeigt 4 Bilder bei $T=100\text{ K}$, $\mu_0H=1\text{ T}$ für jeweils I^- (oben links), I^+ (oben rechts), $\frac{I^++I^-}{2}$ (unten links), $I^- - I^+$ (unten rechts). (b): Gleiche Reihenfolge wie bei (a), aber für $T=5\text{ K}$, $\mu_0H=1\text{ T}$	74
5.26	Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$. (a): Magnetische Streulänge $\Delta\zeta$ der Fe-reichen Partikel (oben) und Nd-Nanopartikel (unten) in Abhängigkeit von Temperatur und magnetischen Feld. (b): Korrelationslänge (oben) und Streukontrast (unten) der Domänen (Gleichung 5.24).	75
5.27	Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$. (a): Magnetische Streulänge $\Delta\zeta$ der Fe-reichen Partikel (oben) und Nd-Nanopartikel (unten) in Abhängigkeit von Temperatur und magnetischen Feld. (b): Korrelationslänge (oben) und Streukontrast (unten) der Domänen (Gleichung 5.24).	76
6.1	Streulängendichteprofile für die Probe $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{7.5}\text{Co}_{22.5}\text{Al}_{10}$ und $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ für $T < T_{c1}$	79

Tabellenverzeichnis

1.1	Magnete und ihre magnetischen Eigenschaften [18, 22].	3
2.1	Magnetonzahlen in Bohrschen Magnetons verschiedener Elemente bei Raumtemperatur [23, 34, 35]	9
3.1	Energie - Wellenlänge	17
4.1	Abschreckgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren [60].	33
4.2	Untersuchte Proben und Herstellungsverfahren.	33
4.3	Neutronen-Streulängendichte (SL) und Neutronen-Streuquerschnitte (SQ) bei $\lambda = 1.8 \text{ \AA}$ [58, 59].	34
5.1	Erwartete Streulängendichten für die Phasen der Proben Ni und Cu-Co (siehe [35, 73]).	44
6.1	Mittlerer Radius der Nanopartikel in den verschiedenen Legierungen.	78

Literaturverzeichnis

- [1] J.J. Croat, Applied Physics Letters Vol. 39 No. 4 (1981) 357-358. *Observation of large room-temperature coercivity in melt-spun Nd_{0.4}Fe_{0.6}*
- [2] R.C.Taylor, T.R.McGuire, J.M.D.Coey and A.Gangulee, Journal of Applied Physics Vol. 49 No. 5 (1978) 2885-2893. *Magnetic properties of amorphous neodymium-transition-metal films*
- [3] V.Drozzina, R.Janus, Nature 135 (1935) 36. *A new magnetic alloy with very large coercive force*
- [4] D.Givord, J.P.Notires, M.F.Rossignol, D.W.Taylor, D.Fruchart, S.Miraglia, I.R.Harris, Journal of Alloys and Compounds Vol. 176 No. 2 (1991) L5-L11. *Structural Analysis of the Hard Ferromagnetic Phase Observed in Quenched Nd-Fe Alloys of Hyper-Eutectic Composition*
- [5] M. Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y.Matsuura, Journal of Applied Physics Vol. 55 No. 6 (1984) 2083-2087. *New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe*
- [6] K.H.J. Buschow, D.Gignoux and D.Schmitt, Handbook of magnetic materials Vol. 10 (1997) . *Magnetism of compounds of Rare Earths with non-magnetic metals*
- [7] J. Jacobson, A.Kim, Journal of Applied Physics 61 (1987) 3763. *Oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets*
- [8] L. Schultz, Materials Science and Engineering A 267 (1999) 307-313. *Corrosion behaviour of NdFeB permanent magnetic alloys*
- [9] A.S. Kim and J.M.Jacobson, IEEE Transactions on Magnetics Vol. 23 No. 5 (1987) 2509-2511. *Oxidation and oxidation protection of Nd-Fe-B magnets*

- [10] P. Mitchell, IEEE Transactions on Magnetics Vol. 26 No. 5 (1990) 1933-1935. *Corrosion protection of NdFeB magnets*
- [11] H.S.Chen, Reports on Progress in Physics Vol. 43 (1980) 353-432. *Glassy metals*
- [12] P.Tenaud, F.Vial und M.Sagawa, IEEE Transactions on Magnetics Vol. 26 No. 5 (1990) 1930-1932. *Improved corrosion and temperature behaviour of modified Nd-Fe-B magnets*
- [13] W. Fernengel, W.Rodewald, R.Blank, P.Schey, M.Katter and B.Wall, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197 (1999) 288-290. *The influence of Co on the corrosion resistance of sintered Nd-Fe-B magnets*
- [14] X.J.Yin, I.P.Jones and I.R.Harris, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 116 (1992) L325. *Analytical TEM studies of Nd-Fe-B containing V, Co and Dy*
- [15] R. Hermann, Materials Letters 51 (2001) 213-218. *Effect of Al additives and annealing time on microstructure and corrosion resistance of Nd-Fe-B alloys*
- [16] P. Duwez, W.Klement, R.H.Willens, Nature Vol. 187 (1960) 869-870. *Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys*
- [17] A. Inoue, Materials Science and Engineering A 226-228 (1997) 357-363. *Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties*
- [18] S. Ram, Current Science Vol. 86 No. 6 (2004) . *Development of hard magnetic bulk amorphous alloys*
- [19] A. Inoue, T.Zhang, Materials Transactions JIM Vol. 36 No. 9 (1995) 1184-1187. *Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold*
- [20] A. Inoue, T.Zhang and A.Takeuchi, Materials Transactions JIM Vol. 37 No. 2 (1996) 99-108. *Bulk Nd-Fe-Al Amorphous Alloys with Hard Magnetic Properties*
- [21] B.C.Weil, W.Löser, L.Xia, S.Roth, M.X.Pan, W.H.Wang, J.Eckert, Acta Materialia 50 (2002) 4357-4367. *Anomalous thermal stability of Nd-Fe-Co-Al bulk metallic glass*
- [22] A. Inoue, T.Zhang and A.Takeuchi, metallurgical and materials transactions A Vol. 29 No. 20 (1998) 1779-1793. *Ferromagnetic bulk amorphous alloys*

- [23] K.Nagayama, H.Ino, N.Saito, Y.Nakagawa, E.Kita and K.Siratori, Journal of the Physical Society of Japan Vol. 59 No. 7 (1990) 2483-2495. *Magnetic Properties of Amorphous Fe-Nd Alloys*
- [24] L. Xia, M.B.Tang, M.X.Pan, D.Q.Zhao, W.H.Wang, Y.D.Dong, Journal of physics D: Applied physics 36 (2003) 2954-2957. *Primary crystallization and hard magnetic properties of $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ metallic glasses*
- [25] J.M.D.Coe, Journal of Applied Physics Vol. 49 No. 3 (1978) 1646-1652. *Amorphous magnetic order*
- [26] T. Egami, Journal of Non-Crystalline Solids 317 (2003) 30-33. *Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation*
- [27] Z.G.Sun, G.Kumar, W.Löser, J.Eckert, K.H.Müller, L.Schultz, Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 403-406. *Glass forming ability of $Nd_{60}TM_{30}Al_{10}$ alloys*
- [28] G. Kumar, J.Eckert, S.Roth, W.Löser, L.Schultz and S.Ram, 22nd Ris. International Symposium on Materials Science (2001) 307-312. *Formation of cluster structure and phase separation in cast Nd-Fe-Co-Al alloys*
- [29] T. Egami, Materials Science and Engineering A 226-228 (1997) 261-267. *universal criterion for metallic glass formation*
- [30] G.J. Fan, W.Löser, S.Roth, J.Eckert and L.Schultz, Journal of Materials Research Vol. 15 No. 7 (2000) 1556-1563. *Glass-forming ability and magnetic properties of $Nd_{70-x}Fe_{20}Co_xAl_{10}$ alloys*
- [31] G. Kumar, J.Eckert, S.Roth, W.Löser, L.Schultz, Acta Materialia 51 (2003) 229-238. *Effect of microstructure on the magnetic properties of mold-cast and melt-spun Nd-Fe-Co-Al amorphous alloys*
- [32] G. Kumar, J.Eckert, S.Roth, K.H.Müller, L.Schultz, Journal of Alloys and Compounds 348 (2003) 309-313. *Coercivity mechanism in mold-cast $Nd_{60}Fe_xCo_{30-x}Al_{10}$ bulk amorphous alloys*
- [33] J.L.Sanchez Llamazares, Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 84 No. 1-2 (1990) 79-82. *Magnetic characterization and anisotropy field of the new -oxygen stabilized- phase in As-cast $Nd_{100-x}Fe_x$ alloys*
- [34] C.Kittel, Oldenbourg (1996) . *Einführung in die Festkörperphysik*

- [35] CRC-Press, Handbook of chemistry and physics 64th ed. (1984) . *Handbook of chemistry and physics*
- [36] S. Mader and A.S.Nowick, Applied Physics Letters Vol. 7 No. 3 (1965) 57-59. *Metastable Co-Au alloys: example of an amorphous ferromagnet*
- [37] R.C.O'Handley, Journal of Applied Physics Vol. 62 No. 10 (1987) R15-R49. *Physics of ferromagnetic amorphous alloys*
- [38] R.Sato Turtelli, D.Triyono, R.Grössinger, H.Michor, J.H.Espina, J.P.Sinnecker, H.Sassik, J.Eckert, G.Kumar, Z.G.Sun, G.J.Fan, Physical Review B 66, 54441 (2002) 1-8. *Coercivity mechanism in $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$ and $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ alloys*
- [39] L. Néel, Annales de l'université de Grenoble Tome 22 (1946) 299-343. *Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif*
- [40] R.Alben, J.J. Becker and M.C. Chi, Journal of Applied Physics Vol. 49 No. 3 (1978) 1653-1658. *Random anisotropy in amorphous ferromagnets*
- [41] P.Hansen, press (1991) . *Handbook of magnetic materials 6: magnetic amorphous alloys*
- [42] K.Strnat, G.Hoffer, J.Ölson, Östertag and Becker, Journal of Applied Physics Vol. 38 No. 3 (1967) 1001-1002. *A family of new Cobalt-base permanent magnet materials*
- [43] K.H.J. Buschow, A.M.Van der Kraan, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 22 (1981) 220-226. *Magnetic properties of amorphous rare-earth-iron alloys*
- [44] P. Gaunt, Philosophical Magazine B Vol. 48 No. 3 (1983) 261-276. *Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities*
- [45] Marshall and Lovesey, Univ. Press London and NewYork (1971) . *Theorie of Thermal Neutron Scattering*
- [46] R.Scherm, Ann. Phys. 7 (1972) 349-370. *Fundamentals of neutron scattering by condensed matter*
- [47] E.Schrödinger, Physical Review 28 (1926) 1049. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*
- [48] G. Kostorz and S.W. Lovesey, Academic press Vol. 15 (1979) . *Treatise on materials science and technology : Neutron scattering*

- [49] L.Guinier, G.Fournet, Wiley, New York (1955) . *Théorie de la diffusion des rayons par la matière*
- [50] Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. London A 90 (1914) 219. *On Diffraction of Light by Spheres of Small Relative Index*
- [51] R.M. Moon, T.Riste and W.C.Koehler, Physical Review Vol. 81 No. 2 (1969) 920-932. *Polarization analysis of Thermal-Neutron Scattering*
- [52] J.Kohlbrecher, A.Wiedenmann, H.Wollenberger, Zeitschrift für Physik B 104 (1997) 1-4. *Magnetic coupling between the different phases in nanocrystalline Fe-Si-B studied by small angle neutron scattering*
- [53] A. Wiedenmann, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials Vols. 2-6 (1999) 315-324. *Characterisation of Crystalline and Magnetic Nanostructures by Small Angle Scattering*
- [54] A. Wiedenmann, Journal of Applied Crystallography 33 (2000) 428-432. *Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures using polarized neutrons*
- [55] A. Wiedenmann, Physica B 297 (2001) 226-233. *Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures and interfaces using polarized neutrons*
- [56] U. Keiderling and A.Wiedenmann, Physica B 213-214 (1995) 895-897. *New SANS instrument at the BER II reactor in Berlin, Germany*
- [57] T. Keller, T.Krist, A.Danzig, U.Keiderling, F.Mezei and A.Wiedenmann, Nuclear Instrument & Methods in Physics Research A451 (2000) 474-479. *The polarized neutron small-angle scattering instrument at BENSC Berlin*
- [58] V.F.Sears, Neutron News Vols. 3-26 (1992) . *Neutron scattering lengths and cross sections*
- [59] NIST and XSECT, (www.nist.gov). *Tool for calculation of neutron scattering length density and form-, structurefactor and SANS curves*
- [60] R.Srivastava, Materials Transactions JIM 43 (2002) 1670. *Cooling rate evaluation for bulk amorphous alloys from eutectic microstructures in casting processes*
- [61] U. Keiderling, Applied Physics A 74 (1997) 1455-1457. *The new 'BerSANS-PC' software for reduction and treatment of small-angle neutron scattering data*

- [62] J. Weissmüller, Physical Review B Vol. 69 (2004) 54402-1-16. *Spin structure of nanocrystalline terbium*
- [63] J. Weissmüller, A.Michels, J.G.Barker, A.Wiedenmann, U.Erb, R.D.Shull, Physical Review B Vol. 63 (2001) 214414-1-18. *Analysis of the small-angle neutron scattering of nanocrystalline ferromagnets using a micromagnetics model*
- [64] J.Kohlbrecher (*Private Kommunikation*)
- [65] A. Heinemann (*Private Kommunikation*)
- [66] S. Schneider, A.Bracchi, K.Samwer, M.Seibt, P.Thiyagarajan, Applied Physics Letters Vol. 80 No. 10 (2002) 1749-1751. *Microstructure-controlled magnetic properties of the bulk glass-forming alloy $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$*
- [67] A.Wiedenmann, Experimental Report EF-SF3.Nano (2004) 1. *Time dependence of field induced ordering in concentrated Ferrofluids studied by SANS*
- [68] T. Schenk, D.Holland-Morritz, V.Simonet, R.Bellissent und D.M.Herlach, Physical Review Letters Vol. 89 No. 7 (2002) 75507-1-4. *Icosahedral Short-Range Order in Deeply Undercooled Metallic Melts*
- [69] D.Holland-Moritz, T.Schenk, V.Simonet, R.Bellissent, P.Convert, T.Hansen and D.M.Herlach, Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 98-103. *Short-range order in undercooled metallic liquids*
- [70] F.C.Frank, R. Soc. A 215 (1952) 43-46. *Supercooling of Liquids*
- [71] D.Turnbull, J. Chem. Phys. 20 (1952) 411-424. *Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets*
- [72] P.J.Steinhardt, D.R.Nelson und M.Ronchetti, Physical Review B Vol. 28 No. 2 (1983) 784-805. *Bond-orientational order in liquids and glasses*
- [73] I.Egry, Advanced Engineering Materials Vol. 5 No. 11 (2003) 819-823. *Surface Tension, Phase Separation, and Solidification of Undercooled Cobalt-Copper Alloys*
- [74] E.García-Matres, A.Wiedenmann, G.Kumar, J.Eckert, H.Hermann and L.Schultz, Physica B 350 (2004) e315-e318. *Hard magnetic properties of bulk amorphous $Nd_{60}Fe_{20}Co_{10}Al_{10}$ investigated by SANSPOLE*

- [75] O.Perroud, E.García-Matres, A.Wiedenmann, G.Kumar, J.Eckert, H.Hermann and L.Schultz, Materials Science and Engineering A, im Druck (2006). *Small Angle Neutron Scattering studies of hard magnetic $Nd_{60}Fe_{30-x}Co_xAl_{10}$ bulk amorphous alloys*
- [76] D.Tatchev, Journal of Applied Crystallography 37 (2004) 40-47. *Determination of particle size distributions by small-angle scattering with polarized neutrons using maximum-entropy method*
- [77] P.Debye, H.R.Anderson and H.Brumberger, Journal of Applied Physics Vol. 28 No. 6 (1957) 679-683. *Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application*
- [78] B.Barbara, B.Dieny, A.Liénard, J.P.Rebouillart, B.Boucher and J.Schweizer, Solid State Communications Vol. 55 No. 5 (1985) 463-467. *Transverse spin correlations in a random anisotropy system: amorphous $ErCo_2$*
- [79] A.Bracchi, K.Samwer, P.Schaaf, J.F.Löffler, S.Schneider, Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 1027-1031. *Phase separation and microstructure controlled magnetic properties of rapidly quenched $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$*
- [80] A. Heinemann, H.Hermann, K.Wetzig, F.Häussler, H.Baumbach and M.Kröning, Journal of materials science letters 18 (1999) 1413-1416. *Fractal microstructures in hydrating cement paste*
- [81] T. Albrecht, Applied Physics A 65 (1997) 215-220. *First observation of ferromagnetism and ferromagnetic domains in a liquid metal*

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Prof. Dr. J. Banhart für die stete Förderung der Arbeit und Prof. Dr. W. Reimers für die Akzeptanz des Themas bedanken.

Für die ausgezeichnete Betreuung, meine Einführung in das Gebiet der Neutronen-Kleinwinkelstreuung und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt Herr Wiedenmann mein besonderer Dank.

Für ihre freundschaftliche Unterstützung, sowie für die vielen fachlichen Gespräche danke ich meinem Kollegen der neutronen Kleinwinkelstreuerguppe A. Heinemann, M. Kammel, U. Keiderling, A. Hoell, D. Tatchev und ehemaligen Kollegen, die ihre Wege woanders fortgesetzt haben E. García-Matres und J. Haug.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei den Kooperationspartnern J. Eckert und G. Kumar, die die Proben hergestellt haben und die ersten Untersuchungen durchführten. Gleichfalls bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. M. Herlach und D. Holland-Moritz, die die Vorversuche mit der Levitationsanlage ermöglicht haben.

Herrn C. Abromeit für seine hilfreiche Unterstützung bei administrativen Belangen, sowie der gesamten Abteilung SF3 des Hahn-Meitner-Instituts Berlin, danke ich für das positive Arbeitsklima und die Unterstützung bei der Durchführung einiger Experimente.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei C. Rickel für ihre Motivationskraft und für ihre mutige Arbeit bei der ersten Korrektur des Manuskripts.

Ich möchte mich schließlich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanken, die dieses Projekt im Rahmen des Schwerpunktprogramms *Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen* (SPP-1120) gefördert hat.